Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Вдович Андрій Степанович

538.951, 538.956

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛІВ І МЕХАНІЧНИХ НАПРУГ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОАКТИВНИХ СПОЛУК ТИПУ ЛАД-БЕЗЛАД

01.04.07 — фізика твердого тіла (104 — фізика та астрономія) 10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело ______ А. С. Вдович

Науковий консультант Левицький Роман Романович, доктор фіз.-мат. наук, професор

Львів - 2021

АНОТАЦІЯ

Вдович А.С. Вплив електричних полів і механічних напруг на фізичні властивості сегнетоактивних сполук типу лад-безлад. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук (доктора наук) за спеціальністю 01.04.07 «фізика твердого тіла» (104— Фізика та астрономія).—Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2021.

Представлена дисертаційна робота стосується вивчення статичних та динамічних властивостей сегнетоактивних кристалів типу лад-безлад та дослідження впливу електричних полів та механічних напруг на їх фізичні характеристики. Ці дослідження є дуже важливим інструментом отримання цінної інформації про особливості поведінки фізичних характеристик сегнетоактивних матеріалів, особливо зі складною структурою ефективних дипольних моментів. Фактично в дисертації в рамках псевдоспінових моделей деформованих кристалів були модифіковані відомі моделі для KH₂PO₄, CsH₂PO₄, RbD₂PO₄, сегнетової солі, фосфіту гліцину (GPI) та RbHSO₄. На основі цих моделей розвинені мікроскопічні теорії цих кристалів, які допомогли систематизувати і належним чином описати наявні для цих кристалів експериментальні дані і поставили нові задачі перед експериментальною фізикою, вирішення яких приведе до подальшого прогресу в розвитку мікроскопічної теорії сегнетоактивних матеріалів.

Спочатку було запропоновано псевдоспінову модель деформованого кристала GPI, яка враховує залежність параметрів взаємодії між псевдоспінами від деформацій гратки ε_j (j=1,...,6). В наближенні двочастинкового кластера було розраховано термодинамічний потенціал цього кристала, з умови мінімуму якого було отримано систему рівнянь для параметрів порядку та деформацій гратки. Також отримано вирази для ентропії, компонент вектора поляризації та тензора діелектричної проникності механічно вільного та затиснутого кристалів, п'єзоелектричних та пружних характеристик, а також для динамічної діелектричної проникності і часів псевдоспінової релаксації GPI в рамках стохастичної моделі Глаубера. Проведено ґрунтовний числовий аналіз розв'язків системи рівнянь для параметрів порядку та деформацій, а також отриманих теоретичних результатів для фізичних характеристик; зроблено порівняння їх з відповідними експериментальними даними для GPI. З умови найкращого узгодження теоретичних результатів з експериментальними даними знайдено оптимальні модельні параметри для цього кристала, а саме: параметри взаємодії між псевдоспінами, деформаційні потенціали, ефективні дипольні моменти та "затравні" параметри, що не залежать від псевдоспінової підсистеми. Використовуючи ці модельні параметри розраховано фізичні характеристики GPI та детально вивчено вплив електричних полів і механічних напруг різної симетрії на їх поведінку.

Фазовий перехід в GPI є переходом другого роду. Як наслідок, розрахована спонтанна поляризація цього кристала неперервно зменшується з ростом температури і зануляється при температурі фазового переходу T_c , а поздовжня діелектрична проникність прямує до безмежності в точці T_c . Поперечні компоненти діелектричної проникності та поперечні п'єзоелектричні коефіцієнти є скінченними при всіх температурах. Пружні сталі кристала GPI визначаються в основному гратковим вкладом і дуже слабо залежить від температури. Псевдоспіновий вклад в пружні сталі є на два порядки менший, порівняно з гратковим, і проявляється лише поблизу T_c . Результати розрахунку спонтанної поляризації, поздовжньої і поперечної діелектричних проникностей, п'єзоелектричних коефіцієнтів задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

Встановлено, що гідростатичний p_h і одновісні p_1 , p_2 і p_3 тиски понижують температуру T_c в кристалі GPI, а зсувна напруга σ_5 її підвищує. При цьому його фізичні характеристики слабо зростають за величиною при $T - T_c = const$, а температурні залежності цих характеристик якісно не міняються. Ці тиски також збільшують часи релаксації і зсувають область дисперсії на частотній залежності діелектричної проникності до нижчих частот. Зсувні напруги σ_4 і σ_6 при відсутності електричного поля понижують симетрію кристала GPI і незалежно від знаку нелінійно підвищують T_c . При цьому поперечні проникності ε_{11} і ε_{33} прямують до безмежності в точці T_c . В іншому граничному випадку, коли прикладено до GPI лише поперечне поле E_1 або E_3 при $\sigma_4 = \sigma_6 = 0$, температура фазового переходу понижується приблизно за квадратичним законом, а поперечні проникності ε_{11} і ε_{33} помітно зростають в сегнетофазі внаслідок розупорядкування псевдоспінів в одній з підграток під дією поля. Прикладання до GPI поля E_1 або E_3 одночасно з напругою σ_4 або σ_6 призводить до розмиття фазового переходу.

Врахування залежності поздовжніх ефективних дипольних моментів від параметрів порядку дозволило узгодити їх величину в сегнето- і параелектричній фазі та описати розмиття фазового переходу в поздовжньому полі E_2 в рамках запропонованої моделі GPI. Розраховано електрокалоричну зміну температури в кристалі GPI при адіабатичному прикладанні поля. В поперечному полі E_3 електрокалоричний ефект в GPI може бути від'ємним, що пов'язано з антисегнетоелектричним впорядкуванням в площині, перпендикулярній до напрямку спонтанної поляризації.

Значний інтерес становлять дослідження квазіодновимірних сегнетоактивних кристалів CsH_2PO_4 і RbD_2PO_4 . Для цих кристалів запропоновано псевдоспінову модель, яка враховує лінійні за деформаціями ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_5 внески в енергію псевдоспінової підсистеми. В рамках цієї моделі в наближенні двочастинкового кластера було розраховано термодинамічні потенціали обох кристалів, на основі яких було отримано систему рівнянь для параметрів порядку і деформацій гратки. Досліджено вплив гідростатичного та одновісних тисків і поздовжнього електричного поля на поляризацію, поздовжню діелектричну проникність, п'єзоелектричні коефіцієнти, пружні сталі, ентропію та теплоємність CsH_2PO_4 , а також вплив гідростатичного тиску на поздовжню діелектричну проникність RbD_2PO_4 . Проведено детальний числовий аналіз отриманих теоретичних результатів. Порівнюючи розраховані фізичні характеристики з наявними експериментальними даними отримано оптимальні модельні параметри обох кристалів. Пояснено фазовий перехід в антисегнетофазу при високих тисках в кристалі CsH₂PO₄. Вивчено характер розмиття фазового переходу парафаза-сегнетофаза при слабих тисках, а також пригнічення антисегнетофази при великому гідростатичному тиску під дією поздовжнього електричного поля в кристалі CsH₂PO₄.

Важливий інтерес до цього часу представляють для дослідників сегнетоелектрики типу KH₂PO₄. В рамках модифікованої псевдоспінової моделі цих кристалів з врахуванням лінійного за деформаціями гратки ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_6 вкладу в енергію псевдоспінової підсистеми в наближенні чотиричастинкового кластера було розраховано термодинамічний потенціал. Із умови його мінімуму отримано систему рівнянь для параметра порядку та деформацій. Розраховано його поляризацію, поздовжню діелектричність вільного та затиснутого кристалів, а також п'єзоелектричні коефіцієнти. Показано, що гідростатичний тиск лінійно понижує температуру фазового переходу T_c та якісно не впливає на температурні залежності цих термодинамічних характеристик. Теоретичні результати добре узгоджуються з наявними експериментальними даними.

В псевдоспіновій моделі кристалів типу KH_2PO_4 враховано залежність ефективних дипольних моментів від параметра порядку. Це дозволило правильно описати розмивання фазового переходу парафаза-сегнетофаза при великих полях E_3 чи при великій зсувній напрузі σ_6 в сегнетоелектриках типу KH_2PO_4 . В наближенні чотиричастинкового кластера розраховано діелектричні, п'єзоелектричні і теплові характеристики, а також електрокалоричний і п'єзокалоричний ефекти в KH_2PO_4 . Отримано задовільне узгодження розрахованих характеристик з експериментальними даними. Теорія передбачає зміну температури більш ніж на 5K під дією сильного поля чи напруги. П'єзокалоричний ефект під дією напруги σ_6 якісно подібний до електрокалоричного ефекту в електричному полі E_3 . Зміна температури при одночасному адіабатичному прикладанні електричного поля і зсувної напруги σ_6 є більша, ніж просто сума електрокалоричної і п'єзокалоричної зміни температури при малих значеннях поля і напруги.

Незважаючи на успішні за останні роки дослідження сегнетової солі, ціка-

ві результати отримані при дослідженні впливу поперечних полів E_2 та E_3 на її фізичні характеристики. В рамках модифікованої псевдоспінової моделі сегнетової солі в наближенні середнього поля показано, що поле E_2 звужує температурний діапазон існування сегнетофази, а поле E_3 його розширює. Отримані результати яскраво висвітлюють унікальні, на жаль ще не підтверджені експериментально риси цього кристалу. Відзначимо, що незважаючи на використане наближення молекулярного поля, цей результат можна вважати надійним для цього кристалу, оскільки в даному наближенні теорія добре відтворює експериментальні дані при відсутності зовнішніх впливів.

Запропоновано модифіковану чотирипідграткову псевдоспінову модель деформованого сегнетоелектрика RbHSO₄, яка врахувовує залежність параметрів міжпсевдоспінової взаємодії від деформацій гратки ε_j (j=1,...,6). В наближенні молекулярного поля розраховано спонтанну поляризацію та поздовжню діелектричну проникність механічно затиснутого і вільного кристалів, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики. Досліджено вплив гідростатичного та одновісних тисків, зсувних напруг та поздовжнього електричного поля на фазовий перехід та фізичні характеристики кристала. Отримано задовільний кількісний опис відповідних експериментальних даних. Модель деформованого ${
m RbHSO_4}$ передбачає лінійно зростаючу залежність температури T_c від гідростатичного тиски p_h та одновісних p_2 , p_3 , а також від зсувної напруги σ_5 . При цьому фазовий перехід залишається переходом другого роду, а температурні залежності різних термодинамічних характеристик якісно подібні, як у випадку відсутності механічних напруг. Одновісний тиск p_1 та зсувна напруга σ_6 лінійно понижують температуру T_c . Зсувна напруга σ_4 не впливає на розраховані термодинамічні характеристики. Електричне поле Ез розмиває фазовий перехід. Розрахований електрокалоричний ефект в кристалі RbHSO₄ на порядок слабший, ніж в КН₂РО₄.

Ключові слова: псевдоспінова модель, кластерне наближення, діелектрична проникність, п'єзоелектричні коефіцієнти, вплив електричного поля, вплив тиску, електрокалоричний ефект.

ABSTRACT

Vdovych A.S. Influence of electric fields and mechanical stresses on physical properties of the order-disorder type ferroelectric compounds. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and mathematics on the speciality 01.04.07 "Solid-state Physics" (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2021.

The present thesis concerns the study of static and dynamic propreties of order-disorder ferroelectric crystals and investigation of effect of electric fields and mechanical stresses on their physical characteristics. These investigations are very important instrument for obtaining of valuable information about behaviour of physical characteristics of ferroelectric materials, especially with complex structure of effective dipole moments. Actually, in the thesis within pseudospin models of deformed crystals it was modified well known models of KH₂PO₄, CsH₂PO₄, RbD₂PO₄, Rochelle salt, glycinium phosphite (GPI) Ta RbHSO₄. On the basis of these models it was developed microscopic theories of these crystals, which helped to systematize and to properly describe available for these crystals experimental data and set the new problems to experimental physics, solving of which will lead to further progress in development of microscopic theory of ferroelectric materials.

Initially, a pseudospin model of the GPI deformed crystal was proposed, which takes into account the dependence of interaction parameters between pseudospins on of the lattice strains ε_j (j=1,...,6). Within two-particle cluster approximation, the thermodynamic potential of this crystal was calculated, from the condition of minimum of which the system of equations for order parameters and for the lattice strains was obtained. Also it was obtained expressions for entropy, components of the polarization vector and of the dielectric permittivity tensor of mechanically free and clamped crystals, piezoelectric and elastic characteristics, as well as expressions for the dynamic dielectric permittivity and pseudospin relaxation times of GPI, within a stochastic Glauber model. Thorough numerical analysis of solutions of the system of equations for order parameters and lattice strains, as well as obtained results for the physical characteristics; comparison of its with corresponding experimental data for GPI is carried out. From the conditions of the best agreement of theoretical results with experimental data, optimal model parameters for this crystal are found, namely: parameters of interaction between pseudospins, deformation potentials, effective dipole moments and "seed" parameters that do not depend on the pseudospin subsystem. Using these model parameters, the physical characteristics of GPI are calculated and the influence of electrical fields and mechanical stresses of different symmetry on their behavior are studied in detail.

There is the second order phase transition in the GPI crystal. Consequently, the calculated spontaneous polarization of this crystal uninterruptedly decrease with temperature and goes to zero at the phase transition temperature T_c , and the longitudinal permittivity tends to infinity at the T_c point. Transverse components of dielectric permittivity and transverse piezoelectric coefficients are finite at all temperatures. The elastic constants of GPI crystal are fixed mainly by lattice contribution and weakly depend on temperature. The pseudospin contribution into elastic constants is two order smaller in comparison with the lattice one and reveal itself only near T_c point. The calculated spontaneous polarization, longitudinal and transverse dielectric permittivity, piezoelectric coefficients satisfactorily agree with available experimental data.

It is established that hydrostatic p_h and uniaxial p_1 , p_2 i p_3 pressures lowers the temperature T_c in GPI crystal, and the shear stress σ_5 increases it. In this case, its physical characteristics are slightly increasing in magnitude when $T - T_c =$ *const*, and the temperature dependences of these characteristics are not changed qualitatively. These pressures also increase relaxation times and shift the dispersion region on the frequency dependence of dielectric permittivity to lower frequencies. Shear stresses σ_4 and σ_6 at the absence of electric field decrease the symmetry of GPI crystal and independently on their sign nonlinearly increase T_c . At that transverse permittivities ε_{11} and ε_{33} go to infinity at the T_c point. In the other special case, when the only transverse field E_1 or E_3 is applied to GPI at $\sigma_4 = \sigma_6 = 0$, the the phase transition temperature lowers almost by quadratic law, and the transverse permittivities ε_{11} and ε_{33} noticeably increase in the ferroelectric phase as a result of disordering of pseudospins in one of the sublattices under the action of the field. Application of the field E_1 or E_3 to GPI simultaneously with the stress σ_4 or σ_6 leads to smearing of the phase transition.

Taking into account of dependence of longitudinal effective dipole moment on order parameter in the GPI model let us to agree their values in the ferroelectric and paraelectric phase and to describe smearing of the phase transition in the presence of longitudinal field E_2 within the proposed GPI model.. Electrocaloric change in temperature in the GPI crystal at adiabatic application of electric field is calculated. In the transverse field E_3 electrocaloric effect in GPI can be negative, that is connected with antiferroelectric ordering in the plane perpendicular to the direction of spontaneous polarization.

Investigations of quasione-dimensional ferroelectric crystals CsH_2PO_4 and RbD_2PO_4 are of great interest. A pseudospin model of these crystals, which takes into account the linear on strains ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_5 contribution to the energy of pseudospin subsystem, is proposed. Within this model in two-particle cluster approximation it was calculated thermodynamic potentials of both crystals, based on which it was obtained systems of equations for order parameters and lattice strains. It is investigated effects of hydrostatic and uniaxial pressures and of longitudinal electric field on longitudinal polarization and dielectric permittivity, piezoelectric coefficients, elastic constants, entropy and heat capacity of CsH_2PO_4 , as well as effect of hydrostatic pressure on longitudinal dielectric permittivity of RbD_2PO_4 . Thorough numerical analysis of the obtained theoretical results was carried out. Comparing the calculated physical characteristics with available experimental data the optimal values of the model parameters of both crystals were obtained. The phase transition into antiferroelectric phase under high pressures is explained. The character of smearing of the paraelectric-ferroelectric phase transition at weak pressures, as well as suppression of the antiferroelectric phase at high hydrostatic pressure at the presence of electric field in the CsH_2PO_4 crystal is studied.

Investigations of KH₂PO₄ type ferroelectrics are of interest for researchers up to date. Within modified pseudospin model of these crystals with taking into account of linear on the lattice strains ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_6 contribution to the energy of the pseudospin subsystem in four-particle cluster approximation it was calculated thermodynamic potential. From condition of its minimum it was obtained a system of equations for order parameter and lattice strains. It was calculated polarization, longitudinal dielectric permittivity for mechanically clamped and free crystals, as well as piezoelectric coefficients. It is shown that hydrostatic pressure linearly decreases the phase transition temperature T_c and qualitatively does not influences on the temperature dependences of these thermodynamic characteristics. Theoretical results well agree with available experimental data.

In the pseudospin model of KH_2PO_4 type crystals the dependence of effective dipole moments on the order parameter was taken into account. It let us to describe correctly the smearing of the paraelectric-ferroelectric phase transition in the strong enough field E_3 or under high shear stress σ_6 in KH_2PO_4 type ferroelectrics. In fourparticle cluster approximation it was calculated dielectric, piezoelectric and thermal characteristics, as well as electrocaloric and piezocaloric effects in KH_2PO_4 . Satisfactory agreement of theoretical and experimental data was achieved. The theory predicts change in temperature by more than 5k under the action of a strong field or shear stress. The piezocaloric effect under stress σ_6 is qualitatively a similar to the electrocaloric effect in the presence of electric field E_3 . The change in temperature at simultaneous adiabatic application of electric field and shear stress σ_6 is larger than simply sum of electrocaloric and piezocaloric change in temperature at small values of the field and stress.

In spite of successfull investigations of Rochelle salt during recent years, interesting results are obtained during the investigation of the effect of transverse electric fields E_2 and E_3 on its physical characteristics. In the frames of modified pseudospin model of Rochelle salt in the mean field approximation it is shown that the field E_2 constricts the temperature region of ferroelectric phase, however the field E_3 widen it. The obtained results clearly illuminate unique, unfortunately, not yet confirmed experimentally features of this crystal. Let's note that despite the mean field approximation, this result can be considered reliable for this crystal, since in this approximation the theory well reproduces experimental data in the absence of external influences.

A modified four-sublattice pseudospin model of deformed RbHSO₄ ferroelectric, which takes into account the dependence of interpseuospin interactions on the lattice strains ε_i (j=1,...,6), is proposed. In the mean-field approximation it is calculated spontaneous polarization and longitudinal dielectric permittivity of mechanically free and clamped crystals, piezoelectric, elastic and thermal characteristics. Effects of hydrostatic and uniaxial pressure, shear stresses and longitudinal electric field on the phase transition and the physical characteristics of the crystal are investigated. Satisfactory agreement of theoretical and experimental data was achieved. The model of deformed RbHSO₄ predicts linearly increasing dependence of the transition temperature T_c on the hydrostatic p_h and uniaxial p_2 , p_3 pressures, as well as on shear stress σ_5 . At that the phase transition remains the second order one, and temperature dependences of different thermodynamic characteristics are qualitatively similar as in the case of absence of mechanical stresses. The uniaxial pressure p_1 and shear stress σ_6 linearly lower T_c . Shear stress σ_4 does not influence on the calculated thermodynamic characteristics. Electric field E_3 smears the phase transition. The calculated electrocaloric effect in RbHSO₄ crystal is an order of magnitude less than in KH_2PO_4 .

Keywords: pseudospin model, cluster approximation, dielectric permittivity, piezoelectric coefficients, electric field effect, pressure effect, electrocaloric effect

Список публікацій здобувача

- The effect of transverse electric fields on dielectric, piezoelectric, elastic and thermal properties of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O / R. R. Levitskii,
 I. R. Zachek, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // Condens. Matter Phys. — 2009. — Vol. 12, no. 2. — P. 295–317.
- Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH₂PO₄ // Журн. фіз. досл. — 2012. — Т. 16, № 4. — С. 4702 : 1–11.
- Zachek I., Levitskii R., Vdovych A. Dielectric properties of monoclinic RbD₂PO₄. The influence of hydrostatic pressure // Ferroelectrics. — 2013. — Vol. 444, no. 1. — P. 67–75.
- Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Діелектрині властивості моноклінного RbD₂PO₄ // Фізика і хімія твердого тіла. — 2013. — Т. 14, № 3. — С. 513–518.
- 5. Вплив п'єзоелектричного зв'язку на деформаційні ефекти у сегнетоелектриках К(H_{1-x}D_x)₂PO₄ / Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. С. Вдович, І. В. Стасюк // Журн. фіз. досл. 2013. Т. 17, № 4. С. 4703 : 1–12.
- Electrocaloric effect in KH₂PO₄ family crystals / A. S. Vdovych,
 A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek // Condens. Matter Phys. —
 2014. Vol. 17, no. 4. P. 43703 : 1–10.
- Зачек І. Р., Левицький Р. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску *p_h* і напруги зсуву σ₅ на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоелектрика RbHSO₄ // Журн. фіз. досл. — 2015. — Т. 19, № 3. — С. 3703 : 1–9.
- Piezocaloric and multicaloric effect in the KH₂PO₄ type ferroelectrics /
 A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek // Ferroelectrics. — 2016. — Vol. 501, no. 1. — P. 83–90.

- Thermodynamic properties of ferroelectric NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ crystal /
 I. R. Zachek, Ya. Shchur, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych // Physica B. —
 2017. Vol. 520. P. 164–173.
- Influence of electric fields on dielectric properties of GPI ferroelectric /
 I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // Condens.
 Matter Phys. 2017. Vol. 20, no. 2. P. 23706 : 1–17.
- Зачек І. Р., Левицький Р. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску на релаксацію квазіодновимірного сегнетоелектрика GPI // Фізика і хімія твердого тіла. — 2017. — Т. 18, № 2. — С. 236–242.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. The effect of hydrostatic pressure on thermodynamic characteristics of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ type ferroelectric materials // Condens. Matter Phys. 2017. Vol. 20, no. 4. P. 43707 : 1–14.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. The influence of uniaxial pressures on thermodynamic properties of the GPI ferroelectric // J. Phys. Stud. 2017. Vol. 21, no. 1/2. P. 1704 : 1–12.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Influence of uniaxial pressures on dynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric // J. Phys. Stud. — 2018. — Vol. 22, no. 2. — P. 2702 : 1–12.
- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Influence of longitudinal electric field on thermodynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric // Ukr. J. Phys. — 2018. — Vol. 63, no. 4. — P. 350–361.
- Dynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, O. B. Bilenka // Condens. Matter Phys. — 2018. — Vol. 21, no. 1. — P. 13704 : 1–13.
- 17. Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Deformation effects in glycinium phosphite ferroelectric // Condens. Matter Phys. 2018. Vol. 21, no. 3. P. 33702 : 1–17.

- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Calculation of transverse piezoelectric characteristics of quasi-one-dimensional glycine phosphite ferroelectric // Math. Model. Comput. — 2018. — Vol. 5, no. 2. — P. 242–252.
- Field-deformational effects in GPI ferroelectric materials / A. S. Vdovych,
 I. R. Zachek, R. R. Levitskii, I. V. Stasyuk // Phase Transitions. 2019. —
 Vol. 92, no. 5. P. 430–439.
- Vdovych A. S., Levitskii, R. R.Zachek I. R. Effect of stresses σ₅, σ₆ and electric field E₃ on thermodynamic characteristics of GPI ferroelectric // J. Phys. Stud. 2019. Vol. 23, no. 3. P. 3702 : 1–8.
- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on phase transitions and thermodynamic characteristics of quasione-dimensional CsH₂PO₄ ferroelectric // Condens. Matter Phys. — 2020. — Vol. 23, no. 3. — P. 33702 : 1–16.
- Vdovych A. S., Levitskii R. R., Zachek I. R. Field and deformation effects in RbHSO₄ ferroelectric // J. Phys. Stud. — 2020. — Vol. 24, no. 2. — P. 2702 : 1–13.
- Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Вплив поперечних електричних полів на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості сегнетової солі. Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2009. 57 с. (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-09-02U).
- Вдович А. С., Левицький Р. Р., Зачек І. Р. Деформаційні і польові ефекти в сегнетоелектрику фосфіт гліцину. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2020. — 146 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP– 20–05U).
- 25. Вдович А. С., Левицький Р. Р., Зачек І. Р. Вплив одновісних, гідростатичного тисків та поздовжнього електричного поля на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірного сегнетоелектрика CsH₂PO₄. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2020. — 26 с. —

(Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ІСМР–20–11U).

- 26. Electrocaloric effect in KH₂PO₄ [Electronic resource online] / A. S. Vdovych,
 A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek. 2014. 15 p. arXiv : 1405.1327v1.
- Levitsky R. R., Zachek I. R., Vdovych A. S. Influence of transverse electric fields on physical properties of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O // Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, June 23-25, 2009: Programme and abstracts. Lviv, 2009. P. 183.
- Zachek I. R., Vdovych A. S., Levitsky R. R. Dielectric properties of monoclinic RbD₂PO₄. The effect of hydrostatic pressure // The Seventh International Seminar on Ferroelastic Physics, September 10 - 13, 2012, Voronezh, Russia: Book of abstracts. — Voronezh, 2012. — P. 147.
- Electrocaloric effect in Rocelle salt / A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // III Polish–Lithuanian– Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics, 31 August–4 September, 2014, Wroslaw, Poland: Book of abstracts. — Wroslaw, 2014. — P. 5.
- 30. Electrocaloric and Piezocaloric Effect in KH₂PO₄ Type Ferroelectrics / A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // The Eighth International Seminar on Ferroelastic Physics, 14-16 September, 2015, Voronezh, Russia: Abstract book. — Voronezh, 2015. — P. 84.
- Electrocaloric and Piezocaloric Effect in KH₂PO₄ Type Ferroelectrics /
 A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // 5th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 26 27 October, 2015, Uzhhorod, Ukraine. Uzhhorod, 2015. P. 7–8.
- Thermodynamic properties of ferroelectric Glycine Phosphite / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, Ya. Y. Shchur, A. S. Vdovych // 6th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 17 – 18 October, 2016, Uzhhorod, Ukraine: Program and abstracts. — Uzhhorod, 2016. — P. 10–11.

- 33. Transverse field effect in GPI ferroelectrics / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // 7th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 24 April, 2017, Uzhhorod, Ukraine: Program and abstracts. — Uzhhorod, 2017. — P. 9–10.
- 34. Transverse field effect in GPI ferroelectrics: microscopic consideration / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 200.
- 35. Thermodynamic properties of ferroelectric Glycine Phosphite / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, Ya. Y. Shchur, A. S. Vdovych // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 217.
- 36. Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Effect of hydrostatic pressure on thermodynamic properties of ferroelectric GPI // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 218.
- 37. Relaxation dielectric properties of GPI crystal / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, O. B. Bilenka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 219.
- 38. Influence of shear stresses and electric field E₃ on thermodynamic characteristics of GPI ferroelectric / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine: Programme & Abstract. — Uzhhorod, 2018. — P. 34.

- 39. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of mechanical stresses on thermodynamic characteristics of ferroelectric glycine phosphite // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine: Programme & Abstract. — Uzhhorod, 2018. — P. 43.
- 40. Левицький Р. Р., Вдович А. С., Зачек І. Р. Вплив корельованого переносу на термоелектричні властивості в моделі Фалікова–Кімбала // Програма і тези доповідей "Різдвяні дискусії 2019", Львів, 10–11 січня 2019 р. – Львів, 2019. – С. 10. – [J. Phys. Stud. – 2019. – Vol. 23, по. 1. – С. 1998–1].
- 41. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on dielectric properties of CDP ferroelectric // The 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications". July 3–6, 2019 Lviv, Ukraine: Programme of abstracts. — Lviv, 2019. — P. 165.
- 42. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on dielectric properties of CDP ferroelectric // VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 29 30 October, 2019, Uzhhorod, Ukraine: Programme and abstracts. Uzhhorod, 2019. P. 13–14.

MICT

Β	СТУ	Π	21	
1	ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛА GPI			
	1.1	Вступ	34	
	1.2	Модель кристала GPI	38	
	1.3	Термодинамічні характеристики GPI. Аналітичні вирази	43	
	1.4	Параметри моделі GPI	48	
	1.5	Термодинамічні характеристики GPI при відсутності механічних		
		напруг. Числові розрахунки	52	
	1.6	Деформаційні ефекти в сегнетоелектрику GPI	59	
	1.7	Висновки	69	
2 ДИНАМІЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИ				
СТАЛА GPI			70	
	2.1	Динамічні діелектричні властивості механічно затиснутого кри-		
		стала GPI. Аналітичні результати	70	
	2.2	Динамічні діелектричні характеристики кристала GPI у відсутно-		
		сті механічних напруг	75	
	2.3			
		Вплив гідростатичного тиску на динамічні діелектричні характе-		
		Вплив гідростатичного тиску на динамічні діелектричні характеристики кристала GPI	82	
	2.4	Вплив гідростатичного тиску на динамічні діелектричні характеристики кристала GPIВплив одновісних тисків на динамічні діелектричні характеристи-	82	
	2.4	Вплив гідростатичного тиску на динамічні діелектричні характеристики кристала GPI	82 90	

3	ПО	льое	ВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНО-ПОЛЬОВІ ЕФЕКТИ В				
	KP	ХРИСТАЛІ GPI					
	3.1	Вплин	з поперечних полів E_1 і E_3 на фазові переходи та термоди-				
		наміч	ні характеристики сегнетоактивних матеріалів GPI 100				
	3.2	Одноч	насний вплив зсувних напруг і поперечних полів на фазові				
		переходи та термодинамічні характеристики кристала GPI					
	3.3	Польс	ові ефекти з врахуванням залежності ефективних дипольних				
		MOMEN	тів від параметрів впорядкування				
		3.3.1	Модель кристала GPI з врахуванням залежності ефектив-				
			них дипольних моментів від параметрів впорядкування 120				
		3.3.2	Числовий аналіз отриманих результатів. Електрокалори-				
			чний ефект в кристалі GPI				
	3.4	Висно	рвки				
1	ΠΟ	ЛРОВ	и та праорманийни раркти в кразюлно				
Ŧ	но. RИ	MIPH	$MX CETHETOE IEKTPUKAX C_{s}H_{2}PO_{c} i BbD_{2}PO_{c} = 139$				
	4 1	Вступ					
	4.2	Вплин	з гідростатичного тиску та поздовжнього едектричного поля				
	1.2	на фа	зові перехоли та термолинамічні характеристики квазіолно-				
		вимір	ного сегнетоелектрика CsH_2PO_4				
		4.2.1	Модель кристала CsH_2PO_4				
		4.2.2	Поздовжні діелектричні та теплові характеристики CDP . 152				
		4.2.3	Порівняння теоретичних результатів з експериментальни-				
			ми даними. Обговорення отриманих результатів 155				
	4.3	Вплин	з гідростатичного тиску на фазові переходи та термодинамі-				
		чні ха	рактеристики квазіодновимірного кристала RbD ₂ PO ₄ 170				
4.3.1 Молель кристала RbD ₂ PO ₄							
		4.3.2	Обговорення отриманих результатів				
		123	Висновки 177				

18

5	ПОЛЬОВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНІ ЕФЕКТИ В СЕГНЕТОЕЛЕ-				
	KT	РИКУ	$\mathbf{K}\mathbf{H}_{2}\mathbf{PO}_{4}$	178	
	5.1	Вступ		178	
	5.2	Вплив гідростатичного та одновісного тисків на фізичні характе-			
		ристики сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2 PO_4$			
		5.2.1	Модель кристала KH ₂ PO ₄	185	
		5.2.2	Поздовжні статичні діелектричні і п'єзоелектричні хара-		
			ктеристики	191	
		5.2.3	Результати числових розрахунків та порівняння з експери-		
			ментальними даними	194	
	5.3	Вплив	в поздовжнього поля і зсувної напруги σ_6 на термодинамічні		
		харак	теристики KDP	203	
		5.3.1	Модель KDP з врахуванням залежності ефективних ди-		
			польних моментів від параметра впорядкування $\mu(\eta)$	203	
		5.3.2	Термодинамічні характеристики моделі KDP з врахуван-		
			ням $\mu(\eta)$. Числові розрахунки	209	
		5.3.3	Вплив поздовжнього електричного поля E ₃ . Електрокало-		
			ричний ефект в кристалах типу KDP	213	
		5.3.4	Вплив зсувної напруги σ_6 . П'єзокалоричний і мультикало-		
			ричний ефект в кристалах типу KDP	219	
	5.4	Висно	ВКИ	222	
6	ПО	льов	ы та деформаційні ефекти в сегнетоеле	`—	
	KT	РИКА	Х З АСИМЕТРИЧНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ	224	
	6.1	Вступ		225	
	6.2	Вплив поперечних електричних полів на діелектричні, п'єзоеле-			
ктричні, пружні і теплові властивості сегнетон			ні, пружні і теплові властивості сегнетової солі NaKC ₄ H ₄ O ₆		
		$\cdot 4H_2C$)	231	
		6.2.1	Чотирипідграткова модель сегнетової солі	231	
		6.2.2	Термодинамічні характеристики сегнетової солі	235	

		6.2.3	Обговорення результатів	239			
	6.3	Польс	ові та деформаційні ефекти в сегнетоелектрику ${ m RbHSO}_4$	251			
		6.3.1	4-підграткова модель деформованого кристала $\rm RbHSO_4$	251			
		6.3.2	Термодинамічні характеристики RbHSO ₄ . Аналітичні вираз	и254			
		6.3.3	Параметри моделі	258			
		6.3.4	Термодинамічні характеристики кристала RbHSO ₄ при				
			відсутності зовнішніх впливів	260			
		6.3.5	Вплив механічних напруг різної симетрії на термодинамі-				
			чні характеристики кристала RbHSO ₄	263			
		6.3.6	Вплив поздовжнього електричного поля на термодинамі-				
			чні характеристики кристала RbHSO ₄	267			
	6.4	Висно	рвки	270			
ВИСНОВКИ 272							
Ст	писо	к викс	ристаних джерел	276			
А Введені позначення та вирази для термодинамічних характе-							
	рис	ТИК		305			
Б	Спи	сок п	ублікацій здобувача	318			
В	З Апробація результатів дисертації 324						

ВСТУП

Актуальність теми. Значну частину сегнетоактивних матеріалів становлять сполуки, в яких відбуваються фазові переходи типу лад-безлад. Їх поведінка належним чином описується квантово-статистичними моделями. Найбільш відомими представниками даного типу матеріалів є сегнетоактивні сполуки з водневими зв'язками. Прикладання зовнішніх тисків і полів різної симетрії є ефективним засобом неперервної зміни геометричних характеристик водневих зв'язків, що дозволяє глибше дослідити їх роль у механізмах фазових переходів та діелектичному відгуку цих кристалів. Значна частина сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками є п'єзоактивними в парафазі. Прикладання зсувних напруг дає можливість вивчати роль п'єзоелектричних взаємодій у фазових переходах та в формуванні п'єзоелектричних, пружних та діелектричних характеристик цих кристалів.

Сегнетоактивні сполуки з водневими зв'язками мають складну структуру ефективних дипольних моментів. Такі сполуки переважно містять кілька підграток ефективних диполів що не завжди є взаємно паралельними. Серед сполук з водневими зв'язками найповніше експериментально (див. [1]) вивчено вплив гідростатичного тиску на кристали сім'ї КН₂PO₄. Було встановлено, що цей тиск суттєво впливає на фазові переходи в цих кристалах і помітно змінюються при цьому їх фізичні характеристики. В той же час вплив тисків інших симетрій на згадані кристали досліджений значно менше. В основу опису поведінки сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками, в тому числі і типу КН₂PO₄, покладають модель протонного впорядкування [1, 2].

Пізніше на основі моделі протонного впорядкування було розроблено псевдоспінові моделі KH₂PO₄, які враховують лінійну залежність параметрів взаємодії від діагональних деформацій гратки. Це дозволило вивчити вплив гідростатичного та одновісних тисків на термодинамічні характеристики ряду сегнетоактивних сполук сім'ї KH₂PO₄.

Крім того, було модифіковано псевдоспінові моделі KH_2PO_4 , враховуючи ефективне деформаційне поле, яке виникає при наявності зсувних деформацій, і пов'язане як з внутрішнім п'єзоефектом, так і з псевдоспіновою взаємодією, перенормованою електрострикційними внесками. Це дозволило розрахувати вплив зсувних напруг на термодинамічні характеристики ряду сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 . Актуальним залишається врахування одночасно діагональних і зсувних деформацій в псевдоспінових моделях деформованих кристалів. В роботах [1, 2] підведено підсумок дослідження фізичних характеристик сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 на основі запропонованих моделей деформованих кристалів. При цьому в [1] були розпочаті дослідження в рамках спрощеної моделі польових ефектів у фосфіті гліцину (GPI). Наявність достатньої кількості експериментальних робіт, присвячених цьому сегнетоактивному кристалу, становить значний інтерес до розробки для нього сучасної теорії польових і деформаційних ефектів.

Слід відзначити, що деякі модельні параметри в сегнетоелектриках можуть мати різне значення в пара- і сегнетофазі у зв'язку з різною симетрією цих фаз; зокрема ефективні дипольні моменти псевдоспінів. Внаслідок цього неможливо коректно описати розмиття фазового переходу під впливом полів чи напруг певної симетрії. Тому важливо також узгодити ці дипольні моменти в пара- і сегнетофазі, наприклад, вважаючи їх залежними від параметрів впорядкування.

Такі псевдоспінові моделі деформованих кристалів дадуть можливість дослідити поведінку цих кристалів у присутності електричного поля чи механічних напруг різної симетрії, а також проводити пошук нових фізичних ефектів, які не спостерігаються при відсутності зовнішніх впливів.

В даній дисертації основна увага буде приділена розробці теорії польових та деформаційних ефектів для сегнетоактивних кристалів KH₂PO₄, GPI, CsH_2PO_4 , RbD_2PO_4 , $RbHSO_4$ та сегнетової солі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України в рамках держбюджетних тем "Моделювання фізичних властивостей квантових граткових систем з сильними багаточастинковими кореляціями" (держреєстрація 0108U001154, 2008-2012р.), "Багатомасштабність і структурна складність конденсованої речовини: теорія і застосування" (держреєстрація 0112U003119, 2012-2016р.), "Квантові багаточастинкові ґраткові системи: динамічний відгук і ефекти сильних кореляцій" (держреєстрація 0112U007761, 2013-2017р.), "Нові концепції статистичного опису і їх застосування у теорії багаточастинкових систем" (держреєстрація 0117U002093, 2017-2021р.), "Сильні кореляції і конкуренції взаємодій у класичних і квантових граткових системах різної вимірності" (держреєстрація 0118U003010, 2018-2022р.).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є розробка мікроскопічних теорій для опису сегнетоактивних сполук типу лад-безлад, а також дослідження на їх основі впливу електричного поля та механічної напруги на фізичні характеристки цих сполук.

Об'єктом дослідження є сегнетоактивні сполуки типу лад-безлад.

Предметом дослідження є псевдоспінові моделі деформованих кристалів для опису діелектричних, п'єзоелектричних, пружних і теплових властивостей цих сполук.

Методи дослідження. Використовується метод кластерних розвинень та метод Глаубера.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, шістьох розділів, в яких викладені результати досліджень дисертанта, висновків, списку цитованої літератури і додатків. Робота викладена на 275 сторінках (разом з літературою та додатками – 324 сторінки). Загальна кількість рисунків – 198, таблиць – 5, додатків – 3, бібліографічний список містить 275 найменувань.

У вступі висвітлено стан проблеми, актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи та відзначено її наукову новизну.

В першому розділі запропоновано псевдоспінову модель сегнетоелектрика GPI, яка враховує зв'язок структурних елементів, які впорядковуються в цих кристалах, з деформаціями гратки. Короткосяжні взаємодії між псевдоспінами враховано в наближенні двочастинкового кластера, а далекосяжні взаємодії - в наближенні середнього поля. Розраховано компоненти вектора поляризації та тензора діелектричної проникності кристала, а також його п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики. Знайдено оптимальний набір параметрів теорії, який дає можливість задовільно описати наявні для GPI експериментальні дані. Досліджено вплив зсувних напруг, гідростатичного та одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики кристала GPI.

Виявлено, що під дією гідростатичного і одновісних тисків температура фазового переходу T_c майже лінійно понижується, а термодинамічні характеристики при $\Delta T = T - T_c = const$ зростають. При зсувній напрузі σ_5 навпаки, температура T_c зростає, а термодинамічні характеристики при $\Delta T = const$ зменшуються за величиною. Напруги σ_4 і σ_6 , незалежно від знаку, призводять до нелінійного підвищення температури T_c . Вони впливають на поздовжні характеристики подібно до напруги σ_5 . А в площині XZ внаслідок пониження симетрії і неповної компенсації дипольних моментів двох підграток виникають поперечні компоненти поляризації P_1 і P_3 , а поперечні проникності ε_{11} і ε_{33} стають подібними по характеру поведінки до поздовжньої ε_{22} .

В другому розділі розраховано динамічні діелектричні характеристики кристала GPI на основі псевдоспінової моделі GPI, описаної в першому розділі, в рамках методу Глаубера. Отримано систему рівнянь для залежних від часу середніх значень псевдоспінів, яку розв'язано у випадку малих відхилень від стану рівноваги. Зокрема, отримано диференціальні рівняння для сум та різниць середніх значень псевдоспінів GPI. Використовуючи розв'язки цієї системи рівнянь знайдено вирази для компонент тензора динамічної діелектричної проникності та часів релаксації GPI у випадку відсутності зсувних напруг. На основі отриманих параметрів теорії розраховано і досліджено температурні, частотні та баричні залежності компонент динамічних діелектричих проникностей та температурні залежності відповідних часів релаксації GPI. Вивчено вплив гідростатичного та одновісних тисків p_1 , p_2 , p_3 на динамічні характеристики GPI.

Встановлено, що динамічна діелектрична проникність при низьких частотах поводиться як статична; при частотах, співмірних з оберненим часом релаксації спостерігається релаксаційна дисперсія; а при високих частотах проявляється лише гратковий вклад в проникність. Область поздовжньої дисперсії в GPI при наближенні температури до точки фазового переходу зсувається до низьких частот, що пов'язано зі значним зростанням часу релаксації при наближенні до температури T_c . Область поперечної дисперсії лежить при вищих частотах, порівняно з областю поздовжньої дисперсії, і слабо залежить від температури.

Отримано задовільну згоду теоретичних результатів з експериментальними даними для поздовжньої проникності за винятком низькочастотної області у впорядкованій фазі, оскільки запропонована теорія не приймає до уваги доменні процеси, які в згаданій частотній області можуть давати суттєвий вклад.

Вплив гідростатичного та одновісних тисків на динамічні діелектричні властивості проявляється у пониженні температури фазового переходу, збільшенні статичних вкладів у динамічні діелектричні проникності та збільшенні часу релаксації. Це призводить до збільшення динамічної проникності на дорелаксаційних частотах та її зменшення на частотах в області дисперсії. При цьому динамічні проникності мають монодисперсний характер. Гідростатичний тиск помітніше, ніж одновісні, впливає на розраховані характеристики. Серед одновісних же найпомітніше впливає тиск p_2 , а найслабше – тиск p_1 .

В третьому розділі на основі псевдоспінової моделі деформованого кристала GPI, описаної в першому розділі, розраховано вплив поперечного поля, а також одночасний вплив поперечного поля і механічних напруг різної симетрії на компоненти вектора поляризації та тензора статичної діелектричної проникності кристала, а також на молярну теплоємність. Для дослідження впливу поздовжнього поля псевдоспінову модель кристала GPI модифіковано, врахувавши залежність ефективного дипольного момента на водневому зв'язку від параметра впорядкування. Це дало можливість узгодити ефективні дипольні моменти в сегнето- і парафазі та описати розмиття фазового переходу під дією поздовжнього поля. Досліджено поздовжній і поперечний електрокалоричні ефекти.

Встановлено, що в слабому поперечному електричному полі E_1 або E_3 при відсутності механічних напруг температура фазового переходу T_c понижується приблизно за квадратичним законом, значно зростають поперечні компоненти проникності ε_{11} і ε_{33} в сегнетофазі, а також індукуються компоненти поляризації P_1 і P_3 в площині XZ у всьому температурному діапазоні.

Прикладання одночасно зсувної напруги σ_4 і поперечного поля E_3 призводить до розмивання фазового переходу. Одночасна дія полів і напруг $(E_z, \sigma_6), (E_x, \sigma_4), (E_x, \sigma_6)$ якісно подібна до дії (E_z, σ_4) .

Поздовжнє поле E_2 приводить до розмивання фазового переходу, зменшення значень діелектричних проникностей ε_{ii} , зменшення величини п'єзоелектричних коефіцієнтів у сегнетофазі та появи їх в парафазі.

При слабому поздовжньому полі E_2 електрокалорична зміна температури ΔT лінійно зростає з полем в сегнетофазі, квадратично – в парафазі і за законом $\Delta T \sim E_2^{2/3}$ при початковій температурі $T=T_c$. В сильному полі залежності $\Delta T(E_2)$ відхиляються від згаданих законів.

В поперечному полі E_3 електрокалоричний (ЕК) ефект в парафазі якісно подібний до поздовжнього ЕК ефекту, тоді як в сегнетофазі він може бути від'ємним. Це пов'язано з антисегнетоелектричним впорядкуванням в площині XZ нижче точки T_c .

В четвертому розділі запропоновано двопідграткову псевдоспінову модель протонного впорядкування квазіодновимірного сегнетоелектрика з водневими зв'язками CsH₂PO₄, яка враховує лінійні за деформаціями гратки ε_1 , ε_2 , ε_3 і ε_5 внески в енергію протонної підсистеми. Модель враховує також залежність ефективних дипольних моментів псевдоспінів від параметрів впорядкування, що дозволяє узгодити ефективні дипольні моменти в сегнето- і парафазі. У рамках цієї моделі в наближенні двочастинкового кластера за короткосяжними і середнього поля за далекосяжними взаємодіями досліджено поведінку спонтанної поляризації, поздовжньої діелектричної проникності і молярної теплоємності під дією гідростатичного тиску і поздовжнього електричного поля. Пояснено перехід в антисегнетофазу при високих тисках. Вивчено характер розмиття фазового переходу парафаза-сегнетофаза, а також пригнічення антисегнетофази в електричному полі.

Встановлено, що поблизу критичного тиску при пониженні температури кристал CsH₂PO₄ переходить спочатку з парафази в антисегнетофазу, а при подальшому зниженні температури – з антисегнетофази в сегнетофазу.

Поздовжнє поле E_2 збільшує критичний тиск p_c в кристалі CsH₂PO₄. При тисках $p < p_c$ зовнішнє поле розмиває фазовий перехід. При тисках $p > p_c$ поле понижує температуру T_N і збільшує проникність ε_{22} в антисегнетофазі. Достатньо сильне поле може змінити рід фазового переходу в точці T_N з другого на перший. Найпомітніший вплив поля на розраховані характеристики є поблизу критичного тиску.

Також на основі модифікованої псевдоспінової моделі квазіодновимірного моноклінного RbD₂PO₄, яка враховує лінійні за деформаціями ε_1 , ε_2 , ε_3 та ε_5 внесків в енергію псевдоспінової підсистеми, в наближенні двочастинкового кластера досліджено вплив гідростатичного тиску на фазовий перехід та діелектричні характеристики цього кристала. Показано, що в кристалі RbD₂PO₄ діелектрична проникність ε_{22} є скінченною при всіх температурах, що пов'язано з антисегнетоелектричним впорядкуванням. При цьому вплив гідростатичного тиску на ε_{22} подібний як в кристалі CsH₂PO₄ вище критичного тиску.

В п'ятому розділі модифіковано псевдоспінову модель сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 (KDP) шляхом врахування зв'язку псевдоспінової підсистеми з деформаціями гратки ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_6 . У рамках цієї моделі в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано і досліджено вплив гідростатичного та одновісного тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних. Встановлено, що при прикладанні цих тисків понижуються температури фазового переходу, а температурні залежності термодинамічних характеристик якісно не міняються. Врахування деформацій ε_i практично не змінює числових значень спонтанної поляризації, теплоємності та діелектричної проникності кристала, але дає можливість розрахувати коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{3i} , пружні сталі c_{ij} .

В псевдоспіновій моделі кристалів типу КDP враховано залежність ефективних дипольних моментів від параметра впорядкування. Це дозволило правильно описати розмивання фазового переходу парафаза-сегнетофаза при сильних полях E_3 чи при великій зсувній напрузі σ_6 в сегнетоелектриках типу KDP. В наближенні чотиричастинкового кластера розраховано поляризацію кристалів та досліджено електрокалоричний ефект в них. Описано розмивання сегнетоелектричного фазового переходу поздовжнім електричним полем. Отримано добре узгодження з експериментальними даними. Теорія передбачає зміну температури на кілька гадусів в сильних полях чи напругах. П'єзокалоричний ефект під дією напруги σ_6 якісно подібний до електрокалоричного ефекту в полі E_3 . Зміна температури ΔT при одночасному адіабатичному прикладанні електричного поля і зсувної напруги σ_6 є більша, ніж просто сума електро-калоричної і п'єзокалоричної зміни температури при малих значеннях поля і напруги. Необхідно провести додаткові експериментальні вимірювання ΔT в полях, вище ніж 2кВ/см, а також при механічних напругах.

В шостому розділі в рамках чотирипідграткової псевдоспінової моделі сегнетової солі яка враховує п'єзоелектричний зв'язок псевдоспінової підсистеми зі зсувними деформаціями ε_4 , ε_5 і ε_6 , у наближенні молекулярного поля проведено грунтовне дослідження впливу поперечних полів E_2 і E_3 на температури фазових переходів, діелектричні та пружні властивості сегнетової солі. Встановлено, що з ростом E_2 область сегнетофази звужується і при певному критичному полі зникає. Поле E_3 , навпаки, приводить до розпирення сегнетоелектричної фази. Залежності температур фазових переходів T_{c1} і T_{c2} від полів E_2 і E_3 мають квадратичний характер. З ростом поля E_2 спонтанна поляризація P_s та спонтанна деформація ε_4 зменшуються, а при збільшенні поля E_3 зростають.

Запропоновано модифіковану чотирипідграткову псевдоспінову модель сегнетоелектрика RbHSO₄, яка врахувовує лінійний за деформаціями граткивклад в енергію псевдоспінової підсистеми. Модель також враховує пониження симетрії кристала під впливом зсувних напруг σ_4 і σ_6 . В наближенні молекулярного поля розраховано спонтанну поляризацію та поздовжню діелектричну проникність механічно затиснутого і вільного кристалів, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики. Досліджено вплив гідростатичного та одновісних тисків, зсувних напруг та поздовжнього електричного поля на фазовий перехід та фізичні характеристики цього кристала. Отримано задовільний кількісний опис відповідних експериментальних даних.

Модель деформованого RbHSO₄ передбачає лінійно зростаючу залежність температури T_c від гідростатичного p_h та одновісних p_2 , p_3 тисків, а також від зсувної напруги σ_5 . При цьому фазовий перехід залишається переходом другого роду, а температурні залежності різних термодинамічних характеристик якісно подібні, як у випадку відсутності механічних напруг. Одновісний же тиск p_1 лінійно понижує температуру T_c . При цьому при малих тисках зберігається фазовий перехід другого роду, а починаючи з деякого критичного тиску фазовий перехід стає переходом першого роду. Зсувна напруга σ_6 понижує температуру фазового переходу.

В поздовжньому електричному полі E_3 фазовий перехід розмивається. При адіабатичному прикладанні поля E_3 електрокалорична зміна температури ΔT_{ec} лінійно зростає з полем в сегнетофазі, квадратично – в парафазі і за законом $\Delta T_{ec} \sim E_3^{2/3}$ при початковій температурі $T=T_c$. В сильному полі залежності $\Delta T_{ec}(E_3)$ відхиляються від згаданих законів.

Наукова новизна одержаних результатів.

- На основі запропонованої псевдоспінової моделі деформованого сегнетоелектрика GPI, яка враховує лінійну залежність параметрів взаємодії між між структурними елементами, які впорядковуються в цих кристалах, з деформаціями гратки, в наближенні двочастинкового кластера, розроблена мікроскопічна теорія його статичних і динамічних діелектричних проникностей, п'єзоелектричних, пружних та теплових характеристик.
- В рамках даної моделі проведено ґрунтовні теоретичні дослідження впливу електричного поля, гідростатичного та одновісних тисків, а також одночасно електричного поля та механічних напруг на фізичні характеристики GPI. Проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів. Отримано добрий кількісний опис запропонованою теорією наявних експериментальних даних.
- Вперше в рамках запропонованої моделі досліджено поздовжній та поперечний електрокалоричні ефекти в кристалі GPI.
- Запропоновано двопідграткову псевдоспінову модель деформованого сегнетоелектрика з водневими зв'язками CsH₂PO₄, яка враховує лінійну залежність параметрів міжпсевдоспінової взаємодії з деформаціями гратки є₁, є₂, є₃ і є₅. Враховано також залежність ефективних дипольних моментів псевдоспінів від параметрів впорядкування. В рамках цієї моделі в наближенні двочастинкового кластера розраховано діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики кристала CsH₂PO₄. Проведено детальне дослідження їх залежності від гідростатичного, одновісного тисків та поздовжнього електричного поля.
- В рамках запропонованої псевдоспінової моделі деформованого RbD₂PO₄
 в наближенні двочастинкового кластера розраховано і досліджено вплив
 гідростатичного тиску на його поздовжню діелектричну проникність. Досягнуто узгодження результатів теоретичних розрахунків з відповідними
 експериментальними даними.

- В рамках модифікованої псевдоспінової моделі сегнетоелектриків типу КН₂PO₄ з врахуванням лінійного за деформаціями є₁, є₂, є₃, є₆ вкладу в енергію псевдоспінової підсистеми в наближенні чотиричастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного та одновісного тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики частково детерованих сегнетоелектриків К(H_{1-x}D_x)₂PO₄.
- На основі псевдоспінової моделі кристалів типу $\rm KH_2PO_4$ з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку псевдоспінової підсистеми з деформацією ε_6 та залежності ефективних дипольних моментів псевдоспінів від параметра порядку досліджено поведінку термодинамічних характеристик під дією електричного поля E_3 та зсувної напруги σ_6 , а також електрокалоричний та п'єзокалоричний ефекти в цих кристалах.
- Вперше в рамках модифікованої чотирипідграткової моделі сегнетової солі з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку псевдоспінової підсистеми зі зсувними деформаціями є₄, є₅, є₆ в наближенні молекулярного поля проведено ґрунтовне дослідження впливу поперечних електричних полів E₂ і E₃ на її температури фазових переходів, спонтанну поляризацію, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики.
- Запропоновано модифіковану чотирипідграткову псевдоспінову модель сегнетоелектрика RbHSO₄, яка враховує лінійну за деформаціями ε_j, (j=1,...6) залежність параметрів взаємодії між структурними елементами, які впорядковуються в цьому кристалі. На основі цієї моделі в рамках наближення молекулярного поля вивчено вплив поздовжнього електричного поля та механічних напруг різної симетрії на фазовий перехід і фізичні характеристики RbHSO₄, а також досліджено електрокалоричний ефект в цьому кристалі.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані теоретичні результати для фізичних характеристик сегнетоактивних матеріалів, які досліджувались, були використані для опису та пояснення відповідних експериментальних даних. При цьому грунтовний числовий аналіз залежностей розрахованих фізичних характеристик цих матеріалів від модельних параметрів дозволив отримати оптимальні їх значення, які забезпечили добрий кількісний опис наявних для них експериментальних даних.

Запропоновані в даній роботі підходи та методи для розрахунку фізичних характеристик розглянутих кристалів можна використати при дослідженні інших сегнетоактивних сполук типу лад-безлад. Вони сприятимуть глибшому розумінню польових та деформаційних ефектів у цих сполуках. Отримані результати також можуть дати поштовх для проведення нових експериментальних досліджень згаданих матеріалів та комп'ютерного моделювання фізичних процесів у них.

Можливим є також використання окремих фрагментів дисертації в якості лекційного матеріалу з теорії фазових переходів в деформованих кристалах, особливо цієї частини, що стосується польових та деформаційних ефектів.

Проведені дослідження електрокалоричного та п'єзокалоричного ефектів допоможуть у пошуку матеріалів для електрокалоричного чи п'єзокалоричного охолодження та піроелектричного перетворення енергії.

Особистий внесок здобувача.

- Дисертант приймав активну участь в розробці моделей деформованих кристалів GPI [3–8], CsH₂PO₄ [9], KH₂PO₄ [10–12], RbHSO₄ [13].
- Він вдосконалив псевдоспінову модель деформованого кристала GPI [7], врахувавши зміну симетрії кристала при зсувних деформаціях ε_4 , ε_6 .
- Врахувавши залежність ефективних дипольних моментів псевдоспінів від параметрів порядку, він одноосібно належним чином описав поведінку фізичних характеристик при прикладанні поздовжнього електричного поля до кристалів GPI [8], KH₂PO₄ [10–12], CsH₂PO₄ [9].
- Він одноосібно розрахував і грунтовно вивчив електрокалоричний ефект в кристалах GPI [8], KH₂PO₄ [10–12] і RbHSO₄ [13],

- В рамках моделі деформованого кристалу автор дослідив вплив гідростатичного тиску і поздовжнього електричного поля на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектрика CsH₂PO₄ [9].
- Дисертант одноосібно виконав всі числові розрахунки фізичних характеристик для кристалів, які досліджувались, а також дослідив польові та деформаційні ефекти в цих кристалах [3–28].
- Здобувач брав безпосередню участь в обговоренні всіх результатів, отриманих у спільних дослідженнях.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації представлялись на таких конференціях: "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Львів, 2009 р.); "2nd Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (UPL MFP-2)" (Львів, 2012 р.); "The Seventh International Seminar on Ferroelastic Physics" (Voronezh, Russia, 2012 p.); "III Polish-Lithuanian- Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics" (Wroslaw, Poland, 2014 p.); "The Eighth International Seminar on Ferroelastic Physics" (Voronezh, Russia, 2015 p.); 5th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhhorod, Ukraine, 2015 p.); 6th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhhorod, Ukraine, 2016 p.); 7th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhhorod, Ukraine, 2017 p.); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017" (Львів, 2017 р.); V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Uzhhorod, Ukraine, 2018 p.); the 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Львів, 2019 р.); VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Львів, 2019 р.); а також семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 42 роботи, в тому числі 22 статті, видані у реферованих журналах, зазначених у переліках ВАК України [3–7, 9–11, 13–26], 4 препринти [8, 12, 27, 28], 16 тез наукових конференцій [29–44].

РОЗДІЛ 1

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛА GPI

Запропоновано псевдоспінову модель сегнетоелектрика GPI, яка враховує залежність параметрів взаємодії між структурними елементами, які впорядковуються в цих кристалах, від деформацій гратки. Короткосяжні взаємодії між псевдоспінами враховано в наближенні двочастинкового кластера, а далекосяжні взаємодії – в наближенні середнього поля. Отримано термодинамічний потенціал моделі, з умови мінімуму якого отримано систему рівнянь для параметрів впорядкування та деформацій гратки. Розраховано компоненти вектора поляризації та тензора діелектричної проникності кристала, а також його п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики. Знайдено оптимальний набір параметрів теорії, який дає можливість задовільно описати наявні експериментальні дані. Досліджено вплив зсувних напруг, гідростатичного та одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики кристала GPI.

Запропоновано псевдоспінову модель GPI, яка враховує залежність взаємодії між структурними елементами, які впорядковуються в цих кристалах, від деформацій гратки

1.1. Вступ

Кристал GPI (фосфіт гліцину, NH₃CH₂COOH·H₂PO₃) є дуже цікавою сполукою завдяки комбінації структурних елементів, типових для різних класів кристалів. Такі структурні компоненти є звичайними для неорганічних сегнетоактивних матеріалів, зокрема для кристалів сім'ї KH₂PO₄. Якраз воднево
зв'язані групи PO₄ відіграють основну роль в механізмі сегнетоелектричного фазового переходу в кристалах типу KH₂PO₄. З іншого боку, в елементарній комірці GPI є чотири органічні групи гліцину NH₃CH₂COOH, які з'єднані чотирьома додатковими водневими зв'язками з групами фосфіту HPO₃, що належать різним фосфітним ланцюжкам (див. рис.1.1). Така структурна складність



Рис. 1.1. Структура кристала GPI в параелектричній фазі.

може проявитися у великій різноманітності фізичних властивостей цього матеріалу. Як наслідок, кристал GPI інтенсивно досліджувався діелектричними [45, 46], акустичними [47–49], калориметричними [50], оптичними [51] і спектроскопічними [52, 53] методами.

При кімнатній температурі GPI кристалізується в моноклінну просторову групу P2₁/*a*, яка переходить в симетрію P2₁ [54–56] нижче від температури структурного фазового переходу приблизно T_c=224.7 К. Високотемпературна фаза є неполярною параелектричною фазою, тоді як низькотемпературна демонструє сегнетоелектричні властивості. Навіть при кімнатній температурі є два структурно нееквівалентні типи водневих зв'язків різної довжини, $O_2 - H_2 \cdots O_2$ (R= 2.48Å) і $O_3 - H_3 \cdots O_3$ (R= 2.51Å), що з'єднують фосфітні групи HPO₃ в ланцюжки вздовж *c*-осі [55]. Вище T_c протони розташовані невпорядковано на двох можливих положеннях на водневих зв'язках, тоді як нижче T_c вони впорядковуються в одному з цих положень. Це протонне впорядкування 36

в низькосиметричній фазі є звичайною властивістю багатьох сегнетоелектриків з водневими зв'язками. Проте, є характерна особливість, що відрізняє водневі зв'язки GPI серед інших сегнетоелектриків типу лад-безлад. Кожен атом O_2 включений тільки в один водневий зв'язок $O_2 - H_2 \cdots O_2$, тоді як кожен атом O_3 відноситься до двох різних водневих зв'язків, тобто, $O_3 - H_3 \cdot \cdot \cdot O_3$ і $O_3 - H_6 \cdots N$. Цей додатковий водневий зв'язок може ускладнити механізм фазового переходу. В роботі [57] було проведено моделювання динаміки гратки GPI в обох структурних фазах на основі запропонованої в [58] напівфеноменологічної атомістичної моделі кристалів типу КН₂РО₄; було встановлено, що середньоквадратичні відхилення атомів О2 в низькочастотньому діапазоні 0- 500 cm^{-1} є на порядок величини більші, ніж атомів О₃. Це вказує на ключову роль водневого зв'язка $O_2 - H_2 \cdots O_2$. Проте, протони H_2 і H_3 мають майже близькі теплові амплітуди коливань вище частотного діапазону 0-1000 $\rm cm^{-1}$.

Проведений авторами робіт [59, 60] експеримент виявив унікальну чутливість GPI до поперечного електричного поля E₃. Як було встановлено, таке поле, прикладене до кристала у сегнетофазі (при $T < T_c^0$, де T_c^0 – температура фазового переходу при відсутності поля), здатне реорієнтувати локальні дипольні моменти, пов'язані з протонами на водневих зв'язках та прилеглими іонними групами гліцину. В результаті, при певному критичному полі E_3^c відбувається фазовий перехід, при якому зникає спонтанна поляризація вздовж осі ОУ і залишається лише складова P₃. Такий ефект нагадує відомий спін-флоп перехід у антиферомагнетиках під впливом зовнішнього магнітного поля. Було отримано, що під впливом поля Е₃ має місце пониження критичної температури сегнетоелектричного фазового переходу, пропорційне до E_3^2 . Було виявлено також існування значних (і наростаючих з полем) аномалій поперечної діелектричної проникності ε_{33} в області переходу при $E_3 \neq 0$. Пояснення виявлених ефектів дано в [59-61] на основі феноменологічної теорії та в рамках мікроскопічного підходу, використовуючи запропоновану протонну модель GPI. Повного ж кількісного опису даних [59, 60] разом з тим не було отримано.

Пізніше на основі протонної моделі [60] було запропоновано псевдоспінову

модель деформованого кристала GPI [3], яка врахувує п'єзоелектричний зв'язок протонної і граткової підсистем. Тому головною мотивацією для даного дослідження була спроба пролити світло на механізм фазового переходу в GPI. В цій моделі враховано основну структурну особливість, що виникає при фазовому переході в даному кристалі, а саме, впорядкування протонів на водневих зв'язках $O_2 - H_2 \cdots O_2$ і $O_3 - H_3 \cdots O_3$. Всі інші структурні зміни розглядаються нами через ефективні модельні параметри. Ця модель дозволила належним чином описати поляризацію та компоненти тензора діелектричної проникності механічно вільного і затиснутого кристала, його п'єзоелектричні, пружні характеристики та теплоємність GPI, вплив гідростатичного [21] та одновісних тисків [22] на ці характеристики, а також релаксаційні явища [6, 20, 23]. Крім того, на основі моделі деформованого кристала GPI в роботі [4] було досліджено вплив поперечних електричних полів E_1 і E_3 на діелектричні і п'єзоелектричні властивості GPI у граничному випадку – при відсутності механічних напруг. Було кількісно правильно описано згадані вище експериментальні дані [60] для температурної залежності ε_{33} при наявності поля E_3 . В [4] також було встановлено, що вплив поля E_1 якісно подібний до впливу поля E_3 , але на порядок слабший. Оскільки результати розрахунків адекватно корелюють з експериментом, то вони свідчить про механізм типу лад-безлад для сегнетоелектричного фазового переходу в GPI.

Як показують експериментальні дані [45], при наявності поздовжнього поля E_2 фазовий перехід розмивається, а температурна залежність поздовжньої проникності $\varepsilon_{22}(T)$ має заокруглений максимум. В той же час у запропонованій в [3] моделі для опису поздовжньої діелектричної проникності ε_{22} використано ефективні дипольні моменти, в яких поздовжні компоненти мають різні значення у пара- і сегнетофазі. Це призводить до виникнення стрибка на кривій $\varepsilon_{22}(T)$ замість заокругленого максимума в області фазового переходу при наявності зовнішнього поля E_2 . Тому в роботі [5] для опису розмиття фазового переходу модифіковано модель [3], припускаючи, що ефективний дипольний момент на водневому зв'язку залежать від параметра впорядкування на цьому зв'язку, оскільки цей параметр поблизу точки фазового переходу міняється з температурою неперервно. Це дозволило кількісно правильно описати вплив поздовжнього електричного поля E_2 на фазовий перехід та фізичні характеристики GPI.

В роботі [7] модифіковано модель GPI [3], врахувавши розщеплення параметрів взаємодії між псевдоспінами при наявності зсувних деформацій ε_4 і ε_6 . Було досліджено вплив механічних напруг різної симетрії на фазовий перехід, діелектричні та п'єзоелектричні характеристики цього кристала при відсутності електричного поля. В [24] на основі моделі [7] розраховано температурні залежності поперечних п'єзоелектричних коефіцієнтів та вивчено вплив на них механічних напруг та поперечних полів E_1 і E_3 .

В роботах [25, 26] на основі моделі [7] досліджувався загальний випадок – спільна дія поперечного електричного поля E_3 і зсувної напруги σ_4 або σ_6 на фазовий перехід, діелектричні та п'єзоелектричні характеристики GPI. Було встановлено, що спільна дія поперечного поля і зсувної напруги σ_4 або σ_6 призводить до розмиття фазового переходу. В роботі [26] також показано, що в рамках узагальненої моделі роботи [7] практично відтворюються раніше отримані в [3] результати.

В роботі [8] результати проведених досліджень кристала GPI [3–7, 20–26] представлені в єдиній структурованій публікації, яку також доповнено результатами додаткових числових розрахунків його фізичних характеристик.

1.2. Модель кристала GPI

Модель кристала GPI складається з системи протонів, що рухаються на O-H...O зв'язках між фосфітними групами HPO₃, що утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж кристалографічної *c*-осі кристала (рис.1.2). Для кращого розуміння моделі на цьому рисунку показані тільки фосфітні групи. Припишемо протонам на водневих зв'язках дипольні моменти $\vec{d}_{qf}(f = 1, ..., 4)$. У сегнето-електричній фазі дипольні моменти взаємно компенсуються (\vec{d}_{q1} з \vec{d}_{q3} , \vec{d}_{q2} з \vec{d}_{q4})



Рис. 1.2. Орієнтації векторів \vec{d}_{qf} у примітивній комірці у сегнетоелектричній фазі [3].

у напрямках Z та X (X ⊥ (b,c), Y || b, Z || c), і одночасно додаються у напрямку Y, породжуючи спонтанну поляризацію.

Псевдоспінові змінні $\frac{\sigma_{q1}}{2}, \ldots, \frac{\sigma_{q4}}{2}$ описують зміни, пов'язані з перевпорядкуванням дипольних моментів структурних одиниць: $\vec{d}_{qf} = \vec{\mu}_f \frac{\sigma_{qf}}{2}$. Середні значення $\langle \frac{\sigma}{2} \rangle = \frac{1}{2}(n_a - n_b)$ пов'язані з різницями заселеностей двох можливих положень протонів n_a і n_b на водневих зв'язках.

Надалі для компонент векторів і тензорів для зручності будемо використовувати позначення 1, 2, 3 замість x, y, z, відповідно. Гамільтоніан протонної системи GPI з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при наявності електричних полів E_1, E_2 і E_3 вздовж додатних напрямків декартових осей X, Y і Z має вигляд:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{short} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_E, \qquad (1.1)$$

де N – загальна кількість примітивних комірок гратки Браве. Доданок U_{seed} в (1.1) - затравна енергія, яка відповідає гратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Вона включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, що виражаються через електричні поля E_i (i = 1, 2, 3) та деформації ε_j (j = 1, ..., 6):

$$U_{seed} = v(\frac{1}{2}\sum_{j,j'=1}^{6} c_{jj'}^{E0}(T)\varepsilon_{j}\varepsilon_{j'} - \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{6} e_{ij}^{0}\varepsilon_{j}E_{i} - \sum_{i,i'=1}^{3}\frac{1}{2}\chi_{ii'}^{\varepsilon 0}E_{i}E_{i'}).$$
(1.2)

Параметри $c_{jj'}^{E0}(T)$, e_{ij}^0 , $\chi_{ij}^{\varepsilon 0}$ – т.зв. затравні пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості, v – об'єм примітивної комірки. Матриці $c_{jj'}^{E0}$, e_{ij}^0 , $\chi_{ii'}^{\varepsilon 0}$ мають такий вигляд [62]:

$$\hat{c}_{jj'}^{E0} = \begin{pmatrix} c_{11}^{E0} & c_{12}^{E0} & c_{13}^{E0} & 0 & c_{15}^{E0} & 0 \\ c_{12}^{E0} & c_{22}^{E0} & c_{23}^{E0} & 0 & c_{25}^{E0} & 0 \\ c_{13}^{E0} & c_{23}^{E0} & c_{12}^{E0} & 0 & c_{35}^{E0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44}^{E0} & 0 & c_{46}^{E0} \\ c_{15}^{E0} & c_{25}^{E0} & c_{35}^{E0} & 0 & c_{55}^{E0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{46}^{E0} & 0 & c_{66}^{E0} \end{pmatrix}, \quad \hat{c}_{ii'}^{\varepsilon0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14}^{0} & 0 & e_{16}^{0} \\ e_{21}^{0} & e_{22}^{0} & e_{23}^{0} & 0 & e_{25}^{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{34}^{0} & 0 & e_{36}^{0} \end{pmatrix}, \quad \hat{\chi}_{ij}^{\varepsilon0} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{\varepsilon0} & \chi_{13}^{\varepsilon0} \\ 0 & \chi_{22}^{\varepsilon0} & 0 \\ \chi_{13}^{\varepsilon0} & \chi_{33}^{\varepsilon0} \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

В парафазі всі коефіцієнти $e_{ij}^0 \equiv 0$ у зв'язку з наявністю центра симетрії.

Інші доданки в (1.1) описують псевдоспінову частину гамільтоніана. Зокрема, другий доданок в (1.1) – гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\hat{H}_{short} = -2\sum_{qq'} \left(w_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2 \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) \left(\delta_{\mathbf{R}_q \mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q + \mathbf{R}_c, \mathbf{R}_{q'}} \right).$$
(1.4)

Тут σ_{qf} – *z*-компонента оператора псевдоспіна, що описує стан *f*-го водневого зв'язку (*f* = 1, 2, 3, 4), який знаходиться в *q*-ій комірці. Перший символ Кронекера відповідає взаємодії між протонами у ланцюжках поблизу тетраедрів HPO₃ типу "I", а другий – поблизу тетраедрів типу "II", **R**_c – радіус-вектор гратки вздовж *c*-осі. Внески у конфігураційну енергію від взаємодії між протонами навколо тетраедрів різних типів, як і середні значення псевдоспінів $\eta_f = \langle \sigma_{qf} \rangle$, що відносяться до тетраедрів різних типів, є однаковими. Величини w_1, w_2 , які описують короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряди за деформаціями ε_j , обмежуючись лінійними доданками:

$$w_{1} = w^{0} + \sum_{l} \delta_{l} \varepsilon_{l} + \delta_{4} \varepsilon_{4} + \delta_{6} \varepsilon_{6}, (l = 1, 2, 3, 5)$$

$$w_{2} = w^{0} + \sum_{l} \delta_{l} \varepsilon_{l} - \delta_{4} \varepsilon_{4} - \delta_{6} \varepsilon_{6},$$

$$(1.5)$$

Третій доданок у (1.1) описує далекосяжні диполь-дипольні і непрямі (через коливання гратки) взаємодії між протонами, які враховано в наближенні середнього поля:

$$\hat{H}_{long} = \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$
 (1.6)

Фур'є-образи констант взаємодії $J_{ff'} = \sum_{q'} J_{ff'}(qq')$ при $\mathbf{k} = 0$ лінійно розкладемо за деформаціями ε_j :

$$\begin{split} J_{\frac{11}{33}} &= J_{11}^{0} + \sum_{l} \psi_{11l} \varepsilon_{l} \pm \psi_{114} \varepsilon_{4} \pm \psi_{116} \varepsilon_{6}, \\ J_{13} &= J_{13}^{0} + \sum_{l} \psi_{13l} \varepsilon_{l} + \psi_{134} \varepsilon_{4} + \psi_{136} \varepsilon_{6}, \\ J_{\frac{12}{34}} &= J_{12}^{0} + \sum_{l} \psi_{12l} \varepsilon_{l} \pm \psi_{124} \varepsilon_{4} \pm \psi_{126} \varepsilon_{6}, \\ J_{\frac{14}{23}} &= J_{14}^{0} + \sum_{l} \psi_{14l} \varepsilon_{l} \pm \psi_{144} \varepsilon_{4} \pm \psi_{146} \varepsilon_{6}, \\ J_{\frac{22}{44}} &= J_{22}^{0} + \sum_{l} \psi_{22l} \varepsilon_{l} \pm \psi_{224} \varepsilon_{4} \pm \psi_{226} \varepsilon_{6}, \\ J_{24} &= J_{24}^{0} + \sum_{l} \psi_{24l} \varepsilon_{l} + \psi_{244} \varepsilon_{4} + \psi_{246} \varepsilon_{6}, \end{split}$$

В результаті, (1.6) можна записати так:

$$\hat{H}_{long} = NH^0 - \sum_q \sum_{f=1}^4 \mathcal{H}_f \frac{\sigma_{qf}}{2}, \qquad (1.7)$$

де введено позначення:

$$H^{0} = \sum_{f,f'=1}^{4} \frac{1}{8} J_{ff'} \eta_{f} \eta_{f'}, \quad \mathcal{H}_{f} = \sum_{f'=1}^{4} \frac{1}{2} J_{ff'} \eta_{f'}, \quad \eta_{f} = \langle \sigma_{qf} \rangle.$$
(1.8)

Четвертий доданок в (1.1) описує взаємодію псевдоспінів з зовнішнім електричним полем:

$$\hat{H}_E = -\sum_{qf} \vec{\mu}_f \vec{E} \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$
(1.9)

Тут $\vec{\mu}_1 = (\mu_{13}^x, \mu_{13}^y, \mu_{13}^z), \ \vec{\mu}_3 = (-\mu_{13}^x, \mu_{13}^y, -\mu_{13}^z), \ \vec{\mu}_2 = (-\mu_{24}^x, -\mu_{24}^y, \mu_{24}^z), \ \vec{\mu}_4 = (\mu_{24}^x, -\mu_{24}^y, -\mu_{24}^z) - ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдо$ спін.

При розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик GPI використаємо наближення двочастинкового кластера (НДК). В цьому наближенні термодинамічний потенціал GPI при прикладанні до кристала механічних напруг σ_j має вигляд:

$$G = NU_{seed} + NH^{0} - Nv \sum_{j=1}^{6} \sigma_{j} \varepsilon_{j} - k_{B}T \sum_{q} \{2 \ln \operatorname{Sp}e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(2)}} - \sum_{f=1}^{4} \ln \operatorname{Sp}e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}\}, \qquad (1.10)$$

де $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B – стала Больцмана, $\hat{H}_q^{(2)}$, $\hat{H}_{qf}^{(1)}$ – двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються наступними виразами:

$$\hat{H}_{q}^{(2)} = -2\left(w_{1}\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + w_{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) - \sum_{f=1}^{4}\frac{y_{f}}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2},\tag{1.11}$$

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = -\frac{\bar{y}_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2},$$
(1.12)

де використані такі позначення:

$$y_f = \beta(\Delta_f + \mathcal{H}_f + \vec{\mu}_f \vec{E}), \quad \bar{y}_f = \beta \Delta_f + y_f. \tag{1.13}$$

Тут Δ_f – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля Δ_f визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціалу $\partial G/\partial \Delta_f = 0$, з якої виникає умова самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf} \rangle = \eta_f$ не повинно залежати від того, з якою функцією розподілу Гіббса (з двочастинковою або одночастинковою) воно розраховано:

$$\eta_f = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}} = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}.$$
(1.14)

Використовуючи (1.14) з одночастинковою функцією розподілу ($\eta_f =$ th $(\bar{y}_f/2)$) виражаємо Δ_f через параметри порядку η_f .

$$\Delta_f = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{1 + \eta_f}{1 - \eta_f} - \frac{1}{2} \mathcal{H}_f - \frac{1}{2} \vec{\mu}_f \vec{E},$$

Тоді вираз для y_f має вигляд:

$$y_f = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta_f}{1-\eta_f} + \frac{\beta}{2}\mathcal{H}_f + \frac{\beta}{2}\vec{\mu}_f\vec{E},$$

а з першої рівності (1.14) отримаємо систему рівнянь для η_f :

$$\eta_{3}^{1} = \frac{1}{D} [\sinh n_{1} \pm \sinh n_{2} + a^{2} \sinh n_{3} \pm a^{2} \sinh n_{4} + \\ +aa_{46} \sinh n_{5} + \frac{a}{a_{46}} \sinh n_{6} \mp aa_{46} \sinh n_{7} \pm \frac{a}{a_{46}} \sinh n_{8}], \qquad (1.15)$$
$$\eta_{4}^{2} = \frac{1}{D} [\sinh n_{1} \pm \sinh n_{2} - a^{2} \sinh n_{3} \mp a^{2} \sinh n_{4} \mp \\ \mp aa_{46} \sinh n_{5} \pm \frac{a}{a_{46}} \sinh n_{6} + aa_{46} \sinh n_{7} + \frac{a}{a_{46}} \sinh n_{8}],$$

де

$$D = \cosh n_1 + \cosh n_2 + a^2 \cosh n_3 + a^2 \cosh n_4 + aa_{46} \cosh n_5 + \frac{a}{a_{46}} \cosh n_6 + aa_{46} \cosh n_7 + \frac{a}{a_{46}} \cosh n_8,$$

$$a = e^{-\beta(w^0 + \sum_l \delta_i \varepsilon_i)}, \quad a_{46} = e^{-\beta(\delta_4 \varepsilon_4 + \delta_6 \varepsilon_6)},$$

$$n_1 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3 + y_4), \quad n_2 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 - y_4),$$

$$n_3 = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_3 - y_4), \quad n_4 = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 - y_3 + y_4),$$

$$n_5 = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_3 + y_4), \quad n_6 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 - y_4),$$

$$n_7 = \frac{1}{2}(-y_1 + y_2 + y_3 + y_4), \quad n_8 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 + y_4).$$

1.3. Термодинамічні характеристики GPI. Аналітичні вирази

Для отримання діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик GPI знайдемо на основі (1.10) термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку:

$$g = \frac{G}{N} = U_{seed} + H^0 - 2(w^0 + \sum_l \delta_l \varepsilon_l) + 2k_B T \ln 2 - Nv \sum_{j=1}^6 \sigma_j \varepsilon_j - \frac{1}{2} k_B T \sum_{f=1}^4 \ln(1 - \eta_f^2) - 2k_B T \ln D.$$
(1.16)

В (1.16) параметри впорядкування η_f і деформації ε_j є варіаційними параметрами. З умови мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \eta_f}\right)_{\varepsilon_j,\sigma_j,E_i,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j}\right)_{\eta_f,E_i,\sigma_j,T} = 0 \tag{1.17}$$

отримуємо системи рівнянь для η_f (1.15) і для ε_j :

$$\begin{aligned} \sigma_{l} &= c_{l1}^{E0} \varepsilon_{1} + c_{l2}^{E0} \varepsilon_{2} + c_{l3}^{E0} \varepsilon_{3} + c_{l5}^{E0} \varepsilon_{5} - e_{2l}^{0} E_{2} - \frac{2\delta_{l}}{v} + \frac{2\delta_{l}}{vD} M_{\varepsilon} - \end{aligned} \tag{1.18} \\ &- \frac{\psi_{11l}}{8v} (\eta_{1}^{2} + \eta_{3}^{2}) - \frac{\psi_{13l}}{4v} \eta_{1} \eta_{3} - \frac{\psi_{22l}}{8v} (\eta_{2}^{2} + \eta_{4}^{2}) - \frac{\psi_{24l}}{4v} \eta_{2} \eta_{4} - \\ &- \frac{\psi_{12l}}{4v} (\eta_{1} \eta_{2} + \eta_{3} \eta_{4}) - \frac{\psi_{14l}}{4v} (\eta_{1} \eta_{4} + \eta_{2} \eta_{3}), (l = 1, 2, 3, 5) \\ \sigma_{4} &= c_{44}^{E0} \varepsilon_{4} + c_{46}^{E0} \varepsilon_{6} - e_{14}^{0} E_{1} - e_{34}^{0} E_{3} + \frac{2\delta_{4}}{vD} M_{46} - \\ &- \frac{\psi_{114}}{8v} (\eta_{1}^{2} - \eta_{3}^{2}) - \frac{\psi_{134}}{4v} \eta_{1} \eta_{3} - \frac{\psi_{224}}{8v} (\eta_{2}^{2} - \eta_{4}^{2}) - \frac{\psi_{244}}{4v} \eta_{2} \eta_{4} - \\ &- \frac{\psi_{124}}{4v} (\eta_{1} \eta_{2} - \eta_{3} \eta_{4}) - \frac{\psi_{144}}{4v} (\eta_{1} \eta_{4} - \eta_{2} \eta_{3}), \\ \sigma_{6} &= c_{46}^{E0} \varepsilon_{4} + c_{66}^{E0} \varepsilon_{6} - e_{16}^{0} E_{1} - e_{36}^{0} E_{3} + \frac{2\delta_{6}}{vD} M_{46} - \\ &- \frac{\psi_{116}}{8v} (\eta_{1}^{2} - \eta_{3}^{2}) - \frac{\psi_{136}}{4v} \eta_{1} \eta_{3} - \frac{\psi_{226}}{8v} (\eta_{2}^{2} - \eta_{4}^{2}) - \frac{\psi_{246}}{4v} \eta_{2} \eta_{4} - \\ &- \frac{\psi_{126}}{4v} (\eta_{1} \eta_{2} - \eta_{3} \eta_{4}) - \frac{\psi_{146}}{4v} (\eta_{1} \eta_{4} - \eta_{2} \eta_{3}), \end{aligned}$$

Тут використано такі позначення

$$M_{\varepsilon} = 2a^{2} \cosh n_{3} + 2a^{2} \cosh n_{4} + aa_{46} \cosh n_{5} + \frac{a}{a_{46}} \cosh n_{6} + aa_{46} \cosh n_{7} + \frac{a}{a_{46}} \cosh n_{8},$$
$$M_{46} = aa_{46} \cosh n_{5} - \frac{a}{a_{46}} \cosh n_{6} + aa_{46} \cosh n_{7} - \frac{a}{a_{46}} \cosh n_{8}$$

Для числових розрахунків фізичних характеристик GPI необхідно розв'язати систему рівнянь (1.15) і (1.18). При цьому виникають ряд конкретних задач, пов'язаних з різними комбінаціями зовнішніх полів та напруг. У випадку прикладання до кристала гідростатичного тиску: $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p_h \neq 0$, $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$; при наявності одновісного тиску вздовж осі OX: $\sigma_1 = -p_1 \neq 0$, інші $\sigma_j = 0$; вздовж осі OY: $\sigma_2 = -p_2 \neq 0$, інші $\sigma_j = 0$; вздовж осі OZ: $\sigma_3 = -p_3 \neq 0$, інші $\sigma_j = 0$; а при зсувних напругах: $\sigma_j \neq 0$ (*j*=4, 5 або 6), інші $\sigma_j = 0$.

Упохіднюючи термодинамічний потенціал за полями E_i отримуємо вирази для компонент вектора поляризації P_i :

$$P_{1} = e_{14}^{0} \varepsilon_{4} + e_{16}^{0} \varepsilon_{6} + \chi_{11}^{\varepsilon_{0}} E_{1} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{x} (\eta_{1} - \eta_{3}) - \mu_{24}^{x} (\eta_{2} - \eta_{4})],$$

$$P_{2} = e_{21}^{0} \varepsilon_{1} + e_{22}^{0} \varepsilon_{2} + e_{23}^{0} \varepsilon_{3} + e_{25}^{0} \varepsilon_{5} + \chi_{22}^{\varepsilon_{0}} E_{2} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{y} (\eta_{1} + \eta_{3}) - \mu_{24}^{y} (\eta_{2} + \eta_{4})],$$

$$P_{3} = e_{34}^{0} \varepsilon_{4} + e_{66}^{0} \varepsilon_{6} + \chi_{33}^{\varepsilon_{0}} E_{3} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{z} (\eta_{1} - \eta_{3}) + \mu_{24}^{z} (\eta_{2} - \eta_{4})].$$
(1.19)

Статичні ізотермічні діелектричні сприйнятливості GPI вздовж осей для механічно затиснутого кристала мають такий вигляд:

$$\chi_{11}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_j} = \chi_{11}^{\varepsilon_0} + \frac{1}{2\upsilon\Delta} [\mu_{13}^x (\Delta_1^{\chi x} - \Delta_3^{\chi x}) - \mu_{24}^x (\Delta_2^{\chi x} - \Delta_4^{\chi x})], \quad (1.20)$$

$$\chi_{22}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_j} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{1}{2\upsilon\Delta} [\mu_{13}^y(\Delta_1^{\chi y} + \Delta_3^{\chi y}) - \mu_{24}^y(\Delta_2^{\chi y} + \Delta_4^{\chi y})], \quad (1.21)$$

$$\chi_{33}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3}\right)_{\varepsilon_j} = \chi_{33}^{\varepsilon_0} + \frac{1}{2\upsilon\Delta} [\mu_{13}^z (\Delta_1^{\chi z} - \Delta_3^{\chi z}) + \mu_{24}^z (\Delta_2^{\chi z} - \Delta_4^{\chi z})].$$
(1.22)

Тут відношення

$$\frac{\Delta_f^{\chi\alpha}}{\Delta} = \left(\frac{\partial\eta_f}{\partial E_\alpha}\right)_{\varepsilon_l}$$

має зміст локальної псевдоспінової сприйнятливості, яка описує реакцію f-го параметра порядку на зовнішнє електричне поле E_{α} при постійних деформаціях. Явні вирази для введених тут величин наведено в додатку A.1 (формули (A.1)). На основі співвідношень (1.19) отримуємо вирази для ізотермічних коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2l} кристала GPI:

$$e_{1j} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_1} = e_{1j}^0 + \frac{\mu_{13}^x}{2v\Delta} (\Delta_{1j}^e - \Delta_{3j}^e) - \frac{\mu_{24}^x}{2v\Delta} (\Delta_{2j}^e - \Delta_{4j}^e), (j = 4, 6),$$
(1.23)

$$e_{2l} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l}\right)_{E_2} = e_{2l}^0 + \frac{\mu_{13}^y}{2v\Delta} (\Delta_{1l}^e + \Delta_{3l}^e) - \frac{\mu_{24}^y}{2v\Delta} (\Delta_{2l}^e + \Delta_{4l}^e), (l=1,2,3,5),$$
(1.24)

$$e_{3j} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_3} = e_{3j}^0 + \frac{\mu_{13}^z}{2v\Delta} (\Delta_{1j}^e - \Delta_{3j}^e) + \frac{\mu_{24}^z}{2v\Delta} (\Delta_{2j}^e - \Delta_{4j}^e), (j = 4, 6).$$
(1.25)

Тут відношення

$$\frac{\Delta_{fl}^e}{\Delta} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial \varepsilon_l}\right)_{E_2}, \quad \frac{\Delta_{fj}^e}{\Delta} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_2}$$

описують реакцію f-го параметра порядку на деформації ε_l , ε_j при постійних зовнішніх полях (див. додаток A.1, формула (A.2)).

Сталі п'єзоелектричної напруги отримано шляхом диференціювання електричного поля, знайденого з (1.18), за деформаціями при постійній поляризації:

$$h_{ij} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_j}\right)_{P_i} = \frac{e_{ij}}{\chi_{ii}^{\varepsilon}}.$$
(1.26)

Пружні сталі GPI знаходимо, чисельно диференціюючи напруги (1.18) за деформаціями при постійному полі:

$$c_{jj'}^E = \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial \varepsilon_{j'}}\right)_{E_i}.$$
(1.27)

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики GPI можна отримати, використовуючи розраховані вище співвідношення. Зокрема, отримано матрицю ізотермічних податливостей при сталому полі s_{ij}^E , яка є оберненою до матриці пружних сталих c_{ij}^E :

$$\hat{s}^E = (\hat{c}^E)^{-1},$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_j}\right)_{E_i} = \sum_{j'} e_{ij'} s^E_{j'j}, \qquad (1.28)$$

ізотермічну діелектричну сприйнятливість механічно вільного кристала

$$\chi_{ii}^{\sigma} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_i}\right)_{\sigma_j} = \chi_{ii}^{\varepsilon} + \sum_j e_{ij} d_{ij}, \qquad (1.29)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{ij} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_j}\right)_{P_i} = \frac{d_{ij}}{\chi_{ii}^{\sigma}}.$$
(1.30)

Молярну ентропію і теплоємність кристала, що обумовлені протонною підсистемою, знаходимо диференціюючи чисельно термодинамічний потенціал за температурою:

$$S = -N_A \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{\sigma},\tag{1.31}$$

$$\Delta C^{\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma}.$$
(1.32)

В частковому випадку, коли відсутні поперечні компоненти поля E_1 і E_3 та зсувні напруги σ_4 , σ_6 , зсувні деформації $\varepsilon_4 = 0$, $\varepsilon_6 = 0$. Тоді для згаданих вище термодинамічних характеристик отримуються дещо простіші вирази, вони наведені в додатку A.2.

В роботах [3, 4, 6, 20–23] не враховувалося розщеплення параметрів взаємодій w_1 і w_2 , J_{11} і J_{33} , J_{12} і J_{34} , J_{14} і J_{23} , J_{22} і J_{44} при наявності зсувних деформацій ε_4 , ε_6 , тобто

$$w_{1} = w_{2} = w^{0} + \sum_{j=1}^{6} \delta_{j}\varepsilon_{j}, \qquad (1.33)$$

$$J_{11} = J_{33} = J_{11}^{0} + \sum_{j=1}^{6} \psi_{11j}\varepsilon_{j}, \quad J_{13} = J_{13}^{0} + \sum_{j=1}^{6} \psi_{13j}\varepsilon_{j},$$

$$J_{12} = J_{34} = J_{12}^{0} + \sum_{j=1}^{6} \psi_{12j}\varepsilon_{j}, \quad J_{14} = J_{23} = J_{14}^{0} + \sum_{j=1}^{6} \psi_{14j}\varepsilon_{j},$$

$$J_{22} = J_{44} = J_{22}^{0} + \sum_{j=1}^{6} \psi_{22j}\varepsilon_{j}, \quad J_{24} = J_{24}^{0} + \sum_{j=1}^{6} \psi_{24j}\varepsilon_{j},$$

В результаті, отримано вирази для термодинамічних характеристик, які за структурою подібні, як у випадку відсутності зсувних деформацій. Вони наведені в додатку А.3.

Конкретні результати для фізичних характеристик GPI представлені нижче в даному та наступних двох розділах даної роботи.

1.4. Параметри моделі GPI

Для проведення числових розрахунків діелектричних та п'єзоелектричних характеристик GPI, які отримані в попередньому параграфі, необхідні значення таких параметрів:

- параметрів короткосяжних w^0 та далекосяжних взаємодій $\nu_f^{0\pm}$ (f=1,2,3);
- деформаційних потенціалів $\delta_i, \psi_{fi}^{\pm}$ (f=1,2,3; i=1,...,6);
- ефективних дипольних моментів μ_{13}^x ; μ_{24}^x ; μ_{13}^y ; μ_{24}^y ; μ_{13}^z ; μ_{24}^z ; μ_{23}^z ; μ_{24}^z ;
- "затравних" діелектричних сприйнятливостей $\chi_{ij}^{\varepsilon 0}$;
- "затравних" коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{ij}^0 ;
- "затравних" пружних сталих c_{ij}^{E0} .

Для отримання перерахованих вище параметрів використаємо температурні залежності наявних експериментальних даних для фізичних характеристик GPI, а саме $P_s(T)$ [63], $C_p(T)$ [50], $\varepsilon_{11}^{\sigma}$, $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ [64], d_{21} , d_{23} [65], а також залежності температури переходу $T_c(p)$ [66, 67] від величини гідростатичного тиску.

Статичну діелектричну проникність розрахуємо і дослідимо для ряду частково дейтерованих кристалів $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ з різною концентрацією дейтерію. Це означає, що атоми водню є частково заміщені дейтерієм на O₂-H₂...O₂ і O₃-H₃...O₃ водневих зв'язках, які грають ключову роль в сегнетоелектричному фазовому переході. Повністю дейтерований аналог GPI має формулу ND₃CH₂COOD·D₂PO₃. Залежність температури переходу T_c кристала GPI_{1-x}DGPI_x від концентрації дейтерію x опублікована в двох статтях [68, 69]. Узгодження між цими даними є досить погане, особливо для великих концентрацій дейтерію, $x \ge 0.3$ (рис.1.3). Оскільки в статтях [63, 68] представлено



Рис. 1.3. Залежність температури фазового переходу *T_c* концентрації дейтерію *x* у GPI_{1-*x*}DGPI_{*x*}: ● [68]; ■ [69].

температурні залежності спонтанної поляризації і діелектричної проникності змішаних сполук $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ при різних концентраціях, в подальшому аналізі будемо використовувати залежність T_c від концентрації x з роботи [68]. Як видно з рис.1.3, експериментальні дані [68] можна добре апроксимувати такою залежністю $T_c(x) = 225(1 + 0.382x + 0.193x^2)K$ (синя лінія). Надалі ця залежність приймається як концентраційна залежність T_c в $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$. Об'єм примітивної комірки для змішаної сполуки вважатимемо лінійно залежним від концентрації x, тобто, $v(x) = v_H(1-x) + v_D x$, де $v_H = 0.601 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ [55], v_D $= 0.6139 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ [69] – об'єми примітивної комірки повністю протонованої і дейтерованої сполуки, відповідно.

Числовий аналіз показує, що термодинамічні характеристики залежать від двох лінійних комбінацій далекосяжних взаємодій $\nu^{0+} = \nu_1^{0+} + 2\nu_2^{0+} + \nu_3^{0+}$ і $\nu^{0-} = \nu_1^{0-} + 2\nu_2^{0-} + \nu_3^{0-}$ і практично не залежать (відхилення <0.1%) від шести конкретних значень $\nu_f^{0\pm}$ при заданих ν^{0+} і ν^{0-} . Отримані оптимальні значення цих комбінацій $\nu^{0+}/k_B=12.26$ K, $\nu^{0-}/k_B=0.2$ K; а для конкретних $\nu_f^{0\pm}$ виберемо $\tilde{\nu}_1^{0+} = \tilde{\nu}_2^{0+} = \tilde{\nu}_3^{0+}=3.065$ K, $\tilde{\nu}_1^{0-} = \tilde{\nu}_2^{0-} = \tilde{\nu}_3^{0-}=0.05$ K, де $\tilde{\nu}_f^{0\pm} = \nu_f^{0\pm}/k_B$. Ці параметри не залежать від концентрації дейтерію x. Крім лінійних комбінацій $\nu_f^{0\pm}$ запишемо також вихідні параметри далекосяжних взаємодій: $\tilde{J}_{11}^0 = \tilde{J}_{12}^0 = \tilde{J}_{22}^0 = 6.23$ K, $\tilde{J}_{13}^0 = \tilde{J}_{24}^0 = 6.03$ K, де $\tilde{J}_{ff'}^0 = J_{ff'}^0/k_B$;

Для параметрів ψ_{fi}^{\pm} , аналогічно, як і для параметрів $\nu_{f}^{0\pm}$, важливими є шість лінійних комбінацій $\psi_{i}^{+} = \psi_{1i}^{+} + 2\psi_{2i}^{+} + \psi_{3i}^{+}$ і шість комбінацій $\psi_{i}^{-} =$

 $\psi_{1i}^- + 2\psi_{2i}^- + \psi_{3i}^-$, а від конкретних 36 значень ψ_{fi}^\pm при заданих ψ_i^+ і ψ_i^- термодинамічні характеристики практично не залежать (відхилення <0.1%). Оптимальні значення ψ_{fi}^\pm є наступними: $\tilde{\psi}_{f1}^+ = 93.6$ K, $\tilde{\psi}_{f2}^+ = 252.5$ K, $\tilde{\psi}_{f3}^+ = 110.7$ K, $\tilde{\psi}_{f4}^+ = \tilde{\psi}_{f6}^+ =$ $\tilde{\psi}_{f4}^- = \tilde{\psi}_{f6}^- = 79.5$ K, $\tilde{\psi}_{f5}^+ = 22.7$ K, $\tilde{\psi}_{f1}^- = \tilde{\psi}_{f2}^- = \tilde{\psi}_{f3}^- = \tilde{\psi}_{f5}^- = 0$ K, де $\tilde{\psi}_{fi}^\pm = \psi_{fi}^\pm / k_B$. При дейтеруванні коефіцієнти ψ_{fi}^\pm лінійно спадають за законом $\psi_{fi}^\pm (x) = \psi_{fi}^\pm (0)(1-0.8x)$. Крім лінійних комбінацій ψ_{fi}^\pm запишемо також вихідні параметри далекосяжних взаємодій $\psi_{ii'j}$:

$$\tilde{\psi}_{ff'1} = 187.3 \text{K}, \quad \tilde{\psi}_{ff'2} = 505.1 \text{K}, \quad \tilde{\psi}_{ff'3} = 221.3 \text{K}, \quad \tilde{\psi}_{ff'5} = 45.4 \text{K},$$

$$\tilde{\psi}_{114} = \tilde{\psi}_{124} = \tilde{\psi}_{224} = \tilde{\psi}_{116} = \tilde{\psi}_{126} = \tilde{\psi}_{226} = 317.8 \text{K},$$

$$\tilde{\psi}_{134} = \tilde{\psi}_{144} = \tilde{\psi}_{244} = \tilde{\psi}_{136} = \tilde{\psi}_{146} = \tilde{\psi}_{246} = 0.0 \text{K}, \text{ de } \tilde{\psi}_{ff'j} = \psi_{ff'j}/k_B.$$

Параметр короткосяжних взаємодій w^0 кристала GPI вибирався з умови, щоб температура фазового переходу T_c задовільняла згаданій вище квадратичній залежності. Розраховані параметри короткосяжних взаємодій $w_0(x)$ кристалів GPI_{1-x}DGPI_x з точністю <0.1% описуються параболічною залежністю $w_0(x)/k_B = 800(1 + 0.506x + 0.2885x^2)K$.

Оптимальні деформаційні потенціали δ_j , які є коефіцієнтами розкладу параметра w за деформаціями ε_j (див.(1.5)) при відсутності дейтерування: $\tilde{\delta}_1$ =500K, $\tilde{\delta}_2$ =600K, $\tilde{\delta}_3$ =500K, $\tilde{\delta}_4$ =150K, $\tilde{\delta}_5$ =100K, $\tilde{\delta}_6$ =150K; $\tilde{\delta}_i = \delta_i/k_B$. При дейтеруванні коефіцієнти δ_i лінійно спадають за законом $\delta_i(x) = \delta_i(0)(1 - 0.8x)$.

Ефективні дипольні моменти в парафазі при відсутності дейтерування дорівнюють $\mu_{13}^x = 0.4 \cdot 10^{-18} \text{CFCE} \cdot \text{см};$ $\mu_{13}^y = 4.05 \cdot 10^{-18} \text{CFCE} \cdot \text{см};$ $\mu_{13}^z = 4.2 \cdot 10^{-18} \text{CFCE} \cdot \text{см};$ $\mu_{24}^x = 2.3 \cdot 10^{-18} \text{CFCE} \cdot \text{см};$ $\mu_{24}^y = 3.0 \cdot 10^{-18} \text{CFCE} \cdot \text{см};$ $\mu_{24}^z = 2.2 \cdot 10^{-18} \text{CFCE} \cdot \text{см}.$ В сегнетофазі *y*-компонента першого дипольного моменту $\mu_{13ferro}^y = 3.82 \cdot 10^{-18} \text{CFCE} \cdot \text{см}.$ Більший дипольний момент $\vec{\mu}_{13}$ порівняно з $\vec{\mu}_{24}$, а також відмінність μ_{13}^y в пара- і сегнетофазі узгоджується із результатами моделювання динаміки гратки [57], де виявлено значно сильніші коливання атомів кисню, зв'язаних з протоном 1 (в наших позначеннях), ніж зв'язаних з протоном 2. При дейтеруванні коефіцієнти μ_{13}^y і $\mu_{13ferro}^y$ лінійно зростають за законом $\mu_{13}^y(x) = \mu_{13}^y(0)(1 + 0.008x)$ і $\mu_{13ferro}^y(x) = \mu_{13ferro}^y(0)(1 + 0.062x).$ "Затравні" діелектричні сприйнятливості, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги і пружні сталі:

$$\begin{split} e^0_{ij} &= 0.0 {\rm CFCE/cm}^2; \ \chi^{\varepsilon 0}_{11} = 0.1, \ \chi^{\varepsilon 0}_{22} = 0.403, \ \chi^{\varepsilon 0}_{33} = 0.5, \ \chi^{\varepsilon 0}_{13} = 0.0; \\ c^{0E}_{11} &= 26.91 \cdot 10^{10} {\rm дин/cm}^2, \ c^{E0}_{12} &= 14.5 \cdot 10^{10} {\rm дин/cm}^2, \ c^{E0}_{13} &= 11.64 \cdot 10^{10} {\rm дин/cm}^2, \\ c^{E0}_{15} &= 3.91 \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2, \ c^{E0}_{22} &= (64.99 - 0.04 (T - T_c)) \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2, \\ c^{E0}_{23} &= 20.38 \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2, \ c^{E0}_{25} &= 5.64 \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2, \\ c^{E0}_{35} &= -2.84 \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2, \ c^{E0}_{55} &= 8.54 \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2, \\ c^{E0}_{44} &= 15.31 \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2, \ c^{E0}_{46} &= -1.1 \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2, \ c^{E0}_{66} &= 11.88 \cdot 10^{10} {\rm ~guh/cm}^2. \\ Bohu he залежать від дейтерування. \end{split}$$

Оскільки "затравні" п'єзоелектричні коефіцієнти e_{ij}^0 рівні нулеві, то п'єзоелектричні коефіцієнти практично повністю визначаються псевдоспіновою підсистемою. Для точнішого визначення параметрів e_{ij}^0 необхідні експериментальні дані для п'єзоелектричних коефіцієнтів при низьких температурах.

В роботі [60] температура фазового переходу кристала GPI була T_c =222К. Для пояснення експериментальних даних [60] ми припускаємо, що в цьому кристалі всі величини взаємодій є пропорційними до взаємодій в кристалі з T_c =225К. Тобто $w^0(222K) = kw^0(225K), \nu_f^{0\pm}(222K) = k\nu_f^{0\pm}(225K), \delta_i(222K) =$ $k\delta_i(225K), \psi_{fi}^{\pm}(222K) = k\psi_{fi}^{\pm}(225K), \text{ де } k = 0.987 \approx 222/225.$ Крім того *у*-компоненти дипольного моменту в сегнето- і парафазі однакові, тобто $\mu_{13ferro}^y = \mu_{13para}^y = 3.82 \cdot 10^{-18} \text{СГСЕ-см}; a$ *z* $-компонента <math>\mu_{13}^z = 4.2 \cdot 10^{-18} \text{СГСЕ-см}.$ Всі інші параметри є такими, як для кристала із T_c =225К.

Відзначимо, що модельні параметри GPI та інших досліджуваних кристалів можна умовно розділити на дві групи. Перша з них стосується параметрів, пов'язаних з псевдоспіновими моделями (без врахування деформацій гратки), а друга асоціюється із п'єзоелектричними взаємодіями. Для визначення параметрів першої групи достатньо експериментальних даних. В той же час немає повного набору експериментальних даних для п'єзоелектричних коефіцієнтів. Тому оцінені при розрахунках п'єзоелектричні параметри вимагають корекції.

1.5. Термодинамічні характеристики GPI при відсутності механічних напруг. Числові розрахунки

Фазовий перехід в кристалі GPI є переходом другого роду. Як наслідок, розрахована спонтанна поляризація $P_s = P_2$ протонованого GPI (рис.1.4а), а



Рис. 1.4. Температурна залежність спонтанної поляризації *P_s* GPI (a), де символи – експериментальні дані: • [63],▲[64],■ [65], ▼ [45]; а також GPI_{1-x}DGPI_x (б) при різних *x*: 0.00 – 1,• [63]; 0.16 – 2,• [63]; 0.31 – 3, • [63]; 0.47 – 4, • [63]; 0.67 – 5, • [63]; 0.75 – 6,•[63].

також частково дейтерованого $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ (рис.1.4б) з різним ступенем дейтерування x, монотонно і неперервно зменшується при підвищенні температури, і зануляється при температурі фазового переходу $T = T_c$. Як видно з рис.1.4а, експериментальні дані різних робіт [45, 63–65] не узгоджуються між собою. При збільшенні ступеня дейтерування x поляризація насичення лінійно зростає.

На рис.1.5а показано розраховану температурну залежність статичної поздовжньої діелектричної проникності механічно затиснутого $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(T)$ і вільного $\varepsilon_{22}^{\sigma}(T)$ кристала GPI разом з експериментальними даними [45, 64–66, 68], а на рис.1.56 продемонстровано відповідні теоретичні розрахунки і експериментальні дані [68] для кристалів GPI_{1-x}DGPI_x. При $T = T_c$ поздовжня діелектрична проникність прямує до безмежності. Як видно з рис.1.5, в параелектричній фазі результати розрахунків ($\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(T) = 1 + 4\pi \chi_{22}^{\varepsilon}$) добре кількісно узгоджуються



Рис. 1.5. Температурна залежність статичної діелектричної проникності GPI (a): $\blacktriangle -1$ kHz [64], $\bullet -10$ kHz [68], $\blacklozenge -10$ kHz [66], $\blacksquare -1$ MHz [65], $1 - \varepsilon_{22}^{\sigma}(T)$, $2 - \varepsilon_{22}^{\varepsilon}(T)$; а також $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(T)$ для GPI_{1-x}DGPI_x (б) при різних x: 0.00 - 1, \bullet [68]; 0.16 - 2, \bullet [68]; 0.31 - 3, \bullet [68]; 0.47 - 4, \bullet [68]; 0.67 - 5, \bullet [68]; 0.75 - 6, \bullet [68]. Лінії – результати розрахунків.

з експериментальними даними для різних концентрацій дейтерію x. Проте, в сегнетоелектричній фазі експериментальні дані мають значно вищі значення ніж розраховані. Це пов'язано з істотним вкладом руху доменних стінок в діелектричні властивості при низьких частотах зовнішнього електричного поля. Вклад від руху доменних стінок в ε_{22} зростає зі зменшенням частоти електричного поля. Проте, низькочастотна динаміка доменних стінок виходить за межі даного дослідження.

Поперечні компоненти діелектричної проникності ε_{11} , ε_{33} , ε_{31} є скінченні в усьому температурному діапазоні (рис.1.6). На відміну від поздовжньої проникності, розраховані температурні залежності ε_{11} , ε_{33} добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними тільки в сегнетофазі, а в парафазі існує значне відхилення від експериментальних даних. Причиною цього може бути занадто просте наближення для міжланцюжкових взаємодій (наближення середнього поля), а також можлива температурна залежність поляризованості іонних комплексів. Для компоненти ε_{31} відсутні експериментальні дані.

На рисунку 1.7а показано температурну залежність оберненої діелектричної проникності механічно затиснутого $(\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(0,T) - \varepsilon_{22}^{0})^{-1}$ і вільного $(\varepsilon_{22}^{\sigma}(0,T) - \varepsilon_{22}^{0})^{-1}$



Рис. 1.6. Температурні залежності поперечних компонент діелектричної проникності ε₁₁, ε₃₃ і ε₃₁ кристала GPI; ▲ [64],▲ [64]. Лінії – результати розрахунків.

 ε_{22}^{0})⁻¹ протонованого кристала GPI, на рис. 1.76 – $(\varepsilon_{22}^{\sigma}(0, T) - \varepsilon_{22}^{0})^{-1}$ дейтерованих кристалів GPI_{1-x}DGPI_x. З рис. 1.7 видно, що обернена проникність залежить від



Рис. 1.7. Температурна залежність оберненої діелектричної проникності ($\varepsilon_{22}^{\varepsilon} - \varepsilon_{22}^{0}$)⁻¹ (крива 1) і ($\varepsilon_{22}^{\sigma} - \varepsilon_{22}^{0}$)⁻¹ - (крива 2) кристала GPI (a): • [68], [65], • [64], • [66], а також ($\varepsilon_{22}^{\varepsilon} - \varepsilon_{22}^{0}$)⁻¹ (($\varepsilon_{22}^{\sigma} - \varepsilon_{22}^{0}$)⁻¹) дейтерованих GPI_{1-x}DGPI_x (б) при різних x: 0.00 – 1,• [68]; 0.16 – 2,• [68]; 0.31 – 3, • [68]; 0.47 – 4, • [68]; 0.67 – 5, • [68]; 0.75 – 6, • [68]. Лінії – результати розрахунків.

температури практично за законом Кюрі-Вейса.

На рисунку 1.8 для порівняння приведено температурні залежності різних компонент оберненої діелектричної проникності механічно вільного кристала GPI в широкому температурному діапазоні. З цього рисунка, а також з попередніх рисунків видно, що практично при всіх температурах, крім вузько-



Рис. 1.8. Температурні залежності компонент оберненої діелектричної проникності ε_{11}^{-1} , ε_{22}^{-1} і ε_{33}^{-1} кристала GPI; ▲ [64], ▲ [64], ● [68]. Лінії – результати розрахунків.

го околу поблизу точки T_c , найбільшою є поперечна компонента діелектричної проникності ε_{33} . Це пов'язано з квазіодновимірною структурою кристала GPI (рис.1.2). Сусідні протони "1" і "2" у фосфітному ланцюжку сильно зв'язані короткосяжною взаємодією w_1 (див. (1.5)). Тобто вони практично синхронно зміщуються в верхнє або нижнє положення рівноваги. При цьому, зміщення протонів "1" і "2" вздовж осей X і Y є протилежні за знаком, а вздовж осі Z – однакові. Як наслідок, взаємодія псевдоспінів з полем E_1 або E_2 конкурує з сильною короткосяжною взаємодією w_1 і не може її подолати. Взаємодія з полем E_3 не конкурує з короткосяжною взаємодією, зате конкурує зі слабкою міжланцюжковою взаємодією і легко її перемагає. В результаті, діелектрична сприйнятливість вздовж осі Z є найбільша.

П'єзоелектричні коефіцієнти e_{2l} і d_{2l} зростають з температурою і прямують до безмежності в точці T_c (рис.1.9), тоді як коефіцієнти h_{2l} і g_{2l} мають в сегнетофазі заокруглений максимум і прямують до нуля в точці T_c (рис.1.10). В параелектричній фазі ці коефіцієнти рівні нулеві, завдяки наявності центра симетрії вище T_c . Як видно з рис.1.9, експериментальні дані для температурних залежностей d_{21} і d_{23} [65] мають широкий заокруглений максимум поблизу температури Кюрі і відмінними від нуля вище точки T_c . В цій же роботі [65] спонтанна поляризація відмінна від нуля вище T_c , що пов'язано з особливостями зразка чи способу вимірювання в [65].



Рис. 1.9. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} – 1, e_{22} –2, e_{23} –3, e_{25} –4 і коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{21} –1,• [65], d_{22} –2, d_{23} –3,• [65], d_{25} –4 кристала GPI.



Рис. 1.10. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{21} –1, h_{22} –2, h_{23} –3, h_{25} –4 і сталих п'єзоелектричної деформації g_{21} –1, g_{22} –2, g_{23} –3, g_{25} –4 кристала GPI.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{3j} і сталих п'єзоелектричної напруги h_{1j} та h_{3j} наведені на рис.1.11. В парафазі ці коефіцієнти дорівнюють нулеві, оскільки існує центр інверсії. В сегнетофазі коефіцієнти e_{1j} і e_{3j} , на відміну від e_{2l} , не мають особливостей при $T \to T_c$; вони разом з коефіцієнтами h_{1j} , h_{3j} незначно змінюються, досягаючи нуля в точці T_c . При низьких температурах вони також прямують до нуля, тому що параметри порядку $\eta_f \to 1$ і слабо реагують на деформації гратки. Як видно з формул (1.23) і (1.25), вклади від псевдоспінів 1 і 2 у коефіцієнт e_{1j} частково



Рис. 1.11. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{3j} і сталих п'єзоелектричної напруги h_{1j} і h_{3j} кристала GPI: $e_{1j} - 1_j$; $e_{3j} - 3_j$; $h_{1j} - 1_j$; $h_{3j} - 3_j$ при $\tilde{\psi}_{f4}^+ = \tilde{\psi}_{f6}^+ = 140K$ та $e_{1j} - 1'_j$; $e_{3j} - 3'_j$; $h_{1j} - 1'_j$; $h_{3j} - 3'_j$ при $\tilde{\psi}_{f4}^+ = 150$ K, $\tilde{\psi}_{f6}^+ = 130$ K.

компенсуються, тоді як у випадку e_{3j} вони додаються. Як наслідок, коефіцієнт e_{3j} є більший за модулем від e_{1j} . Крім того, коефіцієнт e_{1j} від'ємний, оскільки ефективний дипольний момент другого псевдоспіна μ_{24}^x є більший ніж першого μ_{13}^x . Проте, коефіцієнт h_{3j} є менший за модулем від h_{1j} , тому що поперечна діелектрична проникність χ_{33}^{ε} , яка входить у (1.26), на порядок більша від χ_{11}^{ε} (див. [7]). Значення коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і сталих п'єзоелектричної напруги h_{1j} залежать від параметрів $\tilde{\psi}_{f4}^+$, а коефіцієнтів e_{3j} і h_{3j} – від параметрів $\tilde{\psi}_{f6}^+$. Якщо ці параметри рівні, то і $e_{14} = e_{16}, e_{34} = e_{36}, h_{14} = h_{16}, h_{34} = h_{36}$. У випадку відмінності значень $\tilde{\psi}_{f4}^+$ і $\tilde{\psi}_{f6}^+$, величини відповідних п'єзомодулів різні (штрихові криві на рис.1.11). Остаточний вибір значень $\tilde{\psi}_{f4}^+$ і $\tilde{\psi}_{f6}^+$ можливий після проведення експериментальних вимірювань температурних залежностей e_{1j}, e_{3j} та h_{1j}, h_{3j} .

Пружні сталі c_{ij} (рис.1.12а) і пружні податливості s_{ij} (дрис.1.12б) кристала GPI дуже слабо залежать від температури і мають невеликі стрибки в точці T_c при i, j=1,2,3,5; а при i, j=4, 6 вони залежать від температури неперервно і мають злам в точці T_c . Зауважимо, що в [3], де не враховувалося розщеплення параметрів взаємодії при зсувних деформаціях, c_{ij} і s_{ij} при i, j=4, 6 також мали



Рис. 1.12. (а) Температурні залежності пружних сталих крстала GPI: $c_{11} - 1$, $c_{12}-2, c_{13}-3, c_{22}-4, c_{23}-5, c_{33}-6, c_{15}-7, c_{25}-8, c_{35}-9, c_{55}-10, c_{44}-11$, $c_{46}-12, c_{66}-13$; • – експериментальні дані [49]; • – $c_{22} = \rho v_2^2$, [48]; • – $c_{22} = \rho v_2^2$ [47]; (б) температурні залежності пружних податливостей GPI: $s_{11} - 1, s_{12} - 2, s_{13} - 3, s_{22} - 4, s_{23} - 5, s_{33} - 6, s_{15} - 7, s_{25} - 8, s_{35} - 9, s_{55} - 10, s_{44} - 11, s_{46} - 12, s_{66} - 13.$

невеликі стрибки в точці T_c . На рисунку (рис.1.12) також представлено експериментальні дані [49] при кімнатній температурі, а також температурні залежності c_{22} , перераховані на основі виміряних в [47, 48] швидкостей ультразвуку v_2 , використовуючи співвідношення $c_{22} = \rho v_2^2$, де густина кристала $\rho = 1,722g/cm^3$ [49]. Псевдоспіновий вклад в пружні сталі є на порядок менший ніж "затравочні" пружні сталі $c_{jj'}^0$ (гратковий вклад).

На рис.1.13 представлено температурну залежність молярної теплоємності GPI разом з експериментальними даними [50]. Вона має скінченний стрибок в точці фазового переходу. Штриховою лінією зображено гратковий $C_{lattice}$ вклад в C_p , який є різницею $C_p(T) - \Delta C_p(T)$ поблизу точки фазового переходу, де $\Delta C_p(T)$ – псевдоспіновий вклад в теплоємність. Гратковий вклад



Рис. 1.13. Температурна залежність молярної теплоємності GPI; • – експериментальні дані [50]. Суцільна лінія – повна теплоємність, штрихова лінія – гратковий вклад.

 $C_{lattice}$ поблизу T_c апроксимується прямою лінією $C_{lattice} = C_0 + C_1(T - T_c)$, де $C_0 = 147.5 J/(mol \cdot K)$, $C_1 = 0.45 J/(mol \cdot K^2)$. Як видно з рисунка, псевдоспіновий вклад в теплоємність також на порядок менший ніж гратковий вклад.

1.6. Деформаційні ефекти в сегнетоелектрику GPI

Вплив гідростатичного p_h , одновісних тисків p_1 , p_2 , p_3 та зсувних напруг σ_4 , σ_5 , σ_6 приводить в першу чергу до зміни деформацій ε_j кристала. На рис.1.14 зображені залежності деформацій ε_j кристала GPI від гідростатичного p_h і



Рис. 1.14. Залежності деформацій ε_1 (криві 1), ε_2 (2), ε_3 (3), ε_4 (4), ε_5 (5), ε_6 (6) від гідростатичного тиску p_h (рисунок а) і одновісних тисків p_1 (b), p_2 (c), p_3 (d) при $\Delta T = -5$ К.

одновісних тисків p_i , а на рис.1.15 - від зсувних напруг σ_j при різниці тем-



ператур $\Delta T = T - T_c = -5K$. Гідростатичний p_h і одновісні тиски p_1, p_2, p_3

Рис. 1.15. Залежності деформацій ε_1 (криві 1), ε_2 (2), ε_3 (3), ε_4 (4), ε_5 (5), ε_6 (6) від зсувних напруг $\sigma_4(e)$, $\sigma_5(f)$; $\sigma_6(g)$ при $\Delta T = -5$ K.

та зсувна напруга σ_5 не змінюють симетрії кристала. В результаті, деформації $\varepsilon_4 = 0$ і $\varepsilon_6 = 0$. Інші деформації майже лінійно змінюються з тиском. Дія зсувних напруг σ_4 і σ_6 приводить до росту деформацій ε_4 і ε_6 , а інші деформації практично не змінюються.

Зміна деформацій призводить до змін параметрів короткосяжних взаємодій w_1 , w_2 і далекосяжних взаємодій $\nu_{1,2,3}^+$ (рис.1.16), що приводить до змін середніх значеннях псевдоспінів η_f і всіх термодинамічних характеристик. Зменшення величини $w_{1,2}$ та $\nu_{1,2,3}^+$ при збільшенні гідростатичного p_h і однові-



Рис. 1.16. Залежності параметрів короткосяжних взаємодій $w_{1,2}$ і далекосяжних взаємодій $\nu_{1,2,3}^+$ кристала GPI від гідростатичного тиску (крива h), одновісних тисків p_1 (1), p_2 (2), p_3 (3) і зсувних напруг σ_4 (4), σ_5 (5), σ_6 (6) при ΔT =-5K.

сних тисків p_1, p_2, p_3 , призводить до зменшення температур фазових переходів

 T_c кристала GPI з сегнетофази в парафазу (рис.1.17, криві h, 1, 2, 3, а також рис.1.18), Як видно з рис.1.18а, в дейтерованому кристалі гідростатичний тиск



а б Рис. 1.18. а) Залежності температур переходу T_c кристала $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ з сегнетофази в парафазу від гідростатичного тиску p_h при різних х: 0.00 – 1; \circ [66]; 0.808 – 2; \blacktriangle [67]. б) Залежності температур переходу T_c кристала $\text{GPI}_{0.25}\text{DGPI}_{0.75}$ з сегнетофази в парафазу від одновісних тисків p_i (кбар): $p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$, •; \blacksquare , \bigstar [70].

слабше впливає на температуру T_c , ніж в недейтерованому. Як наслідок, відбувається зсув до нижчих температур особливих точок (зламів чи піків) на кривих h, 1, 2, 3 температурних залежностей спонтанної поляризації P_2 , компонент діелектричної проникності ε_{22} , ε_{11} , ε_{33} , молярної теполоємності ΔC_p (рис.1.19), п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} , h_{ij} (рис.1.20).

На рис.1.21 більш детально продемонстровано вплив гідростатичного тиску на температурну залежність оберненої поздовжньої діелектричної проникності, а на рис.1.22 і 1.23 – вплив одновісних тисків. З цих рисунків видно, що



Рис. 1.19. Температурні залежності поляризації P_2 , компонент діелектричної проникності ε_{22} , ε_{11} , ε_{33} , псевдоспінового вкладу в теплоємність ΔC_p кристала GPI при відсутності напруг (0), при гідростатичному тиску (крива h), одновісних тисках p_1 (1), p_2 (2), p_3 (3) і різних зсувних напругах σ_4 (4), σ_5 (5), σ_6 (6). Величина тисків і напруг – 2кбар. Символи – експериментальні дані [63](•), [65](•), - [64](•).

поздовжня проникність поблизу точки T_c залежить від температури приблизно за законом Кюрі-Вейса. Результати розрахунків ε_{22} добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними робіт [66, 67] при слабих тисках p_h , а також



Рис. 1.20. Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} , h_{ij} кристала GPI при відсутності тисків та напруг (0), при гідростатичному тиску (крива h), одновісних тисках p_1 (1), p_2 (2), p_3 (3) і різних зсувних напругах σ_4 (4), σ_5 (5), σ_6 (6). Величина тисків і напруг – 2кбар.

з даними [70] при слабих тисках p_2 і p_3 . Неузгодження в сегнетофазі для недейтерованих зразків пов'язане зі згаданим вище неврахуванням в розрахунках ефектів переорієнтації доменних стінок.

Числовий аналіз показує, що перераховані щойно характеристики, крім теплоємності, при ΔT =const зростають за модулем зі збільшенням співвідношення $w_{1,2}/\nu_{1,2,3}$. З ростом тисків p_h , p_i далекосяжні взаємодії $\nu_{1,2,3}$ спадають швидше, ніж короткосяжні w_1 і w_2 ; тобто, зростає співвідношення $w_{1,2}/\nu_{1,2,3}$. Це призводить до зростання з тиском цих характеристик, крім теплоємності, при ΔT =const (криві h, 1, 2, 3 а також h', 1', 2', 3' на баричних залежностях на рис.1.24 та рис.1.25). Напруга σ_5 , навпаки, приводить до незначного зростання



Рис. 1.21. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності $(\varepsilon_{22}^{\varepsilon})^{-1}$ кристала GPI (а) при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – 1, ∇ [45], \triangleright [46], \circ [66]; 0.6 – 2, \circ [66]; 0.9 – 3, \circ [66]; 1.7 – 4, \circ [66]; 3.0 – 5, \circ [66]; 4.0 – 6 та GPI_{0.192}DGPI_{0.808} (б) при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – 1, 2.0 – 2, 4.0 – 3, 6.0 – 4, 8.0 – 5 • [67].



Рис. 1.22. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності ($\varepsilon_{22} - \varepsilon_{22}^0$)⁻¹ кристала GPI при різних значеннях одновісних тисків p_1 - a); p_2 - b); p_3 - c), (кбар): 0.0 - 1, \circ [68]; 0.2 - 2; 0.4 - 3; 0.8 - 4 і при різних одновісних тисках $p_i = 0.8$ кбар - d): $p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$.



Рис. 1.23. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності ($\varepsilon_{22} - \varepsilon_{22}^0$)⁻¹ кристала GPI_{0.25}DGPI_{0.75} при різних значеннях одновісних тисків p_1 - a); p_2 - b); p_3 - c), (кбар): 0.0 - 1, \circ [70]; 0.2 - 2, \triangle [70]; 0.4 - 3, \triangleright [70]; 0.8 - 4 і при різних напрямках одновісних тисків p_i (d), (кбар): 0.0 - 0 \circ [70]; 0.8 - 1, 2, 3.

 $w_{1,2}, \nu_{1,2,3}$ та зменшення співвідношення $w_{1,2}/\nu_{1,2,3}$. В результаті температура T_c зростає, а термодинамічні характеристики при ΔT =const слабо зменшуються (криві 5, 5' на баричних залежностях на рис.1.24).

Зсувні додатні напруги σ_4 , σ_6 діють на ланцюжок A (рис.1.2) так само, як - σ_4 , - σ_6 на ланцюжок B. Тому температура T_c і термодинамічні характеристики не залежать від знаку цих напруг (криві 4, 6 на баричних залежностях симетричні відносно 0). Прикладання до кристала зсувних напруг σ_4 , σ_6 призводить до порушення симетрії кристала, а дві підгратки (ланцюжок A і ланцюжок B) стають нееквівалентними. Як наслідок, параметри w_1 і w_2 розщеплюються (криві 4_1 і 4_2 замість одної кривої 4 на рис.1.16, а також 6_1 і 6_2 замість 6): в ланцюжку А взаємодії між псевдоспінами посилюються, а в ланцюжку B – послаблюються. Посилення взаємодій в одній з підграток ініціює фазовий перехід в кристалі та підвищує температуру T_c (рис.1.17, криві 4, 6), причому ця залежність $T_c(\sigma_{4,6})$



Рис. 1.24. Залежності термодинамічних характеристик кристала GPI від гідростатичного тиску (h), одновісних тисків (p₁ - 1, p₂ - 2, p₃ - 3) і різних зсувних напруг ($\sigma_4 - 4$, $\sigma_5 - 5$, $\sigma_6 - 6$) при різних температурах ΔT : поляризації P₂ при ΔT =-5K (криві h,1,2,3,4,5,6); -15K (h',1',2',3',4',5',6'); ε_{22} при ΔT =6.5K (h,1,2,3,4,5,6); -2.0K (h',1',2',3',4'.5',6'); ε_{11} і ε_{33} при ΔT =-5K; e_{21} і e_{21} при ΔT =-4K, ΔC_p при ΔT =-5K.

є косинус гіперболічною. В результаті, температурні залежності $P_2(T)$, $\varepsilon_{22}(T)$, $e_{21}(T)$, $h_{21}(T)$, $\Delta C_p(T)$ зсуваються до вищих температур (рис.1.19).



Рис. 1.25. Залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} , h_{ij} кристала GPI від гідростатичного тиску (крива h), одновісних тисків p_1 (1), p_2 (2), p_3 (3) і різних зсувних напруг σ_4 (4), σ_5 (5), σ_6 (6) при різних температурах ΔT : e_{21} і e_{21} при ΔT =-4K, e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} при ΔT =-3K.

Якісно інший вплив зсувних напруг σ_4 і σ_6 в площині XZ. Оскільки під впливом цих напруг ланцюжки A і B стають нееквівалентними, то дипольні моменти двох підграток в площині XZ не компенсуються, аналогічно як у феримагнетиках. В результаті виникають компоненти спонтанної поляризації P_1 і P_3 в площині XZ (рис.1.26), а криві $\varepsilon_{11}(T)$ і $\varepsilon_{33}(T)$, поводять себе як поздовжня компонента діелектричної проникності (рис.1.19, криві 4 і 6).



Рис. 1.26. Температурні залежності поляризації P_1 і P_3 кристала GPI при різних напругах $\sigma_{4,6}$. Номери ліній 4, 6 позначають напрям прикладеної напруги σ_4 і σ_6 відповідно, нижній індекс вказує значення напруг (кбар).

Поперечні п'єзоелектричні коефіцієнти $e_{1j}(T)$, $e_{3j}(T)$ також якісно міняються під дією зсувних напруг σ_4 і σ_6 . При ненульових напругах σ_4 , σ_6 маленькі зміни деформацій $d\varepsilon_4$, $d\varepsilon_6$ супроводжуються зміною температури dT_c і зсувом кривих $P_1(T)$ і $P_3(T)$ до вищих температур. А оскільки поблизу температури фазового переходу $dP_i/dT \to \infty$, то $dP_i/d\varepsilon_4 \to \infty$, $dP_i/d\varepsilon_6 \to \infty$. Як наслідок, температурні залежності $e_{1j}(T)$, $e_{3j}(T)$ розбігаються в точці T_c (рис.1.20, криві 4, 6), а при постійній $\Delta T = -3K$ залежність $e_{1j}(T)$, $e_{3j}(T)$ від напруг σ_4 , σ_6 є нелінійно зростаюча за модулем (рис.1.25, криві 4, 6). П'єзоелектричні коефіцієнти h_{1j} , h_{3j} є скінченні, оскільки, як показано в [7], поперечні компоненти сприйнятливосі χ_{11}^{ε} і χ_{33}^{ε} , які входять у вираз (1.26) також розбігаються в точці T_c .

1.7. Висновки

В даному розділі в рамках модифікованої псевдоспінової моделі сегнетоелектрика з водневими зв'язками GPI з врахуванням залежності параметрів взаємодії від деформацій ε_j в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного p_h і одновісних тисків p_1 , p_2 , p_3 та зсувних напруг σ_4 , σ_5 , σ_6 на фазовий перехід та фізичні характеристики цього кристала. Встановлено закономірності зміни деформацій ε_j при дії тисків p_h і p_i та напруг σ_j . Виявлено, що гідростатичний p_h і одновісні p_1 тиски послаблюють короткосяжні і далекосяжні взаємодії в кристалі GPI, причому далекосяжні послаблюються помітніше. Як наслідок, температура T_c майже лінійно понижується, а термодинамічні характеристики при $\Delta T = T - T_c = const$ зростають. При напрузі σ_5 навпаки, температура T_c зростає, а термодинамічні характеристики при $\Delta T = const$ зменшуються за величиною.

Напруги σ_4 і σ_6 , незалежно від знаку, призводять до нелінійного підвищення температури T_c . Вони впливають на поздовжні характеристики подібно до напруги σ_5 . А в площині XZ внаслідок пониження симетрії і неповної компенсації дипольних моментів двох підграток виникають поперечні компоненти поляризації P_1 і P_3 , а поперечні проникності ε_{11} і ε_{33} стають подібними по характеру поведінки до поздовжніх ε_{22} .

Для проведення числових розрахунків термодинамічних характеристик з врахуванням гідростатичного p_h і одновісних тисків p_i та механічних зсувних напруг σ_j не використовуються додаткові параметри порівняно з рахунками без зовнішнів впливів. Тому отримані в даній роботі температурні та баричні залежності термодинамічних характеристик кристала GPI мають характер передбачень.

РОЗДІЛ 2

ДИНАМІЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛА GPI

Динамічні характеристики кристала GPI розраховано на основі псевдоспінової моделі GPI, описаної в попередньому розділі, в рамках методу Глаубера. Отримано систему рівнянь для залежних від часу середніх значень псевдоспінів, яку розв'язано у випадку малих відхилень від стану рівноваги. Зокрема, отримано диференціальні рівняння для сум та різниць середніх значень псевдоспінів GPI. Використовуючи розв'язки цієї системи рівнянь знайдено вирази для компонент тензора динамічної діелектричної проникності та часів релаксації GPI у випадку відсутності зсувних напруг. На основі запропонованих параметрів теорії розраховано і досліджено температурні, частотні та баричні залежності компонент динамічної діелектричної проникності та температурні залежності відповідних часів релаксації. Проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів. Вивчено вплив гідростатичного та одновісних тисків p_1 , p_2 , p_3 на динамічні характеристики GPI.

2.1. Динамічні діелектричні властивості механічно затиснутого кристала GPI. Аналітичні результати

Динамічні діелектричні властивості вивчаються у випадку відсутності електричного поля і зсувних напруг. В цьому випадку зсувні деформації ε_4 і ε_6 рівні нулеві. Тоді, як видно з (4.4), параметри короткосяжних взаємодій в обох ланцюжках ("А" і "В") однакові, тобто $w_1 = w_2 = w$. Для дослідження динамічних властивостей кристала GPI використовується підхід, який грунту-
ється на ідеях стохастичної моделі Глаубера [71]. На основі цього підходу отримано систему рівнянь Глаубера для залежних від часу кореляційних функцій псевдоспінів [6]:

$$-\alpha \frac{d}{dt} \langle \prod_{f} \sigma_{qf} \rangle = \sum_{f'} \langle \prod_{f} \sigma_{qf} [1 - \sigma_{qf'} \operatorname{th} \frac{1}{2} \beta \varepsilon_{qf'}(t)] \rangle, \qquad (2.1)$$

де параметр α визначає часову шкалу динамічних процесів, $\varepsilon_{qf'}(t)$ – локальне поле, що діє на f'-ий псевдоспін у q-ій комірці; воно є коефіцієнтом при $\sigma_{qf'}/2$ у вихідному гамільтоніані. Для унарних кореляційних функцій рівняння (2.1) мають простіший вигляд:

$$-\alpha \frac{d}{dt} \langle \sigma_{qf} \rangle = \langle \sigma_{qf} [1 - \sigma_{qf} \operatorname{th} \frac{1}{2} \beta \varepsilon_{qf}(t)] \rangle, \qquad (2.2)$$

Щоб отримати замкнуту систему рівнянь для унарних кореляційних функцій, використаємо наближення двочастинкового кластера. В цьому наближенні локальні поля $\varepsilon_{qf}(t)$ є коефіцієнтами при $\sigma_{qf}/2$ у двочастинкових і одночастинкових гамільтоніанах (1.11), (1.12). Вони мають такий вигляд в двочастинковому наближенні:

$$\varepsilon_{q1} = w\sigma_{q2} + \frac{y_1}{\beta}, \quad \varepsilon_{q2} = w\sigma_{q1} + \frac{y_2}{\beta},$$

$$\varepsilon_{q3} = w\sigma_{q4} + \frac{y_3}{\beta}, \quad \varepsilon_{q4} = w\sigma_{q3} + \frac{y_4}{\beta},$$
(2.3)

і наступний вигляд в одночастинковому наближенні:

$$\varepsilon_{qf} = \frac{\bar{y}_f}{\beta}.\tag{2.4}$$

Тут ефективні поля y_f , \bar{y}_f задані виразами (1.13).

В результаті із (2.1) отримуємо систему рівнянь для середніх значень псевдоспінів $\langle \sigma_{qf} \rangle = \eta_f$ в двочастинковому наближенні

$$\alpha \frac{d}{dt} \eta_1 = -\eta_1 + P_1 \eta_2 + L_1, \ \alpha \frac{d}{dt} \eta_3 = -\eta_3 + P_3 \eta_4 + L_3, \tag{2.5}$$
$$\alpha \frac{d}{dt} \eta_2 = P_2 \eta_1 - \eta_2 + L_2, \ \alpha \frac{d}{dt} \eta_4 = P_4 \eta_3 - \eta_4 + L_4$$

і наступний вигляд в одночастинковому наближенні

$$\alpha \frac{d}{dt} \eta_f = -\eta_f + \operatorname{th} \frac{\bar{y}_f}{2}, \qquad (2.6)$$

де використані такі позначення:

$$P_f = \frac{1}{2} \left[\operatorname{th} \left(\frac{\beta w}{2} + \frac{y_f}{2} \right) - \operatorname{th} \left(-\frac{\beta w}{2} + \frac{y_f}{2} \right) \right],$$
$$L_f = \frac{1}{2} \left[\operatorname{th} \left(\frac{\beta w}{2} + \frac{y_f}{2} \right) + \operatorname{th} \left(-\frac{\beta w}{2} + \frac{y_f}{2} \right) \right].$$

Обмежимося при розв'язку рівнянь (2.5) і (2.6) випадком малих відхилень від стану рівноваги. Для цього представимо η_f і ефективні поля y_f , \bar{y}_f у вигляді суми двох доданків – рівноважних значень і їх відхилень від стану рівноваги (механічно затиснутий кристал):

$$\begin{aligned} \eta_{1,3} &= \tilde{\eta}_{13} + \eta_{1,3t}, \quad \eta_{2,4} = \tilde{\eta}_{24} + \eta_{2,4t}, \end{aligned} (2.7) \\ y_1 &= \tilde{y}_{13} + y_{1t} = \beta [\Delta_{13} + 2\nu_1^+ \tilde{\eta}_{13} + 2\nu_2^+ \tilde{\eta}_{24} + \Delta_{1t} + \\ &+ \nu_1^+ (\eta_{1t} + \eta_{3t}) + \nu_2^+ (\eta_{2t} + \eta_{4t}) + \nu_1^- (\eta_{1t} - \eta_{3t}) + \nu_2^- (\eta_{2t} - \eta_{4t}) + \\ &+ \mu_{13}^x E_{1t} + \mu_{13}^y E_{2t} + \mu_{13}^z E_{3t}], \quad E_{it} = E_i e^{i\omega t}, \end{aligned} \\ y_3 &= \tilde{y}_{13} + y_{3t} = \beta [\Delta_{13} + 2\nu_1^+ \tilde{\eta}_{13} + 2\nu_2^+ \tilde{\eta}_{24} + \Delta_{1t} + \\ &+ \nu_1^+ (\eta_{1t} + \eta_{3t}) + \nu_2^+ (\eta_{2t} + \eta_{4t}) - \nu_1^- (\eta_{1t} - \eta_{3t}) - \nu_2^- (\eta_{2t} - \eta_{4t}) + \\ &- \mu_{13}^x E_{1t} + \mu_{13}^y E_{2t} - \mu_{13}^z E_{3t}], \end{aligned} \\ y_2 &= \tilde{y}_{24} + y_{2t} = \beta [\Delta_{24} + 2\beta\nu_2^+ \tilde{\eta}_{13} + 2\beta\nu_3^+ \tilde{\eta}_{24} + \Delta_{2t} + \\ &+ \nu_2^+ (\eta_{1t} + \eta_{3t}) + \nu_3^+ (\eta_{2t} + \eta_{4t}) + \nu_2^- (\eta_{1t} - \eta_{3t}) + \nu_3^- (\eta_{2t} - \eta_{4t}) + \\ &- \mu_{24}^x E_{1t} - \mu_{24}^y E_{2t} + \mu_{24}^z E_{3t}], \end{aligned} \\ y_4 &= \tilde{y}_{24} + y_{4t} = \beta [\Delta_{24} + 2\beta\nu_2^+ \tilde{\eta}_{13} + 2\beta\nu_3^+ \tilde{\eta}_{24} + \Delta_{4t} + \\ &+ \nu_2^+ (\eta_{1t} + \eta_{3t}) + \nu_3^+ (\eta_{2t} + \eta_{4t}) - \nu_2^- (\eta_{1t} - \eta_{3t}) - \nu_3^- (\eta_{2t} - \eta_{4t}) + \\ &+ \mu_{24}^x E_{1t} - \mu_{24}^y E_{2t} - \mu_{24}^z E_{3t}], \end{aligned} \\ \bar{y}_f &= \beta \Delta_f + \tilde{y}_f + \beta \Delta_{ft} + y_{ft}, \quad \tilde{y}_1 = \tilde{y}_3 = \tilde{y}_{13}, \quad \tilde{y}_2 = \tilde{y}_4 = \tilde{y}_{24}. \end{aligned}$$

Тут $\Delta_{13} = \Delta_1 = \Delta_3$, $\Delta_{24} = \Delta_2 = \Delta_4$ – ефективні кластерні поля, а Δ_{ft} – відхилення від їх рівноважних значень, ν_i^{\pm} – параметри далекосяжних взаємодій. Розкладемо коефіцієнти P_f і L_f в ряд за $\frac{y_{ft}}{2}$ обмежуючись лінійними доданками:

$$P_{1,3} = P_{13}^{(0)} + \frac{y_{1,3t}}{2} P_{13}^{(1)}, \ L_{1,3} = L_{13}^{(0)} + \frac{y_{1,3t}}{2} L_{13}^{(1)},$$

$$P_{2,4} = P_{24}^{(0)} + \frac{y_{2,4t}}{2} P_{24}^{(1)}, \ L_{2,4} = L_{24}^{(0)} + \frac{y_{2,4t}}{2} L_{24}^{(1)},$$
(2.8)

де використані такі позначення:

$$\begin{split} P_{13}^{(0)} &= \frac{1-a^2}{Z_{13}}, \quad P_{13}^{(1)} = \frac{-4a(1-a^2)\sinh\tilde{y}_{13}}{Z_{13}^2}, \\ L_{13}^{(0)} &= \frac{2a\sinh\tilde{y}_{13}}{Z_{13}}, \\ L_{13}^{(1)} &= \frac{4a[2a+(1+a^2)\cosh\tilde{y}_{13}]}{Z_{13}^2}, \\ P_{24}^{(0)} &= \frac{1-a^2}{Z_{24}}, \\ P_{24}^{(1)} &= \frac{-4a(1-a^2)\sinh\tilde{y}_{24}}{Z_{24}^2}, \\ L_{24}^{(0)} &= \frac{2a\sinh\tilde{y}_{24}}{Z_{24}}, \\ L_{24}^{(1)} &= \frac{4a[2a+(1+a^2)\cosh\tilde{y}_{24}]}{Z_{24}^2}, \\ Z_{13} &= 1+a^2+2a\cosh\tilde{y}_{13}; \quad Z_{24} = 1+a^2+2a\cosh\tilde{y}_{24}, \\ a &= e^{-\frac{w}{k_BT}}, \quad w = w^0 + \sum_j \delta_j \varepsilon_j, \quad j = 1, 2, 3, 5. \end{split}$$

Підставляючи (2.7), (2.8) в (2.5), (2.6) і виключаючи параметр Δ_{ft} , отримуємо таку систему диференціальних рівнянь для сум і різниць унарних функцій розподілу:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} - \eta_{3t})_1 \\ (\eta_{2t} - \eta_{4t})_1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} m_{11}^- - m_{12}^- \\ -m_{21}^- & m_{22}^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} - \eta_{3t})_1 \\ (\eta_{2t} - \eta_{4t})_1 \end{pmatrix} - \beta E_{1t} \begin{pmatrix} m_1 \mu_{13}^x \\ -m_2 \mu_{24}^x \end{pmatrix},$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} + \eta_{3t})_2 \\ (\eta_{2t} + \eta_{4t})_2 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} m_{11}^+ & -m_{12}^+ \\ -m_{21}^+ & m_{22}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} + \eta_{3t})_2 \\ (\eta_{2t} + \eta_{4t})_2 \end{pmatrix} - \beta E_{2t} \begin{pmatrix} m_1 \mu_{13}^y \\ -m_2 \mu_{24}^y \end{pmatrix},$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} - \eta_{3t})_3 \\ (\eta_{2t} - \eta_{4t})_3 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} m_{11}^- & -m_{12}^- \\ -m_{21}^- & m_{22}^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} - \eta_{3t})_3 \\ (\eta_{2t} - \eta_{4t})_3 \end{pmatrix} - \beta E_{3t} \begin{pmatrix} m_1 \mu_{13}^z \\ m_2 \mu_{24}^z \end{pmatrix},$$
(2.10)

$$\begin{split} m_{11}^{\pm} &= \frac{1}{\alpha} \left(1 - \beta \nu_{1}^{\pm} r_{13} K_{13} \right), \qquad m_{12}^{\pm} = \frac{1}{\alpha} \left[(1 + K_{13}) P_{13}^{(0)} + \beta \nu_{2}^{\pm} r_{13} K_{13} \right], \\ m_{21}^{\pm} &= \frac{1}{\alpha} \left[(1 + K_{24}) P_{24}^{(0)} + \beta \nu_{2}^{\pm} r_{24} K_{24} \right], \qquad m_{22}^{\pm} = \frac{1}{\alpha} \left(1 - \beta \nu_{3}^{\pm} r_{24} K_{24} \right), \\ m_{1} &= \frac{1}{\alpha} K_{13} r_{13}, \quad m_{2} = \frac{1}{\alpha} K_{24} r_{24}, \\ K_{13} &= \frac{P_{13}^{(1)} \tilde{\eta}_{13} + L_{13}^{(1)}}{2r_{13} - (P_{13}^{(1)} \tilde{\eta}_{13} + L_{13}^{(1)})}, \\ r_{13} &= 1 - \left(\tilde{\eta}_{13} \right)^{2}, \\ K_{24} &= \frac{P_{24}^{(1)} \tilde{\eta}_{24} + L_{24}^{(1)}}{2r_{24} - (P_{24}^{(1)} \tilde{\eta}_{24} + L_{24}^{(1)})}, \\ r_{24} &= 1 - \left(\tilde{\eta}_{24} \right)^{2}. \end{split}$$

Розв'язуючи рівняння (2.10)-(2.12), отримуємо часозалежні середні значення псевдоспінів. Компоненти динамічної сприйнятливості затиснутого кристала GPI визначаємо таким чином:

$$\begin{split} \chi_{11}(\omega) &= \chi_{11}^0 + \lim_{E_{1t} \to 0} \frac{1}{\upsilon} [\mu_{13}^x \frac{d(\eta_{1t} - \eta_{3t})_1}{dE_{1t}} - \mu_{24}^x \frac{d(\eta_{2t} - \eta_{4t})_1}{dE_{1t}}],\\ \chi_{22}(\omega) &= \chi_{22}^0 + \lim_{E_{2t} \to 0} \frac{1}{\upsilon} (\mu_{13}^y \frac{d(\eta_{1t} + \eta_{3t})_2}{dE_{2t}} - \mu_{24}^y \frac{d(\eta_{2t} + \eta_{4t})_2}{dE_{2t}}),\\ \chi_{33}(\omega) &= \chi_{33}^0 + \lim_{E_{3t} \to 0} \frac{1}{\upsilon} (\mu_{13}^z \frac{d(\eta_{1t} - \eta_{3t})_3}{dE_{3t}} + \mu_{24}^z \frac{d(\eta_{2t} - \eta_{4t})_3}{dE_{3t}}), \end{split}$$

Отримані компоненти сприйнятливості складаються з "затравочної" частини і двох релаксаційних мод:

$$\chi_{ii}(\omega) = \chi_{ii}^0 + \sum_{l=1}^2 \frac{\chi_l^i}{1 + i\omega\tau_l^i}, \ i = 1, 2, 3 \to x, y, z$$
(2.12)

де

$$\chi_{l}^{i} = \frac{\beta}{2v} \frac{\tau_{1}^{i} \tau_{2}^{i}}{\tau_{2}^{i} - \tau_{1}^{i}} \{ (-1)^{l-1} [(\mu_{13}^{i})^{2} m_{1} + (\mu_{24}^{i})^{2} m_{2}] + (-1)^{l} \tau_{l}^{i} [(\mu_{13}^{i})^{2} m_{1} m_{22}^{\gamma} + (\mu_{24}^{i})^{2} m_{2} m_{11}^{\gamma} - \mu_{13}^{i} \mu_{24}^{i} (m_{1} m_{21}^{\gamma} + m_{2} m_{12}^{\gamma})] \},$$

$$(2.13)$$

 $au_{1,2}^i$ – часи релаксації:

$$(\tau_{1,2}^{i})^{-1} = \frac{1}{2} \{ (m_{11}^{\gamma} + m_{22}^{\gamma}) \pm \sqrt{(m_{11}^{\gamma} + m_{22}^{\gamma})^{2} - 4(m_{11}^{\gamma} m_{22}^{\gamma} - m_{12}^{\alpha} m_{21}^{\gamma})} \}.$$
 (2.14)

В виразах (2.14), (2.14) $\gamma = ``+"$ для i=y
і $\gamma = ``-"$ для i=x,z.

де

Компоненти динамічної діелектричної проникності псевдоспінової підсистеми GPI мають вигляд:

$$\varepsilon_{ii}(\omega) = 1 + 4\pi \chi_{ii}(\omega). \tag{2.15}$$

2.2. Динамічні діелектричні характеристики кристала GPI у відсутності механічних напруг

Для розрахунків використано параметри теорії, визначені в попередньому розділі. Крім того, частина експериментальних даних, з якими тут порівнюються результати розрахунків, взята з роботи [72]. В тій роботі температура фазового переходу була $T_c = 223.6K$. Для пояснення експериментальних даних [72], в тому числі і T_c , ми припускаємо, що в цьому кристалі всі величини взаємодій є пропорційними до взаємодій в кристалі з $T_c=225$ K. Тобто $w^0(223.6K) = kw^0(225K), \nu_f^{0\pm}(223.6K) = k\nu_f^{0\pm}(225K), \delta_i(223.6K) = k\delta_i(225K),$ $\psi_{fi}^{\pm}(223.6K) = k\psi_{fi}^{\pm}(225K), \vec{\mu}_f(223.6K) = k\vec{\mu}_f(225K), \text{де } k = 0.994 \approx 223.6/225.$ Всі інші параметри є такими, як для кристала із $T_c=225$ K. Параметр $\alpha = P + R|T - T_c|$, де $P = 1.6 \cdot 10^{-14}$ с, $R = -0.011 \cdot 10^{-14}$ с.

З виразу (2.12) видно що мають місце два вклади в компоненти тензора діелектричної проникності GPI. Числовий аналіз показує, що визначальним є лише один вклад в ці проникності ($\chi_2^i >> \chi_1^i$), а відповідні часи релаксації $\tau_2^i >> \tau_1^i$.

Розглянемо спочатку поздовжню динамічну діелектричну сприйнятливість. Вона визначається поведінкою статичних вкладів у діелектричну сприйнятливість χ_1^y, χ_2^y і часів релаксації τ_1^y, τ_2^y в системі. На рис.2.1 зображені температурні залежності поздовжніх часів релаксації τ_2^y для двох зразків з різними температурами T_c [46, 72]. Теоретичні результати задовільно узгоджуються з експериментальними даними робіт [46, 72], крім області фазового переходу. Розрахований час релаксації τ_2^y має особливість при $T = T_c$, а експериментальні значення τ_2^y при цій температурі - скінчені.

З часом релаксації τ_2^y пов'язана характерна для даного кристала часто-



Рис. 2.1. Температурна залежність поздовжнього часу релаксації τ_2^y для двох зразків з різними температурами T_c : 225К – 1, ■, [72]; 223.6К – 2, ♦, [46].

та релаксації (soft relaxation mode) $\nu_s = (2\pi\tau_2^y)^{-1}$, яка умовно відділяє область низькочастотної і високочастотної дисперсії. Релаксаційна частота ν_s^y зменшується при наближенні до температури фазового переходу і прямує до нуля при температурі $T = T_c$. При частотах $\nu \ll \nu_s^y$ дійсна частина динамічної діелектричної проникності ε'_{22} поводить себе як статична, а уявна частина ε''_{22} близька до нуля при всіх температурах, крім вузької області поблизу T_c . Це видно на частотних залежностях $\varepsilon_{22}(\nu)$ при різних $\Delta T = T - T_c$ в частотному діапазоні $\nu < 10^7 \Gamma$ ц (рис.2.2), а також на температурних залежностях $\varepsilon_{22}(T)$ при низьких частотах (10^4 , 10^5 , $10^6 \Gamma$ ц) (рис.2.3). При частотах $\nu \approx \nu_s$ спостерігається ре-



Рис. 2.2. Частотні залежності дійсної ε₂₂ і уявної ε₂₂ частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT(K):1.0 - 1; 2.0 - 2; 5.0 - 3; 10.0 - 4;• [65];
[72]; ♦ [46]; ▶ [68]; ▲ [64].

лаксаційна дисперсія, яка проявляється в швидкому зменшенні дійсної частини



Рис. 2.3. Температурні залежності ε'_{22} і ε''_{22} GPI при різних частотах ν (МГц): 0.01 – 1, • [65]; 0.1 – 2, ▼ [65]; 1.0 – 3,▲ [65].

діелектричної проникності ε'_{22} з ростом частоти і в великих значеннях уявної частини ε''_{22} ; причому пік ε''_{22} відповідає частоті ν_s . Це видно на частотних залежностях $\varepsilon_{22}(\nu)$ при різних $\Delta T = T - T_c$ в частотному діапазоні $10^7 < \nu < 10^{10}$ Гц (рис.2.2), а також на температурних залежностях $\varepsilon_{22}(T)$ при частотах 1МГц -27000МГц (рис.2.4). При частотах $\nu >> \nu_s$ діелектрична проникність поводиться як чисто гратковий вклад. Це відповідає частотному діапазону $\nu > 10^{10}$ Гц на частотних залежностях $\varepsilon_{22}(\nu)$ на рис.2.2.

Зростання часу релаксації τ_2^y та зменшення релаксаційної частоти ν_s^y при наближенні до температури $T = T_c$ проявляється в зсуві області дисперсії до нижчих частот в частотній залежності $\varepsilon_{22}(\nu)$ (рис.2.2) при наближенні до температури $T = T_c$ та в наявності провалу біля $T = T_c$ на температурній залежності $\varepsilon'_{22}(T)$, а також гострого піка на кривій $\varepsilon''_{22}(T)$ (рис.2.3, 2.4). Оскільки $\nu_s^y \to 0$ при $T = T_c$, то цей провал (а також пік $\varepsilon''_{22}(T)$) існує при всіх частотах; він дуже вузький при низьких частотах і розширюється при підвищенні частоти. Значення проникності в точці мінімуму (при $T = T_c$) рівне гратковому вкладу ε_{22}^0 . Оскільки експериментальне значення τ_2^y є скінченне при $T = T_c$, то в експериментальній температурній залежності $\varepsilon'_{22}(T)$ на низьких частотах



Рис. 2.4. Температурні залежності ε'_{33} і ε''_{33} кристала GPI при різних частотах ν (МГц): 1.0 – 1, ↓ [72]; 15.0 – 2, • [72]; 230.0 – 3, ▲ [72]; 610 – 4, ▼ [72]; 2000 – 5, ■ [72]; 27000 – 6, ▶ [72].

спостерігається скінченний низькочастотний максимум; а починаючи з частоти $\nu \approx 10^7$ замість максимуму $\varepsilon'_{22}(T)$ виникає провал – мінімум, який понижується з ростом частоти.

З рисунків 2.2-2.4 видно, що запропонована теоретична модель задовільно описує експериментальні дані для частотних і температурних залежностей $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu, T)$ кристала GPI в параелектричній фазі, за винятком роботи [46], і дещо гірше в сегнетофазі. Неузгодження теоретичних кривих з експериментальними даними в області низьких частот в сегнетофазі пов'язане з суттєвою роллю доменних процесів в цій області [73], які не враховано в запропонованій теорії.

Тепер зупинимось на поперечних динамічних характеристиках. Поперечні релаксаційні частоти $\nu_s^{x,z}$ та поперечні часи релаксації τ_2^x і τ_2^z розраховані при тих же α , що і поздовжні ν_s^y і τ_2^y . Частоти $\nu_s^{x,z}$ є більшими, ніж ν_s^y і також зменшуються при наближенні до температури фазового переходу (рис.2.5), приймаючи ненульове значення при $T = T_c$. Поперечні часи релаксації $\tau_2^{x,z}$ на відміну від τ_2^y є скінченими при $T = T_c$. Це призводить до того, що частотні залежності діелектричної проникності $\varepsilon_{11}(\nu)$ (рис.2.6) і $\varepsilon_{33}(\nu)$ (рис.2.7) при рі-



Рис. 2.5. Температурні залежності релаксаційної частоти $\nu_s^{x,z}$ і часу релаксації $\tau_2^{x,z}$.



Рис. 2.6. Дисперсія дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T(K)$:1 - 1; 10 – 2; 20 – 3; -1 - 1'; -5 – 2'; -10 – 3'.

зних ΔT якісно подібні до частотних залежностей $\varepsilon_{22}(\nu)$, але область дисперсії існує при вищих частотах і слабше міняється з температурою.

В температурних же залежностях ε'_{11} і ε'_{33} замість провалу поблизу температури фазового переходу просто змінюється крутизна зламу в точці T_c (рис.2.8,2.9). При збільшенні частоти максимальне значення $\varepsilon'_{11,33}(T,\nu)$ при $T = T_c$ зменшується. вищих температур. Величина $\varepsilon''_{11,33}(T,\nu)$ збільшується при $T = T_c$ з ростом частоти до $1.5 \cdot 10^{10}$ Гц. При вищих частотах максимальне значення $\varepsilon''_{11,33}(T,\nu)$ зменшується і зміщується в область вищих температур.



Рис. 2.7. Дисперсія дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T(K)$:1 - 1; 10 – 2; 20 – 3; -5 – 2'; -10–3'.



Рис. 2.8. Температурні залежності ε'_{11} і ε''_{11} кристала GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.0 – 1, Δ [64]; 7 – 2; 20 – 3; 40 – 4; 100 – 5.

Результати розрахунку кривих Коул - Коула (рис.2.10) свідчать про монодисперсність діелектричних вкладів у досліджуваних кристалах. Результати вимірювань кривих Коул - Коула для поздовжніх проникностей, наведені в роботах [72], [46] і [74], відрізняються між собою. Розраховані криві добре узгоджуються з результатами [72] для поздовжньої проникності.



Рис. 2.9. Температурні залежності ε'_{33} and ε''_{33} кристала GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.0 – 1, \triangle [64]; 7 – 2; 20 – 3; 40 – 4; 100–5.



Рис. 2.10. Криві Коул - Коула (22) кристала GPI при різних $\Delta T(K)$:1 - 1, [72]; $\langle [46]; \bullet [74]; 2 - 2, \blacksquare [72]; \langle [46]; 5 - 3, \blacksquare [72]; 10 - 4, \blacksquare [72]; а також криві Коул - Коула (11) і (33) при різних <math>\Delta T(K)$:1 - 1; 10 - 2; 20 - 3; -1 - 1'; -10 - 2'; -20 - 3'.

2.3. Вплив гідростатичного тиску на динамічні діелектричні характеристики кристала GPI

Розглянемо спочатку поздовжні динамічні діелектричні характеристики. Вплив гідростатичного тиску на час релаксації проілюстровано на рис. 2.11 на температурних залежностях $(\tau_2^y)^{-1}$ при різних значеннях тиску p_h . Як видно



Рис. 2.11. Температурні залежності оберненого часу релаксації τ_2^{-1} при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , $(10^9 dyn/cm^2)$: 0.0 – а); 1.7 – b); 3.0 – с).

з цього рисунка, гідростатичний тиск p_h понижує температуру фазового переходу T_c і зменшує величину $(\tau_2^y)^{-1}$ при фіксованому $\Delta T = T - T_c$ (криві 2, 3) порівняно з $(\tau_2^y)^{-1}$ без тиску (крива 1).

Вплив гідростатичного тиску на динамічну проникність найкраще видно на частотних залежностях дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності при різних відхиленнях від температури фазового переходу ΔT і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h (рис.2.12). Залежності $\varepsilon'_{22}(\nu)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu)$ при наявності тиску (криві 1b, 2b, 3b, 1c, 2c, 3c,) йдуть вище, ніж при відсутності тиску (криві 1a, 2a, 3a), внаслідок зростання статичної проникності з тиском. При зменшенні ΔT область дисперсії зсувається в бік нижчих частот внаслідок збільшення часу релаксації при наближенні до T_c . Крім того, криві $\varepsilon'_{22}(\nu)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu)$ при наявності тиску (криві 1bi, 2bi) мають додатковий зсув у бік нижчих частот, пов'язаний зі збільшенням часу релаксації під дією тиску.

Вплив гідростатичного тиску також проявляється на температурних залежностях динамічної проникності, головним чином у зсуві кривих $\varepsilon'_{22}(T)$ і



Рис. 2.12. Частотні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T(K)$:1 - 1, \blacksquare [72]; 2 - 2, \blacksquare [72]; 5 - 3, \blacksquare [72] і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 - а); 1.7 - b); 3.0 - c).

 $\varepsilon_{22}''(T)$ до нижчих температур внаслідок пониження з тиском температури T_c . Крім того, при температурах, далеких від T_c завдяки малому часу релаксації криві $\varepsilon_{22}'(T)$ близькі до статичних (рис.2.13, криві 1а, 1b, а також 2а, 2b при великих ΔT), і тому при дії тиску мають дещо більші значення, ніж без тиску; а уявні частини $\varepsilon_{22}''(T)$ близькі до нуля. Така поведінка більше замітна на тем-



Рис. 2.13. Температурні залежності дійсної ε₂₂ і уявної ε₂₂ частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.23 – 1, ▲[72]; 0.61 – 2, ▼[72]; 2.0 – 3, ■ [72] і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h, (кбар): 0.0 - а); 1.7 – b); 3.0 - с).

пературних залежностях різниці проникності під тиском і без тиску $\varepsilon_{22}(p_h)$ - $\varepsilon_{22}(0)$ (рис.2.14), де ця різниця є додатня при великих ΔT . При малих ΔT вна-



Рис. 2.14. Температурні залежності різниць $\varepsilon'_{22}(p_h) - \varepsilon'_{22}(0)$ і $\varepsilon''_{22}(p_h) - \varepsilon''_{22}(0)$ при різних частотах ν (ГГц): 0.23 – 1; 0.61 – 2; 2.0 – 3 і при різних значеннях тиску p_h , (кбар): 1.7 - b; 3.0 - с.

слідок великого часу релаксації криві $\varepsilon'_{22}(T)$ йдуть нижче від статичних, аж до провалу поблизу T_c ; а в уявній частині $\varepsilon''_{22}(T)$ виникає пік поблизу T_c . Оскільки час релаксації з тиском збільшується, то криві $\varepsilon'_{22}(T)$ при наявності тиску йдуть нижче, ніж без тиску; а різниця $\varepsilon'_{22}(p_h)$ - $\varepsilon'_{22}(0)$ стає від'ємною (рис.2.14).

Вплив гідростатичного тиску проявляється на баричних залежностях $\varepsilon'_{22}(p)$ і $\varepsilon''_{22}(p)$ (рис.2.15) у зростанні проникності з тиском при малих частотах (криві 1a, 2a, 3a, 2b, 3b, а також 1b для $\varepsilon''_{22}(p)$), а також у спаданні при великих частотах внаслідок збільшення з тиском часу релаксації.

Тепер зупинимось на поперечних динамічних характеристиках. А вплив гідростатичного тиску на поперечні часи релаксації представлено на рис.2.16. Поперечні часи релаксації τ_2^x і τ_2^z розраховані при тих же α , що і поздовжні τ_2^y . Вони є менші ніж поздовжні і також збільшуються при наближенні до температури фазового переходу. Поперечні часи релаксації $\tau_2^{x,z}$ на відміну від τ_2^y є скінченими при $T = T_c$. Вони також збільшуються при постійному $\Delta T = T - T_c$ під дією гідростатичного тиску.

Частотні залежності дійсних і уявних частин поперечних діелектричних проникностей $\varepsilon_{11}(\nu)$ (рис.2.17) і $\varepsilon_{33}(\nu)$ (рис.2.18) при різних ΔT якісно подібні



Рис. 2.15. Баричні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних значеннях $\Delta T(K)$: 1.0 - 1; 2.0 - 2; 5.0 - 3 і при різних частотах ν (ГГц): 0.015 – а, 0.23 – b, 2 – с.



Рис. 2.16. Температурні залежності оберненого часу релаксації au_2^{-1} при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , $(10^9 dyn/cm^2)$: 0.0 – а); 1.7 – b); 3.0 – с).

до частотних залежностей $\varepsilon_{22}(\nu)$, але область дисперсії існує при вищих частотах і слабше міняється з температурою. А вплив гідростатичного тиску на частотні залежності $\varepsilon_{11}(\nu)$ і $\varepsilon_{33}(\nu)$ є подібним до впливу цього тиску на поздовжні проникності $\varepsilon_{22}(\nu)$. Тобто криві $\varepsilon_{11}(\nu)$ і $\varepsilon_{33}(\nu)$ під дією тиску йдуть вище від кривих без тиску і зсуваються в бік нижчих частот внаслідок збільшення часу релаксації з тиском.

Вплив гідростатичного тиску на температурні залежності $\varepsilon_{11}(T)$ (рис.2.19) і $\varepsilon_{33}(T)$, (рис.2.20) також є подібним до впливу цього тиску на поздовжні проникності $\varepsilon_{22}(T)$. Тобто при малих частотах і при температурах, далеких від T_c завдяки малому часу релаксації криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ близькі до статичних (криві 1а, 1b, 1c, а також 2а, 2b, 2c при великих ΔT), і тому при дії



Рис. 2.17. Частотні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T(\mathbf{K})$:1 - 1; 5 – 2; 10 – 3 і при різних значеннях тиску p_h , (кбар): 0.0 – а); 1.7 – b); 3.0 – с).



Рис. 2.18. Частотні залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T(\mathbf{K})$:1 - 1; 5 – 2; 10 – 3 і при різних значеннях тиску p_h , (кбар): 0.0 – а); 1.7 – b); 3.0 – с).

тиску мають дещо більші значення, ніж без тиску. Це також видно на температурних залежностях різниці $\varepsilon_{11}(p_h) - \varepsilon_{11}(0)$ (рис.2.21). Ця різниця є додатня при великих ΔT . При наближенні до температури T_c час релаксації зростає, в результаті чого криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ все більше відхиляються донизу; а уявні частини $\varepsilon''_{11}(T)$ і $\varepsilon''_{33}(T)$ зростають. Оскільки час релаксації з тиском збільшується, то криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ при наявності тиску йдуть нижче, ніж без тиску.



Рис. 2.19. Температурні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (МГц): 10000 – 1; 20000 – 2; 40000 – 3 і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – а); 1.7 – b); 3.0 – с).



Рис. 2.20. Температурні залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (МГц): 10000 – 1; 20000 – 2; 40000 – 3 і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – а); 1.7 – b); 3.0 – с).

Баричні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT і при різних значеннях частот ν наведені на рис.2.22. Характер залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності GPI від гідростатичного тиску є аналогічним до закономірностей впливу цього тиску на ε'_{11} і ε''_{11} , однак числові значення ϵ_{33} в ~ 10 разів більші, ніж ε_{11} (рис.2.23).



Рис. 2.21. Температурні залежності різниць $\varepsilon'_{11}(p_h) - \varepsilon'_{11}(0)$ і $\varepsilon''_{11}(p_h) - \varepsilon''_{11}(0)$ при різних частотах ν (GГц): 1 – 1; 2 – 2; 4 – 3 і різних значеннях тиску p_h , кбар: 1.7 – b; 3.0 – c.



Рис. 2.22. Баричні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних значеннях $\Delta T(K)$: 1.0 - 1; 5.0 - 2; 10.0 - 3 і при різних частотах ν (ГГц): 1.0 – а, 3.0 – b, 6.0 – c; 10–d; 20–f.

При великих значеннях ΔT і дорелакційних частотах збільшення гідростатичного тиску приводить до лінійного зростання проникностей ε'_{11} і ε'_{33} . В області же релаксаційних частот при збільшенні гідростатичного тиску проникності практично не змінюються. При частотах більших за релаксаційні частоти збільшення тиску зумовлює незначне зменшення проникностей.

Результати розрахунку кривих Коул - Коула при різних ΔT при відсутності тиску і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h (рис.2.24) свідчать



Рис. 2.23. Баричні залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних значеннях $\Delta T(K)$: 1.0 - 1; 5.0 - 2; 10.0 - 3 і при різних частотах ν (ГГц): 1.0 – а, 3.0 – b, 6.0 – c; 10 - d; 20 -f.

про монодисперсність діелектричних проникностей GPI. Для всіх випадків радіуси півкіл Коул - Коула збільшуються при наближенні до температури T_c і при збільшенні тиску.



Рис. 2.24. Криві Коул - Коула при різних $\Delta T(K)$:1 - 1, \Box [72] ; 2 - 2, \Box [72]; 5 - 3, \Box [72] і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – а); 1.7 – b); 3.0 – с).

2.4. Вплив одновісних тисків на динамічні діелектричні характеристики кристала GPI

Розглянемо спочатку поздовжні динамічні діелектричні характеристики. В роботі [22] встановлено, що одновісні тиски понижують температуру фазового переходу T_c і дещо збільшують величину статичної проникності при фіксованій різниці температур $\Delta T = T - T_c$.

А вплив одновісних тисків на час релаксації проілюстровано на рис.2.25 на температурних залежностях $(\tau_2^y)^{-1}$ при різних значеннях тисків p_i .



Рис. 2.25. Температурна залежність оберненого часу релаксації $(\tau_2^y)^{-1}$ при різних значеннях одновісних тисків p_i , $(10^9 dyn/cm^2)$: 0.0 – а, \blacksquare [72]; 0.8 – b1, b2, b3.

Величина $(\tau_1^y)^{-1}$ зменшується при наближенні до температури фазового переходу і прямує до нуля при температурі $T = T_c$. Як видно з рис.2.25, одновісні тиски p_i понижують температуру фазового переходу T_c і зменшують величину $(\tau_1^y)^{-1}$ при фіксованому ΔT (криві b1, b2, b3) порівняно з $(\tau_1^y)^{-1}$ без тиску (крива а). Відзначимо, що на цьому рисунку і на всіх рисунках даного розділу нижче чорний колір кривих відповідає нульовому тиску, червоний – тиску p_1 , синій – p_2 , зелений – p_3 .

Вплив одновісних тисків на динамічну проникність найкраще видно на частотних залежностях дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникно-

сті при різних відхиленнях від температури фазового переходу ΔT і при різних одновісних тисках p_i зображені на рис.2.26. Залежності $\varepsilon'_{22}(\nu)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu)$ при на-



Рис. 2.26. Частотні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT ,К: 1.1 – 1; 2.0 – 2; 5.0 – 3; 10.0 – 4 і при різних одновісних тисках p_i (i=1,2,3)(10⁹дин/см²) при значеннях 0.0 – а, \blacksquare [72] і 0.8 – b1, b2, b3.

явності тисків (криві 1bi, 2bi) йдуть вище, ніж при відсутності тиску (криві 1a, 2a), внаслідок зростання статичної проникності з тиском. При зменшенні ΔT область дисперсії зсувається в бік нижчих частот внаслідок збільшення часу релаксації при наближенні до T_c . Крім того, криві $\varepsilon'_{22}(\nu)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu)$ при наявності тисків (криві 1bi, 2bi) мають додатковий зсув у бік нижчих частот, пов'язаний зі збільшенням часу релаксації під дією тисків.

Одновісні тиски також проявляються на температурних залежностях динамічної проникності, головним чином у зсуві кривих $\varepsilon'_{22}(T)$ і $\varepsilon''_{22}(T)$ до нижчих температур внаслідок пониження з тиском температури T_c (рис.2.27). Крім того, при температурах, далеких від T_c завдяки малому часу релаксації криві $\varepsilon'_{22}(T)$ близькі до статичних (криві 1а, 1bi, а також 2а, 2bi при великих ΔT), і тому при дії тисків мають дещо більші значення, ніж без тиску; а уявні частини $\varepsilon''_{22}(T)$ близькі до нуля. Така поведінка більше замітна на температурних залежностях різниці проникності під тиском і без тиску $\varepsilon_{22}(p_i) - \varepsilon_{22}(0)$ (рис.2.28, 2.29), де ця різниця є додатня при великих ΔT .



Рис. 2.27. Температурні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (ГГц):0.015 - 1; 0.230 - 2; 20.0 – 3 і різних одновісних тисках p_i (i=1,2,3)(10⁹дин/см²) при значеннях 0.0 - а, •, \blacktriangle , \blacksquare [72] і 0.8 - bi.



Рис. 2.28. Температурні залежності різниці $\varepsilon'_{22}(p_i) - \varepsilon'_{22}(0)$ проникностей GPI при різних частотах ν (ГГц):0.1 - 1; 0.4 - 2; 2.0 - 3 і при значеннях одновісних тисків p_i , 10⁹дин/см²: 0.4 - а; 0.8 - b.

При малих ΔT внаслідок великого часу релаксації криві $\varepsilon'_{22}(T)$ йдуть нижче від статичних, аж до провалу поблизу T_c ; а в уявній частині $\varepsilon''_{22}(T)$ виникає пік поблизу T_c . Оскільки час релаксації з тиском збільшується, то криві $\varepsilon'_{22}(T)$ при наявності тисків йдуть нижче, ніж без тиску; а різниця $\varepsilon'_{22}(p_i) - \varepsilon'_{22}(0)$ стає від'ємною (рис.2.28).



Рис. 2.29. Температурні залежності різниці $\varepsilon_{22}''(p_i) - \varepsilon_{22}''(0)$ проникностей GPI при різних частотах ν (ГГц):0.1 - 1; 0.4 - 2; 2.0 - 3 і при значеннях одновісних тисків p_i , 10⁹дин/см²: 0.4 - а; 0.8 - b.

Вплив одновісних тисків проявляється на баричних залежностях $\varepsilon'_{22}(p)$ і $\varepsilon''_{22}(p)$ (рис.2.30) у зростанні проникності з тиском при малих частотах (криві 1ai, 2ai, 3ai, 2bi, 3bi, а також 1bi для $\varepsilon''_{22}(p)$), а також у спаданні при великих частотах внаслідок збільшення з тиском часу релаксації.



Рис. 2.30. Баричні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT ,К: 1.0 – 1; 2.0 – 2; 5.0 – 3, при різних частотах $\nu(10^9 \ \Gamma \mu)$: 0.015 - а; 0.230 - b; 0.610 - c; 20.0 – d і при різних одновісних тисках p_i ,(i=1,2,3).

Слід відзначити, що найпомітніший вплив на розраховані фізичні характеристики GPI спричиняє одновісний тиск p_2 , а найменший вплив – тиск p_1 . Тепер зупинимось на поперечних динамічних характеристиках. Вплив одновісних тисків на поперечні часи релаксації представлено на рис.2.31. Поперечні часи релаксації τ_2^x і τ_2^z розраховані при тих же α , що і поздовжні



Рис. 2.31. Температурна залежність оберненого часу релаксації $(\tau_2^{xz})^{-1}$ при різних значеннях одновісних тисків p_i , $(10^9 dyn/cm^2)$: 0.0 – а; 0.8 – b1, b2, b3.

 au_2^y . Вони є менші ніж поздовжні і також збільшуються при наближенні до температури фазового переходу. Поперечні часи релаксації $au_2^{x,z}$ на відміну від au_2^y є скінченими при $T = T_c$. Вони дещо збільшуються під дією одновісних тисків при ΔT =const.

Частотні залежності дійсних і уявних частин поперечних діелектричних проникностей $\varepsilon_{11}(\nu)$ (рис.2.32) і $\varepsilon_{33}(\nu)$ (рис.2.33) при різних ΔT якісно подібні до частотних залежностей $\varepsilon_{22}(\nu)$, але область дисперсії існує при вищих частотах і слабше міняється з температурою. А вплив одновісних тисків на ча-



Рис. 2.32. Частотні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності при різних ΔT ,К: 1 – 1; 10 – 2 і при різних одновісних тисках p_i (i=1,2,3)(10⁹дин/см²) при значеннях 0.0 - а і 0.8 - bi.



Рис. 2.33. Частотні залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності при різних ΔT ,К: 1 – 1; 10 – 2 і при різних одновісних тисках p_i (i=1,2,3)(10⁹дин/см²) при значеннях 0.0 - а і 0.8 - bi.

стотні залежності $\varepsilon_{11}(\nu)$ і $\varepsilon_{33}(\nu)$ є подібним до впливу цих тисків на поздовжні проникності $\varepsilon_{22}(\nu)$. Тобто криві $\varepsilon_{11}(\nu)$ і $\varepsilon_{33}(\nu)$ під дією тисків йдуть вище від кривих без тиску і зсуваються в бік нижчих частот внаслідок збільшення часу релаксації з тиском.

Вплив одновісних тисків на температурні залежності $\varepsilon_{11}(T)$ (рис.2.34) і $\varepsilon_{33}(T)$, (рис.2.35) також є подібним до впливу цих тисків на поздовжні проникності $\varepsilon_{22}(T)$. Тобто при малих частотах і при температурах, далеких від T_c



Рис. 2.34. Температурні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (ГГц): 0 - 1; 10 – 2; 20– 3; 40 - 4 і різних одновісних тисках p_i (i=1,2,3)(10⁹дин/см²) при значеннях 0.0 - а і 0.8 - bi.



Рис. 2.35. Температурні залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (ГГц): 0 - 1; 10 - 2; 20 - 3; 40 - 4 і різних одновісних тисках p_i (i=1,2,3)(10⁹дин/см²) при значеннях 0.0 - а і 0.8 - bi.

завдяки малому часу релаксації криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ близькі до статичних (криві 1а, 1bi, а також 2а, 2bi при великих ΔT), і тому при дії тисків мають дещо більші значення, ніж без тиску. Це також видно на температурних залежностях різниці $\varepsilon_{11}(p_i) - \varepsilon_{11}(0)$ (рис.2.36, 2.37). Ця різниця є додатня при великих ΔT . При наближенні до температури T_c час релаксації зростає, в результаті чого



Рис. 2.36. Температурні залежності різниці $\varepsilon'_{11}(p_i)$ - $\varepsilon'_{11}(0)$ проникностей GPI при різних частотах ν (ГГц):1.0 - 1; 6.0 - 2; 20.0 - 3 і при значеннях одновісних тисків p_i , 10⁹дин/см²: 0.4 - а; 0.8 - b.

криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ все більше відхиляються донизу; а уявні частини $\varepsilon''_{11}(T)$ і $\varepsilon''_{33}(T)$ зростають. Оскільки час релаксації з тиском збільшується, то криві



Рис. 2.37. Температурні залежності різниці $\varepsilon_{11}''(p_i) - \varepsilon_{11}''(0)$ проникностей GPI при різних частотах ν (ГГц):1.0 - 1; 6.0 - 2; 20.0 - 3 і при значеннях одновісних тисків p_i , 10⁹дин/см²: 0.4 - а; 0.8 - b.

 $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ при наявності тисків йдуть нижче, ніж без тиску.

Баричні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT і при різних значеннях частот ν наведені на рис.2.38. Характер залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності



Рис. 2.38. Баричні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT ,К: 1 – 1; 10 – 2, при різних частотах $\nu(10^9 \Gamma_{II})$: 1,0 - а; 10,0 - b; 20,0 - с; 40,0 - d; 60,0 - f і при різних одновісних тисках p_i ,(i=1,2,3).

GPI від одновісних тисків є аналогічним до закономірностей впливу цього тиску на ε'_{11} і ε''_{11} , однак числові значення ε_{33} в ~ 10 разів більші, ніж ε_{11} . При великих значеннях ΔT і дорелакційних частотах збільшення одновісних тисків приводить до лінійного зростання проникностей ε'_{11} і ε'_{33} . В області же релаксаційних частот при збільшенні одновісних тисків проникності практично не змінюються. При частотах більших за релаксаційні частоти збільшення тиску зумовлює незначне зменшення проникностей.

Результати розрахунку кривих Коул - Коула при різних ΔT при відсутності тисків і при одновісних тисках (рис.2.39) свідчать про монодисперсність діелектричних проникностей GPI. Для всіх випадків радіуси півкіл Коул - Коула збільшуються при наближенні до температури T_c і при збільшенні тисків.



5 – 3, ■ [72]; 10 – 4 і при різних значеннях одновісних тисків p_i , $(10^9 dyn/cm^2)$: 0.0 – а; 0.8 – b.

2.5. Висновки

Встановлено, що динамічна діелектрична проникність при низьких частотах поводиться як статична; при частотах, співмірних з оберненим часом релаксації спостерігається релаксаційна дисперсія; а при високих частотах проявляється лише гратковий вклад в проникність. Область поздовжньої дисперсії в GPI при наближенні температури до точки фазового переходу зсувається до низьких частот, що пов'язано зі значним зростанням часу релаксації при наближенні до температури T_c . Область поперечної дисперсії лежить при вищих частотах і слабо залежить від температури.

Отримано задовільну згоду теоретичних результатів з експериментальними даними для поздовжньої проникності за винятком низькочастотної області у впорядкованій фазі, оскільки запропонована теорія не приймає до уваги доменні процеси, які в згаданій частотній області можуть давати вклад.

Вплив гідростатичного та одновісних тисків на діелектричні властивості проявляється у пониженні температури фазового переходу, збільшенні статичних діелектричних проникностей та збільшенні часу релаксації. Це призводить до збільшення динамічної проникності на дорелаксаційних частотах та зменшення проникності на частотах області дисперсії. При цьому динамічні проникності мають монодисперсний характер. Гідростатичний тиск помітніше, ніж одновісні, впливає на розраховані характеристики. Серед одновісних же найсильніше впливає тиск p_2 , а найслабше – тиск p_1 . Отримані результати мають характер передбачень і можуть служити стимулом для подальших експериментальних досліджень.

РОЗДІЛ З

ПОЛЬОВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНО-ПОЛЬОВІ ЕФЕКТИ В КРИСТАЛІ GPI

На основі псевдоспінової моделі деформованого кристала GPI, описаної в першому розділі, розраховано вплив поперечного поля, а також одночасний вплив поперечного поля і зсувних напруг різної симетрії на компоненти вектора поляризації та тензора статичної діелектричної проникності кристала, а також на молярну теплоємність. Для дослідження впливу поздовжнього поля псевдоспінову модель кристала GPI модифіковано, врахувавши залежність ефективного дипольного момента на водневому зв'язку від параметра впорядкування. Це дало можливість узгодити ефективні дипольні моменти в сегнетоі парафазі та описати розмиття фазового переходу під дією поздовжнього поля. Досліджено поздовжній і поперечний електрокалоричні ефекти.

3.1. Вплив поперечних полів E_1 і E_3 на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоактивних матеріалів GPI

В даному параграфі ми детально зупинимося на результатах дослідження польових і деформаційно-польових ефектів у GPI на основі представлених в першому розділі теоретичних результатів. Температурні залежності параметрів впорядкування при різних значеннях полів E_1 або E_3 зображено на рис. 3.1 і 3.2. При відсутності електричних полів середні значення псевдоспінів $\eta_1 = \eta_3$, $\eta_2 = \eta_4$ в сегнетоелектричній фазі, і $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = 0$ в парафазі.

Електричне поле $E_1 > 0$ незначно розщеплює параметри порядку в сегне-



Рис. 3.1. Залежність параметрів порядку η_f кристала GPI від електричного поля E_1 при різних значеннях поля $E_1(MB/M)$: 0.0 – 0; 2.0 – 1; -2.0 – 1'; 4.0 – 2; -4.0 – 2'.



Рис. 3.2. Залежність параметрів порядку η_f кристала GPI від електричного поля E_3 при різних значеннях оля $E_1(MB/M)$: 0.0 – 0; 2.0 – 1; -2.0 – 1'; 4.0 – 2; -4.0 – 2'.

тофазі, і значно помітніше в парафазі. В парафазі $\eta_1 = \eta_2 < 0, \eta_3 = \eta_4 > 0.$ Збільшення поля E_1 приводить до зменшення параметрів η_1, η_2 та зростання η_3, η_4 . У випадку $E_1 < 0$, в параелектричній фазі $\eta_1 = \eta_2 > 0, \eta_3 = \eta_4 < 0.$

Прикладання електричного поля E_3 теж приводить до розщеплення параметри порядку, але значно помітніше, ніж поле E_1 . При цьому в параелектричній фазі $\eta_1 = \eta_2 > 0$, $\eta_2 = \eta_4 < 0$. Збільшення поля E_3 в сегнетофазі призводить до зростання параметрів η_1, η_2 та зменшення η_3, η_4 . При $E_3 < 0$, у параелектричній фазі $\eta_1 = \eta_2 < 0$, $\eta_2 = \eta_4 > 0$.

В результаті розщеплення параметрів η_1 і η_3 під дією поперечних полів си-

метрія кристала понижується з моноклінної C_{2h} до триклінної C_{1h} , тобто зникає вісь другого порядку, паралельна напрямку спонтанної поляризації. В результаті виникають зсувні деформації ε_4 і ε_6 (рис.3.3).



Рис. 3.3. Температурні залежності деформацій кристала GPI при різних електричних полях $E_i = 4 \text{ MB/M}$: a) - 0; b)- E_1 ; c) - E_3 ; $\varepsilon_1 - 1$; $\varepsilon_2 - 2$; $\varepsilon_3 - 3$; $\varepsilon_4 - 4$; $\varepsilon_4 - 5$; $\varepsilon_6 - 6$.

Залежності температури переходу T_c від напруженостей полів E_1 і E_3 і від квадратів цих полів приведені на рис. 3.4, відповідно. Із ростом полів E_1 і E_3 температури фазового переходу T_c понижаються, особливо помітно при полі E_3 . Як видно, залежність $T_c(E_{1,3})$ має характер близький до квадратичного (див.



Рис. 3.4. а) Залежність температури переходу T_c кристала GPI від електричних полів E_1 (крива 1) і E_3 (крива 3). б) Залежність температури переходу T_c від квадратів полів E_1 і E_3 .

[60]) і при полях до 4 МВ/м їх можна представити наступним чином:

$$T_c(E_1) = T_c - k_1^T E_1^2, \quad T_c(E_3) = T_c - k_3^T E_3^2,$$

де $k_1^T = 0.025 \text{K} \text{л} \cdot \text{м}^2 / \text{MB}^2, \ k_3^T = 0.3325 \text{K} \text{л} \cdot \text{м}^2 / \text{MB}^2.$

На рис. 3.5 зображено температурні залежності компонент поляризації P_i при різних значеннях поля E_1 , а на рис. 3.6 - при різних значеннях поля E_3 . З ростом напруженості поля E_1 спонтанна поляризація P_2 незначно зменшу-



Рис. 3.5. Температурні залежності компонент поляризації P_1 , P_2 , P_3 кристала GPI при різних значеннях поля $E_1(MB/M)$: 0.0 – 1; 1.0 – 2; 2.0 – 3; 3.0 – 4; 4.0 – 5; -2.0 – 3'; -3.0 – 4'; -4.0 – 5'; о – експериментальні дані [63].



Рис. 3.6. Температурні залежності компонент поляризації P_1 , P_2 , P_3 кристала GPI при різних значеннях поля $E_3(MB/M)$: 0.0 – 1; 1.0 – 2; 2.0 – 3; 3.0 – 4; 4.0 – 5; -1.0 –2'; -2.0 – 3'; -3.0 – 4'; -4.0 – 5'; \circ – експериментальні дані [63].

ється і збільшується індукована полем поляризація P₁. Індукована полем E₁

поляризація P_3 є від'ємною і за абсолютною величиною в три рази більша за P_1 . При полях $E_1 < 0$, компоненти P_1 і P_3 міняють знак на протилежний, а також зменшується величина P_2 . Збільшення ж поля E_3 приводить до зменшення спонтанної поляризації P_2 і до зростання індукованої полем поляризація P_3 , причому $P_3(E_3)$ зростає значно сильніше, ніж $P_1(E_1)$. Температурний хід індукованої полем E_3 від'ємної поляризації $P_1(E_3)$ аналогічний до $P_3(E_1)$ і величина $P_1(E_3)$ майже рівна $P_3(E_1)$. Варто відзначити, що вплив поля $E_3 < 0$ на компоненти поляризації якісно подібний до впливу на них поля $E_1 > 0$.

Компоненти поляризації P_1, P_2, P_3 кристала GPI практично лінійно залежать від напруженості поперечних електричних полів E_1 і E_3 при різних значеннях температури T (рис.3.7).



Рис. 3.7. Залежності компонент поляризації P_1 , P_2 , P_3 кристала GPI від полів E_1 і E_3 при різних температурах T, K: 215 – 1; 230 – 2.

Зміни в температурному ході компонент статичних діелектричних проникностей $\varepsilon_{ii} = 1 + 4\pi \chi_{ii}$ механічно затиснутого кристала GPI під дією поперечних електричних полів E_1 і E_3 наведені на рис. 3.8–3.9. Значення поперечних проникностей $\varepsilon_{11}(E_1)$, $\varepsilon_{33}(E_1)$ при збільшенні напруженості поля в сегнетофазі незначно зростають, а в парафазі слабо зменшуються. Вплив поля E_3 проявляється значно помітніше. В температурному ході проникностей $\varepsilon_{11}(E_3)$ і $\varepsilon_{33}(E_3)$ при температурах фазових переходів спостерігаються різкі максимуми в сегнетофазі поблизу температури T_c , які збільшуються із ростом напруженості поля E_3 і зміщуються в бік нижчих температур. Поздовжня проникність ε_{22} при на-



Рис. 3.8. Температурні залежності статичних проникностей кристала ε_{11} і ε_{33} при різних значеннях напруженостей електричних полів E_1 (зліва) і E_3 (справа) (MB/м): 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4; Δ - [64].



Рис. 3.9. Температурні залежності статичних проникностей кристала ε_{22} при різних значеннях напруженостей електричних полів E_1 (зліва) і E_3 (справа) (MB/м): 0 - 0; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4; о - [68].

явності поля E_1 чи E_3 стає скінченною в точці T_c , проте, залишається дуже великою.

Температурні залежності п'єзо
електричних коефіцієнтів e_{ij} і h_{ij} при рі-

зних значеннях напруженості електричних полів E_3 і E_1 зображені на рис. 3.10 і 3.11, відповідно.

Розглянемо спочатку вплив поля E_3 . Під дією цього поля в парафазі зникає центр інверсії, але зберігається площина відбивання ac, і поздовжня компонента поляризації P_2 відсутня. Деформації ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_5 не змінюють симетрію кристала і не індукують компоненту P_2 . Тому коефіцієнти e_{2j} , h_{2j} залишаються рівними нулеві. В сегнетофазі під дією поля E_3 п'єзоелектричні коефіцієнти e_{2j} стають скінченними в точці T_c , а криві h_{2j} просто зсуваються в бік нижчих температур і якісно не міняються.

П'єзоелектричні коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} залежать від поля дещо складніше. В парафазі під дією поля E_3 поляризації обох підграток (ланцюжки "A" і "B" на рис.1.1) в площині XZ однакові за напрямом і за модулем. При малій зсувній деформації ε_4 або ε_6 ланцюжки "A" і "B' стають симетрійно нееквівалентними; взаємодії між псевдоспінами в ланцюжку "A" трохи посилюються, а в ланцюжку "B" – послаблюються. Зміни поляризацій обох підграток, які при цьому виникають, взаємно компенсуються, а сумарна поляризація в площині XZ при малій деформації ε_4 або ε_6 не міняється. Тому в парафазі під дією поля E_3 коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} також залишаються рівні нулеві.

В сегнетофазі протони в ланцюжках "А" і "В" впорядковані в протилежних напрямках в площині XZ, а протони "1" і "З" зміщені в одному напрямку вздовж осі Y. Тому при наявності деформації ε_4 або ε_6 прирости поляризацій підграток "А" і "В" мають однаковий знак і взаємно не компенсуються. Як наслідок, п'єзоелектричні коефіцієнти відмінні від нуля. Як показано в [4], при збільшенні напруженості поля E_3 параметри порядку η_3 , η_4 зменшуються помітніше, ніж збільшуються η_1 , η_2 (рис.3.2). Тобто, ланцюжок "В" під дією поля E_3 розупорядковується сильніше ніж впорядковується ланцюжок "А". В результаті, ланцюжок "В" стає чутливішим до деформацій і зовнішніх полів порівняно з ланцюжком "А" і порівняно з випадком відсутності поля. Тому з ростом поля E_3 поперечні п'єзоелектричні коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} зростають за модулем при низьких температурах, далеких від T_c ($T \leq 210$ K для e_{1j} , e_{3j} і $T \leq 180$ K


Рис. 3.10. Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} і h_{ij} кристала GPI при різних значеннях електричного поля $E_3(MB/M)$: 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4.



Рис. 3.11. Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} і h_{ij} кристала GPI при різних значеннях електричного поля $E_1(MB/M)$: 0 - 0; 2 - 2; 4 - 4.

для h_{1j} , h_{3j} , на рис.3.10).

При температурах, близьких до T_c , поле E_3 перекидає частину псевдоспінів у ланцюжку "В" в напрямку поля. Як наслідок, при наявності деформації ε_4 або ε_6 приріст поляризації ланцюжка "В" стає від'ємний, і до того ж більший за модулем, ніж додатній приріст поляризації ланцюжка "А", оскільки ланцюжок "В" сильніше розупорядкований. В результаті, п'єзоелектричні коефіцієнти e_{1j}, e_{3j}, h_{1j} і h_{3j} мають від'ємний провал поблизу T_c ($T \simeq T_c$ на рис.3.10). Цей провал є скінченний за величиною.

Вплив поля E_1 на п'єзоелектричні коефіцієнти подібний до впливу поля E_3 , але на порядок слабший. Крім того, при наявності додатнього поля E_1 і додатніх зсувних деформацій рівноважні значення параметрів порядку міняють знак на протилежний. Як наслідок, коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} при наявності поля E_1 міняють знак на протилежний.

В [59, 60] наведені результати експериментального дослідження статичної діелектричної проникності ε_{33} кристала GPI при різних значеннях поля E_3 . Температура фазового переходу для досліджуваного кристала була 222К, причому польова залежність T_c аналогічна, як і для кристала з $T_c=225$ К. Тому зробивши згадані вище зміни параметрів теорії на випадок $T_c=222$ К, розглянемо можливість опису експериментальних даних робіт [59, 60]. На рис. 3.12 зображені температурні залежності статичних прямої ε_{33} і оберненої ε_{33}^{-1} проникностей механічно затиснутого кристала GPI при різних значеннях електричного поля E_3 разом з екпериментальними даними [60]. Видно, що поблизу температури фазового переходу теоретичні криві $\varepsilon_{33}(T)$ мають досить гострий максимум, а в самій точці T_c мають злам. А екпериментальні криві $\varepsilon_{33}(T)$ є згладжені, тобто фазовий перехід є розмитий.

Щоб вияснити причину такої поведінки проникності ε_{33} , проведено розрахунок цієї компоненти у припущенні, що поряд із прикладеним полем E_3 виникає ще й внутрішнє поле E_2 . Як виявилося, можна досягнути задовільного опису температурної залежності ε_{33} , якщо покласти $E_2 \sim 0.05E_3$ (рис. 3.13). Така складова поля E_2 могла б виникати внаслідок неповної реорієнтаційної 110



Рис. 3.12. Температурні залежності діелектричної проникності ε_{33} і оберненої ε_{33}^{-1} при різних значеннях напруженості електричного поля $E_3(\text{MB/M})$: 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4; ∇ , \triangle , \Diamond , \Box , \triangleleft - [60].



Рис. 3.13. Температурні залежності діелектричної проникності ε_{33} і оберненої ε_{33}^{-1} при різних значеннях напруженості електричного поля $E_3(MB/M)$: 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4 і при полі $E_2 = E_3/20$; ∇ , \triangle , \Diamond , \Box , \triangleleft - [60].

релаксації груп гліцину (що проявлялося під час вимірювань у гістерезисній поведінці ε_{33}); не можна також виключити, що у процесі експерименту існувала можливість певного відхилення прикладеного поперечного поля від осі ОZ (приблизно 2.86⁰). Якщо ж все таки, ефект пов'язаний з характером і особливостями внутрішніх полів у кристалі GPI, проблема потребує додаткового вивчення.

Зокрема, роль груп гліцину при фазовому переході в GPI та при дії зовні-

шніх полів. Їх деформації і переорієнтації при переході до сегнетофази є важливою і проявляється, наприклад, в експериментах з раманівського розсіяння [75] чи при моделюванні динаміки гратки [57]. Хоча прийнято вважати, що сам механізм фазового переходу пов'язаний з впорядкуванням протонів на водневих зв'язках.

Варто згадати, що спроба описати поведінку оберненої поперечної діелектричної проникності при різних полях була зроблена також в роботах [76, 77] в рамках феноменологічного підходу за допомогою розкладів Ландау. Автори пояснюють розширений мінімум оберненої проникності нижче від температури переходу тим, що фазовий перехід може бути першого роду, близький до трикритичної точки. Якісно їх результат відтворює експериментальні дані [59], але кількісно лише при малих полях. Таке припущення базується на експериментальних даних для GPI [76], які істотно відрізняються від даних більшості інших експериментів. Це може бути пов'язано з властивістю кристалів, вирощених в різних умовах [77].

Температурна залежність молярної теплоємності якісно не міняється під дією поперечних компонент поля E_1 і E_3 (3.14).



Рис. 3.14. Температурна залежність протонного внеску у молярну теплоємність Δ*C* кристала GPI при різних значеннях напруженостей електричного поля *E*₁(MB/м)- a); *E*₃(MB/м)- b):0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4.

3.2. Одночасний вплив зсувних напруг і поперечних полів на фазові переходи та термодинамічні характеристики кристала GPI

Цікаві ефекти в кристалі GPI можуть появитися при одночасній дії зсувних напруг σ_j і поперечних електричних полів $E_{1,3}$ на термодинамічні характеристики GPI. Слід зауважити, що експериментальні дані для ε_{22} різних авторів не узгоджуються між собою (див. [3]). Можливо, це пов'язано з різною якістю зразків. Тому, для простоти, надалі ми розглянемо простіший випадок – зразок GPI із однаковими ефективними дипольними моментами в сегнето- і парафазі $\mu_{13ferro}^y = \mu_{13para}^y = 3.82 \cdot 10^{-18} \text{ СГСЕ·см.}$ Також відзначимо, що на всіх подальших рисунках у позначеннях кривих головне число 4, 5 або 6 означає напрям прикладеної напруги (σ_4 , σ_5 або σ_6 , відповідно), верхній індекс вказує величину напруги (кбар), а нижній – величину напруженості поля (MB/м). Наприклад, позначення кривої 5_4^{-2} означає, що прикладено одночасно зсувну напругу σ_5 =- 2кбар і електричне поле E_3 =4MB/м (або E_1 =4MB/м).

На рис.3.15 зображені залежності температур фазового переходу T_c в кристалі GPI від електричного поля E_3 при різних значеннях зсувної напруги σ_5 . При зміні прикладених напруг σ_4 , σ_6 і дії полів E_1 або E_3 зникає фазовий пе-



Рис. 3.15. Залежності температур фазового переходу T_c в кристалі GPI від електричного полія E_3 при різних значеннях зсувної напруги σ_5 . Номер 1 відповідає випадку $\sigma_j = 0$, а номери ліній 5 - прикладеним механічним напругам $\sigma_5 = \pm 1, \pm 2$ кбар.

рехід кристала з сегнетофази в парафазу. Як було вже відзначено раніше, при

відсутності напруги температура фазового переходу T_c залежить від поля E_3 за законом $T_c(E_3) \sim -E_3^2$ (крива 1 на рис.3.15). Температура T_c залежить від поля E_1 також за квадратичним законом $T_c(E_1) \sim -E_1^2$. Проте, вплив поля E_1 на T_c на порядок слабший.

З іншого боку, при відсутності поля температура T_c лінійно зростає з напругою σ_5 (див.[7]). Оскільки напруга σ_5 не змінює симетрію кристала, крива $T_c(E_3)$ якісно не міняється під дією цієї напруги, тільки зміщується по температурі (рис.3.15, криві 5^{±1}, 5^{±2} при $\sigma_5 = \pm 1, \pm 2$ кбар, відповідно).

Нижче представлені температурні залежності досліджуваних термодинамічних характеристик при різних значеннях напруг σ_5 (зелені криві), σ_4 (червоні криві), σ_6 (сині криві) і електричного поля E_3 . А саме, зображено температурні залежності спонтанної поляризації P_2 (рис.3.16), поперечних компонент поляризації P_1 (рис.3.17), P_3 (рис.3.18), оберненої поздовжньої діелектричної проникності ε_{22}^{-1} (рис.3.19), поперечних проникностей ε_{11} (рис.3.20) та ε_{33} (рис.3.21), протонного вкладу в молярну теплоємність ΔC_p (рис.3.28), поздовжніх п'єзоелектричних коефіцієнтів $e_{1j} = e_{14} = e_{16}$ (рис.3.23), $e_{3j} = e_{34} = e_{36}$ (рис.3.24), $h_{1j} = h_{14} = h_{16}$ (рис.3.26), $h_{3j} = h_{34} = h_{36}$ (рис.3.27).



Рис. 3.16. Температурні залежності поляризації P_2 кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5 (зліва), σ_4 (посередині), σ_6 (справа) і електричного поля E_3 .

Вплив поля E_1 якісно подібний до впливу E_3 , але на порядок слабший.



Рис. 3.17. Температурні залежності поляризації P_1 кристала GPI при різних значеннях напруг σ_4 , σ_6 і електричного поля E_3 .



Рис. 3.18. Температурні залежності поляризації P_3 кристала GPI при різних значеннях напруг σ_4, σ_6 і поля E_3 .



Рис. 3.19. Температурні залежності обернених проникностей ε_{22} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5 , σ_4 , σ_6 і поля E_3 .



Рис. 3.20. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{11} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5 , σ_4 , σ_6 і поля E_3 .



Рис. 3.21. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{33} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5 , σ_4 , σ_6 і поля E_3 .



Рис. 3.22. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .



Рис. 3.23. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{16} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .



Рис. 3.24. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{34} і e_{36} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .



Рис. 3.25. Температурні залежності сталої п'єзоелектричної напруги h_{21} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5 , σ_4 , σ_6 і поля E_3 .



Рис. 3.26. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{14} і h_{16} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5 , σ_4 , σ_6 і поля E_3 .



Рис. 3.27. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{34} і h_{36} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5 , σ_4 , σ_6 і поля E_3 .



Рис. 3.28. Температурні залежності ΔC_p кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5 , σ_4 , σ_6 і поля E_3 .

Криві 4_0^0 , 5_0^0 , 6_0^0 на цих рисунках відповідають випадку відсутності напруги і поля. Криві 4_4^0 , 5_4^0 , 6_4^0 відповідають частковому випадку відсутності напруги (σ_j =0кбар) але наявності поля E_3 =4MB/м або E_1 =4MB/м. Їх поведінка пояснена в параграфі 3.1. Ці криві виглядають зсунутими до нижчих температур відносно кривих без поля, оскільки температура T_c понижується під дією поля. При цьому поле індукує компоненти поляризації в площині XZ: P_1 (рис.3.17, криві 4_4^0 і 6_4^0) і P_3 (рис.3.18). А на кривих $\varepsilon_{11}(T)$ і $\varepsilon_{33}(T)$ крім зсуву по температурі спостерігається ще й значне зростання проникності в сегнетофазі (рис.3.20, 3.21, криві 4_4^0 , 6_4^0). Поздовжня проникність $\varepsilon_{22}(T)$ і п'єзоелектричні коефіцієнти e_{2i} під дією полів E_1 або E_3 залишаються великими, проте стають скінченними в точці T_c (рис.3.19, 3.22, криві 4_4^0 , 6_4^0).

З іншого боку, при відсутності поля температура T_c лінійно зростає з напругою σ_5 внаслідок посилення взаємодій між псевдоспінами під дією цієї напруги (див.[7]). Оскільки напруга σ_5 не змінює симетрії кристала, то під дією цієї напруги польова залежність $T_c(E_3)$ якісно не міняється, а лише зсувається по температурі (криві 5¹, 5² при $\sigma_5 > 0$ і 5⁻¹, 5⁻² при $\sigma_5 < 0$). В результаті, напруга σ_5 при сталому полі E_3 призводить до зсуву температурних залежностей згаданих вище термодинамічних характеристик до вищих температур. Тобто, криві 5²₀ зсунуті до вищих температур відносно кривих 5⁰₀; криві 5²₄ зсунуті відносно 5⁶₄ і так далі.

Як вже було описано вище, зсувні напруги σ_4 , σ_6 при відсутності електричного поля підвищують температуру T_c за квадратичним законом. Тому температурні залежності $P_2(T)$, $\varepsilon_{22}(T)$, $e_{21}(T)$, $h_{21}(T)$, $\Delta C_p(T)$ зсуваються до вищих температур (криві 4_0^2 і 6_0^2 на всіх рисунках). Крім того, виникають компоненти спонтанної поляризації P_1 і P_3 в площині XZ (рис.3.17, 3.18, криві 4_0^2 , 6_0^2), а криві $\varepsilon_{11}(T)$, $\varepsilon_{33}(T)$ поводять себе, як поздовжня компонента діелектричної проникності (рис.3.20, 3.21, криві 4_0^2 , 6_0^2).

Зауважимо, що під дією напруг σ_4 , σ_6 і при відсутності поля компоненти P_1 і P_3 відмінні від нуля лише у сегнетофазі (криві 6_0^2), тоді як в іншому граничному випадку $\sigma_6 = 0$, $E_3 \neq 0$ компоненти $P_1 \neq 0$ і $P_3 \neq 0$ при всіх температурах (криві 6_4^0).

Оскільки в присутності зсувної напруги σ_4 або σ_6 в сегнетофазі всі компоненти $P_{\alpha} \neq 0$, то прикладене додатково до напруги σ_4 або σ_6 ще й поле E_3 або E_1 містить складову, паралельну до сумарної поляризації (поздовжню складову $\vec{E}_3^* || \vec{P}$ або $\vec{E}_1^* || \vec{P}$). А поздовжня складова поля призводить до розмивання фазового переходу (криві криві 4_1^2 , 4_2^2 , $4_4^{0.2}$, 4_4^1 , 4_4^2 , а також криві 6_1^2 , 6_2^2 , 6_4^1 , 6_4^2 , $6_4^{0.2}$ на всіх рисунках).

Ефекти, що мають місце при одночасному прикладанні електричного поля і механічної напруги, можна описати, виходячи також із симетрійних міркувань. Зокрема, під впливом зсувної напруги σ_4 точкова симетрія кристала GPI, що перебуває у парафазі, понижується з C_{2h} до C_i . Залишається при цьому перетворення інверсії (І) і тим самим зберігається фазовий перехід з парадо сегнетофази (його температура T_c , як показано в [7], при слабих напругах зростає пропорційно до σ_4^2). З другого боку, прикладання поперечного поля E_3 понижує вихідну симетрію до C_{1h} . Збереження при цьому площини відбивання, перпендикулярної до сегнетоелектричної осі також не усуває фазового переходу до сегнетофази, однак T_c під дією поля E_3 зменшується ($\Delta T_c \sim -E_3^2$, див.[4, 60]).

Сумісна дія поля і напруги змінює ситуацію. При накладанні поля E_3 і напруги σ_4 вихідна симетрія C_{2h} понижується до C_2 . Це стан, у якому з'являється при такій дії внутрішнє поле і індукується поляризація вздовж полярної осі ОҮ; все це вже відбувається у початковій парафазі. Індуковане поле E_y усуває фазовий перехід другого роду до сегнетофази, а температурні залежності P_2 чи χ_{22} (ε_{22}) стають розмитими. Це й спостерігається на описаних рисунках, де подані результати наших модельних розрахунків.

У вищесказаному можна переконатись, виходячи з правил перетворення компонент E_{α} і напруги $\sigma_{\alpha\beta}$ при дії операцій групи симетрії C_{2h} . Таким самим способом можна переконатись, що подібний до описаного ефект матиме місце при сумісній дії полів і напруг $(E_3, \sigma_6), (E_1, \sigma_4), (E_1, \sigma_6)$.

3.3. Польові ефекти з врахуванням залежності ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування

3.3.1. Модель кристала GPI з врахуванням залежності ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування

Як вже було відзначено вище, для узгодження ефективних дипольних моментів μ_{13}^y псевдоспінів у пара- і сегнетофазі можна припустити, що ефективні дипольні моменти на водневих зв'язках залежать від параметрів порядку на цих зв'язках. Тоді гамільтоніан кристала матиме вигляд:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{short} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_E + \hat{H}'_E, \qquad (3.1)$$

де перші чотири доданки ті самі, що і в (6.24). Крім того, виникає доданок \hat{H}'_E , який враховує залежність поздовжніх компонент дипольних моментів від середніх значень псевдоспінів s_f :

$$\hat{H}'_{E} = -\sum_{qf} s_{f}^{2} \mu'_{f} E_{2} \frac{\sigma_{qf}}{2} = -\sum_{qf} \left(\frac{1}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'f} \right)^{2} \mu'_{f} E_{2} \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$
 (3.2)

Тут використовуються поправки до дипольних моментів $s_f^2 \mu'_f$ замість $s_f \mu'_f$ з симетрійних міркувань, енергія не має змінитися при зміні знака поля і всіх псевдоспінів на протилежний.

Доданок \hat{H}'_E , як і далекосяжні взаємодії, враховано в наближенні середнього поля:

$$\hat{H}'_{E} = -\sum_{qf} \left(\frac{1}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'f} \right)^{2} \mu'_{f} E_{2} \frac{\sigma_{qf}}{2} = -\frac{1}{N^{2}} \sum_{qf} \sum_{q'} \sum_{q''} \sigma_{qf} \sigma_{q'f} \sigma_{q''f} \frac{\mu'_{f} E_{2}}{2} \approx \frac{1}{N^{2}} \sum_{qf} \sum_{q'} \sum_{q''} ((\sigma_{qf} + \sigma_{q'f} + \sigma_{q''f})\eta_{f}^{2} - 2\eta_{f}^{3}) \frac{\mu'_{f} E_{2}}{2} = -\sum_{q} \sum_{f=1}^{4} (3\sigma_{qf}\eta_{f}^{2} - 2\eta_{f}^{3}) \frac{\mu'_{f} E_{2}}{2} = -3\sum_{q} \sum_{f=1}^{4} \frac{\sigma_{qf}}{2} \eta_{f}^{2} \mu'_{f} E_{2} + N \sum_{f=1}^{4} \eta_{f}^{3} \mu'_{f} E_{2}. \quad (3.3)$$

При розрахунку польових ефектів у GPI використаємо наближення двочастинкового кластера для короткосяжних взаємодій. В цьому наближенні термодинамічний потенціал GPI при прикладанні напруг σ_j має вигляд:

$$G = NU_{seed} + NH^{0} + N\sum_{f=1}^{4} \eta_{f}^{3} \mu_{f}' E_{2} - Nv \sum_{j=1}^{6} \sigma_{j} \varepsilon_{j} - k_{B}T \sum_{q} \{2 \ln \operatorname{Sp}e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(2)}} - \sum_{f=1}^{4} \ln \operatorname{Sp}e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}\}, \qquad (3.4)$$

де використані такі позначення:

$$\operatorname{Sp}\{...\} = \sum_{\sigma_{q1}=\pm 1} \sum_{\sigma_{q2}=\pm 1} \sum_{\sigma_{q3}=\pm 1} \sum_{\sigma_{q4}=\pm 1} \{...\},\$$

де $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B – стала Больцмана, $\hat{H}_q^{(2)}$, $\hat{H}_{qf}^{(1)}$ – ефективні двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються наступними виразами:

$$\hat{H}_{q}^{(2)} = H_{sh} - \sum_{f=1}^{4} \frac{y_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \qquad (3.5)$$

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = -\frac{\bar{y}_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2},$$
(3.6)

$$H_{sh} = -2\left(w_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2 \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}\right),\tag{3.7}$$

$$y_f = \beta(\Delta_f + \mathcal{H}_f + \vec{\mu}_f \vec{E} + 3\eta_f^2 \mu_f' E_2), \quad \bar{y}_f = \beta \Delta_f + y_f. \tag{3.8}$$

Тут Δ_f – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля Δ_f визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціалу $\partial G/\partial \Delta_f = 0$, з якої виникає умова самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf} \rangle = \eta_f$ не повинно залежати від того, з якою функцією розподілу Гіббса (з двочастинковою або одночастинковою) воно розраховано:

$$\eta_f = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}} = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}.$$
(3.9)

Використовуючи (3.9) з одночастинковою функцією розподілу ($\eta_f =$ th $(\bar{y}_f/2)$) виражаємо Δ_f через параметри порядку η_f .

$$\Delta_f = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{1+\eta_f}{1-\eta_f} - \frac{1}{2} \mathcal{H}_f - \frac{1}{2} (\vec{\mu}_f \vec{E} + 3\eta_f^2 \mu_f' E_2),$$

Тоді вираз для y_f має вигляд:

$$y_f = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_f}{1 - \eta_f} + \beta \sum_{f'=1}^4 \frac{J_{ff'}}{4} \eta_{f'} + \frac{\beta}{2} (\vec{\mu}_f \vec{E} + 3\eta_f^2 \mu_f' E_2),$$

а з першої рівності (3.9) отримаємо систему рівнянь для параметрів порядку:

$$\eta_f = \frac{1}{Z} \text{Sp}\{\sigma_{qf} e^{-\beta H_{sh} + \sum_{l=1}^{4} y_l \frac{\sigma_{ql}}{2}}\},\tag{3.10}$$

де Z –двочастинкова статистична сума.

$$Z = \operatorname{Sp} e^{2\beta \left(w_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2 \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \sum_{l=1}^{4} y_l \frac{\sigma_{ql}}{2}}.$$
(3.11)

Запишемо термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку в такому вигляді:

$$g = \frac{G}{N} = U_{seed} + H^0 + \sum_{f=1}^4 \eta_f^3 \mu_f' E_2 - \upsilon \sum_{j=1}^6 \sigma_j \varepsilon_j + 4k_B T \ln 2 - \frac{1}{2} k_B T \sum_{f=1}^4 \ln(1 - \eta_f^2) - 2k_B T \ln Z.$$
(3.12)

З умови мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_i,\sigma_j} = 0,$$

враховуючи (3.10), отримуємо системи рівнянь для деформацій ε_j

$$\sigma_j = \sum_{j'=1}^{6} c_{jj'}^{E0}(T) \varepsilon_{j'} - \sum_{i=1}^{3} e_{ij}^0 E_i - \frac{2M_l}{\upsilon Z} - \sum_{f,f'=1}^{4} \frac{\psi_{ff'l}}{8\upsilon} \eta_f \eta_{f'}.$$
 (3.13)

Тут використано такі позначення

$$M_{l} = \operatorname{Sp}\left\{2\left(\delta_{1l}\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + \delta_{2l}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right)e^{-\beta H_{sh} + \sum_{f=1}^{4}y_{f}\frac{\sigma_{qf}}{2}}\right\},\$$

122

Упохіднюючи термодинамічний потенціал за полями E_i отримуємо вирази для компонент поляризації P_i

$$P_{1} = e_{14}^{0} \varepsilon_{4} + e_{16}^{0} \varepsilon_{6} + \chi_{11}^{\varepsilon_{0}} E_{1} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{x} (\eta_{1} - \eta_{3}) - \mu_{24}^{x} (\eta_{2} - \eta_{4})],$$

$$P_{2} = e_{21}^{0} \varepsilon_{1} + e_{22}^{0} \varepsilon_{2} + e_{23}^{0} \varepsilon_{3} + e_{25}^{0} \varepsilon_{5} + \chi_{22}^{\varepsilon_{0}} E_{2} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{y} (\eta_{1} + \eta_{3}) - \mu_{24}^{y} (\eta_{2} + \eta_{4})] + \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^{4} \eta_{f}^{3} \mu_{f}',$$

$$P_{3} = e_{34}^{0} \varepsilon_{4} + e_{66}^{0} \varepsilon_{6} + \chi_{33}^{\varepsilon_{0}} E_{3} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{z} (\eta_{1} - \eta_{3}) + \mu_{24}^{z} (\eta_{2} - \eta_{4})].$$
(3.14)

Компоненти тензора ізотермічної діелектричної сприйнятливості механічно затиснутого чи вільного кристала GPI знаходимо чисельним диференціюванням компонент вектора поляризації за компонентами поля при постійній деформації чи механічній напрузі, відповідно:

$$\chi_{ii'}^{\varepsilon} = \lim_{E_{i'} \to 0} \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_{i'}} \right)_{\varepsilon_j}, \quad \chi_{ii'}^{\sigma} = \lim_{E_{i'} \to 0} \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_{i'}} \right)_{\sigma_j},$$

Молярна ентропія псевдоспінової підсистеми (де *R* – універсальна газова стала):

$$S = -\frac{N_A}{4} \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{\eta,\varepsilon_i} = \frac{R}{4} \{-4\ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{f=1}^4 \ln(1-\eta_f) + 2\ln Z - \frac{2\beta}{Z} \operatorname{Sp}\{H_{2\beta}e^{-\beta H_{sh} + \sum_{f=1}^4 y_f \frac{\sigma_{qf}}{2}}\},$$
(3.15)

де

$$H_{2\beta} = -H_{sh} + \sum_{f=1}^{4} \left(\sum_{f'=1}^{4} \frac{J_{ff'}}{4} \eta_{f'} + \frac{1}{2} (\vec{\mu}_f \vec{E} + 3\eta_f^2 \mu'_f E_2) \right) \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$

Зауважимо, що в роботі [5] також враховано залежність $\mu(\eta)$, проте не враховувалося розщеплення параметрів взаємодій w_1 і w_2 , J_{11} і J_{33} , J_{12} і J_{34} , J_{14} і J_{23} , J_{22} і J_{44} при наявності зсувних деформацій ε_4 , ε_6 . В результаті, в [5] отримано вирази для термодинамічних характеристик, які наведені в додатку A.4. Молярна теплоємність протонної підсистеми кристала GPI знаходиться чисельним диференціюванням ентропії (3.15):

$$\Delta C^{\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma}.$$
(3.16)

Повну теплоємність вважаємо сумою протонної і граткової складової:

$$C = \Delta C^{\sigma} + C_{latice} \tag{3.17}$$

Теплоємність граткової підсистеми поблизу T_{c} апрок
симуємо прямою

$$C_{lattice} = C_0 + C_1 (T - T_c)$$
(3.18)

Ентропія граткової підсистеми поблизу T_c :

$$S_{lattice} = \int \frac{C_{lattice}}{T} dT = (C_0 - C_1 T_c) \ln(T) + C_1 T + const$$
(3.19)

Повна ентропія, як функція температури і компоненти поля E_i :

$$S_{total}(T, E_i) = S + S_{lattice}$$

$$(3.20)$$

Розв'язавши (3.19) відносно температури при $S_{total}(T, E_i) = const$ і двох величинах поля, можна розрахувати електрокалоричну зміну температури (як показано на рис.3.42):

$$\Delta T = T(S_{total}, E_i(2)) - T(S_{total}, E_i(1)).$$
(3.21)

Зміну температури при адіабатичній зміні поля E_2 чи E_3 також можна розраховувати за відомою формулою

$$\Delta T = -\int_{0}^{E_{i}} \frac{TV}{C} \left(\frac{\partial P_{i}}{\partial T}\right)_{E_{i}} dE_{i}, \qquad (3.22)$$

де $V = v N_A/4$ – молярний об'єм.

3.3.2. Числовий аналіз отриманих результатів. Електрокалоричний ефект в кристалі GPI

Параметри теорії залишаються такими ж як наведено в розділі 1. Лише в сегнетофазі замість *y*-компоненти дипольного моменту $\mu_{13ferro}^y = 3.82 \cdot 10^{-18}$ СГСЕ·см використовуються поправки до ефективних дипольних моментів $\mu_1'=\mu_3'=-0.25\cdot 10^{-18}$ СГСЕ·см та $\mu_2'=\mu_4'=0$ СГСЕ·см.

Розглянемо спочатку, як об'єднана теорія описує діелектричні властивості GPI. При відсутності поля спонтанна поляризація P_2 з підвищенням температури монотонно і неперервно спадає і зануляється при температурі T_c (рис.3.29, крива 0). Для порівняння також приведено розраховані в [5] температурні за-



Рис. 3.29. Температурні залежності поляризації *P*₂ кристала GPI при різних значеннях поля *E*₂ і *E*₃. Криві 0 (теперішній результат), 0'[5], 0"[7], а також символи о [63], △ [64], □ [65], ⊽ [45] відповідають нульовому полю.

лежності $P_2(T)$ (крива 0'), де враховано $\mu(\eta)$, але не враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях. Крім того, приведено розраховані в [7] температурні залежності $P_2(T)$ (крива 0''), де враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$, але не враховано $\mu(\eta)$.

Вплив поздовжнього електричного поля зводиться до розмиття фазового

переходу. В результаті, крива $P_2(T)$ стає згладжена (рис.3.29, криві 2^y , 4^y). В позначеннях кривих " a^y , a^z ," на цих і наступних рисунках число a означає величину поля в MB/м, а індекси y, z – напрям поля (E_y , E_z).

З ростом напруженості поля E_2 поляризація P_2 зростає в усьому температурному діапазоні. Характер такого зростання добре видно на польовій залежності поляризації $P_2(E)$ при різних температурах (рис. 3.30). При прикла-



Рис. 3.30. (а) Залежності поляризації P_2 від поля E_2 при різних температурах $T(\mathbf{K})$ в парафазі: 226 - 1; 227 - 2; 228 - 3; 229 - 4; 230 - 5; і в сегнетофазі: 224 - 1'; 223 - 2'; 222 - 3'; 221 - 4'; 220 - 5'.

данні поля - E_2 поляризація стає від'ємною і крива йде симетрично до кривої поляризації при полі + E_2 , а при $E_2 = 0$ крива $P_2(E)$ має стрибок.

Поперечне поле E_3 індукує компоненту поляризації P_3 (рис.3.31) і понижує температуру T_c , як показано на рис.3.32, При слабих полях фазовий перехід залишається переходом другого роду. При цьому температурна залежність $P_2(T)$ якісно подібна, як і у випадку $E_3=0$ MB/м (рис.3.29, криві 4^z , 5^z), а крива $P_3(T)$ має злам в точці T_c (рис.3.31, криві 2^z , 4^z , 5^z). При полях, сильніших ніж деяке критичне $E^{tr} \approx 5.9$ MB/м (трикритична точка), фазовий перехід стає першого роду (штрихова крива на рис.3.32). Як наслідок, компоненти $P_2(T)$ і $P_3(T)$ мають стрибок в точці T_c (криві 6^z , 6.5^z , 7^z на рис.3.29 і 3.31).



Рис. 3.31. Температурні залежності поляризації P_3 кристала GPI при різних значеннях поля E_3 .



Рис. 3.32. Залежність температури переходу T_c кристала GPI від поперечного поля E_3 .

При відсутності поля поздовжні діелектричні проникності вільного $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ і затиснутого $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ кристалів прямують до безмежності в точці T_c (рис.3.33, суцільна крива 1 і штрихова крива 1', відповідно; а також рис.3.34, криві 0, суцільна і штрихова, відповідно). В параелектричній фазі проникності $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ і $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ співпадають. Для порівняння тут також приведено розраховані в [5] температурні залежності $\varepsilon_{22}^{\sigma,\varepsilon}(T)$ (рис.3.33, криві 2 і 2'), де враховано $\mu(\eta)$, але не враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях. Крім того, приве-



Рис. 3.33. Температурні залежності діелектричної проникності механічно вільного ε^σ₂₂ (суцільні криві) і затиснутого ε^ε₂₂ (штрихові криві) кристала GPI при відсутності поля; символи – експериментальні дані [68](○), [65] (□). Криві 1, 1' отримані в даній роботі, 2, 2' – в роботі [5], 3, 3' – в роботі [7].

дено розраховані в [7] температурні залежності $\varepsilon_{22}^{\sigma,\varepsilon}(T)$ (рис.3.33, криві 3 і 3'), де враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$, але не враховано $\mu(\eta)$.

В поздовжньому електричному полі криві $\varepsilon_{22}^{\sigma,\varepsilon}(T)$ є згладжені (рис.3.34, криві 1^y, 2^y, 4^y, а також рис. 3.35). На рис.3.35 чорними лініями зображено теперішні результати, а червоними – розраховані в [5] без врахування розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях. Слід відзначити, що криві $\varepsilon_{22}^{\sigma}(T)$, розраховані при напруженостях поля $E_2=20$, 30, 40, 70, 120, 170, 220кВ/м, досить добре узгоджується з експериментальними даними [45], які вимірювались при напруженостях поля $E_2=0$, 10, 20, 50, 100, 150, 200кВ/м. Це вказує на існування в кристалі з роботи [45] внутрішнього поздовжнього поля $E_{2in}=20$ кВ/м. Про наявність внутрішнього поля свідчать також польові залежності $\varepsilon_{22}^{\sigma}(E)$ при різних температурах в парафазі (рис.3.36); вони мають згладжені максимуми, зміщені на величину ≈ 20 кВ/м. Експериментальні дані [45] для $\varepsilon_{22}^{\sigma}(T)$ при відсутності поля є в півтора рази завищені, порівняно із рядом інших робіт.



Рис. 3.34. Температурні залежності діелектричної проникності механічно вільного ε^σ₂₂ (суцільні криві) і затиснутого ε^ε₂₂ (штрихові криві) кристала GPI при різних значеннях напруженості електричного поля E₂ і E₃; символи – експериментальні дані [68](○), [65] (□) при відсутності поля.



Рис. 3.35. Температурна залежність діелектричної проникності $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ кристала GPI при різних значеннях напруженості електричного поля $E_2(\text{MB/M})$: 0.0 – 1,1'; 0.02 – 2,2'0; 0.04 – 3,3' \Diamond ; 0.07 – 4,4' \triangleleft ; 0.12 – 5,5' \triangleright ; 0.22 – 6,6' \bigtriangledown . Символи – експериментальні дані [45].



Рис. 3.36. Залежність проникності $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ від поля E_2 при різних температурах T(K): 225.3 - 1; \Box ; 225.6 - 2; \circ ; 225.8 - 3; Δ ; 226.0 - 4; ∇ ; 226.2 - 5 \diamond ; 227.0 – 6; 230.0 - 7. Символи – експериментальні дані [45].

Тому для теоретичного опису даних [45] ми припускаємо, що в цьому зразку GPI параметри $\mu_{13}^y = 4.32 \cdot 10^{-18} \text{CFCE} \cdot \text{см}$, а всі інші параметри такі, як отримано в [7].

В поперечному полі $E_3 < E^{tr}$ поздовжня діелектрична проникність вільного $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ кристала прямує до безмежності в точці T_c (рис.3.34, суцільні криві 4^z , 5^z), тоді як $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ є скінченна (рис.3.34, штрихові криві 4^z , 5^z). В ненульовому полі криві $\varepsilon_{22}^{\sigma}(T)$ і $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(T)$ не співпадають навіть в парафазі. При полях $E_3 > E^{tr}$ через фазовий перехід першого роду проникності $\varepsilon_{22}^{\sigma,\varepsilon}$ стають скінченні і спадають з ростом поля (рис.3.34, криві 6^z , 6.5^z , 7^z).

Поперечні діелектричні проникності вільного $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ і затиснутого $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ кристалів при відсутності поля є скінченні і мають, відповідно, розрив і злам в точці T_c (рис.3.37, суцільна крива 0 і дуже близька до неї штрихова крива 0, відповідно). В параелектричній фазі проникності $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ і $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ співпадають. Для порівняння також приведено розраховані в [5] температурні залежності $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$ (рис.3.37, крива 0') де враховано $\mu(\eta)$, але не враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях.



Рис. 3.37. Температурні залежності діелектричної проникності механічно вільного $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ (суцільні криві) і затиснутого $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ (штрихові криві) кристала GPI при різних значеннях напруженості електричних полів E_2 і E_3 ; символи \circ – експериментальні дані [64] при відсутності поля.

В поздовжньому полі криві $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$ стають згладженими (рис.3.37, крива 4^{y}). У випадку же поперечного поля $E_{3} < E^{tr}$ поперечні діелектричні проникності $\varepsilon_{33}^{\sigma,\varepsilon}$ в сегнетофазі значно зростають порівняно з випадком $E_{3} = 0$, а на кривих $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$ в точці T_{c} виникає розрив (рис.3.37, криві 4^{z} , 5^{z}). Як показано в [25], таке зростання $\varepsilon_{33}^{\sigma,\varepsilon}$ пов'язане розупорядкуванням псевдоспінів у ланцюжку "В" (див рис.1.2) під дією поля E_{3} . Максимальне значення $\varepsilon_{33}^{\sigma,\varepsilon}$ прямує до безмежності при $E_{3} \to E^{tr}$. При полях $E_{3} > E^{tr}$ фазовий перехід стає першого роду, а проникності $\varepsilon_{33}^{\sigma,\varepsilon}$ знову спадають з ростом поля (рис.3.37, криві 6^{z} , 6.5^{z} , 7^{z} , 8^{z}).

Експериментальні криві $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$ при наявності поля E_3 є згладжені поблизу T_c і не мають стрибків (рис.3.38). Щоб пояснити причину такої поведінки проникності $\varepsilon_{33}^{\sigma}$, нами проведено розрахунок цієї компоненти у припущенні, що поряд із прикладеним полем E_3 виникає ще й внутрішнє поле E_2 . Як виявилося, можна досягнути задовільного опису температурної залежності $\varepsilon_{33}^{\sigma}$, якщо покласти $E_2 \sim 0.07E_3$ (рис. 3.38, суцільні чорні криві). На цьому рисунку також



Рис. 3.38. Температурні залежності діелектричної проникності $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ при різних значеннях напруженості електричного поля $E_3(\text{MB/M})$: 0.0 – 1

($0.0 - 1 \triangleleft; 1.0 - 2 \square; 2.0 - 3 \diamondsuit; 3.0 - 4 \triangle; 4.0 - 5 \bigtriangledown [60]$ і при прикладеному одночасно полі $E_2 = 0.07E_3$. Червоні штрихові криві 1'–5' – розраховані в [25] криві $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}(T)$ при тих же значеннях E_3 при одночасному прикладанні поздовжнього поля $E_2 \sim 0.05E_3$ без врахування $\mu(\eta)$.

приведено розраховану в [25] проникність затиснутого кристала $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ при різних значеннях поля E_3 і одночасному прикладанні поздовжнього поля $E_2 \sim 0.05E_3$ (штрихові червоні криві). При цьому в [25] у-компоненти дипольного моменту в сегнето- і парафазі вважалися однакові. Зауважимо, що температура фазового переходу для зразка [60] була 222 К. Для пояснення експериментальних даних [60] ми припускаємо, що в цьому кристалі всі величини взаємодій є пропорційними до взаємодій в кристалі з $T_c=225$ К. Тобто $w^0(222K) = kw^0(225K)$, $\nu_f^{0\pm}(222K) = k\nu_f^{0\pm}(225K), \, \delta_i(222K) = k\delta_i(225K), \, \psi_{fi}^{\pm}(222K) = k\psi_{fi}^{\pm}(225K),$ $\mu_f(222K) = k\mu_f(225K), \, \text{де } k = 0.987 \approx 222/225$. Всі інші параметри є такими, як для кристала із $T_c=225$ К.

З температурних залежностей п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{2i} (рис. 3.39) видно, що при відсутності поля врахування залежності $\mu(\eta)$ (суцільні лінії) дещо збільшує коефіцієнти d_{2i} , порівняно з розрахованими в [3] без врахування залежності $\mu(\eta)$ (штрихові лінії). Поздовжнє поле призводить до появи ненульових їх значень в парафазі, а максумуми на кривих $d_{2i}(T)$



Рис. 3.39. Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{2i} кристала GPI при різних величинах поля $E_2(MB/M)$: 0.0 – 1; 0.03 – 2; 0.07 – 3; 0.12 – 4; 0.22 – 5; 0.5 – 6; 4.0 – 7. Штрихові лінії – результати, отримані в [3] при нульовому полі.

згладжуються, знижуються і зміщується в бік вищих температур. В роботі [65] отримано експериментальні дані для коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації $d_{21}(T)$ і $d_{23}(T)$, які мають ненульові значення в парафазі. Їх можна якісно пояснити, припустивши існування в кристалі внутрішнього поздовжнього поля $\approx 1.2 \text{MB/M}$ (рис.3.40).



Рис. 3.40. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d₂₁ і d₂₃ кристала GPI при напруженості електричного поля 1.2MB/м. Символи о, □ – експериментальні дані [65].

Пружні сталі $c_{ij}^E(T)$ під дією поля E_2 стають згладжені (рис.3.41).

Поздовжнє поле E_2 понижує ентропію кристала в усій температурній області (рис.3.42а, крива 50⁹), оскільки воно впорядковує псевдоспіни в обох підгратках, "A" і "B" (рис.1.2). Ентропія також зменшується під дією попере-





Рис. 3.41. Температурні залежності пружних сталих c_{ij}^E кристала: $c_{11}^E - 1, c_{12}^E - 2, c_{13}^E - 3, c_{22}^E - 4, c_{23}^E - 5, c_{33}^E - 6, c_{15}^E - 7, c_{25}^E - 8, c_{35}^E - 9, c_{55}^E - 10, c_{44}^E - 11, c_{46}^E - 12, c_{66}^E - 13$ при різних значеннях напруженості поля $E_2(\text{MB/M})$: 0.0 – 1; 0.22 – 2; 4.00 – 3. Символи о – експериментальні дані [49].



Рис. 3.42. Температурні залежності молярної ентропії і теплоємності GPI при різних значеннях поля *E*₂ і *E*₃. Символи ◦ – експериментальні дані [50]. Штрихова лінія – гратковий вклад в теплоємність.

чного поля E_3 в парафазі. В сегнетофазі при слабих полях $E_3 < E^{tr}$ ентропія зростає через розупорядкування псевдоспінів у підгратці "В" під дією поля E_3 (рис.3.42a, крива 4^z). Сильне поле $E_3 > E^{tr}$ перекидає псевдоспіни у підгратці "В" і впорядковує їх в напрямку поля. Як наслідок, ентропія знову понижується (рис.3.42a, крива 50^z).

Вплив полів E_2 і E_3 на молярну теплоємність восновному подібний до впливу на діелектричні характеристики: поле E_2 згладжує криву C(T) поблизу температури T_c (рис.3.426, крива 4^y), а поле E_3 понижує T_c (рис.3.426, криві 4^z , 5^z , 6^z , 6.5^z , 7^z).

Як видно з попередніх графіків, теперішня модель, яка враховує $\mu(\eta)$ і розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях, приблизно відтворює результати попередніх розрахунків [5] і [7], а також задовільно описує експериментальні дані для діелектричних характеристик та вплив електричного поля на діелектричну проникність. Тому ця модель може бути використана для дослідження електрокалоричного (ЕК) ефекту в GPI, тобто, зміни температури кристала при адіабатично прикладеному електричному полі.

Спочатку розглянемо поздовжній ЕК ефект. На рис.3.43 представлено ЕК зміну температури ΔT при різних значеннях адіабатично прикладеного поздовжнього поля E_2 , а також польову залежність ΔT при різних значеннях початкової температури (до прикладання поля). При слабих полях ($E_2 < 1$ MB/м) при початковій температурі $T=T_c=225K$ $\Delta T \sim E_2^{2/3}$ (зелена крива на рис.3.436); при $T < T_c \Delta T \sim E_2$ (сині криві на рис.3.436); при $T > T_c \Delta T \sim E_2^2$ (червоні криві на рис.3.436). При полях $E_2 > 1$ MB/м залежності $\Delta T(E_2)$ відхиляються від згаданих законів. Поздовжній ЕК ефект є додатній у всьому температурному діапазоні.

У випадку адіабатичного прикладання поперечного поля E_3 ЕК зміна температури ΔT може бути як додатня, так і від'ємна (рис.3.44). При температурах $T \ge T_c$ поперечний ЕК ефект якісно подібний до поздовжнього: при слабих полях $\Delta T \sim E_3^2$ (зелена і червоні криві на рис.3.44б), при сильних полях залежності $\Delta T(E_3)$ відхиляються від квадратичного закону. При початко-



Рис. 3.43. Температурна залежність ЕК зміни температури GPI при різних величинах поля E_2 (a); польова залежність ЕК зміни температури GPI при різних початкових температурах (б).



Рис. 3.44. Температурна залежність ЕК зміни температури GPI при різних величинах поля E_3 (a); польова залежність ЕК зміни температури GPI при різних температурах (б).

вих температурах $T < T_c$ при слабих полях $E_3 < E^{tr}$ температура кристала нелінійно понижується з полем (сині криві на рис.3.44б). ЕК зміна температури від'ємна. Це пов'язано зі згаданим вище розупорядкуванням псевдоспінів у підгратці "В" під дією поля E_3 , що призводить до збільшення ентропії при постійній температурі (рис.3.42а, крива 4^z) та адіабатичного (при постійній ентропії) пониження температури. Крім того, з рис.3.31 видно, що в сегнетофазі компонента поляризації P_3 зростає з температурою, тобто $\partial P_3/\partial E_3 > 0$. Тоді, відповідно до (3.22), $\Delta T < 0$. При подальшому посиленні поля ($E_3 > E^{tr}$), як вже було сказано вище, псевдоспіни у підгратці "В" перекидаються і впорядковуються в напрямку поля, що призводить до зменшення ентропії при постійній температурі (рис.3.42a, крива 50^z) та ізоентропного підвищення температури.

3.4. Висновки

Прикладання лише поперечного електричного поля E_1 або E_3 при відсутності механічних напруг в сегнетофазі трохи збільшує впорядкування псевдоспінів у ланцюжку "А", і значно помітніше зменшує впорядкування в ланцюжку "В". В результаті температура T_c понижується за квадратичним законом, значно зростають поперечні компоненти проникності ε_{11} і ε_{33} в сегнетофазі, а також індукуються компоненти поляризації P_1 і P_3 в площині XZ у всьому температурному діапазоні.

Оскільки в присутності напруги σ_4 в сегнетофазі всі компоненти $P_{\alpha} \neq 0$, то прикладене додатково до напруги σ_4 ще й поле E_{α} (зокрема E_3) містить складову, паралельну до сумарної поляризації (поздовжню складову $\vec{E}_{\alpha}^* || \vec{P} \rangle$). А поздовжня складова поля призводить до розмивання фазового переходу. Оскільки вплив поля E_1 якісно подібний до впливу E_3 , а вплив напруги σ_6 подібний до впливу σ_4 , то одночасна дія полів і напруг (E_z , σ_6), (E_x , σ_4), (E_x , σ_6) якісно подібна до дії (E_z , σ_4).

Враховано залежність поздовжньої складової ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування $\mu(\eta)$, що дозволило узгодити ефективні дипольні моменти вище і нижче температури фазового переходу T_c . Таке врахування призводить до невеликого збільшення поляризації в сегнетофазі поблизу T_c , збільшення поздовжньої проникності в сегнетофазі та п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{2i} і d_{2i} , але не впливає на поперечну проникність, поздовжню проникність в парафазі, пружні сталі та теплоємність. Проведений числовий розрахунок температурних і польових залежностей термодинамічних характеристик показує, що збільшення поля E_2 приводить до розмивання фазового переходу, зменшення значень діелектричних проникностей ε_{ii} , зменшення величини п'єзоелектричних коефіцієнтів у сегнетофазі та появи їх при всіх температурах.

При слабому поздовжньому полі E_2 електрокалорична зміна температури ΔT лінійно зростає з полем в сегнетофазі, квадратично – в парафазі і за законом $\Delta T \sim E_2^{2/3}$ при при початковій температурі $T=T_c$. В сильному полі залежності $\Delta T(E_2)$ відхиляються від згаданих законів.

В поперечному полі E_3 ЕК ефект в парафазі якісно подібний до поздовжнього ЕК, тоді як в сегнетофазі він може бути від'ємний. Це пов'язано з антисегнетоелектричним впорядкуванням в площині XZ нижче точки T_c .

РОЗДІЛ 4

ПОЛЬОВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНІ ЕФЕКТИ В КВАЗІОДНОВИМІРНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ СЅН₂РО₄ І RBD₂PO₄

Запропоновано двопідграткову псевдоспінову модель деформованого квазіодновимірного сегнетоелектрика з водневими зв'язками CsH₂PO₄, яка враховує лінійні за деформаціями гратки ε_1 , ε_2 , ε_3 і ε_5 внески в енергію псевдоспінової підсистеми. Модель враховує також залежність ефективних дипольних моментів псевдоспінів від параметрів порядку, що дозволяє узгодити ефективні дипольні моменти в сегнето- і парафазі. У рамках цієї моделі в наближенні двочастинкового кластера досліджено поведінку спонтанної поляризації, поздовжньої діелектричної проникності, п'єзоелектричних коефіцієнтів, пружних сталих і молярної теплоємності під дією гідростатичного та одновісних тисків, а також поздовжнього електричного поля. Пояснено перехід в антисегнетофазу при великих гідростатичних тисках. Вивчено характер розмиття фазового переходу парафаза-сегнетофаза, а також пригнічення антисегнетофази в електричному полі.

Запропоновано модифіковану псевдоспінову модель кристала RbD_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_1 , ε_2 , ε_3 та ε_5 внесків в енергію псевдоспінової системи. На основі запропонованої моделі в наближенні двочастинкового кластера досліджено вплив гідростатичного тиску на фазовий перехід та статичну діелектричну проникність кристала. Отримано добре узгодження розрахованих характеристик з експериментальними даними.

4.1. Вступ

Сегнетоелектрик з водневими зв'язками CsH₂PO₄ (CDP) є прикладом кристала, де ефекти тиску і поля є суттєві. В цьому кристалі є два структурно нееквівалентні типи водневих зв'язків різної довжини (рис.4.1, б). Довші зв'яз-



Рис. 4.1. Примітивна комірка кристалу CsH₂PO₄ в сегнетоелектричній фазі.

ки мають одне положення рівноваги для протонів, а коротші зв'язки мають два рівноважні положення. Вони з'єднують групи PO₄ в ланцюжки вздовж *b*-осі (рис.4.1, а); тому кристал є квазіодновимірним. При кімнатній температурі при відсутності тиску кристал перебуває в параелектричній фазі і має моноклінну симетрію (просторова група P2₁/m) [78, 79]. При цьому протони на коротких зв'язках знаходяться в двох рівноважних положеннях з однаковою імовірністю. Нижче $T_c = 153$ K кристал переходить у сегнетоелектричну фазу (просторова група P2₁) [80, 81] із спонтанною поляризацією вздовж кристалографічної *b*-осі, а протони з більшою імовірністю займають верхнє положення (рис.4.1, а).

На основі діелектричних досліджень [82, 83] було встановлено, що при гідростатичних тисках $p = p_c = 0,33$ ГПа і $T_c^{cr} = 124.6$ К виникають подвійні гістерезисні петлі, тобто відбувається перехід в антисегнетоелектричну фазу. За допомогою дослідження дифракції нейтронів [84] було встановлено, що в антисегнетофазі елементарна комірка кристалу CDP подвоюється вздовж *a*-осі, так як виникають дві підгратки у формі площин (b,c), які поляризовані антипаралельно вздовж b-осі і чергуються вздовж a-осі. Симетрія залишається моноклінною (просторова група $P2_1$), а параметри подвоєної гратки a = 15,625 Å, b = 6,254 Å, c = 4,886 Å, $\beta = 108,08^{\circ}$. При цьому в антисегнетофазі відбувається досить значне відносне зміщення атомів Cs і груп PO_4 в (a, c)-площині і поворот груп PO_4 на 36,8° в протилежних напрямках навколо *b*-осі, яка проходить через атом *P*. Протони на водневих зв'язках виявляються впорядкованими в сусідніх підгратках антипаралельним чином. При дуже великих тисках виникає антисегнетофаза другого типу (AF2), в якій дві підгратки мають форму ланцюжків вздовж b-осі, які поляризовані антипаралельно вздовж b-осі і чергуються в шаховому порядку. Фаза AF2 була передбачена на основі досліджень ЯМР [85] і підтверджена в [86] на основі вимірювань дифракції Х-променів і діелектричних вимірювань.

Результати вимірювань діелектричної проникності при різних значеннях гідростатичного тиску, які наведені в роботах [83, 86–88], не узгоджуються між собою. Зокрема, вони мають різну швидкість зміни температури фазового переходу з тиском, а також різні максимальні значення проникності. Це свідчить про високу чутливість діелектричних властивостей до якості вирощених зразків.

Крім експериментальних досліджень, в роботах [89–91] проводилося дослідження динаміки гратки для кристалів CsH_2PO_4 і CsD_2PO_4 . Було розраховано фононний спектр цих кристалів, на основі якого розраховано молярну теплоємність. Отримана температурна залежність теплоємності якісно узгоджується з експериментальними даними, за вийнятком області температур поблизу фазового переходу. Пізніше на основі першопринципних розрахунів показано важливу роль тунелювання протонів на зв'язках [92], а також розраховано п'єзоелектричні коефіцієнти, пружні сталі і молярну теплоємність CsH₂PO₄ [93, 94].

Спроба теоретичного опису пара-сегнетоелектричного i параантисегнетоелектричного фазових переходів в CsH₂PO₄ і CsD₂PO₄ і експериментальних даних для діелектричної проникності зроблена в роботі [95], в якій кристал описується псевдоспінами ізінгівських ланцюжків. Взаємодія всередині ланцюжків враховується точно, а диполь-дипольна взаємодія між ланцюжками – в наближенні молекулярного поля. Отримано вирази для спонтанної поляризації, рівняння для температур сегнето- і антисегнетоелектричного фазових переходів, вирази для діелектричної проникності. Вважалось, що взаємодії лінійно зменшуються з тиском, причому взаємодія між ланцюжками змінює знак, коли тиск перевищує критичний. Але в цій роботі не розглядалось питання опису запропонованою теорією експериментальних даних для діелектричної проникності.

Пізніше в роботі [96] використовуючи псевдоспінову модель [95] і наближення двочастинкового кластера для короткосяжних конфігураційних взаємодій розраховані термодинамічні і динамічні характеристики кристалів типу CsH₂PO₄ при різних значеннях гідростатичного тиску. Було отримано добре узгодження теорії з експериментальними даними для діелектричної проникності і для баричної залежності температури переходу пара-сегнетофаза і параантисегнетофаза. Проте в моделі [95, 96] не враховано деформації гратки і неможливо отримати п'єзоелектричні і пружні властивості кристала.

В роботі [97] виміряно температурні залежності деформацій гратки ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_5 . Там також запропоновано квазіодновимірну модель Ізінга для кристала CsH₂PO₄, в якій параметри взаємодій є лінійними функціями від цих деформацій. На основі цієї моделі було пояснено температурну поведінку $\varepsilon_j(T)$. Проте ця модель не розглядає кристал як дві підгратки і не дозволяє описати перехід сегнето-антисегнетоелектрик при сильних тисках.

В роботі [98] запропонована двопідграткова псевдоспінова модель дефор-
мованого кристалу CsH_2PO_4 , в якій взаємодії між найближчими псевдоспінами в ланцюжку враховуються в наближенні двочастинкового кластера, а далекосяжні (в тому числі міжланцюжкові) – в наближенні молекулярного поля. При цьому параметри взаємодій є лінійними функціями від деформацій ε_j . В результаті розраховано температурні залежності спонтанної поляризації, діелектричної проникності, п'єзоелектричні коефіцієнти і пружні сталі. В роботі [15] на основі запропонованої в [98] моделі деформованого кристала типу CsH_2PO_4 вивчено вплив гідростатичного тиску на температуру фазового переходу, поздовжні статичні діелектричні характеристики кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

Як відомо, при наявності поздовжнього поля E_y фазовий перехід другого роду розмивається, а температурна залежність поздовжньої проникності $\varepsilon_{yy}(T)$ має заокруглений максимум. В той же час, в роботах [15, 98] для опису поздовжньої діелектричної проникності ε_{yy} використано ефективні дипольні моменти, які мають різні значення у пара- і сегнетофазі. Це призводить до виникнення стрибка на кривій $\varepsilon_{yy}(T)$ замість заокругленого максимума при наявності зовнішнього поля E_y . Для того, щоб описати розмиття фазового переходу в роботах [9, 28] модифіковано модель [98], припускаючи, що ефективний дипольний момент на водневому зв'язку залежить від параметра впорядкування на цьому зв'язку, оскільки цей параметр поблизу точки фазового переходу повинен мінятися з температурою неперервно при наявності поля.

Кристал RbD₂PO₄ також має квазіодновимірну структуру, подібно як в CsH₂PO₄. Цей кристал може перебувати у трьох фазах з різними симетріями [99–101]. Високотемпературній фазі (I) властива просторова група $P2_1/m$. Елементарна комірка RbD₂PO₄ з параметрами $a = 7,683 \cdot 10^{-8}$ см, $b = 6,170 \cdot 10^{-8}$ см, $c = 4,78 \cdot 10^{-8}$ см, $\beta = 109,10^{\circ}, v = 428, 2 \cdot 10^{-24}$ см³ містить дві формульні одиниці (Z = 2)[100].

При $T_{c1} = 377$ К відбувається фазовий перехід у проміжну фазу (II), симетрія якої є $P2_1/c$, тобто відбувається зміна звичайної площини симетрії на ковзну ($m \rightarrow c$) та подвоєння розміру елементарної комірки вздовж с-осі (a, b, 2c), а Z = 4. Фази I і II не виявляють жодних полярних властивостей. При $T_{c2} = 317$ К кристал переходить в низькотемпературну фазу (III). Низькотемпературний фазовий перехід зв'язаний з атомними зміщеннями вздовж *c*-осі, формуванням надграткової структури і подвоєнням параметра *a* (2*a*, *b*, 2*c*), а Z стає рівним 8. При цьому симетрія та полярні властивості фази III були предметом тривалого обговорення. В роботах [99, 102] на підставі рентгенівських, а в [103] на основі нейтронографічних досліджень для опису структури RbD₂PO₄ була визначена просторова група P2₁. Проте, в результаті нейтроноструктурних досліджень [104] симетрія фази III була ідентифікована як P2₁/*n*. Результати теоретико-групового аналізу структурних даних щодо дейтронного впорядкування [105] показують, що низькотемпературна фаза кристала RbD₂PO₄ повинна мати симетрію *P*2₁.

Не було однозначності і у визначеності полярної природи фази III RbD₂PO₄. В роботах [106, 107] досліджувалась спонтанна поляризація цього кристалу. Було показано, що кристал RbD₂PO₄ є слабо полярним зі спонтанною поляризацією вздовж b-осі, яка дорівнює $\Delta P_s = P_{sa} - P_{sb} = 0.02$ мкКл/см² і сильною підгратковою спонтанною поляризацією $P_{sa}=1.8~{
m kKn/cm^2}$ при 303 К. А в роботі [108] було встановлено, що спонтанна поляризація виникає при температурі Т₂-6 К. Автори цієї роботи припустили, що в інтервалі температур T_2 – $(T_2$ -6) має місце строго антисегнетоелектрична фаза, а нижче T_2 -6 К кристал RbD₂PO₄ є сегнетіелектриком. На основі теоретико-групового аналізу спроба пояснити сегніелектричні властивості фази III була здіснена в роботі [109]. Однак, характерні для антисегнетоелектричного стану подвійні петлі гістерезису у низькотемпературній фазі спостерігались при дослідженні діелектричних характеристик кристалу [106]. Не змогли остаточно вияснити полярну природу фази III і дослідження діелектричних [106, 108, 110–114], структурних [99, 100, 102–104, 115] та пружних [116] характеристик кристалу RbD₂PO₄. Остаточно тип полярних властивостей RbD₂PO₄, можна вважати, вияснено в роботі [105]. На основі комплексного теоретико-групого аналізу можливих змін симетрії кристалу при ФП та порівнянні результатів моделювання динаміки гратки в різних структурних фазах [105, 117] з експериментальними даними показано, що фаза III повинна виявляти не сегнетіелектричні, а антисегнетоелектричні властивості.

У кристалічній структурі кристала RbD₂PO₄ є два типи водневих зв'язків, що з'єднують групи PO₄ [100]. Коротші зв'язки довжиною 2.470Å з'єднують групи PO₄ в зигзагоподібні ланцюжки вздовж осі *b*. Дейтрони на цих зв'язках розподілені з однаковою імовірністю по двох можливих положеннях рівноваги при $T > T_{c2}$, а при $T < T_{c2}$ появляється спонтанна асиметрія заселеності. Довші водневі зв'язки, довжиною 2.493Å [116] зв'язують групи PO₄ вздовж *c*-осі, причому дейтрони на цих зв'язках мають лише одне положення рівноваги.

Вимірювання діелектричної проникності RbD₂PO₄ проведено в в роботі [111] в інтервалі температур від 300 К до 450 К на частотах 0,001 ГГц, 0,45 ГГц і 1 ГГц, та в [108, 118] при температурах 300<T<425К в діапазоні частот від 0,01-52 ГГц.

У роботі [111] для опису статичних діелектричних характеристик моноклінного кристала RbD₂PO₄ була використана двопідграткова квазіодновимірна модель Ізінга, в якій точно враховані короткосяжні кореляції між псевдоспінами в ланцюжках, а далекосяжні взаємодії – в наближенні молекулярного поля. В цій роботі було досягнуто задовільного опису температурної залежності статичної діелектричної проникності $\varepsilon_{22}(T)$, але не було отримано узгодження теорії з експериментальними даними для спонтанної поляризації. У роботі [111], проте, не проводились розрахунки динамічних характеристик RbD₂PO₄.

У роботах [119, 120] проведено детальний аналіз даних рентгеноструктурних досліджень RbD_2PO_4 , здійснено симетрійний аналіз взаємодій між дейтронами на водневих зв'язках, а також досліджені можливі упорядкування дейтронів на більш коротких водневих зв'язках. Була запропонована модель моноклінного кристала RbD_2PO_4 , на основі якої в кластерному наближенні, вважаючи полярний стан в низькотемпературній фазі сегнетіелектричним, розраховано діелектричну проникність кристала RbD_2PO_4 , а також проведено порівняння результатів теоретичного розрахунку з експериментальними даними [118]. В роботі [96] було досліджено вплив гідростатичного тиску на діелектричну проникність RbD₂PO₄ припустивши, що модельні параметри лінійно залежать від тиску.

У роботах [16, 121] було модифіковано модель протонного впорядкування моноклінного RbD₂PO₄, врахуввши лінійні за деформаціями ε_i та ε_5 внесків в енергію дейтронної системи. Розраховано статичну і динамічну діелектричну проникність кристала. Досліджено вплив гідростатичного тиску на фізичні характеристики кристала. При цьому низькотемпературна III фаза для кристала RbD₂PO₄ вважається антисегнетоелектричною, відповідно до [105].

4.2. Вплив гідростатичного тиску та поздовжнього електричного поля на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірного сегнетоелектрика CsH₂PO₄

4.2.1. Модель кристала CsH_2PO_4

Будемо розглядати систему протонів у CsH_2PO_4 , що рухаються на коротких O-H...O зв'язках між групами HPO₄, які утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж *b*-осі кристалу. Примітивна комірка гратки Браве наведена на рис.4.1, що відповідає сегнетоелектричній фазі. Цій комірці належить один ланцюжок, позначений на рис.4.1 як "A". Щоб описати перехід в антисегнетофазу при високих тисках ми будемо розглядати розширену примітивну комірку, яку утворюють два ланцюжки ("A" і "B"). Всі ланцюжки "A" формують підгратку "A", а всі ланцюжки "B" – підгратку "B". Кожний ланцюжок в примітивній комірці містить два сусідніх тетраедри PO₄ (типу "I" і "II") разом з двома короткими водневими зв'язками (відповідно, "1" і "2").

Припишемо протонам на зв'язках дипольні моменти \vec{d}_{q1}^A , \vec{d}_{q2}^A , \vec{d}_{q1}^B , \vec{d}_{q2}^B . Псевдоспінові змінні $\frac{\sigma_{q1}^A}{2}$, $\frac{\sigma_{q2}^A}{2}$, $\frac{\sigma_{q2}^B}{2}$, $\frac{\sigma_{q2}^B}{2}$ описують зміни, пов'язані з перевпорядкуванням відповідних дипольних моментів структурних одиниць: $\vec{d}_{q1,2}^{A,B} = \vec{\mu}_{q1,2}^{A,B} \frac{\sigma_{q1,2}^{A,B}}{2}$. Середні значення $\langle \frac{\sigma}{2} \rangle = \frac{1}{2}(n_a - n_b)$ пов'язані з різницями заселеностей двох можливих положень протонів на водневих зв'язках, n_a і n_b . Гамільтоніан протонної системи CsH₂PO₄ врахувує короткосяжні і далекосяжні взаємодії. При прикладанні напруг, які не змінюють симетрію кристала $\sigma_1 = \sigma_{xx}, \sigma_2 = \sigma_{yy}, \sigma_3 = \sigma_{zz}, \sigma_5 = \sigma_{xz} (X \perp (b,c), Y \parallel b, Z \parallel c), а також$ $електричного поля <math>E_2 = E_y$ його можна записати таким чином:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{short} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_E + \hat{H}'_E, \qquad (4.1)$$

де N – загальна кількість розширених примітивних комірок гратки Браве.

Перший доданок в (4.1) - затравна енергія, яка відповідає гратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Вона включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, що виражаються через електричне поле E_2 та деформації, які не змінюють симетрію гратки, $\varepsilon_1 = \varepsilon_{xx}$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{yy}, \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz}, \varepsilon_5 = 2\varepsilon_{xz}$:

$$U_{seed} = v\{\frac{1}{2}\sum_{j,j'} c_{jj'}^{E0}\varepsilon_j\varepsilon'_j - \sum_j e_{2j}^0 E_2\varepsilon_j - \frac{1}{2}\chi_{22}^{\varepsilon_0}E_2^2\}, \quad j,j' = 1, 2, 3, 5, \quad (4.2)$$

де $c_{jj'}^{E0}$, e_{2j}^{0} , $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$ – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливість механічно затиснутого кристалу. v – об'єм розширеної примітивної комірки. В параелектричній фазі всі коефіцієнти $e_{2j}^{0} \equiv 0.$

Інші доданки в (4.1) описують псевдоспінову частину гамільтоніана. Зокрема, другий доданок в (4.1) – гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\hat{H}_{short} = -2w \sum_{qq'} \left(\frac{\sigma_{q1}^{A}}{2} \frac{\sigma_{q'2}^{A}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{B}}{2} \frac{\sigma_{q'2}^{B}}{2} \right) \left(\delta_{\mathbf{R}_{q}\mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_{q}+\mathbf{R}_{b},\mathbf{R}_{q'}} \right).$$
(4.3)

В (4.3) $\sigma_{q1,2}^{A,B}$ – z-компонента оператора псевдоспіна, що описує стан зв'язку "1" або "2" ланцюжка "А" або "В", в *q*-ій комірці, **R**_b – вектор гратки вздовж ОУ-осі. Перший символ Кронекера відповідає взаємодії протонів у ланцюжках поблизу тетраедрів РО₄ типу "І", а другий – поблизу тетраедрів РО₄ типу "ІІ". Внески в енергію взаємодії між псевдоспінами біля тетраедрів різного типу є однаковий.

Величину w, яка описує короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках,

розкладаємо в ряд за деформаціями ε_j , обмежуючись лінійними доданками:

$$w = w^{0} + \sum_{j} \delta_{2j} \varepsilon_{j}, (j = 1, 2, 3, 5).$$
(4.4)

Доданок \hat{H}_{long} в (4.1) враховує далекосяжні диполь-дипольні взаємодії та непрямі (через коливання гратки) міжпротонні взаємодії в наближенні середнього поля:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{long} &= \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^A \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'}^A \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^A \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^A}{2} + (4.5) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'}^B \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^B}{2} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^A \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'}^B \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf}^A \rangle}{2} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'}^A \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^A \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^B}{2} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'}^A \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^B}{2} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'}^A \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^B}{2} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^B}{2} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf'}^B \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^B \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} - \\ &= \frac{\langle \sigma_{qq'}^A \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} - \\ &= \frac{\langle \sigma_{qq'}^A \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^A \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q$$

де перші два доданки описують ефективну далекосяжну взаємодію між псевдоспінами всередині підгратки "A" або "B", а два наступні – між псевдоспінами різних підграток "A" і "B". Враховуючи, що $\langle \sigma_{qf}^{A,B} \rangle$ не залежить від номера комірки q, запишемо (4.5) в такому вигляді:

$$\hat{H}_{long} = NH^0 + \hat{H}_2, \tag{4.6}$$

де

$$H^{0} = \frac{1}{8} [J_{11}(\langle \sigma_{1}^{A} \rangle^{2} + \langle \sigma_{1}^{B} \rangle^{2}) + J_{22}(\langle \sigma_{2}^{A} \rangle^{2} + \langle \sigma_{2}^{B} \rangle^{2}) + (4.7) + 2J_{12}(\langle \sigma_{1}^{A} \rangle \langle \sigma_{2}^{A} \rangle + \langle \sigma_{1}^{B} \rangle \langle \sigma_{2}^{B} \rangle] + (4.7) + \frac{1}{4} [K_{11}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle \langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle \langle \sigma_{2}^{B} \rangle + K_{12}(\langle \sigma_{1}^{A} \rangle \langle \sigma_{2}^{B} \rangle + \langle \sigma_{1}^{B} \rangle \langle \sigma_{2}^{A} \rangle)],$$

$$\hat{H}_{2} = -\sum_{q} \{ (J_{11}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{12}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{11}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q1}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q2}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q2}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q2}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q2}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q2}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q2}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q2}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle) \frac{\sigma_{q2}^{A}}{4} + (4.8) + (J_{12}\langle \sigma_{1}^{A} \rangle + J_{22}\langle \sigma_{2}^{A} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{1}^{B} \rangle + K_{22}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle + K_{12}\langle \sigma_{2}^{B} \rangle + K$$

148

$$+ (J_{11}\langle \sigma_1^B \rangle + J_{12}\langle \sigma_2^B \rangle + K_{11}\langle \sigma_1^A \rangle + K_{12}\langle \sigma_2^A \rangle) \frac{\sigma_{q1}^B}{4} + (J_{12}\langle \sigma_1^B \rangle + J_{22}\langle \sigma_2^B \rangle + K_{12}\langle \sigma_1^A \rangle + K_{22}\langle \sigma_2^A \rangle) \frac{\sigma_{q2}^B}{4} \}.$$

Тут параметри $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$ і $K_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} K_{ff'}(qq') - фур'є-образи констант далекосяжних взаємодій між протонами при <math>\mathbf{k} = 0$. Розкладемо параметри $J_{ff'}$ і $K_{ff'}$ в ряд за деформаціями ε_j обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{11} = J_{22} = J_1 + \sum_{j} \bar{\varphi}_{1j} \varepsilon_j, \qquad J_{12} = J_{21} = J_2 + \sum_{j} \bar{\varphi}_{2j} \varepsilon_j, \qquad (4.9)$$
$$K_{11} = K_{22} = K_1 + \sum_{j} \varphi_{1j} \varepsilon_j, \qquad K_{12} = K_{21} = K_2 + \sum_{j} \varphi_{2j} \varepsilon_j,$$

Враховуючи наступну в CDP симетрію псевдоспінів у ланцюжках

$$\langle \sigma_{q1}^A \rangle = \langle \sigma_{q2}^A \rangle = \eta_1, \quad \langle \sigma_{q1}^B \rangle = \langle \sigma_{q2}^B \rangle = \eta_2$$

$$(4.10)$$

отримуємо вирази (4.7), (4.8) у такому вигляді:

$$\hat{H}^{0} = \nu_{1}(\eta_{1}^{2} + \eta_{2}^{2}) + 2\nu_{2}\eta_{1}\eta_{2}, \qquad (4.11)$$

$$\hat{H}_{2} = \sum_{q} \{-(2\nu_{1}\eta_{1} + 2\nu_{2}\eta_{2}) \left(\frac{\sigma_{q1}^{A}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{A}}{2}\right) - (2\nu_{2}\eta_{1} + 2\nu_{1}\eta_{2}) \left(\frac{\sigma_{q1}^{B}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{B}}{2}\right)\}. \quad (4.12)$$

Тут використані такі позначення

$$\nu_{1} = \frac{1}{8} (J_{11} + J_{22} + 2J_{12}) = \nu_{1}^{0} + \sum_{j} \psi_{j1} \varepsilon_{j},$$

$$\nu_{1}^{0} = \frac{1}{4} (J_{1} + J_{2}), \quad \psi_{j1} = \frac{1}{4} (\bar{\varphi}_{1j} + \varphi_{1j}),$$

$$\nu_{2} = \frac{1}{8} (K_{11} + K_{22} + 2K_{12}) = \nu_{2}^{0} + \sum_{j} \psi_{j2} \varepsilon_{j},$$

$$\nu_{2}^{0} = \frac{1}{4} (K_{1} + K_{2}), \quad \psi_{j2} = \frac{1}{4} (\bar{\varphi}_{2j} + \varphi_{2j}).$$
(4.14)

Четвертий доданок в (4.1) описує взаємодію псевдоспінів з електричним полем:

$$\hat{H}_E = -\sum_q \mu_y E_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^A}{2} + \frac{\sigma_{q2}^A}{2} + \frac{\sigma_{q1}^B}{2} + \frac{\sigma_{q2}^B}{2} \right), \qquad (4.15)$$

де μ_y – проекція ефективного дипольного моменту псевдоспіна на координатну вісь Y.

Доданок \hat{H}'_E у гамільтоніані (4.1) враховує згадану вище залежність ефективних дипольних моментів від середнього значення оператора псевдоспіна s_f :

$$\hat{H}'_{E} = -\sum_{qf} s_{f}^{2} \mu' E_{2} \frac{\sigma_{qf}}{2} = -\sum_{qf} \left(\frac{1}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'f} \right)^{2} \mu' E_{2} \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$
 (4.16)

де σ_{qf} (f=1, 2, 3, 4) є скорочене позначення псевдоспінів σ_{q1}^A , σ_{q2}^A , σ_{q1}^B , σ_{q2}^B , відповідно. Тут вибрані поправки до дипольних моментів $s_f^2 \mu'$ замість $s_f \mu'$ з міркувань симетрії, енергія не повинна змінитись при зміні поля і всіх псевдоспінів на протилежні.

Доданок \hat{H}'_E , як і далекосяжні взаємодії, враховується в наближенні середнього поля:

$$\hat{H}'_{E} = -\sum_{qf} \left(\frac{1}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'f} \right)^{2} \mu' E_{2} \frac{\sigma_{qf}}{2} =$$

$$-\frac{1}{N^{2}} \sum_{qf} \sum_{q'} \sum_{q''} \sigma_{qf} \sigma_{q'f} \sigma_{q''f} \frac{\mu' E_{2}}{2} \approx$$

$$-\frac{1}{N^{2}} \sum_{qf} \sum_{q'} \sum_{q''} ((\sigma_{qf} + \sigma_{q'f} + \sigma_{q''f})\eta_{f}^{2} - 2\eta_{f}^{3}) \frac{\mu' E_{2}}{2} =$$

$$-3 \sum_{q} \sum_{f=1}^{4} \frac{\sigma_{qf}}{2} \eta_{f}^{2} \mu' E_{2} + N \sum_{f=1}^{4} \eta_{f}^{3} \mu' E_{2}.$$

$$(4.17)$$

Враховуючи (4.10), вираз (4.17) можна записати так:

$$\hat{H}'_{E} = -3\sum_{q} \mu' E_2 \left(\frac{\eta_1^2 \sigma_{q1}^A}{2} + \frac{\eta_1^2 \sigma_{q2}^A}{2} + \frac{\eta_2^2 \sigma_{q1}^B}{2} + \frac{\eta_2^2 \sigma_{q2}^B}{2} \right) + 2N(\eta_1^3 + \eta_2^3)\mu' E_2.$$
(4.18)

При розрахунках термодинамічних характеристик CDP використаємо наближення двочастинкового кластера для короткосяжних взаємодій. В цьому наближенні термодинамічний потенціал має такий вигляд:

$$G = NU_{seed} + NH^0 + 2N(\eta_1^3 + \eta_2^3)\mu'E_2 - Nv\sum_j \sigma_j\varepsilon_j - \frac{1}{2}\sigma_j\varepsilon_j - \frac{1}{2}\sigma_j\varepsilon_j$$

$$-k_B T \sum_{q} \left\{ 2 \ln \operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}} - \ln \operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(1)A}} - \ln \operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(1)B}} \right\}, \quad (4.19)$$

151

де $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B – стала Больцмана, $\hat{H}_q^{(2)}$, $\hat{H}_q^{(1)A}$, $\hat{H}_q^{(1)B}$ – двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються наступними виразами:

$$\hat{H}_{q}^{(2)} = -2w\left(\frac{\sigma_{q1}^{A}\sigma_{q2}^{A}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{B}\sigma_{q2}^{B}}{2}\right) - \frac{y_{1}}{\beta}\left(\frac{\sigma_{q1}^{A}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{A}}{2}\right) - \frac{y_{2}}{\beta}\left(\frac{\sigma_{q1}^{B}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{B}}{2}\right), \quad (4.20)$$

$$\hat{H}_{q}^{(1)A} = -\frac{\bar{y}_{1}}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{A}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{A}}{2} \right), \quad \hat{H}_{q}^{(1)B} = -\frac{\bar{y}_{2}}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{B}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{B}}{2} \right), \tag{4.21}$$

де використані такі позначення:

$$y_1 = \beta \Delta_1 + 2\beta \nu_1 \eta_1 + 2\beta \nu_2 \eta_2 + \beta (\mu_y E_2 + 3\eta_1^2 \mu' E_2), \qquad (4.22)$$

$$y_2 = \beta \Delta_2 + 2\beta \nu_2 \eta_1 + 2\beta \nu_1 \eta_2 + \beta (\mu_y E_2 + 3\eta_2^2 \mu' E_2), \qquad (4.23)$$

$$\bar{y}_1 = \beta \Delta_1 + y_1, \quad \bar{y}_2 = \beta \Delta_2 + y_2.$$

Тут Δ_l – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні ці поля визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціалу $\partial G/\partial \Delta_l = 0$, з якої виникає умова самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf}^{A,B} \rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з двочастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\eta_{1} = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf}^{A} e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(2)}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(2)}}} = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf}^{A} e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(1)A}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(1)A}}},$$
(4.24)
$$\eta_{2} = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf}^{B} e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(2)}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(2)}}} = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf}^{B} e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(1)B}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{q}^{(1)B}}}.$$

Тоді на основі (4.24) з врахуванням (4.10), (4.20) і (4.21) отримуємо вирази для параметрів впорядкування:

$$\eta_1 = \frac{1}{D} \left[\operatorname{sh}(y_1 + y_2) + \operatorname{sh}(y_1 - y_2) + 2a\operatorname{sh}y_1 \right] = \operatorname{th}\frac{\bar{y}_1}{2}, \quad (4.25)$$
$$\eta_2 = \frac{1}{D} \left[\operatorname{sh}(y_1 + y_2) - \operatorname{sh}(y_1 - y_2) + 2a\operatorname{sh}y_2 \right] = \operatorname{th}\frac{\bar{y}_2}{2},$$

Тут використані такі позначення:

$$D = \operatorname{ch}(y_1 + y_2) + \operatorname{ch}(y_1 - y_2) + 2\operatorname{ach}y_1 + 2\operatorname{ach}y_2 + 2a^2,$$
$$a = e^{-\frac{w}{k_B T}}.$$

Виключаючи кластерні поля Δ_l з виразу $\eta_l = \text{th}(\bar{y}_l/2)$ (див. (4.25)), отримаємо (4.22), (4.23) в такому вигляді:

$$y_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta_1}{1-\eta_1} + \beta \nu_1 \eta_1 + \beta \nu_2 \eta_2 + \frac{1}{2} \beta (\mu_y E_2 + 3\eta_1^2 \mu' E_2), \qquad (4.26)$$

$$y_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta_2}{1-\eta_2} + \beta \nu_2 \eta_1 + \beta \nu_1 \eta_2 + \frac{1}{2} \beta (\mu_y E_2 + 3\eta_2^2 \mu' E_2).$$
(4.27)

4.2.2. Поздовжні діелектричні та теплові характеристики CDP

Використовуючи (4.19) запишемо термодинамічний потенціал в розрахунку на одну розширену примітивну комірку в такому вигляді:

$$g = U_{seed} + H^0 + 2(\eta_1^3 + \eta_2^3)\mu' E_2 + 2k_B T \ln 2 - 2w - v \sum_j \sigma_j \varepsilon_j - (4.28)$$
$$-k_B T \ln(1 - \eta_1^2) - k_B T \ln(1 - \eta_2^2) - 2k_B T \ln D.$$

Використовуючи рівняння рівноваги

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_2} = 0,$$

отримуємо систему рівнянь для деформацій ε_j :

$$\sigma_{j} = c_{j1}^{E0} \varepsilon_{1} + c_{j2}^{E0} \varepsilon_{2} + c_{j3}^{E0} \varepsilon_{3} + c_{j5}^{E0} \varepsilon_{5} - e_{2j}^{0} E_{2} - \frac{2\delta_{j}}{v} + \frac{4\delta_{j}}{vD} M - (4.29) - \frac{1}{v} \psi_{j1} (\eta_{1}^{2} + \eta_{2}^{2}) - \frac{2}{v} \psi_{j2} \eta_{1} \eta_{2},$$

де

$$M = \left[a\mathrm{ch}y_1 + a\mathrm{ch}y_2 + 2a^2\right].$$

У випадку прикладання гідростатичного тиску $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p, \ \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0.$

На основі термодинамічного потенціалу (4.28) легко отримати вирази для різних термодинамічних характеристик. Зокрема, поздовжня компонента поляризації P_2 має вигляд:

$$P_{2} = -\left(\frac{\partial g}{\partial E_{2}}\right)_{\sigma_{j}} = \sum_{j} e_{2j}^{0} \varepsilon_{j} + \chi_{22}^{\varepsilon_{0}} E_{2} + \frac{\mu_{y}}{v} (\eta_{1} + \eta_{2}) + \frac{\mu'}{v} (\eta_{1}^{3} + \eta_{2}^{3}). \quad (4.30)$$

Ізотермічна діелектрична сприйнятливість механічно затиснутого кристала:

$$\chi_{22}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_j} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{\beta \tilde{\mu}_{1y}^2}{2v\Delta} \{D(\varkappa_{11} + \varkappa_{12}) - (\tilde{\varphi}_2 - \beta \nu_2)(\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2)\} + \frac{\beta \tilde{\mu}_{2y}^2}{2v\Delta} \{D(\varkappa_{12} + \varkappa_{22}) - (\tilde{\varphi}_1 - \beta \nu_2)(\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2)\}, \quad (4.31)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{split} \Delta &= D^2 - D[\tilde{\varphi}_1 \varkappa_{11} + \tilde{\varphi}_2 \varkappa_{22} + 2\beta \nu_2 \varkappa_{12}] + [\tilde{\varphi}_1 \tilde{\varphi}_2 - (\beta \nu_2)^2] (\varkappa_{11} \varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2), \\ \tilde{\varphi}_1 &= \varphi_1 + 3\eta_1 \beta \mu' E_2, \quad \tilde{\varphi}_2 = \varphi_2 + 3\eta_2 \beta \mu' E_2, \\ \varphi_1 &= \frac{1}{1 - \eta_1^2} + \beta \nu_1, \varphi_2 = \frac{1}{1 - \eta_2^2} + \beta \nu_1, \\ \tilde{\mu}_{1y} &= \mu_y + 3\mu' \eta_1^2, \quad \tilde{\mu}_{2y} = \mu_y + 3\mu' \eta_2^2, \\ \varkappa_{11} &= \operatorname{ch}(y_1 + y_2) + \operatorname{ch}(y_1 - y_2) + 2\operatorname{ach} y_1 - \eta_1^2 D, \\ \varkappa_{12} &= \operatorname{ch}(y_1 + y_2) - \operatorname{ch}(y_1 - y_2) - \eta_1 \eta_2 D, \\ \varkappa_{22} &= \operatorname{ch}(y_1 + y_2) + \operatorname{ch}(y_1 - y_2) + 2\operatorname{ach} y_2 - \eta_2^2 D. \end{split}$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги:

$$e_{2j} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_2} = e_{2j}^0 + \frac{1}{v} (\tilde{\mu}_{1y} \eta_1^{\prime(j)} + \tilde{\mu}_{2y} \eta_2^{\prime(j)}), (j = 1, 2, 3, 5),$$
(4.32)

де використані такі позначення:

$$\begin{split} \eta_1^{\prime(j)} &= \frac{\beta}{\Delta} \{ (\psi_{j1}\eta_1 + \psi_{j2}\eta_2) [D(\varkappa_{11} + \varkappa_{12}) - (\tilde{\varphi}_2 - \beta\nu_2)(\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2)] - \\ &- \delta_j [D\rho_1 - \rho_1(\beta\nu_2\varkappa_{12} + \tilde{\varphi}_2\varkappa_{22}) + \rho_2(\beta\nu_2\varkappa_{11} + \tilde{\varphi}_2\varkappa_{12})] \}, \\ \eta_2^{\prime(j)} &= \frac{\beta}{\Delta} \{ (\psi_{j2}\eta_1 + \psi_{j1}\eta_2) [D(\varkappa_{22} + \varkappa_{12}) - (\tilde{\varphi}_1 - \beta\nu_2)(\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2)] - \\ &- \delta_j [D\rho_2 + \rho_1(\beta\nu_2\varkappa_{22} + \tilde{\varphi}_1\varkappa_{12}) - \rho_2(\beta\nu_2\varkappa_{12} + \tilde{\varphi}_1\varkappa_{11})] \}, \end{split}$$

$$\rho_1 = 2ashy_1 - \eta_1 [2achy_1 + 2achy_2 + 4a^2],$$

$$\rho_2 = 2ashy_2 - \eta_2 [2achy_1 + 2achy_2 + 4a^2].$$

Сталі п'єзоелектричної напруги отримано шляхом диференціювання електричного поля за деформаціями при постійній поляризації:

$$h_{2j} = -\left(\frac{\partial E_2}{\partial \varepsilon_j}\right)_{P_2} = \frac{e_{2j}}{\chi_{22}^{\varepsilon}}.$$
(4.33)

Ізотермічні пружні сталі при сталому полі:

$$c_{jj'}^{E} = \left(\frac{\partial\sigma_{j}}{\partial\varepsilon_{l}}\right)_{E_{2}} = c_{il}^{E0} - \frac{2}{v}(\psi_{j1}\eta_{1} + \psi_{j2}\eta_{2} + \frac{\delta_{j}}{D}\varkappa_{1}^{c}\tilde{\varphi}_{1} + \frac{\delta_{j}}{D}\varkappa_{2}^{c}\beta\nu_{2})\eta_{1}^{\prime(j')} - \frac{2}{v}(\psi_{j1}\eta_{2} + \psi_{j2}\eta_{1} + \frac{\delta_{j}}{D}\varkappa_{1}^{c}\beta\nu_{2} + \frac{\delta_{j}}{D}\varkappa_{2}^{c}\tilde{\varphi}_{2})\eta_{2}^{\prime(j')} - \frac{2\beta\delta_{j}}{v_{2}D}[\psi_{j'1}(\varkappa_{1}^{c}\eta_{1} + \varkappa_{2}^{c}\eta_{2}) + \psi_{j'2}(\varkappa_{2}^{c}\eta_{1} + \varkappa_{1}^{c}\eta_{1})] - \frac{4\beta\delta_{j}\delta_{j'}}{D}\rho^{c}, \qquad (4.34)$$

де використані такі позначення:

$$\varkappa_{1}^{c} = \operatorname{sh}(y_{1} + y_{2}) + \operatorname{sh}(y_{1} - y_{2}) - \eta_{1}[\operatorname{ch}(y_{1} + y_{2}) + \operatorname{ch}(y_{1} - y_{2}) - 2a^{2}],$$

$$\varkappa_{2}^{c} = \operatorname{sh}(y_{1} + y_{2}) - \operatorname{sh}(y_{1} - y_{2}) - \eta_{2}[\operatorname{ch}(y_{1} + y_{2}) + \operatorname{ch}(y_{1} - y_{2}) - 2a^{2}],$$

$$\rho^{c} = 2a^{2} + \frac{[\operatorname{ch}(y_{1} + y_{2}) + \operatorname{ch}(y_{1} - y_{2}) - 2a^{2}]}{D}[\operatorname{ach}y_{1} + \operatorname{ach}y_{2} + 2a^{2}].$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики CsH₂PO₄ можна отримати, використовуючи розраховані вище співвідношення. Ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$d_{2j} = \sum_{j'} s^E_{jj'} e_{2j'}, (j, j' = 1, 2, 3, 5).$$
(4.35)

Матриця ізотермічних податливостей при сталому полі s_{ij}^E є оберненою до матриці пружних сталих c_{ij}^E :

$$\widehat{C^{E}} = \begin{pmatrix} c_{11}^{E} & c_{12}^{E} & c_{13}^{E} & c_{15}^{E} \\ c_{12}^{E} & c_{22}^{E} & c_{23}^{E} & c_{25}^{E} \\ c_{13}^{E} & c_{23}^{E} & c_{33}^{E} & c_{35}^{E} \\ c_{15}^{E} & c_{25}^{E} & c_{35}^{E} & c_{55}^{E} \end{pmatrix}, \quad \widehat{S^{E}} = (\widehat{C^{E}})^{-1},$$

154

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$g_{2j} = \sum_{j'} s_{jj'}^E h_{2j'}.$$
(4.36)

Молярну теплоємність CDP, обумовлену протонною підсистемою при постійній напрузі, обчислюємо диференціюючи чисельно термодинамічний потенціал:

$$\Delta C_p = -\frac{N_A T}{4} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_{\sigma_i}.$$
(4.37)

де N_A – стала Авогадро.

4.2.3. Порівняння теоретичних результатів з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Параметри теорії визначено з умови узгодження розрахованих характеристик з експериментальними даними для температурних залежностей спонтанної поляризації P_2 і діелектричної проникності ε_{22} при різних величинах гідростатичного тиску [83], спонтанних деформацій ε_j [97], молярної теплоємності [122] і пружних сталих [123]; а також з результатами першопринципних розрахунків для граткового вкладу в теплоємність [93] і в діелектричну проникність [94].

Параметри короткосяжних w_0 і далекосяжних ν_1^0 (внутріпідграткових), ν_2^0 (міжпідграткових) взаємодій головним чином визначають температуру переходу з парафази в сегнетофазу при відсутності зовнішнього тиску і поля, рід фазового переходу, а також форму кривої спонтанної поляризації. Їх оптимальні значення: $w_0/k_B = 650$ K, $\nu_1^0/k_B = 1.50$ K, $\nu_2^0/k_B = 0.23$ K.

Для визначення деформаційних потенціалів δ_j (див.(4.4)) і ψ_{j1} (4.13), ψ_{j2} (4.13) необхідні експериментальні дані для зміни температури фазового переходу під дією гідростатичного та одновісних тисків, а також для температурних залежностей спонтанних деформацій ε_j , п'єзоелектричних коефіцієнтів і пружних сталих. На жаль наявні тільки дані для спонтанних деформацій і для впливу гідростатичного тиску на діелектричні характеристики. Як наслідок, експериментальні дані для деформацій і діелектричних характеристик можна описати за допомогою безлічі комбінацій параметрів ψ_{j1} , ψ_{j2} . Тому для простоти виберемо ψ_{j2} пропорційними до ψ_{j1} . Оптимальні значення деформаційних потенціалів такі: $\delta_1/k_B = 1214$ K, $\delta_2/k_B = 454$ K, $\delta_3/k_B = 1728$ K, $\delta_5/k_B = -131$ K; ψ_{11}/k_B = 92.2K, $\psi_{21}/k_B = 23.2$ K, $\psi_{31}/k_B = 139.7$ K, $\psi_{51}/k_B = 5.5$ K; $\psi_{j2} = \frac{1}{3}\psi_{j1}$.

Ефективний дипольний момент у параелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для $\varepsilon_{22}(T)$. Він вважається залежним від величини гідростатичного тиску p, тобто $\mu_y = \mu_y^0(1 - k_p p)$, де $\mu_y^0 = 2.63 \cdot 10^{-18} \text{СГСЕ-см}, \quad k_p = 0.4 \cdot 10^{-10} \text{сm}^2/\text{дин}.$ Поправку до ефективного дипольного моменту $\mu' = -0.43 \cdot 10^{-18} \text{СГСЕ-см}$ знайдено з умови узгодження спонтанної поляризації насичення з експериментальними даними.

"Затравні" діелектрична сприйнятливість $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{2j}^0 і пружні сталі c_{ij}^{E0} визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними при температурах, далеких від температури фазового переходу T_c . Їх значення такі: $\chi_{22}^{\varepsilon 0}=0.443$; $e_{2j}^0=0$ СГСЕ/см²;

$$\begin{split} c^{0E}_{11} &= 28,83\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \ c^{E0}_{12} = 11,4\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \ c^{E0}_{13} = 42,87\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \\ c^{E0}_{22} &= 26,67\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \ c^{E0}_{23} = 14,5\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \ c^{E0}_{33} = 65,45\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \\ c^{E0}_{15} &= 5,13\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \ c^{E0}_{25} = 8,4\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \ c^{E0}_{35} = 7,50\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \\ c^{E0}_{55} &= 5,20\cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2. \end{split}$$

Об'єм розширеної примітивної комірки $v = 0.467 \cdot 10^{-21}$ см³ [84].

Тепер зупинимось на отриманих результатах. Вплив гідростатичного та одновісних тисків визначається головним чином поведінкою деформацій гратки ε_j під дією цих тисків. Температурна залежність цих деформацій зображена на рис.4.2 суцільними лініями. В парафазі вони залежать від температури за законом, близьким до квадратичного (штрихові лінії ε_j^{para} на рис.4.2), в діапазоні температур 0 < $T - T_c$ < 100K. Ненульові деформації в парафазі виникають в результаті конкуренції енергії короткосяжних взаємодій між псевдоспінами (4.3) (залежної від деформацій відповідно до (4.4)) і пружної енергії



Рис. 4.2. Температурна залежність деформацій ε_j при відсутності тиску.

 $Nv_{\frac{1}{2}}\sum_{j,j'}c_{jj'}^{E_0}\varepsilon_j\varepsilon'_j$ (див. (4.2)). Вони є додатковим вкладом до теплових деформацій, пов'язаних з ангармонізмами міжатомних взаємодій. Про це також було детально розказано раніше в [97]. В сегнетофазі криві $\varepsilon_j(T)$ відхиляються від квадратичного закону у зв'язку з появою спонтанної поляризації. Проте, криві $\varepsilon_j(T)$ (j=1,2,5) в сегнетофазі не можуть бути представлені, як просто сума ε_j^{para} і доданка, пропорційного до спонтанної поляризації, навіть приблизно. Більше того, різниці $\varepsilon_j - \varepsilon_j^{para}$ при певній температурі змінюють знак (рис.4.3), що якісно узгоджується з експериментальними даними [97].

Деформації гратки ε_j практично лінійно залежать від гідростатичного чи одновісних тисків, за законом Гука. Відповідно до (4.4), (4.13), (4.14), це призводить до лінійного послаблення з тиском параметрів взаємодій w, ν_1 , ν_2 , відповідно. При цьому гідростатичний тиск впливає значно сильніше, ніж одновісні. В інтервалі гідростатичних тисків 0ГПа< p<0.6ГПа параметр короткосяжних взаємодій w зменшується на 10% (від 657К до 602К), а параметри далекосяжних взаємодій ν_1 , ν_2 зменшуються аж до від'ємних значень (рис.4.4). Як наслідок, температура фазового переходу під дією тисків понижується (див. рис.4.5, криві p_h , p_1 , p_2 , p_3). У випадку гідростатичного тиску така залежність $T_c(p)$ існує до певного критичного тиску p_c . При цьому фазовий перехід в то-



Рис. 4.3. Температурна залежність різниць $\varepsilon_j - \varepsilon_j^{para}$ при відсутності тиску. Символи – експериментальні дані [97].



Рис. 4.4. Залежність від тиску параметрів далекосяжних взаємодій ν_1 , ν_2 при температурі 80К.

чці T_c залишається переходом другого роду, а температурні залежності різних термодинамічних характеристик якісно не міняються при зміні тиску. Зокрема, спонтанна поляризація з підвищенням температури монотонно і неперервно



Рис. 4.5. (а) Залежність від одновісних тисків p_1 , p_2 , p_3 температури переходу з парафази в сегнетофазу T_c , а також залежність від гідростатичного тиску температури переходу з парафази в сегнетофазу T_c , з парафази в антисегнетофазу T_N , з сегнетофази в антисегнетофазу T_{AF} при різних значеннях електричного поля $E_2(MB/M)$: 0.0 –1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4, 0.4 – 5, 0.5 – 6 для кристалів CDP. Символи – експериментальні дані [82]. Трикритичні точки T_N^{tr} (позначені як *) розділяють криві фазових переходів першого роду (штрихові лінії) і другого роду (суцільні лінії). (б) Та сама фазова діаграма в околі критичного тиску.

спадає і зануляється при температурі T_c (рис.4.6, криві 1-4); поздовжня діелектрична проникність ε_{22} прямує до безмежності в точці T_c (рис.4.7, криві 1-4); п'єзоелектричні коефіцієнти e_{2l} і d_{2l} зростають з температурою і прямують до безмежності в точці T_c (рис.4.8; рис.4.9, криві $h_0^0, h_1^0, h_2^0, h_3^0$), тоді як коефіцієнти h_{2l} і g_{2l} мають в сегнетофазі заокруглений максимум і прямують до нуля в точці T_c ; пружні сталі c_{ij} кристала CDP дуже слабо залежать від температури і мають невеликі стрибки в точці T_c (рис.4.10; рис.4.11, криві h_1^0, h_2^0, h_3^0).

Відзначимо, що теорія стосується монодоменного кристала і не враховує переорієнтацію доменних стінок, яка дає суттєвий вклад в експериментально виміряну діелектричну проникність. Тому проникність ε_{22} в сегнетофазі не узгоджується з експериментальними даними.



Рис. 4.6. Температурна залежність спонтанної поляризації CDP при різних значеннях гідростатичного тиску p,ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.25 – 3, 0.3 – 4, 0.317 – 5. \circ – експериментальні дані [82].



Рис. 4.7. Температурна залежність поздовжньої діелектричної проникності СDP при різних значеннях гідростатичного тиску *p*,ГПа: 0.0 − 1, 0.1 − 2, 0.25 − 3, 0.3 − 4, 0.4 − 5, 0.45 − 6. Символи ◦ − експериментальні дані [82].



Рис. 4.8. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричних напруг e_{21} –1, e_{22} –2, e_{23} –3, e_{25} –4, коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{21} –1, d_{22} –2, d_{23} –3, d_{25} –4, сталих п'єзоелектричної напруги h_{21} –1, h_{22} –2, h_{23} –3, h_{25} –4 і сталих п'єзоелектричної деформації g_{21} –1, g_{22} –2, g_{23} –3, g_{25} –4 кристала CDP.



Рис. 4.9. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21} при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MB/м), нижній - тиску (кбар).



Рис. 4.10. Температурні залежності пружних сталих c_{11} кристала CDP. Символи • – експериментальні дані [123].

Рис. 4.11. Температурні залежності пружної сталої c_{11} при різних гідростатичних значеннях тисків (p_h) і електричного E_2 . Верхній поля індекс відповідає величині поля (MB/M), нижній тиску (кбар).

Температурна залежність псевдоспінового вкладу в молярну теплоємність також якісно не міняється під дією тиску (рис.4.12, криві 1-4). Вона має стрибок в точці T_c , який слабо зменшується з тиском. Повна молярна теплоємність (рис.4.13, суцільна лінія) є сумою псевдоспінового вкладу в теплоємність і граткового вкладу (штрихова лінія), який отриманий методом першопринципних розрахунків у роботі [93].

Поздовжнє електричне поле E_2 розмиває фазовий перехід. Як наслідок, згладжуються криві $P_2(T)$ (рис.4.14а), $\varepsilon_{22}(T)$ (рис.4.14б), $e_{21}(T)$ (рис.4.9, штрихові криві), $c_{11}(T)$ (рис.4.11, штрихові криві) і $\Delta C_p(T)$ (рис4.15). На цих рисунках продемонстровано вплив поля при відсутності тиску. При ненульових значеннях тиску $p < p_c$ вплив поля аналогічний.



Рис. 4.12. Температурна залежність псевдоспінового вкладу в молярну теплоємність CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p, ГПа: 0.0 - 1, 0.1 - 2, 0.25 - 3, 0.3 - 4, 0.317 - 5, 0.4 - 6, 0.45 - 7.



Рис. 4.13. Температурна залежність молярної теплоємності CsH₂PO₄. Символи о – експериментальні дані [122], штрихова лінія – результат першопринципних розрахунків [93].

Як було сказано вище, взаємодії ν_1 і ν_2 лінійно спадають з тиском. Починаючи з деякого критичного тиску $p_c=0.315\Gamma\Pi a$ (експериментальне значення $p_c=0.33\pm0.02\Gamma\Pi a$) параметр міжпідграткових взаємодій ν_2 стає від'ємним (рис.4.4). Тоді підгратки "А" і "В" орієнтуються в протилежних напрям164



Рис. 4.14. Температурна залежність поздовжньої поляризації (a) і діелектричної проникності (б) кристала CsH₂PO₄ при p=0ГПа при різних значеннях електричного поля $E_2(MB/M)$: 0.0 –1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4, 0.4 – 5, 0.5 – 6. Символи – експериментальні дані [82].



Рис. 4.15. Температурна залежність протонного вкладу в молярну теплоємність CDP при р=0ГПа при різних значеннях електричного поля $E_2(MB/M)$: 0.0 –1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4, 0.4 – 5, 0.5 – 6.

ках, а замість переходу парафаза-сегнетофаза відбувається перехід парафазаантисегнетофаза (крива T_N на рис.4.5). При цьому спонтанна поляризація відсутня, а поздовжня діелектрична проникність ε_{22} є скінченна і має злам в точці T_c (рис.4.7, криві 5,6). В присутності електричного поля E_2 параметр впорядкування η_1 слабо зростає, порівняно з випадком $E_2 = 0$ (рис.4.16, криві 1-6). Параметр η_2 ,



Рис. 4.16. Температурні залежності параметрів порядку η_1 (суцільні лінії) і η_2 (штрихові лінії) при $p=0.45\Gamma\Pi a$ при різних значеннях електричного поля $E_2(MB/M)$: 0.0 –1, 0.1 - 2, 0.2 - 3, 0.3 - 4, 0.4- 5, 0.5 - 6.

який є від'ємний, навпаки – зменшується за модулем порівняно з випадком $E_2 = 0$ (рис.4.16, криві 1'-6'), причому зменшення за модулем η_2 є сильніше, ніж збільшення η_1 . Тобто в антисегнетофазі під дією поля розупорядкування псевдоспінів у підгратці "А" є сильніше, ніж упорядкування в підгратці "В". Як наслідок, в антисегнетофазі діелектрична проникність зростає порівняно з випадком $E_2 = 0$, а на кривих $\varepsilon_{22}(T)$ в точці T_N виникає розрив (рис.4.17). Молярна теплоємність також зростає в антисегнетофазі порівняно з випадком



Рис. 4.17. Температурна залежність поздовжньої діелектричної проникності CDP при p=0.45ГПа різних при значеннях електричного поля $E_2({
m MB/m}): 0.0 -1, 0.1 -$ 2, 0.2 - 3, 0.3 - 4, 0.4- 5, 0.5 - 6. Символи експериментальні дані [82].



 $E_2 = 0$ (рис.4.18). Оскільки поле індукує поляризацію P_2 вище точки T_N , то

Рис. 4.18. Температурна залежність протонного вкладу в молярну теплоємність CDP при р= $0.45\Gamma\Pi a$ при різних значеннях електричного поля $E_2(MB/M)$: 0.0 –1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4, 0.4 – 5, 0.5 – 6.

будемо називати температурну область вище T_N в присутності поля сегнетофазою. При деякому критичному значенні поля E_{cr} при заданих значеннях тиску $p > p_c$ і температури параметр порядку η_2 стає додатнім, тобто відбувається перекидання псевдоспінів у підгратці "В", а кристал переходить з антисегнетофази в сегнетофазу. Розраховані значення E_{cr} в кілька разів перевищують виміряні експериментально в [83]. Зокрема при $p=0.38\Gamma\Pi$ а і низьких температурах $E_{cr} \approx 0.28 \text{MB/m}$, тоді як експериментальне значення $E_{cr} \approx 0.06 \text{MB/m}$. Тобто, дана модель лише якісно описує вплив поля.

Неузгодження E_{cr} з експериментальними даними можна пояснити таким чином. У виразі (4.27) доданки, що описують взаємодію псевдоспіна з зовнішнім полем $\frac{1}{2}\beta(\mu_y E_2)$ і з іншою підграткою $\beta\nu_2\eta_1$, мають протилежні знаки (тому що при $p > p_c$ параметр $\nu_2 < 0$), тобто конкурують між собою. При $E > E_{cr}$ взаємодія з зовнішнім полем переважає і параметр порядку η_2 змінює знак на протилежний. Для того, щоб отримати значення $\mu_y E_2$, достатньо велике для перекидання спіна, при слабшому полі, дипольний момент μ_y має бути більший. З іншого боку, μ_y не може бути більший, тому що він визначає поляризацію насичення, оскільки поляризація залежить головним чином від добутку $\mu_y(\eta_1 + \eta_2)$ (див.(4.30), а параметри порядку $\eta_1, \eta_2 \to 1$ при $T \to 0$).

Якби ми врахували тунелювання протонів на водневих зв'язках, то $\eta_1, \eta_2 < 1$ при $T \rightarrow 0$. А тому параметр μ_y був би більший ніж без врахування тунелювання. Про наявність тунельних ефектів може свідчити сильний ізотопічний ефект в CDP. Крім того, функція розподілу протонів за імпульсами, отримана на основі першопринципних розрахунків [92], має при низьких температурах додатковий пік при ненульовому імпульсі, що також вказує на тунельний ефект. В роботі [92] також показано, що зменшення довжини водневого зв'язку з двомінімумним потенціалом на 1% зменшує потенціальний бар'єр між двома положеннями рівноваги в кілька разів. Внаслідок цього тунельні ефекти повинні сильно зростати з тиском. Отже, неузгодження E_{cr} з експериментальними даними пов'язано в значній мірі з нехтуванням процесами тунелювання протонів в даній моделі.

Внаслідок розупорядкування псевдоспінів в одній із підграток у зовнішньому полі температура T_N при заданому тиску понижується приблизно за законом $T_N \sim -E_2^2$ (рис.4.19). Пониження T_N проявляється також у зміщенні



Рис. 4.19. Залежність температури T_N від поля E_2 (а) і від квадрату поля (б) при р=0.45ГПа. Трикритичні точки T_N^{tr} розділяють криві фазових переходів першого роду (штрихові лінії) і другого роду (суцільні лінії).

розриву на кривих $\varepsilon_{22}(T)$ до нижчих температур (рис.4.17), а також у зменшенні області антисегнетофази (AF) на фазовій діаграмі (див. рис.4.5, криві 2-6). Як видно з рис.4.5, чим ближче гідростатичний тиск до критичного значення p_c , тим сильніший вплив поля E_2 на температуру T_N .

Слід відзначити, що при слабих полях перехід в точці T_N залишається переходом другого роду (суцільні лінії на рис.4.19 і рис.4.5, криві 2-6), а починаючи з деякого значення поля E_2^{tr} (трикритична точка) стає переходом першого роду (штрихові лінії на рис.4.19 і рис.4.5, криві 2-6).

Згадане вище зростання проникності в антисегнетофазі порівняно з випадком $E_2 = 0$ має місце при полях $E_2 < E_2^{tr}$ (рис.4.17, криві 2,3). При полях $E_2 > E_2^{tr}$ проникність ε_{22} знову зменшується (рис.4.17, криві 4-6), тому що параметри порядку η_1 , η_2 в антисегнетофазі поблизу температури T_N при подальшому посиленні поля стають ближчі до насичення (див. рис.4.16, криві 4,4',5,5',6,6').

Розглянемо детальніше поведінку термодинамічних характеристик при тисках, близьких до критичного: $p = 0.315 \div 0.322\Gamma\Pi a$. Залежність деформацій гратки від температури $\varepsilon_i(T)$ проявляється при таких тисках особливо сильно. А саме, параметр міжміжграткових взаємоді
й ν_2 при зниженні температури змінює знак. В результаті, при фіксованому тиску кристал переходить спочатку з парафази в антисегнетофазу при температурі T_N , а при подальшому зниженні температури – з антисегнетофази в сегнетофазу при температурі T_{AF} , що добре видно на рис.4.5,
б. При цьому перехід в точці T_{AF} є переходом першого роду. Зокрема, при $p=0.317\Gamma\Pi a$ спонтанна поляризація існує нижче точки $T_{AF}=121.3$ К (рис.4.6, крива 5), температурна залежність протонного вкладу в теплоємність ΔC_p має стрибки при температурах T_N =124.4K і T_{AF} =121.3K (див. рис.4.12, крива 5), а на температурній залежності діелектричної проникності ε_{22} існує злам при температурі T_N і стрибок при температурі T_{AF} (див. рис.4.20). Як видно з цього рисунка, узгодження з експериментальними даними лише якісне, тому що поблизу критичного тиску p_c властивості сильно залежать від якості зразка. Слід відзначити, що в точці Т_{АF} при пониженні температу-



Рис. 4.20. Температурна залежність поздовжньої діелектричної проникності CDP при p=0.317ГПа. Символи – експериментальні дані [82].

ри теоретична крива ε_{22} має стрибок вниз, тоді як експериментальні значення ε_{22} , навпаки, різко зростають завдяки вкладу в проникність від переорієнтації доменних стінок.

Поблизу критичного тиску властивості кристала дуже чутливі до електричного поля. З температурної залежності поляризації при р=0.317ГПа (див. рис.4.21) видно, що слабкі поля (до 2кВ/м) значно підвищують температуру T_{AF} і значно понижують температуру T_N . При цьому в зовнішньому полі



Рис. 4.21. Температурна залежність поляризації CDP при р=0.317ГПа при різних значеннях електричного поля $E_2(kV/m)$: 0.0 –1, 1.0 – 2, 2.0 – 3, 3.0 – 4.

температурне положення стрибка діелектричної проникності і теплоємності в точці T_{AF} зміщується до вищих температур, а вплив поля на термодинамічні характеристики поблизу T_N при р=0.317ГПа якісно подібний, як і у випадку р=0.45ГПа. Таким чином, при постійному тиску поле зменшує температурний діапазон, при якому існує антисегнетофаза, аж до повного її зникнення, а при постійній температурі підвищує критичний тиск (див. рис.4.5, криві 2-6).

4.3. Вплив гідростатичного тиску на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірного кристала RbD₂PO₄

4.3.1. Модель кристала RbD_2PO_4

Розглянемо систему дейтронів у RbD₂PO₄, які рухаються O-D...O зв'язках, що утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж *b*-осі кристала. В ролі примітивної комірки гратки Браве для цього кристалу виберемо примітивну комірку (рис.4.22), що відповідає низькотемпературній фазі ($T < T_{c2}$) і, що є розширеною відносно природніх примітивних комірок проміжної і високотемпературної фаз. Цю комірку утворюють чотири ланцюжки (l = 1, ..., 4), кожен



Рис. 4.22. Примітивна комірка кристала RbD₂PO₄.

з яких містить два сусідні тетраедри PO₄ разом з двома короткими водневими зв'язками, що належать одному з них (тетраедру типу "A"). Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "B"), належать двом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Нехай до кристалу прикладено гідростатичний тиск $p = -\sigma_1 = -\sigma_2 = -\sigma_3$, зсувна напруга $\sigma_5 = \sigma_{xz}$, яка індукує деформацію $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{xz}$, і електричне поле E_2 вздовж кристалографічної осі b. Гамільтоніан дейтронної системи RbD₂PO₄ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій складається із "затравної" і псевдоспінової частин:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= Nv \left(\frac{1}{2} \sum_{ij=1}^{3} c_{ij}^{E0} \varepsilon_{i} \varepsilon_{j} + \sum_{i=1}^{3} c_{i5}^{E0} \varepsilon_{i} \varepsilon_{5} + c_{55}^{E0} \varepsilon_{5}^{2} - \frac{1}{2} \chi_{22}^{\varepsilon_{0}} E_{2}^{2} \right) \end{aligned}$$
(4.38)
$$-2w_{2} \sum_{qq'} \sum_{l=1}^{4} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(l)}}{2} \frac{\sigma_{q2}^{(l)}}{2}\right) \left(\delta_{\mathbf{R}_{q}\mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_{q}+\mathbf{r}_{2},\mathbf{R}_{q'}}\right) - \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} \sum_{l=1}^{4} J_{ff'}^{ll}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^{(l)} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} \sum_{l=1}^{4} J_{ff'}^{ll}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^{(l)} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} \sum_{l=1}^{4} J_{ff'}^{ll}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^{(l)} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} \sum_{l\neq l'} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'}^{(l')} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} \sum_{l\neq l'} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^{(l)}}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} \sum_{l\neq l'} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle}{2} + \frac{\sigma_{qf}^{(3)}}{2} + \frac{\sigma_{qf}^{(3)}}{2} + \frac{\sigma_{qf}^{(4)}}{2} \right). \end{aligned}$$

де N – загальна кількість примітивних комірок, v – об'єм розширеної примітивної комірки, $\sigma_{qf}^{(l)}$ – оператор *z*-компоненти псевдоспіна,що співставляється дейтрону, який знаходиться в *q*-ій комірці на *f*-ому зв'язку (f = 1, 2) *l*-го ланцюжка. Власні значення оператора $\sigma_{qf}^{(l)} = \pm 1$ відповідають двом можливим положенням дейтрона на водневому зв'язку; \mathbf{r}_2 – вектор оберненої гратки вздовж *b*-осі; $\mu_2 = \mu_{11} = \mu_{12} = \mu_{21} = \mu_{22} = \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{14} = \mu_{24}$ – ефективні дипольні моменти в ланцюжках вздовж *b*-осі. Слід відмітити, що ланцюжки 1 і 2, утворюють підгратку "*a*". Аналогічно ланцюжки 3 і 4 утворюють підгратку "*b*".

Перший рядок у (4.38) – "затравочна" енергія, що відповідає гратці важ-

ких іонів і явно не залежить від конфігурації дейтронної підсистеми. Ця енергія виражається через деформації ε_i , ε_5 і електричне поле E_2 і складається з пружної, п'єзоелектричної і діелектричної частин, де c_{ij}^{E0} , c_{i5}^{E0} , $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$ – "затравочні" пружні сталі і "затравочна" діелектрична сприйнятливість механічно затиснутого кристалу.

Другий рядок у (4.38) – гамільтоніан короткосяжних взаємодій між найближчими псевдоспінами в межах ланцюжка. Перший символ Кронекера відповідає взаємодії дейтронів у ланцюжках поблизу тетраедрів типу "А", а другий – поблизу тетраедрів типу "В"; w_2 – параметр короткосяжних взаємодій між протонами в межах ланцюжка; Решта доданків у (4.38), крім останнього, описують далекосяжні диполь-дипольні взаємодії та непрямі (через коливання гратки) міждейтронні взаємодії. Останній доданок у (4.38) описує взаємодію псевдоспінів з зовнішнім полем.

При розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик RbD₂PO₄, враховуючи специфіку його структури, використаємо наближення двочастинкового кластера. У рамках цього наближення вираз для термодинамічного потенціалу кристала представимо в наступному вигляді:

$$g = v\left(\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3} c_{ij}^{E0}\varepsilon_{i}\varepsilon_{j} + \sum_{i=1}^{3} c_{i5}^{E0}\varepsilon_{i}\varepsilon_{5} + c_{55}^{E0}\varepsilon_{5}^{2} - \frac{1}{2}\chi_{22}^{\varepsilon_{0}}E_{2}^{2}\right) - (4.39)$$

$$-4\frac{1}{\beta}\ln 2 - 4w_{2} + \nu[\eta_{a}^{2} + \eta_{b}^{2}] - 2\nu_{ab}\eta_{a}\eta_{b} - \frac{1}{\beta}\ln(1 - \eta_{a}^{2}) - \frac{1}{\beta}\ln(1 - \eta_{b}^{2}) - (4.39)$$

$$-2\frac{1}{\beta}\ln(a_{2} + chy_{2a}) - 2\frac{1}{\beta}\ln(a_{2} + chy_{2b}) + v\left(\sum_{i=1}^{3} p \ \varepsilon_{i} - \sigma_{5}\varepsilon_{5}\right).$$

Тут η_a, η_b – параметри порядку:

$$\eta_a = \langle \sigma_{qf}^{(1)} \rangle = \langle \sigma_{qf}^{(2)} \rangle, \quad \eta_b = -\langle \sigma_{qf}^{(3)} \rangle = -\langle \sigma_{qf}^{(4)} \rangle, \tag{4.40}$$

ν і *ν_{ab}* – параметри внутріпідграткових і міжпідграткових далекосяжних взаємодій між псевдоспінами, відповідно:

$$\nu = \frac{1}{8} \left(\sum_{ff'q'} J_{ff'}^{11}(qq') + \sum_{ff'q'} J_{ff'}^{22}(qq') + 2 \sum_{ff'q'} K_{ff'}^{12}(qq') \right) =$$
(4.41)

$$= \frac{1}{8} \left(\sum_{ff'q'} J_{ff'}^{33}(qq') + \sum_{ff'q'} J_{ff'}^{44}(qq') + 2 \sum_{ff'q'} K_{ff'}^{34}(qq') \right) = \nu_{ab} = \frac{1}{4} \left(\sum_{ff'q'} K_{ff'}^{13}(qq') + \sum_{ff'q'} K_{ff'}^{14}(qq') + \sum_{ff'q'} K_{ff'}^{23}(qq') + \sum_{ff'q'} K_{ff'}^{24}(qq') \right),$$

а y_{2a} і y_{2b} – ефективні поля, які створені найближчими сусіами у ланцюжку за межами кластера, далекосяжними взаємодіями та зовнішнім електричним полем:

$$y_{2a} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_a}{1 - \eta_a} + \beta \nu \eta_a - \beta \nu_{ab} \eta_b + \frac{\beta \mu_2 E_2}{2}, \qquad (4.42)$$
$$y_{2b} = -\frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_b}{1 - \eta_b} + \beta \nu_{ab} \eta_a - \beta \nu \eta_b + \frac{\beta \mu_2 E_2}{2}.$$

Параметри короткосяжних і далекосяжних взаємодій розкладемо за деформаціями:

$$w_{2} = w + \sum_{i=1}^{3} \delta_{2i} \varepsilon_{i} + \delta_{5} \varepsilon_{5}, \ \nu = \nu^{0} + \sum_{i=1}^{3} \psi_{i} \varepsilon_{i} + \psi_{5} \varepsilon_{5}, \ \nu_{ab} = \nu_{ab}^{0} + \sum_{i=1}^{3} \psi_{abi} \varepsilon_{i} + \psi_{ab5} \varepsilon_{5}.$$

З умови термодинамічної рівноваги

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \eta_a}\right)_{E_2} = 0, \ \left(\frac{\partial g}{\partial \eta_b}\right)_{E_2} = 0, \ \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_i}\right)_{E_2} = 0, \ \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_5}\right)_{E_2} = 0 \tag{4.43}$$

знаходимо систему рівнянь для параметрів порядку η_a , η_b і деформацій ε_i , ε_5 :

$$\eta_a = \frac{\mathrm{sh}y_{2a}}{D_{a2}}; \quad \eta_b = -\frac{\mathrm{sh}y_{2b}}{D_{b2}}, \tag{4.44}$$

$$-p = c_{i1}^{E0}\varepsilon_1 + c_{i2}^{E0}\varepsilon_2 + c_{i3}^{E0}\varepsilon_3 + c_{i5}^{E0}\varepsilon_5 - e_{2i}^0E_2 -$$

$$-\frac{2\delta_i}{2}\left(2 - \frac{a_2}{2} - \frac{a_2}{2}\right) - \frac{\psi_i}{2}[n_c^2 + n_b^2] + \frac{2\psi_{abi}}{2}n_an_b,$$
(4.45)

$$v \left(\begin{array}{ccc} D_{a2} & D_{b2} \end{array} \right) \quad v \left[\begin{array}{c} \eta_{a} + \eta_{b} \end{array} \right] + v \quad \eta_{a} \eta_{b},$$

$$\sigma_{5} = c_{15}^{E0} \varepsilon_{1} + c_{25}^{E0} \varepsilon_{2} + c_{35}^{E0} \varepsilon_{3} + c_{55}^{E0} \varepsilon_{5} - e_{25}^{0} E_{2} - \frac{2\delta_{5}}{v} \left(2 - \frac{a_{2}}{D_{a2}} - \frac{a_{2}}{D_{b2}} \right) - \frac{\psi_{5}}{v} [\eta_{a}^{2} + \eta_{b}^{2}] + \frac{2\psi_{ab5}}{v} \eta_{a} \eta_{b},$$

Тут введено позначення

$$D_{a2} = a_2 + chy_{2a}, \quad D_{b2} = a_2 + chy_{2b}, \quad a_2 = e^{-\beta w_2}.$$

174

У випадку $E_2 = 0$

$$\eta = \eta_a = \eta_b = \frac{\mathrm{sh}y}{a_2 + \mathrm{ch}y},$$

$$y = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta}{1-\eta} + \beta(\nu - \nu_{ab})\eta.$$
 (4.46)

На основі термодинамічного потенціалу (4.39) знаходимо поляризацію кристала P_2 :

$$P_2 = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial g}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_i} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} E_2 + \frac{\mu_2}{v} [\eta_a - \eta_b].$$
(4.47)

Ізотермічну статичну діелектричну сприйнятливість механічно затиснутого кристалу RbD₂PO₄ отримано в такому вигляді:

$$\chi_{22}^{\varepsilon T} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_i} = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_2^2}{v} \beta \frac{\varkappa}{D - \varkappa \varphi^{\eta}},\tag{4.48}$$

де

$$D = a_2 + \operatorname{ch} y, \quad \varkappa = \operatorname{ch} y - \eta \operatorname{sh} y, \quad \varphi^{\eta} = \frac{1}{1 - \eta^2} + \beta(\nu + \nu_{ab}).$$

4.3.2. Обговорення отриманих результатів

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалу RbD₂PO₄, отриманих у рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- параметра короткосяжних взаємодій w;
- параметрів далекосяжних взаємодій $\nu_{-}; \nu_{+};$
- ефективного дипольного моменту μ_2 ;
- деформаційних потенціалів $\delta_{2i}, \, \delta_5, \, \psi_i, \, \psi_{abi}; \, \psi_5, \, \psi_{ab5};$
- "затравочних" діелектричних сприйнятливостей $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$;
- "затравочних" пружних сталих $c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0};$

Перераховані вище параметри визначено з умови узгодження розрахованих в [16, 17] температурних залежностей фізичних характеристик RbD₂PO₄ з експериментальними даними для діелектричної проникності $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(0)$ [111, 118, 124], $\varepsilon_{22}(\omega)$ [111, 118], а також залежності значень $T_c(x, p)$ [124] від величини гідростатичного тиску.

"Затравочні" величини $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$, c_{ij}^{E0} , c_{55}^{E0} визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури фазового переходу T_c . Об'єм примітивної комірки $\text{RbD}_2\text{PO}_4 - v = 0,4282 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Отриманий таким чином набір оптимальних параметрів для RbD_2PO_4 наведено в табл.1.

T_{c2}	$\frac{w}{k_B}$	$\frac{\nu_{-}}{k_{B}}$	$\frac{\nu}{k}$	<u>+</u> B	$\mu_{2-}, 10^{\circ}$	-18	μ_{2}	+, 10	-18	$\chi^{\varepsilon 0}_{22}$
(K)	(K)	(\bar{K})		$\overline{\mathbf{X}}$	$(esu \cdot cs)$	m)	(es	$su \cdot c$	(m)	
315	2500	0.150	0.0	04	0.64			0.64		0.70
T_{c2}	$\frac{\delta_1}{k_B}$	$\frac{\delta_2}{k_B}$	$\frac{\delta_3}{k_B}$	$\frac{\delta_5}{k_B}$	$\frac{\psi_1}{k_B}$		$\frac{\psi_2}{k_B}$	$\frac{\psi_3}{k_B}$	$\frac{\psi_5}{k_B}$	$\frac{\psi_{abi}}{k_B}$
(K)	(K)	(K)	(K)	(K	(K)		K)	(K)	(K)	(K)
215	108	-1450	350	-45	60 116.9	5 6	9.4	189	26	0

Табл. 4.1. Набір параметрів теорії для кристалу RbD₂PO₄.

На жаль, не відомі значення матриці пружних сталих для моноклінного RbD₂PO₄. Тому для оцінки величин деформацій та пружних сталих RbD₂PO₄ використаємо в ролі "затравочних" пружних сталих ті, які ми вибирали для опису CsH₂PO₄.

Відзначимо, що теоретичні результати наведені лише для фаз II і III. Числові розрахунки показують, що прикладання гідростатичного тиску $p = -\sigma_1 = -\sigma_2 = -\sigma_3$ до кристалу призводить до зменшення температури переходу T_c (див.рис.4.23). Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії $T_c(p)$ добре кількісно описують експериментальні дані роботи [124]. При цьому діелектрична проникність кристала RbD₂PO₄ є скінченною при всіх температурах, що пов'язано з антисегнетоелектричним впорядкуванням, а температурна залежність $\varepsilon_{22}(T)$ якісно не міняється під дією гідростатичного тиску (рис.4.24); вона є подібною до температурної залежності $\varepsilon_{22}(T)$ кристала CsH₂PO₄ при ти-



Рис. 4.23. Залежність від тиску температури переходу T_c з парафази в сегнетофазу,
о-[124].

сках, більших від критичного.



Рис. 4.24. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу RbD₂PO₄ з *T*_{c2} = 315*K* при різних значеннях гідростатичного тиску *p*, ГПа: 0.0 – 1,0; 0.153 – 2,□; 0.182 – 3,◊; 0.301 – 4,Δ; 0.315 – 5,∇; 0.441 – 6,▷; 0.478 – 7,⊲. Точки – експериментальні дані [124].

4.3.3. Висновки

Пониження температури фазового переходу T_c в CsH₂PO₄ з тиском пов'язане з послабленням далекосяжних і короткосяжних (в меншій мірі) взаємодій. Міжпідграткові взаємодії при гідростатичному тиску, більшому за критичний p_c , стають від'ємними. Як наслідок, виникають переходи парафазаантисегнетофаза і сегнетофаза-антисегнетофаза.

Залежність деформацій (а разом з ними і далекосяжних взаємодій) від температури проявляється восновному поблизу критичного тиску. А саме, міжпідграткові взаємодії змінюють знак при пониженні температури. В результаті, при фіксованому тиску кристал CsH₂PO₄ переходить спочатку з парафази в антисегнетофазу, а при подальшому зниженні температури – з антисегнетофази в сегнетофазу.

Поздовжнє поле E_2 збільшує критичний тиск p_c в кристалі CsH₂PO₄. При тисках $p < p_c$ зовнішнє поле розмиває фазовий перехід. При тисках $p > p_c$ поле понижує температуру T_N і збільшує проникність ε_{22} в антисегнетофазі. Це пояснюється тим, що розупорядкування псевдоспінів в ланцюжку "В" в полі є сильніше ніж впорядкування у ланцюжку "А". Достатньо сильне поле може змінити рід фазового переходу в точці T_N з другого на перший. Найсильніший вплив поля на розраховані характеристики CsH₂PO₄ є поблизу критичного тиску.

В кристалі RbD_2PO_4 діелектрична проникність ε_{22} є скінченною при всіх температурах, що пов'язано з антисегнетоелектричним впорядкуванням. При цьому вплив гідростатичного тиску на ε_{22} подібний як в кристалі CsH_2PO_4 вище критичного тиску.

РОЗДІЛ 5

ПОЛЬОВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНІ ЕФЕКТИ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКУ КН₂РО₄

У рамках модифікованої псевдоспінової моделі деформованих сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_j внесків в енергію протонної підсистеми, в наближенні чотиричастинкового кластера досліджено вплив гідростатичного та одновісного тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис наявних експериментальних даних.

В псевдоспіновій моделі деформованих кристалів типу KH₂PO₄ враховано залежність ефективних дипольнихї моментів від параметра порядку. В наближенні чотиричастинкового кластера розраховано діелектричні, п'єзоелектричні та теплові властивості цих кристалів та досліджено електрокалоричний та п'єзокалоричний ефекти в них. Описано розмивання сегнетоелектричного фазового переходу поздовжним електричним полем. Отримано добре узгодження з експериментальними даними.

5.1. Вступ

Структура сегнетоелектриків типу KH₂PO₄ характерна тим, що групи (тетраедри) PO₄ з'єднані водневими зв'язками, в яких протони мають два положення рівноваги (рис.5.1). Рентгеноструктурні та нейтронографічні дослідження [126, 127] показують, що у парафазі ці кристали мають тетрагональну симетрію з просторовою групою I42d, а в сегнетофазі – ромбічну симетрію з


Рис. 5.1. Елементарна комірка кристала KH_2PO_4 [125].

просторовою групою Fdd; при цьому осі координат повернуті відносно кристалографічних осей парафази на 45°. Фазовий перехід пара-сегнетофаза у цих кристалах пов'язаний із впорядкуванням протонів на водневих зв'язках, яке супроводжується виникненням спонтанної поляризації Р₃ вздовж *c*-осі кристала та спонтанної зсувної деформації ε_6 . Спонтанна поляризація формується зміщенням іонів калію відносно груп PO₄ вздовж *c*-осі кристала.

Історія дослідження впливу гідростатичного тиску на фазовий перехід і фізичні характеристики сегнетоактивних матеріалів, в тому числі і сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками сім'ї KH_2PO_4 (KDP), нараховує більше тридцяти років. За цей час накопичено обширний експериментальний матеріал (див., напр. [125, 128–134]). Було встановлено, що тиск суттєво впливає на фазові переходи в цих кристалах та помітно змінюються при цьому і їх фізичні характеристики. Основною причиною зміни фізичних характеристик сегнетоактивних матеріалів під впливом зовнішнього тиску є зумовлені стиском відносні переміщення іонів у кристалах (див. [129, 130]).

Експериментальні дані [135–137] показують, що в сегнетофазі поздовжня діелектрична проникність ε_{33} кристала KDP залежить головним чином від переорієнтації доменних стінок, впливу домішок та нелінійних ефектів. Проте,

в монодоменному зразку, а також в парафазі визначальним є вклад в проникність, пов'язаний з впорядкуванням протонів на водневих зв'язках з одночасним зміщенням іонних груп.

Перша мікроскопічна модель для теоретичного опису фізичних характеристик сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 була запропонована Слетером [138]. В цій моделі кожна група PO_4 має біля себе лише два протони (так зване правило льоду), а енергія груп H_2PO_4 з протонами на двох "верхніх" чи двох "нижніх" зв'язках є менша від енергії груп H_2PO_4 з іншими конфігураціями протонів на величину ε . Було отримано вираз для діелектричної сприйнятливості, температури фазового переходу T_c та ентропії переходу. Водночас ця теорія погано відтворює температурну залежність спонтанної поляризації.

Пізніше модель Слетера була розвинена, врахувавши конфігурації з трьома протонами біля груп PO₄ (конфігурації Такагі) [139] та з чотирьома протонами [140, 141], а в роботі [142] враховано також далекосяжну диполь-дипольну взаємодію, що покращило температурний хід діелектричних характеристик. У роботі [143] модифіковано теорію Слетера, врахувавши залежність енергій протонних конфігурацій від зсувної деформації u_6 . Це дозволило розрахувати п'єзоелектричні коефіцієнти та пружну сталу.

В роботі Блінца [144] запропоновано модель, в якій протони на водневих зв'язках у кристалі KH_2PO_4 рухаються в потенціальних ямах з двома мінімумами. При цьому перескоки протонів між двома ямами відбуваються шляхом тунелювання. На основі цієї моделі в роботі де Жена [145] запропоновано псевдоспінову модель KH_2PO_4 , і розраховано низькочастотні колективні моди протонів. Псевдоспінова модель де Жена пізніше була модифікована, взявши до уваги зв'язок короткосяжні конфігураційні взаємодії між протонами біля тетраедрів PO_4 та тунелювання протонів [146, 147].

Виникнення спонтанної поляризації в сегнетоелектриках типу KH₂PO₄ внаслідок іонних зміщень та деформації елементарних комірок можна пов'язувати з нестабільностями кристалічної гратки відносно певних оптичних (сегнетоактивних) та акустичних коливань. Ці нестабільності є наслідком зв'язку важких іонів (К і груп РО₄) з рухом протонів на водневих зв'язках.

Оскільки впорядкування протонів на водневих зв'язках супроводжується іонними зміщеннями важких іонів (К і груп PO₄), то необхідно враховувати протон-граткову взаємодію. Таку взаємодію в сегнетоелектриках типу KH₂PO₄ вивчали в роботах [148–155]. Таким чином, враховуючи взаємодію протонів з коливаннями важких атомів, було отримано ефективний псевдоспін-фононний гамільтоніан. При цьому були взяті до уваги конфігураційні енергії протонів біля груп PO₄, далекосяжні взаємодії між протонами та ефекти тунелювання протонів на водневих зв'язках.

У роботах [146, 147, 156–164] на основі моделі протонного впорядкування було розвинено статистичну теорію сегнетоелектриків типу KH₂PO₄. Найбільш успішний опис термодинамічних і динамічних властивостей цих сполук був досягнутий на основі методу кластерних розвинень, який послідовно враховує короткосяжні кореляції між протонами на водневих зв'язках, зокрема, наближення чотиричастинкового кластера.

В роботах [165, 166] запропонована уніфікована псевдоспінова модель протонного впорядкування сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 , яка враховує єдиний відлік енергії протонних конфігурацій для сегнето- та антисегнетовпорядкування. Ця модель кількісно добре описує діелектричні та теплові характеристики сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 або антисегнетоелектриків типу $NH_4H_2PO_4$. На основі цієї моделі в роботах [167–171] розроблено теорію змішаних сполук типу $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, в яких можливий стан протонного скла. Отримано задовільне узгодження розрахованих діелектричних характеристик цих сполук з експериментальними даними, що свідчить про адекватність моделі протонного впорядкування цим сполукам.

В роботі [172] проведено розрахунки з перших принципів електронної густини кристалів KH₂PO₄ і KD₂PO₄ на основі лінійної комбінації атомних орбіталей. Розрахована залежність енергії від положення протона на зв'язку і від зміни відстані між атомами K і P має вигляд поверхні з двома мінімумами. Це дає можливість описувати кристали типу KH₂PO₄ на основі псевдоспінової моделі з одночасним впорядкуванням протонів та важких іонів. Для KD_2PO_4 ці мінімуми глибші, а відстань між ними більша (геометричний ефект), а також зміщення атомів K і P більше. Тобто, при заміні протонів на дейтрони не лише зменшується тунелювання за рахунок більшої маси дейтрона, а й посилюється зв'язок дейтронів з атомами кисню. Це призводить до посилення ізотопічного ефекту. Із збільшенням тиску зменшується відстань між двома положеннями рівноваги і енергетичний бар'єр, що показано за допомогою першопринципних розрахунків [173].

Крім різних модифікацій моделі протонного впорядкування пропонувалися також альтернативні моделі. Зокрема, в роботі [174] показано, що м'яка мода в KH₂PO₄ добре описується на основі псевдоспінової моделі, в якій псевдоспінами зображались цілі групи H₂PO₄. В роботах [175–177] розглядалась модель кристала KH₂PO₄, в якій впорядковуються групи H₂PO₄ з конфігураціями протонів лише біля "верхніх" або "нижніх" атомів кисню. Ця модель не враховує кореляцію протонних конфігурацій на сусідніх групах H₂PO₄, що призводить до ситуації, коли може бути два протони на водневому зв'язку.

В роботах [178, 179] було здійснено модифікацію моделі протонного впорядкування на випадок деформованих кристалів; в наближенні чотиричастинкового кластера вперше було досягнуто згоди теорії з експериментом для баричних залежностей температури фазового переходу, сталої Кюрі-Вейса та поляризації насичення. При цьому в цих теоріях деформаційні ефекти були враховані напівфеноменологічно, припускаючи що параметри тунелювання, короткосяжних і ефективних далекосяжних взаємодій, а також величина ефективного дипольного момента є функціями від лінійно спадної з тиском віддалі між положеннями рівноваги протона на водневому зв'язку δ .

Пізніше в роботах [180, 181] була запропонована мікроскопічна псевдоспінова модель деформованого кристала сім'ї KH₂PO₄, що знаходиться під дією тиску. Згідно з цією моделлю, прикладання зовнішнього тиску призводить до появи додаткового внутрішнього поля, лінійного за деформаціями та середніми значеннями псевдоспінів, що описують стан протонів на водневих зв'язках. Енергії протонних конфігурацій також вважаються лінійними функціями деформацій. Досліджено вплив тисків різних симетрій на ці енергії.

В роботах [1, 182–185] здійснено узгоджений опис впливу зовнішніх гідростатичного та одновісного $p = -\sigma_3$ тисків на фазовий перехід і фізичні властивості багатьох сегнетоактивних кристалів сім'ї KH₂PO₄ в рамках моделі протонного впорядкування в наближенні чотиричастинкового кластера.

В основу модельних розрахунків впливу гідростатичного тиску в кристалах типу KH₂PO₄ було покладено припущення, що слетерівські енергії змінюються з тиском в основному внаслідок відповідних змін у віддалі між рівноважними положеннями протонів на водневих зв'язках.

Щоб описати швидке спадання температури фазового переходу з одновісним тиском $p = -\sigma_3$, слід припустити, що віддаль між положеннями протонів з цим тиском зменшується, причому набагато швидше, ніж з гідростатичним [185]. В результаті, було отримано в [1, 182–185] задовільний опис експериментальних даних для залежностей температур фазового переходу від величини гідростатичного та одновісного тисків, температурних залежностей спонтанної поляризації, поздовжніх і поперечних діелектричних проникностей при різних значеннях гідростатичного тиску для кристалу KD_2PO_4 і лише якісний для $K(H_{0.13}D_{0.87})_2PO_4$.

Однак, в роботах [1, 182–185] не приймався до уваги п'єзоелектричний зв'язок, який важливий при описі термодинамічних і динамічних властивостей сегнетоактивних сполук. Крім того, в [1, 182–185] значення деформаційних параметрів знаходились з умови, щоб діагональні деформації ε_i ставали рівними нулю при температурі фазового переходу, тобто початок відліку деформацій вибирався при $T = T_c$. В даній роботі вивчається вплив гідростатичного та одновісного тисків на фізичні характеристики досліджуваних кристалів з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку і у ролі вихідного взято стан кристалів при T = 0K. При цьому розрахунки проводяться для кристалів K(H_{1-x}D_x)₂PO₄ при x = 0.98, 0.84, 0.32.

Вплив зсувної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та електричного поля E_3 на термоди-

намічні характеристики, такі як поляризація, діелектрична проникність, п'єзомодулі, пружні сталі KDP, а також розмивання фазового переходу вдалося правильно теоретично описати в [186, 187]. В цих роботах використано модель протонного впорядкування сегнетоелектриків типу KDP з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку протонної і граткової підсистеми. Пізніше вплив поля було описано з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках [188]. Проте, в цих роботах при розрахунку впливу поля чи напруги вважалося, що ефективний дипольний момент має одне значення при всіх температурах. Це не дає можливості правильно описати більшість експериментальних даних для термодинамічних характеристик в парафазі. В [189] було підкоректовано параметри теорії [187] для опису динамічної діелектричної проникності. В [186–189] не вдається одночасно правильно описати термодинамічні характеристики в обох фазах та розмивання фазового переходу парафаза-сегнетофаза під дією електричного поля, оскільки ефективні дипольні моменти водневих зв'язків є різними в пара- і сегнетофазі.

Цю проблему було усунуто в [10, 12], де модель протонного впорядкування [186, 187] модифікована на випадок, коли ефективні дипольні моменти зв'язків залежать від параметра впорядкування. В [10, 12] кількісно правильно описано згадані вище термодинамічні характеристики, вплив електричного поля, а в роботі в [11] на основі моделі [10] також розраховано вплив зсувної напруги σ_6 .

Важливим наслідком дії електричного поля E_3 чи напруги σ_6 є електрокалоричний і п'єзокалоричний ефекти. На даний час найбільший електрокалоричний (ЕК) ефект, як зміна температури діелектрика при адіабатичній зміні електричного поля, спостерігається в перовскітових сегнетоелектриках. Зокрема в [190] для тонкої плівки PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ товщиною 350 нм в сильному електричному полі (480кB/см) досягнуто зміни температури ΔT =12K. В [191] методом першопринципної молекулярної динаміки встановлено, що в кристалі LiNbO₃ $\Delta T \approx 20$ K. Проте в дешевших і доступніших сегнетоелектриках з водневими зв'язками типу KH₂PO₄ (KDP) ЕК досліджено в відносно слабких полях. В полі Е ≈ 4 кB/см отримано $\Delta T \approx 0.04$ K [192], при E ≈ 12 кB/см $\Delta T \approx 1$ K [193], а при

температурі T_c при Е ≈ 1.2 кВ/см $\Delta T \approx 0.25$ К [194]. Актуальним залишається дослідження ЕК ефекту в кристалі КDР в сильних полях. В [195] теоретично описано ЕК ефект в кристалі КDР на основі моделі Слейтера [138], але лише в параелектричній фазі. Модель Слейтера не дозволяє кількісно правильно описати термодинамічні характеристики в сегнетофазі. В [10] вдалося кількісно правильно описано згадані вище термодинамічні характеристики, вплив електричного поля та електрокалоричний ефект.

Найбільший п'єзокалоричний (ПК) ефект, як зміна температури ΔT зразка при адіабатичній зміні механічної напруги, на даний час спостерігається в сплавах із пам'яттю форми, в яких відбувається мартенситне перетворення. Зокрема в [196] для сплаву NiTi досягнуто ΔT =17K при напрузі розтягу $\sigma \approx 650$ МПа, а в [197] – ΔT =40K при напрузі розтягу $\sigma \approx 800$ МПа. Для сплаву Cu_{68.13}Zn_{15.74}Al_{16.13} досягнуто ΔT =15K [198]. Перспективними є також сегнетоеластики. В [199] методом першопринципних розрахунків досліджено комбінований електро- і п'єзокалоричний ефект (мультикалоричний) в сегнетоелектриках PbTiO₃, які є одночасно сегнетоелектриками і сегнетоеластиками. Розрахована зміна температури при великих полях і напругах перевищує 30К. Сегнетоелектрики з водневими зв'язками типу KH₂PO₄ (KDP) також є сегнетоеластиками. В них в сегнетофазі виникає спонтанна поляризація P_3 і деформація зсуву ε_6 . Проте, п'єзокалоричний ефект, а тим більше, мультикалоричний ефект в них експериментально не досліджений. В роботі в [11] на основі моделі [10] також розраховано п'єзокалоричний ефект в сполуках типу KDP.

5.2. Вплив гідростатичного та одновісного тисків на фізичні характеристики сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

5.2.1. Модель кристала KH_2PO_4

Будемо розглядати систему протонів, які рухаються на О-Н... О зв'язках у сегнетоелектриках типу KH₂PO₄ у системі координат (x,y,z), яку також позначатимемо індексно (1,2,3). Ця система координат збігається з тетрагональною (I $\overline{4}2d$) кристалографічною системою координат (a,b,c). В примітивну комірку гратки Браве цих кристалів крім двох іонів K^+ входять два тетраедри PO₄ разом із чотирьома водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "A"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "B") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують (рис.5.2).



Рис. 5.2. Фрагмент примітивної комірки Браве кристалу типу KH₂PO₄. Показано одну з числа можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій. Квадратами зображені іонні групи PO₄ [1].

Запишемо повний модельний гамільтоніан протонної системи з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій між протонами при прикладанні до кристалу механічної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та зовнішнього електричного поля E_3 , яке напрямлене вздовж кристалографічної осі **с**. Напруга σ_6 і поле E_3 незалежно індукують внески в деформацію ε_6 та поляризацію P_3 кристала. Врахуємо також одновісні напруги σ_1 , $\sigma_2 \sigma_3$, які індукують деформації ε_1 , ε_2 , ε_3 . В результаті гамільтоніан моделі складається з енергії його протонної підсистеми та енергії підсистеми важких іонів, що формує двомінімумні потенціали, в яких рухаються протони [18]:

$$\hat{H} = NU + \hat{H}_{long} + \hat{H}_{short} + \sum_{qf} [2\psi_6\varepsilon_6 - \mu_{f3}E_3]\frac{\sigma_{qf}}{2}.$$
(5.1)

Тут

$$U = v \left(\frac{1}{2} \sum_{i,i'=1}^{3} c_{ii'}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_{i'} + \frac{1}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \sum_{i=1}^{3} e_{3i}^0 E_3 \varepsilon_i - e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right), \quad (5.2)$$

де N – загальна кількість примітивних комірок, v – об'єм примітивної комірки кристала. Перший і другий доданки в (5.2) відповідають тій частині пружної енергії, яка не залежить від розміщення протонів на зв'язках ($c_{ii'}^{E0}$, c_{66}^{E0} – затравні пружні сталі), третій і четвертий доданок – енергія взаємодії між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного зв'язку при деформаціях ε_1 , ε_2 , ε_3 і ε_6 без врахування водневих зв'язків, і полем E_3 (e_{3i}^0 , e_{36}^0 – затравні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги), п'ятий – це енергія, зумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурації водневих зв'язків ($\chi_{33}^{\varepsilon_0}$ – затравна діелектрична сприйнятливість). Затравні величини визначають температурну поведінку відповідних характеристик кристалів, які досліджуються, далеко від температури фазового переходу T_c .

Другий доданок в гамільтоніані (5.1) описує далекосяжні взаємодії між псевдоспінами разом з непрямою взаємодією протонів через коливання гратки, який враховано в наближенні середнього поля:

$$\hat{H}_{long} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{qq'\\ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} \approx 2N\nu_c \eta^2 - \sum_{qf} 2\nu_c \eta \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$
 (5.3)

Тут

$$\eta = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle$$

- параметр порядку;

$$\nu_c = \frac{1}{4} [J_{11} + 2J_{12} + J_{13}] = \nu_c^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{ci} \varepsilon_i$$

– власне значення матриці $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$, яка є фур'є-образом матриці далекосяжної взаємодії між псевдоспінами, яка розкладена в ряд за деформаціями ε_i , обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{ff'}(qq') = J^0_{ff'}(qq') + \sum_i \psi^i_{ff'}(qq')\varepsilon_i.$$

Енергія далекосяжних взаємодій змінюється при гідростатичному тиску внаслідок змін з тиском у дипольних моментах водневих зв'язків, які пропорційні до віддалі між рівноважними положеннями протона на зв'язку $\delta = \delta_0 + \delta_1 p$ [1, 182]:

$$J_{ff'}(qq') = J^{0}_{ff'}(qq')[1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0}p] + \sum_i \psi^{i}_{ff'}(qq')\varepsilon_i.$$

Доданок \hat{H}_{short} в гамільтоніані (5.1) описує короткосяжні конфігураційні взаємодії протонів поблизу тетраедрів типу "А" і типу "В"; σ_{qf} – оператор *z*компоненти псевдоспіна, який описує стан протона, що перебуває в *q*-ій комірці на *f*-ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$);

Четвертий доданок в гамільтоніані (5.1) –описує взаємодію псевдоспінів з внутрішнім деформаційним полем і зовнішнім електричним полем E_3 , де ψ_6 – параметр деформаційного молекулярного поля; μ_{f3} – ефективний дипольний момент *f*-го водневого зв'язку, причому

$$\mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} = \mu_3 = \frac{1}{2}\mu_{3s} + \mu_3^{(d)},$$

де μ_{3s} – дипольний момент верхніх/нижніх конфігурацій протонів, а $\mu_3^{(d)}$ – проекція ефективного дипольного моменту псевдоспіна на вісь z.

При відсутності деформацій ε_i , ε_6 і поля E_3 гамільтоніан короткосяжних взаємодій псевдоспінів у кристалі KH₂PO₄ відповідає моделі Слетера-Такагі [146, 158], в якій енергії верхніх/нижніх дейтронних (протонних)конфігурацій ε_s двічі вироджені, бічні ε_a вироджені чотирикратно, однократно іонізовані ε_1 8кратно вироджені і двічі вироджені двократно іонізовані ε_0 . Можливі 16 різних дейтронних (протонних) конфігурацій біля тетраедрів PO_4 . Кожній конфігурації відповідає певне розміщення протонів у першій чи другій ямі на зв'язку. Якщо протон знаходиться в першій ямі, то відповідна проекція псевдоспіна рівна +1, а якщо у другій - -1.

При наявності деформацій ε_i , ε_6 та в електричному полі E_3 внаслідок втрати системою симетрії дзеркального повороту на кут $\pi/4$ навколо осі c відбувається розщеплення енергій верхніх і нижніх, бічних та однократно іонізованих конфігурацій. Оскільки деформація ε_6 і поляризація P_3 перетворюються за тим самим незвідним представленням (В₂ в парафазі та A₁ в сегнетофазі), електричне поле E_3 не розщеплює тих рівнів, які залишаються виродженими при наявності деформації ε_6 . Значення енергій протонних (псевдоспінових) конфігурацій наведені в табл.І

$\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4$	$\widetilde{arepsilon}_i$	$\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4$	$\widetilde{arepsilon}_i$
± ± ± ±	$\varepsilon_s \mp \delta_{s6} \varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{si} \varepsilon_i$	± ∓ ±∓	$\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{0i} \varepsilon_i$
± ± ∓∓	$\varepsilon_a + \delta_{a6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i$	∓±± ∓	$\varepsilon_a - \delta_{a6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i$
==	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$	∓±	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$
+++±	$\left \varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i\right $	∓ ±++	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$

Табл. 5.1. Енергії $\tilde{\varepsilon}_i$ конфігурацій протонів поблизу тетра
едра PO_4

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій між псевдоспін отримано в такому вигляді:

$$\hat{H}_{short} = \sum_{q} \left\{ \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_{6} + \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_{6} \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_{6} - \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_{6} \right) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V + \delta_{a6} \varepsilon_{6}) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} + \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V - \delta_{a6} \varepsilon_{6}) (\sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q4} \sigma_{q1}) + \frac{1}{4} U (\sigma_{q1} \sigma_{q3} + \sigma_{q2} \sigma_{q4}) + \frac{1}{16} \Phi \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4},$$
(5.4)

Тут

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

a

$$\varepsilon = \varepsilon^0 [1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p] + \sum_i \delta_{1i} \varepsilon_i, \quad w = w^0 [1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p] + \sum_i \delta_{2i} \varepsilon_i,$$

$$w_1 = w_1^0 [1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p] + \sum_i \delta_{3i} \varepsilon_i,$$

де ε , w, w_1 – конфігураційні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі [146, 158]. Тут враховано,що слейтерівські енергії з гідростатичним тиском змінюються в основному внаслідок відповідних змін у віддалі $\delta = \delta_0 + \delta_1 p \ (\varepsilon \sim \delta^2, w \sim \delta^2, w_1 \sim \delta^2)$ [1, 182].

Враховуючи специфіку кристалічної структури сегнетоелектриків типу КН₂PO₄ для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями. При цьому далекосяжні взаємодії враховуються у наближенні молекулярного поля. У кластерному наближенні термодинамічний потенціал сегнетоелектриків типу КН₂PO₄ має такий вигляд:

$$G = NH_3^{(0)} + 2N\nu_c \eta^2 + \frac{1}{2\beta} \sum_{f=1}^4 \ln Z_f^{(1)} - \frac{1}{\beta} \ln Z^{(4)} - Nv (\sigma_6 \varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \sigma_i \varepsilon_i), \qquad (5.5)$$

де $Z_f^{(1)} = Spe^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}, Z^{(4)} = Spe^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}$ ($\beta = \frac{1}{k_B T}$) – одночастинкова і чотиричастинкова і чотиричастинкова і чотиричастинковий $\hat{H}_{qf}^{(4)}$ гамільтоніани дейтронів даються виразами:

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = -\frac{\bar{z}_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2},$$
(5.6)

$$\hat{H}_{q}^{(4)} = -\sum_{f=1}^{4} \frac{z}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2} + \frac{\varepsilon_{6}}{4} \left(-\delta_{s6} + 2\delta_{16} \right) \sum_{f=1}^{4} \frac{\sigma_{qf}}{2} -$$

$$-\varepsilon_{6} \left(\delta_{s6} + 2\delta_{16} \right) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$+ \left(V + \delta_{a6} \varepsilon_{6} \right) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \left(V - \delta_{a6} \varepsilon_{6} \right) \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) +$$

$$+ U \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} ,$$

$$(5.7)$$

де

$$z = \beta [-\Delta^c + 2\nu_c \eta - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3],$$

$$\bar{z}_f = \beta [-2\Delta^c + 2\nu_c \eta - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3].$$

Ефективне поле Δ^c , яке створюється сусідніми зв'язками, що розташовані поза межами кластера, можна визначити з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf} \rangle$ не повинно залежати від того, по якому розподілу Гіббса воно розраховане.

В результаті, унарну функцію розподілу системи дейтронів можна отримати в наступному вигляді:

$$\eta = \frac{m}{D},\tag{5.8}$$

де

$$\begin{split} m &= \operatorname{sh}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + 2b \operatorname{sh}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6), \\ D &= \operatorname{ch}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + 4b \operatorname{ch}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + 2a \operatorname{ch} \beta \delta_{a6} \varepsilon_6 + d, \\ z &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} + \beta \nu_c \eta - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_3}{2} E_3, \\ a &= e^{-\beta \varepsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}. \end{split}$$

5.2.2. Поздовжні статичні діелектричні і п'єзоелектричні характеристики

Розрахувавши власні значення кластерного та одночастинкового гамільтоніанів, отримуємо одно- і чотиричастинкову статистичні суми і представимо термодинамічний потенціал (5.5) в розрахунку на одну примітивну комірку у наступному вигляді:

$$g = \frac{v}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{v}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - v \sum_{i=1}^3 e_{3i}^0 E_3 \varepsilon_i - v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{v}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 + \frac{2}{\beta} \ln 2 + 2\nu_c \eta^2 - \frac{2}{\beta} \ln [1 - \eta^2] - \frac{2}{\beta} \ln D - v \sigma_6 \varepsilon_6 - \sum_{i=1}^3 \sigma_i \varepsilon_i.$$
(5.9)

Тепер перейдемо до розрахунку діелектричних і п'єзоелектричних характеристик сегнетоелектриків типу KD₂PO₄. Р умови мінімуму термодинамічного потенціалу (5.9)

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_i}\right)_{T,E_3,\sigma_i} = 0, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_6}\right)_{T,E_3,\sigma_6} = 0, \quad P_3 = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial g}{\partial E_3}\right)_{T,\sigma_6}, \quad (5.10)$$

отримуємо системи рівнянь для деформацій $\varepsilon_i, \varepsilon_6: P_3:$

$$\sigma_{i} = c_{i1}^{E0} \varepsilon_{1} + c_{i2}^{E0} \varepsilon_{2} + c_{i3}^{E0} \varepsilon_{3} - e_{3i}^{0} E_{3} - 2\frac{\delta_{2i}}{v} - 2\frac{\psi_{ci}}{v}\eta^{2} + \frac{2}{v}\frac{M_{i}}{D}, \qquad (5.11)$$

$$\sigma_6 = c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6}{v} \frac{m}{D} + \frac{2\delta_{a6}}{v} \frac{M_{a6}}{D} - \frac{2\delta_{s6}}{v} \frac{M_6}{D} + \frac{2\delta_{16}}{v} \frac{M_{16}}{D}, \qquad (5.12)$$

Тут використано наступні позначення:

$$M_{i} = 4b\delta_{2i}\operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_{6}) + 2a\delta_{1i} + d\delta_{3i},$$

$$M_{a6} = -2a\operatorname{sh}\beta\delta_{a6}\varepsilon_{6}, M_{6} = \operatorname{sh}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_{6}), \quad M_{16} = 4b\operatorname{sh}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_{6})$$

Диференціюючи термодинамічний потенціал (5.9) за полем, отримуємо вираз для поляризації

$$P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3 + 2\frac{\mu}{v} \frac{m}{D}.$$
(5.13)

Слід відзначити, що навіть при нульових напругах розв'язками системи (5.11), (5.12) є відмінні від нуля температурно-залежні деформації гратки за рахунок взаємодії між псевдоспінами. Вони дають певний вклад в теплове розширення кристалів. І, природно, при $\sigma_6 = 0$ і $E_3 = 0$ будуть відмінними від нуля у сегнетоелектричній фазі спонтанні деформація ε_6 та поляризація P_3 . При прикладанні гідростатичного тиску всі розтягуючі механічні напруги відмінні від нуля $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p$, $\sigma_6 = 0$, а при прикладанні одновісного тиску $\sigma_3 = -p$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_6 = 0$.

З виразів (5.11)-(5.13) стандартним чинам знаходимо ізотермічні термодинамічні характеристики: діелектричну сприйнятливість затиснутого кристала ($\varepsilon_6 = \text{const}$):

$$\chi_{33}^{T\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3}\right)_{T,\varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu^2}{v}\beta \frac{2\varkappa}{D - 2\varkappa\varphi^{\eta}}.$$
(5.14)

де

$$\varkappa = \operatorname{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b\operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - \eta m, \quad \varphi^{\eta} = \frac{1}{1 - \eta^2} + \beta\nu_c;$$

коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{3i}^T, e_{36}^T :

$$e_{3i}^{T} = \left(\frac{\partial P_{3}}{\partial \varepsilon_{i}}\right)_{T,E_{3}} = e_{3i}^{0} + \frac{2\mu_{3}}{v} \frac{\beta[2\psi_{ci}\eta\varkappa + f_{i}]}{D - 2\varphi^{\eta}\varkappa}.$$
(5.15)

$$e_{36}^{T} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6}\right)_{T,E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta\theta}{D - 2\varphi^{\eta}\varkappa}.$$
(5.16)

де

$$f_{i} = -2b\delta_{2i}\operatorname{sh}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_{6}) + \eta M_{i},$$

$$\theta = -2\varkappa^{c}\psi_{6} + f_{6}, \quad f_{6} = \delta_{s6}\operatorname{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_{6}) - 2b\delta_{16}\operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_{6}) + \eta r;$$

пружні сталі при постійному полі:

$$c_{ij}^{TE} = c_{ij}^{E0} - \frac{4\eta}{v} \frac{\beta(2\varphi_{ci}\varphi_{cj}\varkappa + \varphi_{ci}f_j + \varphi_{cj}f_i)}{D - 2\varphi^{\eta}\varkappa} - \frac{4\beta\varphi^{\eta}f_if_j}{vD(D - 2\varphi^{\eta}\varkappa)} - \frac{2\beta}{vD} [4b\delta_{2i}\delta_{2j}\operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a\delta_{1i}\delta_{1j}\operatorname{ch}\beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + d\delta_{3i}\delta_{3j}] + \frac{2\beta}{v}\frac{M_iM_j}{D^2},$$

$$c_{66}^{TE} = c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \cdot \frac{\beta(-\psi_6\varkappa^c + f_6)}{D - 2\varphi^{\eta}\varkappa} - \frac{4\beta\varphi^{\eta}f_6^2}{vD(D - 2\varphi^{\eta}\varkappa)} - \frac{-\frac{2\beta}{vD}[\delta_{s6}^2\operatorname{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6}^22a\operatorname{ch}\beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16}]}{+\delta_{16}^24b\operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)] + \frac{2\beta}{vD^2}r^2, \quad r = -\delta_{s6}M_6 - \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16}.$$
(5.17)

Інші діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики можна виразити через уже знайдені величини за допомогою загальновідомих співвідношень: діелектрична сприйнятливість вільного кристалу (σ_6 =const)

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3}\right)_{T,\sigma_6} = \chi_{33}^{T\varepsilon} + \sum_{i=1}^3 e_{3i}^T d_{3i}^T + e_{36}^T d_{36}^T,$$
(5.18)

коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{3i}^{T} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{i}}{\partial E_{3}}\right)_{T,\sigma_{i}} = \sum_{j=1}^{3} e_{3i}^{T} s_{ij}^{TE}, \quad d_{36}^{T} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{6}}{\partial E_{3}}\right)_{T,\sigma_{6}} = \frac{e_{36}^{T}}{c_{66}^{TE}}, \tag{5.19}$$

0

сталі п'єзоелектричної напруги

$$h_{3i}^{T} = -\left(\frac{\partial E_{3}}{\partial \varepsilon_{i}}\right)_{T,P_{3}} = \frac{e_{3i}^{T}}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}, \quad h_{36}^{T} = -\left(\frac{\partial E_{3}}{\partial \varepsilon_{6}}\right)_{T,P_{3}} = \frac{e_{36}^{T}}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}, \tag{5.20}$$

сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{3i}^{T} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{i}}{\partial P_{3}}\right)_{T,\sigma_{i}} = \sum_{j=1}^{3} h_{3i}^{T} s_{ij}^{P}, \quad g_{36}^{T} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{6}}{\partial P_{3}}\right)_{T,\sigma_{6}} = \frac{h_{36}^{T}}{c_{66}^{TP}}.$$
 (5.21)

0

5.2.3. Результати числових розрахунків та порівняння з експериментальними даними.

Перейдемо тепер до аналізу результатів числового розрахунку отриманих у рамках запропонованої моделі поздовжніх діелектричних та п'єзоелектричних характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при прикладанні гідростатичного та одновісного тисків і дослідимо їх температурну залежність при різних значеннях тиску, а також баричну залежність, порівнюючи з відповідними експериментальними даними для цих кристалів. При цьому вважатимемо, що для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ справедливою є запропонована теорія з усередненими ефективними мікропараметрами. Наприклад

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_H(1-x) + \varepsilon_D x, \quad w(x) = w_H(1-x) + w_D x.$$

Відзначимо, що при числовому розрахунку тут змінено значення концентрації дейтронів, які наведені в роботі [128], з 0.87 на 0.84 і з 0.35 на 0.32, враховуючи залежність $T_c(x)$ (див.[1]).

Для обчислення температурних і баричних залежностей термодинамічних характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, необхідно знайти значення модельних параметрів. Величини енергій протонних конфігурацій $\varepsilon(x)$, w(x), енергії далекосяжної взаємодії $\nu_c(x)$ і деформаційних потенціалів $\psi_6(x)$, $\delta_{s6}(x)$, $\delta_{a6}(x)$ і $\delta_{16}(x)$ вибираємо такими, як і при розгляді поздовжніх характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ [200] при відсутності тиску.

При розрахунку характеристик при прикладанні гідростатичного тиску потрібно визначити ще такі ефективні параметри: деформаційні потенціали ψ_{ci} , δ_{1i}, δ_{2i} ; "затравочні" пружні сталі $c_{ii'}^{E0}$; "затравочні" коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{3i}^0 , величини $k_p^- = \frac{\partial \mu_3^-}{\partial p}$ і $k_p^+ = \frac{\partial \mu_3^+}{\partial p}$.

На відміну від робіт [1, 182–185], в яких значення параметрів δ_{2i} виражаються через δ_{1i} , використовуючи умову, щоб діагональні деформації ε_i ставали рівними нулю при температурі фазового переходу, в даній роботі деформаційні потенціали ψ_{ci} , δ_{1i} , δ_{2i} кристала вибирались так, щоб у ролі вихідного був

стан кристалів при T = 0K і отримувалось найкраще узгодження з наявними експериментальними даними для залежності температури фазового переходу від тиску. Для однозначного вибору деформаційних потенціалів ψ_{ci} необхідно провести вимірювання температурної залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{3i} .

Значення ефективного дипольного моменту вважаємо залежним від величини гідростатичного тиску p, тобто $\mu_3 = \mu_3^0(1 - k_p p)$. Зокрема значення $\mu_3^- = \mu_3^{0-}(1 - k_p^- p)$ у сегнетоелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації насичення $P_s(T, p)$, а в парафазі $\mu_3^+ = \mu_3^{0+}(1 - k_p^+ p)$ – шляхом узгодження теорії з експериментами для температурної залежності діелектричної проникності $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}(T)$ [128, 201]. В даній роботі для кристала K(H_{0.02}D_{0.98})₂PO₄ μ_3^{0-} =1.84 ·10⁻¹⁸CГСЕ·см; k_p^- = 0.13 · 10⁻¹⁰ см²/дин, μ_3^{0+} = 2.01 · 10⁻¹⁸ СГСЕ·см; k_p^+ = 0.20 · 10⁻¹⁰ см²/дин, а для кристала K(H_{0.16}D_{0.84})₂PO₄ μ_3^{0-} = 1.35 · 10⁻¹⁸СГСЕ·см; k_p^+ = 0.01 · 10⁻¹⁰ см²/дин.

В ролі затравних пружних сталих c_{ij}^{E0} можна вибрати відповідні екпериментальні значення сталих c_{ij}^E при певній температурі і при атмосферному тиску. Але для $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ значення c_{ij}^E відомі для концентрацій x = 0 і x = 0,84 в параелектричній фазі [202, 203]. Необхідні значення c_{ij}^{E0+} для кристалів з іншими концентраціями дейтерію отримуємо лінійною екстраполяцією даних для недейтерованого кристала KH_2PO_4 і для кристала з x = 0,84. Оскільки експериментальні дані для пружних сталих c_{ij}^E кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ в сегнетоелектричній фазі нам не відомі, то ми провели розрахунки з c_{ij}^{E0-} , які близькі до c_{ij}^{E0+} і які забезпечують найкраще узгодження даних розрахунків з екпериментом. Разом з тим, тут проведено уточнення значень c_{ij}^{E0} для кристала KD_2PO_4 .

Значення затравних пружних сталих $c_{ij}^{E0\pm}$, параметрів ψ_{ci} , δ_{1i} , δ_{2i} , δ_{3i} наведені в табл.2.

Зміна процедури вибору модельних параметрів привела до їх помітних змін порівняно з [182] і в результаті отримано кращий, опис температурних

	x	c_{11}^{E0}	c_{12}^{E}	$\frac{0}{2}$ c_1^I	E0 .3	c_{22}^{E0}			c_{23}^{E0}	c_3^I	E0 3	c_{11p}^{E0}	c_{12p}^{E0}	c^{E0}_{13p}	c^{E0}_{33p}	
					(1	$\left (10^{10}$ дин $/ { m cm}^2) ight $										
	0.32	7.075	5 -0.6	65 1.	40	7.075		1.40) 5.	57	7.075	-0.65	1.40	5.57		
	0.84	6.930) -0.7	78 1.	22	6.93			1.22	2 5.4	45	6.93	-0.78	1.22	5.43	
	0.98	6.900) -0.7	79 1.	20	6.80		1.20	5.4	42	7.00	-0.79	1.20	5.42		
x	$\frac{\delta_{11}}{k_B}$	$\frac{\delta_{12}}{k_B}$	$\frac{\delta_{13}}{k_B}$	$\frac{\delta_{21}}{k_B}$	$\frac{\delta_{22}}{k_B}$	$\frac{\delta_{23}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c1}}{k_B}$	$\left \frac{\psi}{k} \right $	$\frac{c_2}{B}$	$\frac{\psi_{c3}}{k_B}$		$\frac{\delta_1}{\delta_0}$)		$\frac{\delta_1}{\delta_0}\sigma_3$	
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(I	K) ((K)	10	$)^{-12}$ cm	2 /дин	10^{-1}	12 cm^2	/дин
0.32	-15	-15	-50	15	15	100	-110	-1	60	50		-12.	0			
0.84	-35	-35	-50	35	35	100	-140	-1	80	50		-9.3	3		-30.0	
0.98	-45	-45	-50	45	45	100	-150	-1	85	50		-7.4	4			

Табл. 5.2. Набори модельних параметрів для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2 PO_4$

залежностей діелектричних проникностей кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних ступенях дейтерування x і тисках.

На рис. 5.3 наведено залежність температури фазового переходу від гідростатичного тиску для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних ступенях дейтерування x. Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії $T_c(p)$ добре кіль-



Рис. 5.3. Залежність від гідростатичного тиску температури переходу T_c з парафази в сегнетофазу для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2 PO_4$ при різних x: 0.32 - 1, Δ [128]; 0.84 – 2, \Box [128]; 0.98 – 3, \circ [201].

кісно описують експериментальні дані робіт [128, 201]. При тисках до 0,8ГПа

при x = 0.98 залежність $T_c(p)$ є лінійною, яка характеризується величиною нахилу $\partial T_c/\partial p = -20 \text{K}/\Gamma\Pi a[201]$. Чим нижча концентрація дейтерію в кристалах $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, тим нижча в них температура переходу і тим швидше вона зменшується з тиском: для x = 0.84 $\partial T_c/\partial p = -30 \text{K}/\Gamma\Pi a$, а для x = 0.32 $\partial T_c/\partial p = -34,5 \text{K}/\Gamma\Pi a$ [128]. Однак при x = 0.36 $\partial T_c/\partial p = -40 \text{K}/\Gamma\Pi a$ [201].

На рис. 5.4 зображено залежність температури переходу T_c з парафази в сегнетофазу від одновісного тиску $p_3 = -\sigma_3$ для кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$. Експериментальні ж дані роботи [185] стосуються кристалу $K(H_{0.13}D_{0.87})_2PO_4$.



Видно, що T_c спадає з одновісним тиском набагато швидше, ніж з гідростатичним. Щоб описати таку залежність $T_c(p_3)$ треба було взяти значення параметра $\frac{\delta_1}{\delta_0 \sigma_3}$ значно більшим за $\frac{\delta_1}{\delta_0 p}$. Розрахунок $T_c(p_3)$ при x = 0,87 не проведено тому, що недостатнью експериментальних даних для знаходження деформаційних параметрів.

Температурна залежність деформацій ε_i кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску наведені на рис.5.5, а кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ при різних значеннях одновісного тиску – на рис.5.6. Відзначимо, що величини одновісного тиску, при яких проводяться розрахунки, беруться набагато меншими за гідростатичний тиск. При зростанні температури деформації ε_i незначно змінюються і в параелектричній фазі внаслідок тетрагональної симетрії кристала $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.



Рис. 5.5. Температурна залежність деформацій ε_i : $\varepsilon_1 - 1$, $\varepsilon_2 - 2$, $\varepsilon_3 - 3$ кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску p (ГПа): 0 – i, 0.15 – i', 0.30 – i''. (зліва)

Рис. 5.6. Температурна залежність деформацій ε_i : $\varepsilon_1 - 1$, $\varepsilon_2 - 2$, $\varepsilon_3 - 3$ кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ при різних значеннях одновісного тиску $p = \sigma_3$ (ГПа): 0 – i, 0.01 – i', 0.02 – i''. (справа)

На рис. 5.7 зображені залежності від гідростатичного тиску деформацій ε_i , ε_6 кристала K(H_{0.02}D_{0.98})₂PO₄ при T = 190K, а на 5.8 – залежності від одноосного тиску деформацій ε_i кристала K(H_{0.16}D_{0.84})₂PO₄ при T = 207K. Ці ти-



Рис. 5.7. Залежність деформацій ε_i і ε_6 від гідростатичного тиску p при T=190K кристала K(H_{0.02}D_{0.98})₂PO₄ (зліва).

Рис. 5.8. Залежність деформацій ε_i від одновісного тиску $p = -\sigma_3$ при T=207К (справа).

ски призводять до лінійного зростання абсолютних значень деформацій ε_i , за винятком стрибків при температурі фазового переходу, оскільки в кристалах $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ має місце фазовий перехід першого роду. Деформація ε_6 при рості гідростатичного тиску не змінюється, за винятком характерного для неї стрибка при температурі фазового переходу. При рості одновісного тиску деформації ε_1 і ε_2 зростають в обох фазах, стрибкоподібно збільшуючись при переході у параелектричну фазу, а деформація ε_3 зменшується в обох фазах.

На рис. 5.9 разом з експериментальними даними [128] зображені температурні залежності спонтанної поляризації P_s кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних наченнях гідростатичного тиску. Отримано добре узгодження теорети-



Рис. 5.9. Температурна залежність спонтанної поляризації KD₂PO₄ при різних значеннях гідростатичного тиску *p*,ГПа: 0.0 − 1,°; 0.207 − 2,□; 0.414 − 3 ◊ − [128].

чних результатів в експериментальних даних [128], хоча розрахунок проведено для концентрації дейтерію x = 0.98, а експеримент стосується x = 1.00. Тиск понижує поляризацію насичення. Величина стрибка поляризації у точці фазового переходу від тиску майже не залежить.

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ для x = 0.98, 0.84 та 0.32 при різних значеннях гідростатичного тиску наведені на рис.5.10. Результати теоретичних розрахунків



Рис. 5.10. Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску $p,\Gamma\Pi a: 0.0 - 1, \diamondsuit, \blacklozenge; 0.15 - 2, \circ; 0.47 - 3, \triangleright; 0.76 - 4, \bigtriangledown, [201](зліва), кристала <math>K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску $p,\Gamma\Pi a: 0.0 - 1; 0.18 - 2; 0.50 - 3; 1.0 - 4; 1.5 - 5; 2.0 - 6; 2.5 - 7; \Box - [128] і кристала <math>K(H_{0.68}D_{0.32})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску $p,\Gamma\Pi a: 0.0 - 1; 0.13 - 2, \circ; 1.00 - 3, \Box; 2.00 - 4, \diamondsuit; - [128] (справа). Суцільні лінії – проникність затиснутого, а$ штрихові – вільного кристала.

добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними робіт [201] і [128], відповідно. Збільшення тиску призводить до зменшення $\varepsilon_{33}(0, T, p)$. Пікові значення ізобар діелектричної проникності, які є великими, але не нескінченними, оскільки для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ є властивий фазовий перехід першого роду, монотонно зменшуються при підвищенні тиску. Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ при різних значеннях одновісного тиску $p_3 = -\sigma_3$ також якісно не міняються (рис. 5.11).



Рис. 5.11. Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ при різних значеннях одновісного тиску $p = -\sigma_3$,ГПа: 0.0 – 1; 0.01 – 2; 0.02 – 3. Суцільна лінія – проникність затиснутого, а штрихова – вільного кристала.

На рис. 5.12 зображено залежності поздовжної статичної діелектричної проникності ε_{33} кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ від величини гідростатичного тиску при різних температурах. В залежності від температурного діапазону характер



Рис. 5.12. Барична залежність діелектричної проникності KD₂PO₄ при різних температурах *T*.

залежності ε_{33} від тиску p є різним. В діапазоні температур $T > T_c(p = 0)$ проникності ε_{33} з ростом тиску p зменшується майже лінійно. В діапазоні температур $T < T_c(p_k)$ при збільшенні тиску проникність ε_{33} зростає, при тиску, який відподає переходу із сегнетофази в парафазу, який є переходом першого роду, крива ε_{33} набуває максимальне значення, а наступний ріст тиску приводить до зменшення ε_{33} . Температурні залежністі п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{36} , d_{36} , e_{3i} , d_{3i} , h_{3i} якісно не міняються під дією тиску, лише температура фазового переходу понижується (рис. 5.13, 5.14, 5.15).



Рис. 5.13. Температурні залежністі коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} і коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристала KD_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p (ГПа): 0 – 1, 0.15 – 2 і 0.30 – 3.



Рис. 5.14. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги $e_{31} - 1, e_{32} - 2, e_{33} - 3$ і коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації $d_{31} - 1, d_{32} - 2, d_{33} - 3$ кристала KD_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p (ГПа): 0 – і, 0.15 – і', 0.30 – і".



Рис. 5.15. Температурна залежність сталих п'єзоелектричної напруги h_{3i} кристала KD_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p (ГПа): 0 - 1, 0.15 - 2 і 0.30 - 3.

5.3. Вплив поздовжнього поля і зсувної напруги σ_6 на термодинамічні характеристики KDP

5.3.1. Модель KDP з врахуванням залежності ефективних дипольних моментів від параметра впорядкування $\mu(\eta)$

Для дослідження впливу поздовжнього поля E_3 і зсувної напруги σ_6 на термодинамічні характеристики KDP використаємо модифіковану модель деформованого кристала KDP, яка враховує залежності ефективних дипольних моментів псевдоспінів від параметра впорядкування. В цій моделі повний гамільтоніан системи з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні до кристалу механічної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та зовнішнього електричного поля E_3 , яке напрямлене вздовж кристалографічної осі **с**, і які незалежно індукують внески в деформацію ε_6 та поляризацію P_3 кристала, складається із затравної та псевдоспінової частин [186]:

$$\hat{H} = NU_0 + \hat{H}_s, \tag{5.22}$$

де N – загальна кількість примітивних комірок. Затравна енергія U_0 примітивної комірки відповідає гратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Вона виражається через деформацію ε_6 та електричне поле E_3 і включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну складові:

$$U_0 = v \left(\frac{1}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right),$$
(5.23)

де v – об'єм примітивної комірки; c_{66}^{E0} , e_{36}^0 , $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ – затравні пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги, діелектрична сприйнятливість.

Псевдоспінова частина гамільтоніану має наступний вигляд:

$$\hat{H}_{s} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{qf \\ q'f'}} J_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} + \hat{H}_{sh} + \sum_{qf} 2\psi_{6}\varepsilon_{6} \frac{\sigma_{qf}}{2} - \sum_{qf} \mu_{f} E_{3} \frac{\sigma_{qf}}{2} + \hat{H}_{E}.$$
 (5.24)

Тут перший доданок описує ефективну далекосяжну взаємодію між протонами, яка включає і непряму взаємодію протонів через коливання гратки [152, 158], σ_{qf} – оператор *z*-компоненти псевдоспіна, який пов'язаний з протоном в *q*-ій комірці на *f*-ому водневому зв'язку (*f*=1,2,3,4). Власні значення оператора $\sigma_{qf} = \pm 1$ відповідають двом можливим рівноважним положенням протона на цьому зв'язку.

У (5.24) доданок \hat{H}_{sh} – лінійний за деформацією ε_6 гамільтоніан короткосяжних взаємодій між псевдоспінами біля тетраедрів РО₄, який враховує лінійні за деформацією ε_6 доданки [186, 189]:

$$\hat{H}_{sh} = \sum_{q} \left\{ \left(\frac{\delta_{s}}{8} \varepsilon_{6} + \frac{\delta_{1}}{4} \varepsilon_{6} \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \left(\frac{\delta_{s}}{8} \varepsilon_{6} - \frac{\delta_{1}}{4} \varepsilon_{6} \right) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V + \delta_{a} \varepsilon_{6}) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} + \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V - \delta_{a} \varepsilon_{6}) (\sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q4} \sigma_{q1}) + \left(\frac{U}{4} (\sigma_{q1} \sigma_{q3} + \sigma_{q2} \sigma_{q4}) + \frac{\Phi}{16} \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \right\}.$$
(5.25)

Тут

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

де $\varepsilon w, w_1$ – енергій протонних конфігурацій.

Третій доданок у (5.24) — лінійний за деформацією зсуву ε_6 гамільтоніан середнього поля, яке індуковане п'єзоелектричною взаємодією, ψ_6 — параметр деформаційного молекулярного поля.

Четвертий доданок у (5.24) ефективно описує взаємодію псевдоспінів із зовнішнім електричним полем E_3 . Тут μ_f – ефективний дипольний момент f-го водневого зв'язку, причому $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu$.

П'ятий доданок у (5.24) враховує залежність ефективного дипольного моменту водневих зв'язків від середнього значення оператора псевдоспіна:

$$\hat{H}_{E} = -\left(\frac{1}{N}\sum_{q'f'}\frac{\sigma_{q'f'}}{2}\right)^{2}\mu' E_{3}\sum_{qf}\frac{\sigma_{qf}}{2}.$$
(5.26)

Він еквівалентний до доданка, пропорційного до $P_3^3 E_3$ у феноменологічному термодинамічному потенціалі. Зауважимо, що доданки типу $P_3^2 E_3$ заборонені з міркувань симетрії, енергія не повинна змінитись при зміні поля і всіх псевдоспінів на протилежні.

Враховуючи специфіку кристалічної структури сегнетоелектриків КDP для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями [146, 158]. При цьому далекосяжні взаємодії і доданок \hat{H}_E враховуються в наближенні середнього поля. Таким чином,

$$\hat{H}_E \approx -12N\mu' E_3 \eta^2 \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2} + 16N\mu' E_3 \eta^3.$$
(5.27)

Об'єднуючи четвертий доданок в (5.24) і перший доданок в (5.27), отримаємо такий доданок в гамільтоніані $-(\mu + 12\mu'\eta^2)E_3\sum_{qf}\frac{\sigma_{qf}}{2}$. Ефективно, доданок $12\mu'\eta^2$ в $(\mu + 12\mu'\eta^2)$ описує стрибок дипольного момента при фазовому переході першого роду, його різні значення в параелектричній і сегнетоелектричній фазах, а також його гладеньку поведінку в полях, сильніших за критичне, коли відсутній стрибок η . Тепер можна використовувати одне значення μ для обох фаз.

Продовжуючи обчислення у кластерному наближенні [146, 187, 189], як у попередньому параграфі, отримаємо вираз для параметра порядку

$$\eta = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle = \frac{m}{D},$$

де

$$\begin{split} m &= \sinh(2z + \beta \delta_s \varepsilon_6) + 2b \sinh(z - \beta \delta_1 \varepsilon_6), \\ D &= \cosh(2z + \beta \delta_s \varepsilon_6) + 4b \cosh(z - \beta \delta_1 \varepsilon_6) + 2a \cosh\beta \delta_a \varepsilon_6 + d, \\ z &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} + \beta \nu_c \eta - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu}{2} E_3 + 6\beta \mu' \eta^2 E_3, \\ a &= e^{-\beta \varepsilon}, \ b &= e^{-\beta w}, \ d &= e^{-\beta w_1}; \ \beta &= 1/k_B T. \end{split}$$

 $4\nu_c = J_{11} + 2J_{12} + J_{13}$ – власне значення матриці фур'є-образів далекосяжних взаємодій $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq').$

Тоді отримаємо термодинамічний потенціал у наступному вигляді:

$$G = \frac{v}{2}c_{66}^{E0}\varepsilon_6^2 - ve_{36}^0\varepsilon_6 E_3 - \frac{v}{2}\chi_{33}^{\varepsilon_0}E_3^2 + 2\nu_c\eta^2 + 16\mu' E_3\eta^3 + (5.28) + \frac{2}{\beta}\ln 2 - \frac{2}{\beta}\ln[1-\eta^2] - \frac{2}{\beta}\ln D - v\sigma_6\varepsilon_6.$$

Тут σ_6 – зсувна напруга, спряжена до деформації ε_6 . В чисельних розрахунках покладемо $\sigma_6 = 0$. З умови мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon_6}\right)_{T,E_3,\sigma_6} = 0$$

отримуємо рівняння для деформації ε_6 :

$$\sigma_6 = c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6}{v} \eta + \frac{2r}{vD}.$$
(5.29)

З термодинамічного потенціалу також отримуємо вирази для поляризації *P*₃ та молярної ентропії протонної підсистеми:

$$P_{3} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial G}{\partial E_{3}} \right)_{T,\sigma_{6}} = e_{36}^{0} \varepsilon_{6} + \chi_{33}^{\varepsilon_{0}} E_{3} + 2\frac{\mu}{v} \eta + 8\frac{\mu'}{v} \eta^{3},$$
(5.30)

$$S = -\frac{N_A}{2} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{E_{3},\sigma_{6}} = R \left\{ -\ln 2 + \ln[1 - \eta^2] + \ln D + 2Tz_T \eta + \frac{M}{D} \right\}.$$
 (5.31)

206

Тут N_A – число Авогадро; R – універсальна газова стала. Тут використано такі позначення

$$r = -\delta_s M - \delta_a M_a + \delta_1 M_1, \qquad z_T = -\frac{1}{k_B T^2} (\nu_c \eta - \psi_6 \varepsilon_6 + 6\mu' \eta^2 E_3),$$

$$M = 4b\beta w \cosh(z - \beta \delta_1 \varepsilon_6) + \beta w_1 d + 2a\beta \varepsilon \cosh \beta \delta_a \varepsilon_6 + \beta \varepsilon_6 r,$$

$$M_a = 2a \sinh \beta \delta_a \varepsilon_6, M = \sinh(2z + \beta \delta_s \varepsilon_6), M_1 = 4b \sinh(z - \beta \delta_1 \varepsilon_6).$$

З рівнянь (5.29), (5.30) знаходимо ізотермічну діелектричну сприйнятливість затиснутого кристалу ($\varepsilon_6 = \text{const}$):

$$\chi_{33}^{T\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3}\right)_{T,\varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \frac{(\mu + 12\mu'\eta^2)^2}{v} \frac{2\beta\varkappa}{D - 2\varkappa z_\eta}.$$
(5.32)

де

$$\varkappa = \operatorname{ch}(2z + \beta \delta_s \varepsilon_6) + b \operatorname{ch}(z - \beta \delta_1 \varepsilon_6) - \eta m,$$
$$z_\eta = \frac{1}{1 - (\eta)^2} + \beta \nu_c + \beta 12 \mu' \eta E_3;$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзо
електричної напруги e_{36}^T

$$e_{36}^{T} = -\left(\frac{\partial\sigma_{6}}{\partial E_{3}}\right)_{T,\varepsilon_{6}} = \left(\frac{\partial P_{3}}{\partial\varepsilon_{6}}\right)_{T,E_{3}} = e_{36}^{0} + \frac{2(\mu + 12\mu'\eta^{2})}{v}\frac{\beta\theta_{6}}{D - 2z_{\eta}\varkappa}.$$
 (5.33)

де

$$\theta_6 = -2\varkappa^c \psi_6 + f_6, \quad f_6 = \delta_s \operatorname{ch}(2z + \beta \delta_s \varepsilon_6) - 2b\delta_1 \operatorname{ch}(z - \beta \delta_1 \varepsilon_6) + \eta r;$$

ізотермічну пружну сталу при постійному полі:

$$c_{66}^{TE} = c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \cdot \frac{\beta(-\psi_6\varkappa^c + f_6)}{D - 2z_\eta\varkappa} - \frac{4\beta z_\eta f_6^2}{vD(D - 2z_\eta\varkappa)} - (5.34)$$
$$-\frac{2\beta}{vD} [\delta_s^2 \operatorname{ch}(2z + \beta\delta_s\varepsilon_6) + \delta_a^2 2a \operatorname{ch}\beta\delta_a\varepsilon_6 + \delta_1^2 4b \operatorname{ch}(z - \beta\delta_1\varepsilon_6)] + \frac{2\beta r^2}{vD^2}.$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики можна виразити через уже знайдені величини за допомогою загальновідомих співвідношень: діелектрична сприйнятливість вільного кристалу (σ_6 =const)

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3}\right)_{T,\sigma_6} = \chi_{33}^{T\varepsilon} + \frac{(e_{36}^T)^2}{c_{66}^{TE}} = \chi_{33}^{T\varepsilon} + e_{36}^T d_{36}^T,$$
(5.35)

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36}^{T} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{6}}{\partial E_{3}}\right)_{T,\sigma_{6}} = \left(\frac{\partial P_{3}}{\partial \sigma_{6}}\right)_{T,E_{3}} = \frac{e_{36}^{T}}{c_{66}^{TE}},\tag{5.36}$$

Молярну теплоємність протонної підсистеми KDP при постійній напрузі обчислимо, диференціюючи ентропію

$$\Delta C^{\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma} = T(S_T + S_{\eta}\eta_T + S_{\varepsilon}\varepsilon_T), \qquad (5.37)$$

Тут

$$S_{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_{3},\varepsilon_{6}} = \frac{R}{DT} \left\{ 2Tz_{T}[q_{6} - \eta M] + N_{6} - \frac{M^{2}}{D} \right\},$$

$$S_{\eta} = \left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)_{\varepsilon_{6},T} = \frac{2R}{D} \{ DTz_{T} + [q_{6} - \eta M]z_{\eta} \},$$

$$S_{\varepsilon} = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_{6}}\right)_{\eta,T} = \frac{R}{DT} \left\{ -2[q_{6} - \eta M]\psi_{6} - \lambda + \frac{M}{D}r \right\}.$$
(5.38)

$$N_{6} = (\beta \varepsilon)^{2} 2a \operatorname{ch} \beta \delta_{a} \varepsilon_{6} + (\beta w)^{2} 4b \operatorname{ch} (z - \beta \delta_{1} \varepsilon_{6}) + (\beta w_{1})^{2} d +$$

$$+ \varepsilon_{6} 2\beta^{2} (-\varepsilon \delta_{a} M_{a} + w \delta_{1} M_{1}) +$$

$$+ \varepsilon_{6}^{2} [(\beta \delta_{a})^{2} 2a \operatorname{ch} \beta \delta_{a} \varepsilon_{6} + (\beta \delta_{s})^{2} \operatorname{ch} (2z + \beta \delta_{s} \varepsilon_{6}) + (\beta \delta_{1})^{2} 4b \operatorname{ch} (z - \beta \delta_{1} \varepsilon_{6})],$$

$$q_{6} = \beta w 2b \operatorname{sh} (z - \beta \delta_{1} \varepsilon_{6}) + \varepsilon_{6} \beta [-\delta_{s} \operatorname{ch} (2z + \beta \delta_{s} \varepsilon_{6}) + \delta_{1} 2b \operatorname{ch} (z - \beta \delta_{1} \varepsilon_{6})],$$

$$\lambda = -\beta \varepsilon \delta_{a} M_{a} + \beta w \delta_{1} M_{1} +$$

$$+ \varepsilon_{6} \beta [\delta_{s}^{2} \operatorname{ch} (2z + \beta \delta_{s} \varepsilon_{6}) + \delta_{a}^{2} 2a \operatorname{ch} \beta \delta_{a} \varepsilon_{6} + \delta_{1}^{2} 4b \operatorname{ch} (z - \beta \delta_{1} \varepsilon_{6})],$$

$$\eta_{T} = p_{6}^{\varepsilon} + \frac{v}{2(\mu + 12\mu' \eta^{2})} (e_{36} - e_{36}^{2}) \varepsilon_{T},$$

$$\varepsilon_{T} = \left(\frac{2\beta}{v D} (2T z_{T} f_{6} - \lambda + \frac{Mr}{D}) - \frac{4p_{6}^{\varepsilon}}{v} (\psi_{6} - \frac{z_{\eta} f_{6}}{D})\right) / c_{66}^{E},$$

$$p_{6}^{\varepsilon} = \frac{1}{T} \frac{2 \varkappa T z_{T} + [q_{6} - \eta M]}{D - 2 \varkappa z_{\eta}}.$$
(5.39)

Повну теплоємність вважаємо сумою протонної і граткової складової:

$$C = \Delta C^{\sigma} + C_{lattice} \tag{5.40}$$

Теплоємність граткової підсистеми поблизу T_{c} апрок
симуємо прямою

$$C_{lattice} = C_0 + C_1 (T - T_c). (5.41)$$

208

Ентропія граткової підсистеми поблизу Т_с:

$$S_{lattice} = \int \frac{C_{lattice}}{T} dT = (C_0 - C_1 T_c) \ln(T) + C_1 T + const$$
(5.42)

Повна ентропія, як функція температури і поля:

$$S_{total}(T, E) = S + S_{lattice}$$
(5.43)

Розв'язавши (5.43) відносно температури при $S_{total}(T, E, \sigma_6) = const$ і двох величинах поля і напруги, можна розрахувати електрокалоричний, п'єзокалоричний чи комбінований мультикалоричний ефект (як показано на рис.5.25 і 5.29):

$$\Delta T = T(S_{total}, E(2), \sigma_6(2)) - T(S_{total}, E(1), \sigma_6(1)).$$
(5.44)

Зміну температури при адіабатичній зміні поля також можна розраховувати за відомою формулою

$$\Delta T = \int_{0}^{E_3} \frac{TV}{C} \left(\frac{\partial P_3}{\partial T}\right)_E dE_3; \tag{5.45}$$

де піроелектричний коефіцієнт

$$\left(\frac{\partial P_3}{\partial T}\right)_E = e_{36}^0 \varepsilon_T + \frac{2(\mu + 12\mu'\eta^2)}{v} \eta_T; \tag{5.46}$$

 $V = v N_A/2$ – молярний об'єм.

5.3.2. Термодинамічні характеристики моделі KDP з врахуванням $\mu(\eta)$. Числові розрахунки

Для прикладу розглянемо кристали $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, де при x=0 фазовий перехід першого роду, близький до другого, і кристали $K(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$, де при x=1 різко виражений фазовий перехід першого роду. Для кількісної оцінки температурних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів типу KDP, отриманих в рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

енергій протонних конфігурацій $\varepsilon, w, w_1;$

параметра далекосяжної взаємодії ν_c ;

ефективного дипольного момента μ ;

поправка до ефективного дипольного момента μ' , пов'язана з протонним впорядкуванням;

деформаційних потенціалів $\psi_6, \, \delta_s, \, \delta_a, \, \delta_1;$

затравної діелектричної сприйнятливості $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$;

затравної пружної сталої c_{66}^{E0} ;

затравного коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36}^0 .

Ці параметри вибираються з умови узгодження розрахованих термодинамічних характеристик з експериментальними даними, як описано в [189]. Параметри теорії лінійно залежать від концентрації дейтерію x. Тільки параметр ν_c дещо відхиляється від лінійної залежності, він визначається з умови, щоб T_c^0 співпало з експериментальним T_c^0 .

Отримані таким чином оптимальні набори параметрів теорії наведені у таблиці 5.3.

Табл. 5.3.	Набори о	оптимальних	модельних	параметрів	для різни	их кристалів.	Як
	$\mathrm{KD}_2\mathrm{PO}_4$	позначено К	$(\mathbf{H}_{1-x}\mathbf{D}_x)_2\mathbf{I}$	PO_4 is $x = 0$.89.		

			$T_c^0 = \frac{\varepsilon}{k_B}$		$\frac{w}{k_B}$	$\frac{\nu_c}{k_B}$	μ		μ'		3	
		((K)	(\vec{K})	$ $ (\vec{K})	(\vec{K})	$(10^{-1})^{-1}$	³⁰ Кл·м)	(10 ⁻³⁰ Кл•м))		
	KH ₂ I	$PO_4 12$	2.22	56.00	0 430.0	17.55		5.6	-0.217	0.7	5	
	KD_2I	$PO_4 21$	1.73	85.33	8 730.4	39.26		6.8	-0.217	0.3	9	
	$\overline{\mathrm{KH}_{2}\mathrm{A}}$	sO_4	97	35.50	0 385.0	17.43		5.5	-0.033	0.7	7	
	KD_2A	$ sO_4 $	162	56.00	690.0	31.72		7.3	-0.000	0.5	5	
									1			
	$\frac{\psi_6}{k_B}$	$\frac{\delta_s}{k_B}$	$\frac{\delta}{k}$	a B	$\frac{\delta_1}{k_B}$	c_{66}^{E0})	e_{36}^{0}	C_0		C_1	
	(\tilde{K})	$(\tilde{\mathbf{K}})$ $(\tilde{\mathbf{k}})$		Ž)	(\tilde{K})	(10^9 H/m^2)		$(K\pi/m^2)$	Дж/(моль 1	K) Д	${ m [}$ ж $/({ m моль}~{ m K}^2)$	
$\mathrm{KH}_{2}\mathrm{PO}_{4}$	-150.00	82.00	-500	0.00	-400.0	7.0	0	0.0033	60		0.32	
$\mathrm{KD}_2\mathrm{PO}_4$	-139.89	48.64	-100	5.68	-400.0	6.3	9	0.0033	93		0.32	
$\mathrm{KH}_2\mathrm{AsO}_4$	-170.00	130.00	-50	0.0	-500.0	7.5	0	0.01	60		0.32	
$\mathrm{KD}_2\mathrm{AsO}_4$	-160.00	120.00	-80	0.0	-500.0	6.9	5	0.01	98		0.40	

210

Об'єм примітивної комірки $v = 0.1946 \cdot 10^{-21}$ см³ для $K(H_{1-x}D_x)_2$ PO₄ і $v = 0.202 \cdot 10^{-21}$ см³ для $K(H_{1-x}D_x)_2$ AsO₄, незалежно від дейтерування. Енергія w_1 , яка відповідає двом протонним конфігураціям – чотири біля кисневого тетраедра і жодного протона є значно більшою за енергії ε і w. І тому ми приймаємо $w_1 = \infty$ (d=0). Параметри граткової теплоємності $K(H_{1-x}D_x)_2$ PO₄ дорівнюють $C_0 = 60$ Дж/(моль·K), $C_1 = 0.32$ Дж/(моль·K²) при х=0 і $C_0 = 93$ Дж/(моль·K), $C_1 = 0.32$ Дж/(моль·K²) при 0.89.

Як показано в [12]), врахування залежності ефективного дипольного момента від параметра впорядкування слабо вплинуло на узгодження більшості розрахованих термодинамічних характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ з експериментальними даними при відсутності зовнішнього поля. Зокрема, розраховані температурні залежності обернених статичних діелектричних проникностей механічно вільного ($\varepsilon_{33}^{\sigma}$)⁻¹ і затиснутого ($\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$)⁻¹ (2) кристалів (рис.5.16, 5.17), коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} (рис.5.18) і молярної теплоємності (рис.5.19) близькі до теоретичних кривих [189].



Рис. 5.16. Температурна залежність обернених статичних діелектричних проникностей механічно вільного $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ (1) і затиснутого $(\varepsilon_{33}^{\varepsilon})^{-1}$ (2) кристалів K(H_{1-x}D_x)₂PO₄ при x=0.0. Експериментальні дані: \circ , \bullet – [62], \Box – [204], \diamond – [205], \triangleright – [206], \triangleleft – [207], ∇ – [208], \triangle [209]. Лінії – теоретичні результати, штрихові – теоретичні результати [189] для $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ (1') і $(\varepsilon_{33}^{\varepsilon})^{-1}$ (2') (зліва).

Рис. 5.17. Те саме для x=0.88. Експериментальні дані: о – [210] (справа).



Рис. 5.18. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристалів К(H_{1-x}D_x)₂PO₄ при x=0.0 – 1, 1', \Box [62], \bigtriangledown [211], \triangleright , [212]; при x=0.88 – 2, 2', \circ [210]. Штрихові лінії 1', 2' – теоретичні результати [189].



Рис. 5.19. Температурна залежність молярної теплоємності кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при х=0.0 – \circ [213], \Box [214]; при х=0.86 – \triangle [214]. Штрихові лінії – теоретичні результати [189].

5.3.3. Вплив поздовжнього електричного поля *E*₃. Електрокалоричний ефект в кристалах типу KDP

Дана модель дозволяє також описати розмивання фазового переходу при наявності електричного поля, що видно з температурної залежності поляризації сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних електричних полях (рис.5.20, 5.21, 5.22). Вона при х=0 гірше узгоджується з експериментальними даними,



Рис. 5.20. Температурна залежність поляризації $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при x=0 і різних $E_3(MB/M)$: 0.0 – 1, \triangle [192]; 0.581 – 2, \circ [207]; 1.250 – 3, \Box [207]; 2.031 – 4, \Diamond [207]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні результати. Штрихова лінія – теоретичні результати [189].

ніж при x=0.84 і 0.89. Ймовірно, це пов'язано з тунелюванням протонів на водневих зв'язках, яке є суттєве в недейтерованих зразках, і яке дана теорія не враховує.

Поле E_3 , будучи для досліджуваних кристалів полем, спряженим до параметра порядку, індукує ненульові значення поляризації P_3 вище точки переходу. Поляризація має стрибок при температурі T_c , що свідчить про фазовий перехід першого роду. При зростанні електричного поля стрибок поляризації зменшується, а температура переходу T_c майже лінійно зростає. Відповідні швидкості



Рис. 5.21. Температурна залежність поляризації $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при x=0.84 і різних $E_3(MB/M)$: 0.0 – 1; 0.625 – 2, \circ ; 0.9375 – 3, \Box ; 1.25 – 4, \diamond . Точки – експериментальні дані [207], лінії – теоретичні результати.



Рис. 5.22. Температурна залежність поляризації К(H_{1-x}D_x)₂PO₄ при х=0.89 і різних E₃ (MB/м): 0.0 – 1; 0.282 – 2, о; 0.564 – 3, □; 0.71 – 4; 0.846 – 5, ◊; 1.128 – 6, △. Точки – експериментальні дані [215], лінії – теоретичні результати.
спадання $\partial T_c/\partial E_3 \in 0.192$ і 0.115 К см/кВ для x = 0 і x = 0.89, відповідно (0.22 і 0.13 К см/кВ в розрахунках [187], а також експериментальне значення 0.125 К см/кВ [216] для x = 0.89). При деякому критичному полі E^* стибок зникає і фазовий перехід розмивається. Розраховані координати критичної точки є $E^* = 125$ В/см, $T_c^* = 122.244$ К для x = 0 і 7.1 кВ/см, 212.55 К для x = 0.89, що добре узгоджується з експериментальними даними [216, 217]. Варто відзначити, що в [189] неможливо було досягти правильного опису поведінки поляризації в полях, сильніших за критичне, через необхідність використовувати два різних значення ефективного дипольного момента μ в розрахунках. Розмивання фазового переходу видно і на температурних залежностях діелектричної проникності ε_{33} (рис.5.23), коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} , пружної сталої c_{66}^E (рис.5.24), молярної ентропії (рис.5.25).



Рис. 5.23. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей механічно вільного $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ (товсті лінії) і затиснутого $(\varepsilon_{33}^{\varepsilon})^{-1}$ (тонкі лінії) кристалів DKDP і різних величинах електричного поля E_3 (MB/м): 0.0 - 1, 1'; 0.282 - 2, 2'; 0.564 - 3, 3'; 0.71 - 4, 4'; 0.846 - 5, 5'; 1.128 - 6, 6'.

Як вже було сказано вище, розрахувати електрокалоричну зміну температури ΔT можна за формулою (5.44), тобто так, як показано на рис.5.25. Вона співпадає з розрахованою ΔT за формулою (5.45). Отримані залежності ΔT



Рис. 5.24. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} і пружної сталої c_{66}^E кристала $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при x=0.89 і різних величинах електричного поля E_3 (MB/м): 0.0 – 1; 0.282 – 2; 0.564 – 3; 0.71 – 4; 0.846 – 5; 1.128 – 6.



Рис. 5.25. Температурна залежність молярної ентропії кристала KDP при різних величинах поля.

кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2 PO_4$ і $K(H_{1-x}D_x)_2 AsO_4$ від адіабатично прикладеного поля показані на рис. 5.26 і 5.27.

Експериментальні дані [194] були отримані при T = 121 K, що було дуже близько до температури фазового переходу зразка, використаного в експери-



Рис. 5.26. Польова залежність електрокалоричної зміни температури $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ для x = 0.0 (суцільні лінії) і x = 0.89 (штрихові лінії) при $T - T_c^0 = -2.04$ К – 1, 1', \Box ; $T = T_c^0 - 2$, 2', \circ ; $T - T_c^0 = 3.2$ К – 3, 3', \diamond . Експериментальні дані взято з [192] – \circ , \Box і [194] – \diamond .



Рис. 5.27. Польова залежність електрокалоричної зміни температури KH₂AsO₄ (суцільні лінії) і KD₂AsO₄ (штрихові лінії) при $T - T_c^0 = -2.04$ K – 1, 1'; $T = T_c^0 - 2$, 2'; $T - T_c^0 = 3.2$ K – 3, 3'.

менті. Видно, що при малих полях (рис.5.26, 5.27, зліва) розрахована електрокалорична зміна температури зростає з полем лінійно нижче T_c^0 (криві 1, 1'), і квадратично вище T_c^0 (криві 2, 2'). Відхилення експериментальних даних від лінійної залежності в сегнетофазі при полях $E_3 < 2$ кВ/см пов'язане з наявністю доменів. Домени, орієнтовані за полем, нагріваються, а орієнтовані проти поля – охолоджуються; таким чином, загальна зміна температури близька до нуля. Наявні для KH₂PO₄ експериментальні дані для електрокалоричної зміни температури в точці T_c^0 і вище, а також відношення $\Delta T/\Delta E$ нижче T_c^0 при полях, вищих від 2 кB/см (коли зразок є в монодоменному стані), добре відтворюються теорією.

При великих полях (рис. 5.26, 5.27, справа) розраховані електрокалоричні зміни температури в парафазі є більші ніж в сегнетофазі. Отримані криві відхиляються від лінійної чи квадратичної залежності при сильних полях. Варто згадати, що ці криві розраховані з лінійним за полем E_3 псевдоспіновим гамільтоніаном (5.24). На жаль при великих полях немає експериментальних даних для ΔT . І звичайно, можливості для експериментальних вимірювань обмежені діелектричною міцністю зразків.

Як видно з температурної залежності ΔT (рис. 5.28) для кристалів



Рис. 5.28. Температурний хід ΔT кристалів К(H_{1-x}D_x)₂PO₄ для x = 0.0 (зліва) і x = 0.89 (справа) при різних величинах поля.

 $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, розрахована електрокалорична зміна температури є найбільша в парафазі поблизу T_c і може перевищувати 6 К; проте, поля, необхідні для досягнення таких великих ΔT , швидше за все перевищують діелектричну міцність цих кристалів.

5.3.4. Вплив зсувної напруги σ₆. П'єзокалоричний і мультикалоричний ефект в кристалах типу KDP

Температурна залежність молярної ентропії (рис.5.29), поляризації і зсувної деформації ε_6 (рис.5.30) є типова для систем з фазовим переходом першого роду в зовнішніх полях, спряжених до параметра порядку. Напруга σ_6 індукує



Рис. 5.29. Температурна залежність молярної ентропії кристалів KH_2PO_4 (зліва) і KD_2AsO_4 (справа) при різних величинах напруги σ_6 .



Рис. 5.30. Температурна залежність поляризації поляризації P_3 і зсувної деформації ε_6 кристала KDP при різних величинах напруги σ_6 .

ненульові значення деформації ε_6 і поляризації P_3 вище точки переходу. При

малих напругах вони мають стрибки при температурі T_c , що свідчить про фазовий перехід першого роду. При зростанні напруги ці стрибки зменшується, а температура T_c зростає. Починаючи з деякої критичної напруги σ_6^* , якій відповідає критична температура T_c^* , фазовий перехід розмивається. Критична напруга і температура відповідно $\sigma_6^*=92$ кПа, $T_c^*=122.246$ К при x=0 і $\sigma_6^*=6.2$ МПа, $T_c^*=212.585$ К при x=0.89.

Розрахована залежність зміни температури ΔT кристалів KDP від адіабатично прикладеної напруги σ_6 зображена на рис.5.31 і 5.32. При малих напру-



Рис. 5.31. Залежність п'єзокалоричної зміни температури кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ від напруги σ_6 при х=0.0 (суцільні лінії) і при х=0.89 (штрихові лінії) при $T - T_c^0 = -5K - 1, T = T_c^0 - 2, T - T_c^0 = 5K - 3.$

Рис. 5.32. Залежність п'єзокалоричної зміни температури кристалів KH_2AsO_4 (суцільні лінії) і KD_2AsO_4 (штрихові лінії) від напруги σ_6 при $T - T_c^0 = -2K - 1$, $T = T_c^0 - 2$, $T - T_c^0 = 2K - 3$.

гах σ_6 п'єзокалоричний зміна температури зростає з напругою лінійно нижче T_c^0 (криві 1, 1') і квадратично вище T_c^0 (криві 3, 3'). Тут T_c^0 позначає температуру переходу при відсутності зовнішніх напруг. При температурі $T = T_c^0$ і $\sigma_6 < \sigma_6^*$

зміна температури дорівнює зсуву температури переходу (див. рис.5.29), який приблизно пропорційний до напруги. Це добре замітно при $\sigma_6 < 40$ МПа для кристалу KD₂AsO₄, в якого найсильніше виражений фазовий перехід першого роду (рис.5.32, крива 2'). Для кристала KH₂PO₄, де фазовий перехід близький до другого роду, при температурі $T = T_c^0$ і малих напругах $\sigma_6 < 10$ МРа зміна температури $\Delta T \sim \sigma_6^{2/3}$. При великих напругах п'єзокалоричний ефект в парафазі стає сильніший ніж в сегнетофазі і має місце відхилення від лінійної чи квадратичної залежності, а при напругах $\sigma_6 \gg 200$ МПа виходить на насичення. На жаль немає експериментальних даних для ΔT .

Як видно з температурної залежності ΔT (рис.5.33), найбільша зміна тем-



Рис. 5.33. Температурна залежність п'єзокалоричної зміни температури кристалів K(H_{1-x}D_x)₂PO₄ при x=0.0 (зліва) і при x=0.89 (справа) при різних величинах напруги σ₆.

ператури є в парафазі поблизу T_c , і може перевищувати 5К.

При одночасному прикладанні електричного поля E_3 і напруги σ_6 виникає мультикалоричний ефект (рис.5.34). Він більший, ніж окремо електрокалоричний чи п'єзокалоричний, а далеко від температури Кюрі навіть більший ніж сумарний електрокалоричний + п'єзокалоричний ефект.



Рис. 5.34. Температурна залежність зміни температури кристалів $\rm KH_2PO_4$ при адіабатичному прикладанні електричного поля E_3 (криві 1), напруги σ_6 (криві 2), одночасно поля і напруги (криві 3).

5.4. Висновки

Врахування в псевдоспіновій моделі сегнетоелектриків типу KH₂PO₄ залежності параметрів взаємодії від розтягуючих деформацій ε_i дозволило вивчити вплив гідростатичного та одновісного p_3 тисків на поздовжні фізичні характеристики частково дейтерованих сегнетоелектриків K(H_{1-x}D_x)₂PO₄. Встановлено, що деформації ε_i практично лінійно залежать від цих тисків, що призводить до лінійної залежності від тиску температури фазового переходу цих кристалів. При цьому температурні залежності спонтанної поляризації P_3 , поздовжньої діелектричної проникності ε_{33} , п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{3i} , e_{36} , d_{3i} , d_{36} якісно не міняються. Отримано задовільний кількісний опис відповідних експериментальних даних для кристалів K(H_{1-x}D_x)₂PO₄ (x=0.98, 0.84, 0.32).

Врахування залежності ефективного дипольного моменту від параметра порядку в рамках псевдоспінової моделі слабо вплинуло на узгодження розрахованих термодинамічних характеристик сегнетоелектриків типу $\rm KH_2PO_4$ з експериментальними даними, а також дозволило правильно описати розмивання фазового переходу парафаза-сегнетофаза при великих полях E_3 чи при великій зсувній напрузі σ_6 . Теорія передбачає електрокалоричну та п'єзокалоричну зміну температури на кілька гадусів. Зміна температури при одночасному адіабатичному прикладанні електричного поля і зсувної напруги σ_6 є більша, ніж просто сума електрокалоричної і п'єзокалоричної зміни температури при малих значеннях поля і напруги. Необхідно провести додаткові експериментальні вимірювання ΔT в полях, вище ніж 2кВ/см, а також при механічних напругах.

РОЗДІЛ 6

ПОЛЬОВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНІ ЕФЕКТИ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ З АСИМЕТРИЧНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ

Запропоновано модифіковану чотирипідграткову псевдоспінову модель сегнетової солі шляхом врахування п'єзоелектричного зв'язку псевдоспінової підсистеми зі зсувними деформаціями ε_4 , ε_5 і ε_6 . В наближенні молекулярного поля отримано термодинамічний потенціал, а на його основі систему рівнянь для параметрів порядку та деформацій, а також компоненти вектора поляризації та тензора діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики і пружні сталі. Проведено грунтовне дослідження впливу поперечних полів на температури фазових переходів, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетової солі.

Запропоновано модифіковану чотирипідграткову псевдоспінову модель сегнетоелектрика RbHSO₄, яка врахувовує лінійний за деформаціями гратки вклад в енергію псевдоспінової підсистеми та зміну симетрії кристала під впливом зсувних напруг σ_4 і σ_6 . В наближенні молекулярного поля розраховано спонтанну поляризацію та поздовжню діелектричну проникність механічно затиснутого і вільного кристалів, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики. Досліджено вплив гідростатичного та одновісних тисків, зсувних напруг та поздовжнього електричного поля на фазовий перехід та фізичні характеристики кристалу. Отримано задовільний кількісний опис наявних експериментальних даних. Дослідено електрокалоричний ефект в кристалі RbHSO₄.

6.1. Вступ

Структура сегнетової солі NaKC₄H₄O₆ ·4H₂O (Rochelle salt – Rs), її властивості та існуючі на цей час уявлення про можливий механізм фазових переходів у ній описані в [218, 219]. Характерною особливістю Rs є наявність у неї двох температур фазового переходу. Ці фазові переходи є переходами другого роду. Сегнетоелектрична фаза, що існує в інтервалі температур 255–297 K, має моноклінну симетрію і належить до просторової групи $P2_1$. Спонтанна поляризація в Rs напрямлена вздовж *a*-осі. У низько- та високотемпературній параелектричних фазах симетрія ромбічна (просторова група $P2_12_12_1$). Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці.

Дослідження структури не дають чіткої відповіді на питання про мікроскопічну природу фазових переходів в Rs. Діелектрична релаксація в мікрохвильовому діапазоні частот та критичне сповільнення в околі точок фазових переходів вказують на сценарій типу лад-безлад [220]. Водночас присутність в Rs м'якої моди, що спостерігається в інфрачервоному спектрі відбивання і методом комбінаційного розсіяння в низькотемпературній парафазі [221] та виявлена мікрохвильовими діелектричними вимірюваннями [222], є ознакою фазових переходів типу зміщення. Експерименти з дифракції Х-променів [223] та непружного розсіяння нейтронів [224] свідчать, що фазовий перехід пов'язаний зі зміщенням кисню О8 вздовж осі а та поворотом сильно зв'язаних молекул води з атомами кисню О9 і О10. Відповідні статичні зміщення породжують додаткові дипольні моменти елементів структури Rs при фазових переходах у сегнетофазу. Такі зміщення можна трактувати і як зміни у відношенні заселеностей у межах подвійних позицій у невпорядкованій параелектричній структурі, які виявлені в роботах [225, 226], а великі значення анізотропних структурних факторів можна пов'язати з локальним безладом [227]. Існування подвійних позицій для атомів вивчалось у так званій моделі розщеплених атомів для Rs [228]. В роботі [229] експерименти з дифракції Х-променів показують сильну анізотропію зміщень атомів кисню О8 О9, а також розщеплення положень атомів кисню O10 та калію K1 (рис.6.1), що свідчить про фазовий перехід типу лад-безлад.



Рис. 6.1. Структура сегнетової солі в параелектричній фазі [229].

Сценарій типу лад-безлад для фазових переходів у Rs лежить в основі напівмікроскопічної моделі Міцуї [230], яка враховує два ключових ефекти: асиметрію заселеності двох локальних позицій атомів і компенсацію індукованих електричних дипольних моментів у парафазах. Незважаючи на спрощений підхід (лише дві підгратки), навіть у наближенні молекулярного поля (НМП) при належному виборі параметрів теорії модель Міцуї дозволила успішно пояснити існування двох точок Кюрі в Rs та описати поведінку її діелектричних характеристик і теплоємності. Пізніше в роботах [220, 231] модель Міцуї була сформульована в термінах псевдоспінових операторів. У роботах [231–233] в НМП були розраховані деякі термодинамічні характеристики моделі Міцуї. При цьому в роботах [232, 233] було враховано й ефекти тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в Rs. Релаксаційні явища в сегнетоактивних сполуках, які описуються моделлю Міцуї, вивчались в роботах [231, 234]. У [231] на основі стохастичної моделі Глаубера [71], а в [234] у рамках методу рівнянь Блоха [235] були розраховані часи релаксації для dRs (дейтерованої сегнетової солі) та Rs, відповідно. Слід відзначити, що в [232] вказано на необхідність глибшого дослідження можливих фазових переходів у моделі Міцуї і побудована наближена фазова діаграма без врахування тунелювання. Пізніше фазові діаграми для моделі Міцуї (також і з врахування тунелювання) були більш детально вивчені в роботах [236, 237]. Однак, лише в роботі [238] побудовано повну фазову діаграму моделі Міцуї і вивчено її зміни під впливом тунелювання. В роботах [239–241] розраховано термодинамічні і (на основі стохастичної моделі Глаубера [71]) динамічні характеристики Rs і dRs та отримано параметри теорії для Rs і dRs, які дали змогу отримати задовільний опис наявних експериментальних даних для багатьох фізичних характеристик цих кристалів.

Слід відзначити, що кристали Rs є нецентросиметричними і володіють п'єзоелектричними властивостями в пара-і сегнетофазах, що суттєво впливає на їх фізичні характеристики. До роботи [242] при описі діелектричних властивостей Rs на основі класичної моделі Міцуї обмежувались статичною границею та високочастотною релаксацією. Якісно правильні теоретичні результати для високочастотних діелектричних характеристик можна отримати лише при врахуванні п'єзоелектричного зв'язку псевдоспінової і граткової підсистем. Класична модель Міцуї не дає змоги описати ефекти, пов'язані з різницею у режимах вільного і затиснутого кристалів у статичній границі і явище затискання кристала високочастотним полем. На її основі розраховано діелектричну проникність і часи релаксації лише механічно вільного кристала [239–241]. Було встановлено, що час релаксації, виявляючи критичне сповільнення в точках Кюрі, дійсно розбігається в цих точках, тоді як експериментальні дані [220] свідчать про те, що він є великий, але скінченний. Крім того, розрахована проникність має різкий мінімум у точках Кюрі при всіх частотах, що якісно відрізняється від експериментальної поведінки.

У роботах [243, 244] запропоновано модифіковану модель Міцуї, що вра-

ховує п'єзоелектричний зв'язок псевдоспінової підсистеми із зсувною деформацією ε_4 . Така модифікація дала змогу розрахувати поздовжні п'єзоелектричні і пружні характеристики Rs, а також отримати поздовжні статичні діелектричні проникності вільного і затиснутого кристалів та правильно описати температурну поведінку часів релаксації та поздовжньої динамічної проникності в околі точок Кюрі.

Слід також згадати модифікацію феноменологічної теорії Ландау [245], пристосовану до системи з подвійною критичною точкою, яка описує властивості Rs в широкій області температури, тиску і концентрації (при заміщенні калію амонієм). Також в роботі [246] розраховано поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики невпорядкованої моделі Міцуї. Проведено аналіз отриманих результатів, обговорюються можливі зміни фізичних характеристик Rs при її дейтеруванні.

У роботі [242] у рамках модифікованої моделі Міцуї вивчено динамічний діелектричний відгук Rs з врахуванням динаміки п'єзоелектричної деформації. Явно описано явища затискання кристалу високочастотним електричним полем, п'єзоелектричного резонансу і НВЧ дисперсії. Розраховано також коефіцієнт поглинання ультразвуку та описано особливості його поведінки в околі точок фазових переходів. Передбачено наявність обрізаючої частоти в частотній залежності коефіцієнта поглинання звуку.

На основі запропонованої в [243] моделі було вивчено вплив зсувної напруги σ_4 [247], поздовжнього електричного поля [248] та гідростатичного тиску [249] на фізичні характеристики Rs. Для розрахованих польових залежностей статичної діелектричної проникності поблизу нижньої точки Кюрі отримано задовільне узгодження з експериментальними даними. Поблизу ж верхньої точки Кюрі для досягнення узгодження теоретичних результатів з експериментальними при розрахунках слід використовувати ефективні поля. Обговорюється можлива роль накопичення просторового заряду в екрануванні зовнішнього поля при високих температурах. Вивчено вплив поздовжнього електричного поля на поздовжні динамічні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні характеристики та коефіцієнт поглинання звуку в Rs. Показано, що температурна залежність діелектричної проникності в резонансній області може якісно змінюватися під дією поля, внаслідок збільшення під дією поля резонансних частот кристалу. Встановлено також, що зовнішнє поле сильно збільшує обрізаючу частоту для пропускання звуку в Rs, а також релаксаційну частоту. Ці ефекти пов'язані зі зменшенням часу релаксації з полем.

У роботі [249] вивчається вплив гідростатичного тиску на фізичні характеристики Rs. Проведено грунтовний аналіз наявних експериментальних даних для баричних залежностей фізичних характеристик Rs та проведено детальне дослідження температурних і баричних залежностей цих характеристик від параметрів теорії. Порівнюючи отримані результати з експериментальними даними, отримано оптимальний набір параметрів теорії для Rs, який дозволив розрахувати температурні залежності діелектричних пружних, п'єзоелектричних та теплових характеристик Rs при різних значеннях гідростатичного тиску.

У роботі [250, 251] в рамках модифікованої моделі Міцуї вивчено вплив тунелювання структурних елементів, які впорядковуються, на термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики Rs, а в [252] – також на динамічну діелектричну проникність Rs. Показано, що тунелювання слабо впливає на розраховані характеристики, але дещо покращує узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації. Важливим є дослідження структурних змін Rs при фазових переходах з метою кращого розуміння їх природи та обгрунтування чи заперечення ефектів тунелювання структурних елементів, які впорядковуються.

Підсумовуючи, відзначимо, що модифікована модель Міцуї [243] дозволила на належному рівні описати термодинамічні і поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs та вплив на їх поведінку поздовжнього електричного поля та гідростатичного тиску.

Однак ця модель спрощує дійсну структуру кристалу, постулюючи напрямок сегнетоелектричної осі серед трьох можливих кандитатів – осей другого порядку. В результаті підхід, на якому базуються попередні теоретичні роботи по Rs, стає суттєво "одновимірним" і не дозволяє здійснити повний опис діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей цього кристалу. Можливе узагальнення моделі Міцуї шляхом перетворення її у "тривимірну" модель, яка враховує всі чотири трансляційно несквівалентні групи атомів в елементарній комірці Rs, запропоновано у роботі [253]. В рамках сценарію "лад-безлад" подвійні рівноважні позиції несквівалентних груп атомів в Rs відтворено ефективною чотирипідгратковою псевдоспіновою моделлю, яка дає змогу розрахувати фізичні характеристики в довільному напрямку, а також вивчити ефекти, які породжені поперечними (прикладеними перпендикулярно до сегнетоосі a) полями. У цій роботі у рамках наближення середнього поля показано, що поперечне електричне поле E_y часткового пригнічує спонтанну поляризацію і звужує температурну область сегнетофази (це приблизно відповідає ефекту, який спостерігався на експерименті [254]), і призводить до появи стрибків її поперечної діелектричної проникності в точках фазових переходів, величина яких зростає пропорційно E_y^2 .

При відповідному узагальненні запропонована в роботі [253] модель може бути покладена в основу підходу, який дозволить на належному рівні розрахувати компоненти тензора статичної і динамічної діелектричних проникностей та обчислити поздовжні і поперечні п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs, а також вивчити вплив на їх поведінку поздовжнього та поперечного електричних полів.

Ще одним прикладом сегнетоелектрика з водневими зв'язками, де впорядковуються цілі іонні групи, є кристал RbHSO₄. При температурі T=263.65К [255] в ньому відбувається фазовий перехід з високотемпературної парафази в низькотемпературну сегнетофазу. Кристал має моноклінну симетрію (просторова група $P2_1/c$ в парафазі, P/c в сегнетофазі) [256–258]. На відміну від багатьох інших сегнетоелектриків з водневими зв'язками, в яких фазовий перехід пов'язаний з впорядкуванням протонів, в цьому кристалі протони є вже впорядковані в обох фазах. Крім того, в кристалі є два типи сульфатних груп: (SO₄)₁, які осцилюють між двома положеннями рівноваги; (SO₄)₂, які займають одне положення на водневому зв'язку [257, 258]. Впорядкування груп типу (SO₄)₁ спричиняє фазовий перехід в сегнетофазу з виникненням спонтанної поляризації вздовж *c*-осі.

Для теоретичного опису діелектричних властивостей RbHSO₄ запропонована феноменологічна теорія Ландау-Девоншира [259], а також псевдоспінові моделі з асиметричним двомінімумним потенціалом [260–262], які в наближенні молекулярного поля добре описують діелектричні характеристики.

Пізніше в [263] на основі чотирипідграткової псевдоспінової моделі сегнетової солі [253] запропоновано аналогічну чотирипідграткову модель RbHSO₄ з асиметричним двомінімумним потенціалом, яка враховує також п'єзоелектричний зв'язок псевдоспінової і граткової підсистем. Ця модель дозволила якісно правильно описати пружні сталі, кількісно правильно описати діелектричні та теплові властивості кристала, а в роботі [264] – також діелектричні властивості дейтерованого кристала RbDSO₄. На основі цієї моделі описано вплив гідростатичного тиску на фазовий перехід та поздовжню діелектричну проникність кристала RbHSO₄ [19], а також зроблено спробу передбачити вплив одновісних тисків та зсувної напруги σ_5 на діелектричну проникність [19, 265]. Проте модель [263] не враховує розщеплення параметрів взаємодії між псевдоспінами при наявності зсувних деформацій ε_4 і ε_6 і не може передбачити вплив зсувних напруг σ_4 і σ_6 на термодинамічні характеристики цього кристала.

6.2. Вплив поперечних електричних полів на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості сегнетової солі NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O

6.2.1. Чотирипідграткова модель сегнетової солі

Для опису фазових переходів у сегнетовій солі, її термодинамічних і динамічних характеристик використаємо "тривимірну" модель [253], взявши до уваги наявність чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів в елементарній комірці, положення яких взаємозв'язані елементами точкової групи в парафазі [266, 267]. Такі структурні одиниці є нецентросиметричними. Припишемо їм дипольні моменти $\mathbf{d}_{qf}(f = 1, ..., 4)$. У парафазі сума цих моментів дорівнює нулеві. Зміни $\Delta \mathbf{d}_{qf}$ у таких дипольних моментах є відповідальні за появу спонтанної поляризації в сегнетоелектричному стані. Вектори \mathbf{d}_{qf} орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають поздовжню і поперечну компоненти по відношенню до *a*-осі (рис.6.2).



Рис. 6.2. Орієнтації дипольних моментів, які створюють результуючу поляризацію у елементарній комірці кристалу Rs: класична модель Міцуї (зліва) та тривимірна модель (справа).

Псевдоспінові змінні $\frac{\sigma_{q1}}{2}, \ldots, \frac{\sigma_{q4}}{2}$ описують зміни, пов'язані з перевпорядкуванням дипольних моментів структурних одиниць: $\mathbf{d}_{qf} = \mu_f \frac{\sigma_{qf}}{2}$. Середні значення $\langle \frac{\sigma}{2} \rangle = \frac{1}{2}(n_a - n_6)$ пов'язані з різницями заселеностей положень рівноваги, які можуть займати іонні групи, що впорядковуються (молекули кристалізаційної води та іони калію), у двомінімумному представленні векторів \mathbf{d}_{qf} , орієнтації яких у параелектричній фазі схематично представлені на рис.6.2 (справа).

Запишемо у псевдоспіновому представленні гамільтоніан моделі [14], який є узагальненням запропонованого в роботі [253] гамільтоніану шляхом врахування п'єзоелектричного зв'язку псевдоспінової і граткової підсистем, а також узагальненням моделі роботи [243] на "тривимірний" випадок:

$$\hat{H} = Nv \left(\sum_{j=4}^{6} \frac{1}{2} c_{jj}^{E0} \varepsilon_{j}^{2} - \sum_{i=1}^{3} e_{ii+3}^{0} E_{i} \varepsilon_{i+3} - \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{2} \chi_{ii}^{\varepsilon_{0}} E_{i}^{2}\right) - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f=1}^{4} J_{ff}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f\neq f'} K_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2}\right) - \frac{\sigma_{q2}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2}\right) - (\mu_{1}E_{1} - 2\psi_{4}\varepsilon_{4}) \sum_{q} \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\right) - \left(\mu_{2}E_{2} - 2\psi_{5}\varepsilon_{5}\right) \sum_{q} \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\right) - \left(\mu_{3}E_{3} - 2\psi_{6}\varepsilon_{6}\right) \sum_{q} \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2}\right) - \frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q$$

Перші дев'ять доданків у (6.1) відповідають затравочній частині гамільтоніана, яка не залежить від псевдоспінової підсистеми і відповідає гратці. "Затравочна" енергія включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, які виражаються через електричні поля E_i (i=1,2,3) та деформації ε_j $(j = 1 + 3). c_{jj}^{E0}, e_{ij}^{0}, \chi_{ii}^{\varepsilon 0}$ – т. зв. "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості, N – кількість примітивних комірок, v – об'єм примітивної комірки. У (6.1) параметри $J_{ff}(qq')$ і $K_{ff'}(qq')$ – потенціали взаємодії між псевдоспінами в однакових і різних підгратках відповідно. Внутрішнє поле Δ відображає асиметрію потенціала, в якому знаходиться псевдоспін. Останні три доданки в (6.1) описують взаємодію псевдоспінової системи з компонентами E_i зовнішнього поля і лінійні за деформаціями ε_j молекулярні поля, індуковані п'єзо
електричною взаємодією, μ_i – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін; ψ_j – деформаційні потенціали. В (6.1) σ_{qf} – псевдоспін, власне значення якого $\sigma_{qf}=\pm 1$ відповідає розташуванню іонної групи в тому чи іншому мінімумі подвійної асиметричної потенціальної ями у f-ій підгратці в комірці з вектором \mathbf{R}_q .

Здійснивши тотожнє перетворення

$$\sigma_{qf} = \eta_f + (\sigma_{qf} - \eta_f), \quad (f = 1, 2, 3, 4), \tag{6.2}$$

і нехтуючи квадратичними флуктуаціями та враховуючи симетрійні властивості констант взаємодії, представимо в наближенні молекулярного поля (НМП) вихідний гамільтоніан (6.1) у вигляді:

$$\hat{H} = U + H_0 + \hat{H}_s,$$
 (6.3)

де

$$U = Nv \left(\sum_{j=4}^{6} \frac{1}{2} c_{jj}^{E0} \varepsilon_j^2 - \sum_{i=1}^{3} e_{ii+3}^0 E_i \varepsilon_{i+3} - \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{2} \chi_{ii}^{\varepsilon_0} E_i^2\right), \tag{6.4}$$

$$H_{0} = \frac{1}{8}J(\eta_{1}^{2} + \eta_{2}^{2} + \eta_{3}^{2} + \eta_{4}^{2}) + \frac{1}{4}K_{12}(\eta_{1}\eta_{2} + \eta_{3}\eta_{4}) + \frac{1}{4}K_{13}(\eta_{1}\eta_{3} + \eta_{2}\eta_{4}) + \frac{1}{4}K_{14}(\eta_{1}\eta_{4} + \eta_{2}\eta_{3}),$$
(6.5)

$$\hat{H}_s = -\sum_q \left(\mathcal{H}_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} + \mathcal{H}_2 \frac{\sigma_{q2}}{2} + \mathcal{H}_3 \frac{\sigma_{q3}}{2} + \mathcal{H}_4 \frac{\sigma_{q4}}{2} \right).$$
(6.6)

У (6.6) використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{1} &= \frac{J}{2}\eta_{1} + \frac{K_{12}}{2}\eta_{2} + \frac{K_{13}}{2}\eta_{3} + \frac{K_{14}}{2}\eta_{4} + \\ &+ \Delta - 2\psi_{4}\varepsilon_{4} - 2\psi_{5}\varepsilon_{5} - 2\psi_{6}\varepsilon_{6} + \mu_{1}E_{1} + \mu_{2}E_{2} + \mu_{3}E_{3}, \\ \mathcal{H}_{2} &= \frac{J}{2}\eta_{2} + \frac{K_{12}}{2}\eta_{1} + \frac{K_{13}}{2}\eta_{4} + \frac{K_{14}}{2}\eta_{3} + \\ &+ \Delta - 2\psi_{4}\varepsilon_{4} + 2\psi_{5}\varepsilon_{5} + 2\psi_{6}\varepsilon_{6} + \mu_{1}E_{1} - \mu_{2}E_{2} - \mu_{3}E_{3}, \\ \mathcal{H}_{3} &= \frac{J}{2}\eta_{3} + \frac{K_{12}}{2}\eta_{4} + \frac{K_{13}}{2}\eta_{1} + \frac{K_{14}}{2}\eta_{2} - \\ &- \Delta - 2\psi_{4}\varepsilon_{4} + 2\psi_{5}\varepsilon_{5} - 2\psi_{6}\varepsilon_{6} - \mu_{1}E_{1} - \mu_{2}E_{2} + \mu_{3}E_{3}, \\ \mathcal{H}_{4} &= \frac{J}{2}\eta_{4} + \frac{K_{12}}{2}\eta_{3} + \frac{K_{13}}{2}\eta_{4} + \frac{K_{14}}{2}\eta_{1} - \\ &- \Delta - 2\psi_{4}\varepsilon_{4} - 2\psi_{5}\varepsilon_{5} + 2\psi_{6}\varepsilon_{6} + \mu_{1}E_{1} + \mu_{2}E_{2} - \mu_{3}E_{3}. \end{aligned}$$
(6.7)

В наближенні середнього поля отримуємо систему рівнянь для середніх значень псевдоспінів:

$$\eta_f = \frac{\operatorname{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \mathcal{H}_f \frac{\sigma_{qf}}{2}}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}_f \frac{\sigma_{q3}}{2}}} = \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f.$$
(6.8)

234

Тут $\beta = 1/k_B T$, k_B – стала Больцмана. Перейдемо тепер до нових змінних

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{4} (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4) = \frac{1}{4} \left(\operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 + \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 + \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 + \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \\ \xi_2 &= \frac{1}{4} (\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + \eta_4) = \frac{1}{4} \left(\operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 - \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 - \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 + \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \\ \xi_3 &= \frac{1}{4} (\eta_1 - \eta_2 + \eta_3 - \eta_4) = \frac{1}{4} \left(\operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 - \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 + \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 - \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \end{aligned}$$
(6.9)
$$\sigma &= \frac{1}{4} (\eta_1 + \eta_2 - \eta_3 - \eta_4) = \frac{1}{4} \left(\operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 + \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 - \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 - \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \end{aligned}$$

де самоузгоджені поля \mathcal{H}_f запишемо таким чином:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \delta), \quad \mathcal{H}_2 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \delta), \\ \mathcal{H}_3 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \delta), \quad \mathcal{H}_4 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \delta), \end{aligned}$$

тут введено позначення:

$$\begin{split} \gamma_1 &= \beta \left(\frac{J_1}{2} \xi_1 - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_1 E_1 \right), \quad \gamma_2 &= \beta \left(\frac{J_2}{2} \xi_2 - 2\psi_5 \varepsilon_5 + \mu_2 E_2 \right), \\ \gamma_3 &= \beta \left(\frac{J_3}{2} \xi_3 - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3 \right), \quad \delta &= \beta \left(\frac{J_4}{2} \sigma + \Delta \right). \\ J_1 &= J + K_{12} + K_{13} + K_{14}, \quad J_2 &= J - K_{12} - K_{13} + K_{14}, \\ J_3 &= J - K_{12} + K_{13} - K_{14}, \quad J_4 &= J + K_{12} - K_{13} - K_{14}. \end{split}$$

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

6.2.2. Термодинамічні характеристики сегнетової солі

Для отримання діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик Rs використаємо термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку, отриманий у НМП:

$$g = \frac{G}{N} = v \left(\sum_{j=4}^{6} \frac{1}{2} c_{jj}^{E0} \varepsilon_j^2 - \sum_{i=1}^{3} e_{ii+3}^0 E_i \varepsilon_{i+3} - \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{2} \chi_{ii}^{\varepsilon_0} E_i^2\right) -$$
(6.10)

$$-4k_BT\ln 2 + \frac{J_1}{2}\xi_1^2 + \frac{J_2}{2}\xi_2^2 + \frac{J_3}{2}\xi_3^2 + \frac{J_4}{2}\sigma^2 - k_BT\sum_{f=1}^4 \ln \operatorname{ch}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_f - v\sum_{j=4}^6\sigma_j\varepsilon_j,$$

З умови мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_i,\sigma_j} = 0$$

отримаємо систему рівнянь для деформаці
й ε_j

$$\sigma_j = c_{jj}^{E0} \varepsilon_j - e_{ij}^0 E_i + 4 \frac{\psi_j}{v} \xi_i, \qquad (6.11)$$

Упохіднюючи термодинамічний потенціал за полем, отримуємо вираз для компонент вектора поляризації:

$$P_i = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial g}{\partial E_i} \right) = e_{ij}^0 \varepsilon_j + \chi_{ii}^{\varepsilon_0} E_i + 2 \frac{\mu_i}{v} \xi_i.$$
(6.12)

Зі співвідношення (6.12) визначаємо електричні поля

$$E_i = -h_{ij}^0 \varepsilon_j + k_{ii}^{\varepsilon 0} \left(P_i - 2\frac{\mu_i}{v} \xi_i \right), \qquad (6.13)$$

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

Підставивши вирази (6.13) у співвідношення (6.11), отримуємо

$$\sigma_j = c_{jj}^{P0} \varepsilon_j - h_{ij}^0 \left(P_i - 2\frac{\mu_i}{v} \xi_i \right) + \frac{4\psi_i}{v} \xi_i, \qquad (6.14)$$

де $c_{jj}^{P0} = c_{jj}^{E0} + e_{ij}^0 h_{ij}^0.$

Використовуючи вирази (6.9) і (6.12), розрахуємо статичні діелектричні сприйнятливості Rs вздовж осей x, y, z для механічно затиснутого кристалу:

$$\chi_{ii}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_i}\right)_{\varepsilon_j} = \chi_{ii}^{\varepsilon_0} + 2\frac{\mu_i}{v} \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial E_i}\right)_{\varepsilon_j} = \chi_{ii}^{\varepsilon_0} + \frac{\mu_1^2}{v}\beta F_{1is}(\xi_{1s}, \xi_{2s}, \xi_{3s}, \sigma_s). \quad (6.15)$$

Тут введено позначення:

$$F_{1is}(\xi_{1s},\xi_{2s},\xi_{3s},\sigma_s) = \frac{\Delta_i^{\varepsilon}}{\Delta^{\varepsilon}},$$

$$\Delta^{\varepsilon} = \begin{vmatrix} 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{2s} \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{4s} \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{2s} \frac{\beta J_1}{4} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{4s} \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{3s} \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{4s} \frac{\beta J_2}{4} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{2s} \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{4s} \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{2s} \frac{\beta J_3}{4} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_3}{4} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_4}{4} \end{vmatrix},$$

236

$$\begin{split} \Delta_{1}^{\varepsilon} &= \begin{vmatrix} \rho_{1s} & \rho_{2s} \frac{\beta J_{2}}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{3}}{4} & \rho_{4s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ -\rho_{2s} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{2}}{4} & \rho_{4s} \frac{\beta J_{4}}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ -\rho_{3s} & \rho_{4s} \frac{\beta J_{2}}{4} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{3}}{4} & \rho_{2s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ -\rho_{4s} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{2}}{4} & \rho_{2s} \frac{\beta J_{3}}{4} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{2s} \frac{\beta J_{1}}{4} & -\rho_{2s} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{3}}{4} & \rho_{4s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{3s} \frac{\beta J_{1}}{4} & -\rho_{4s} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{3}}{4} & \rho_{2s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{4s} \frac{\beta J_{1}}{4} & -\rho_{3s} & \rho_{2s} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{2s} \frac{\beta J_{1}}{4} & \rho_{2s} \frac{\beta J_{2}}{4} & -\rho_{3s} & \rho_{4s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{4s} \frac{\beta J_{1}}{4} & -\rho_{3s} & \rho_{2s} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{2s} \frac{\beta J_{1}}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{2}}{4} & -\rho_{4s} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{3s} \frac{\beta J_{1}}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{2}}{4} & -\rho_{4s} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{3s} \frac{\beta J_{1}}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{2}}{4} & -\rho_{2s} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{4s} \frac{\beta J_{1}}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{2}}{4} & -\rho_{2s} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{4s} \frac{\beta J_{1}}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{2}}{4} & -\rho_{2s} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{4}}{4} \\ \rho_{4s} \frac{\beta J_{1}}{4} & \rho_{3s} \frac{\beta J_{2}}{5} & -\rho_{2s} & 1 - \rho_{1s} \frac{\beta J_{4}}{5} \\ \rho_{3s} = 2\xi_{1s}\xi_{3s} + 2\xi_{2s}\sigma_{s}, & \rho_{4s} = 2\xi_{2s}\xi_{3s} + 2\xi_{1s}\sigma_{s}, \\ \end{array}$$

На основі співвідношень (6.9) і (6.12) отримуємо і вирази для коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{ij} Rs:

$$e_{ijs} = e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{v} 2\psi_j \beta F_{1is}(\xi_{1s}, \xi_{2s}, \xi_{3s}, \sigma_s), \ (i = 1, 2, 3, j = i + 3),$$

Диференціюючи вирази (6.13) за деформаціями ε_j при сталій поляризації отримуємо співвідношення для сталих п'єзоелектричної напруги

$$h_{ij} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_j}\right)_{P_i} = \frac{e_{ij}}{\chi_{11}^{\varepsilon}}.$$
(6.16)

Із (6.9) і (6.11) отримуємо вирази для пружних сталих при постійному полі:

$$c_{jjs}^{E} = c_{jj}^{E0} - \frac{4\psi_{j}^{2}}{v}\beta F_{1is}(\xi_{1s}, \xi_{2s}, \xi_{3s}, \sigma_{s}),$$

і при сталій поляризації

$$c_{jj}^P = c_{jj}^E + e_{ij}h_{ij}, \quad (i=1,2,3, j=i+3).$$
 (6.17)

Знайдемо із співвідношень (6.11) деформації ε_j :

$$\varepsilon_j = s_{jj}^{E0} \sigma_j + d_{ij}^0 E_i - 4 \frac{\psi_j}{v} s_{jj}^{E0} \xi_i, \qquad (6.18)$$

де $s_{jj}^{E0} = (c_{jj}^{E0})^{-1}, \, d_{ij}^0 = e_{ij}^0 s_{jj}^{E0}.$

Підставляючи вирази (6.18) у (6.12), отримуємо вираз для поляризації в такому вигляді:

$$P_{i} = d_{ij}^{0}\sigma_{j} + \chi_{ii}^{\sigma 0}E_{i} + 2\left(\frac{\mu_{i}}{v} - 2\frac{\psi_{j}}{v}d_{ij}^{0}\right)\xi_{i}.$$
(6.19)

де $\chi_{ii}^{\sigma 0} = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + e_{ij}^{0} d_{ij}^{0}$. Звідси

$$E_{i} = -g_{ij}^{0}\sigma_{j} + k_{ii}^{\sigma 0}P_{i} + \left(4\frac{\psi_{j}}{v}g_{ij}^{0} - 2k_{ii}^{\sigma 0}\frac{\mu_{i}}{v}\right)\xi_{i},$$
(6.20)

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

Підставивши (6.20) у співвідношення (6.18), отримуємо, що

$$\varepsilon_j = s_{jj}^{P0} \sigma_j + g_{ij}^0 P_i - \left(\frac{\psi_j}{v} s_{jj}^{P0} + g_{ij}^0 2\frac{\mu_i}{v}\right) \xi_i, \tag{6.21}$$

де

$$s_{jj}^{P0} = s_{jj}^{E0} - g_{ij}^0 d_{ij}^0.$$

Використовуючи вирази (6.19), можна отримати статичні діелектричні сприйнятливості механічно вільного кристалу Rs:

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

тут використані наступні позначення:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i - 2\psi_j d_{ij}^0, \quad F_{2is}(\xi_{1s}, \xi_{2s}, \xi_{3s}, \sigma_s) = \frac{\Delta_i^\sigma}{\Delta^\sigma}, \tag{6.22}$$

а визначники Δ^{σ} , Δ_i^{σ} отримуються із Δ^{ε} , Δ_i^{ε} при заміні J_1 і J_2 на \bar{J}_1 і \bar{J}_2 , відповідно, де

$$\bar{J}_1 = J_1 + 16 \frac{\psi_4 \psi_4}{v} s_{44}^{E0}, \quad \bar{J}_2 = J_2 + 16 \frac{\psi_5 \psi_5}{v} s_{55}^{E0}, \quad \bar{J}_3 = J_3 + 16 \frac{\psi_6 \psi_6}{v} s_{66}^{E0}.$$

Продиференціювавши вирази (6.19) по напрузі, отримаємо коефіцієнти п'єзоелектричної деформації Rs:

$$d_{ijs} = d_{14}^0 - \frac{\bar{\mu}_i}{v} 2s_{jj}^{E0} \psi_j \beta F_{2is}(\xi_{1s}, \xi_{2s}, \xi_{3s}, \sigma_s).$$

На основі (6.20) отримуємо вирази для сталої п'єзоелектричної деформації:

$$g_{ij} = \left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_j}\right)_{P_i} = \frac{d_{ij}}{\chi_{ii}^{\sigma}}.$$
(6.23)

Диференціюючи вирази (6.18) по напругах, знаходимо вирази для податливостей Rs при сталому полі:

$$s_{jjs}^{E} = s_{jj}^{E0} + 4 \frac{\psi_j^2}{v} (s_{jj}^{E0})^2 \beta F_{2is}(\xi_{1s}, \xi_{2s}, \xi_{3s}, \sigma_s).$$

Температури фазових переходів T_{c1} і T_{c2} визначаються з умови, що обернена статична діелектрична сприйнятливість вільного кристалу χ_{11}^{σ} при $T \to T_{c1}$ і $T \to T_{c2}$ прямує до нуля.

6.2.3. Обговорення результатів

Для розрахунку залежностей діелектричних, п'єзоелектричних, пружних і теплових характеристик Rs від температури і полів E_i , необхідні значення наступних параметрів: потенціалів взаємодії $J, K_{12}, K_{13}, K_{14}$ і, відповідно, J_1 , J_2, J_3, J_4 ; параметра Δ ; деформаційних потенціалів ψ_j ; ефективних дипольних моментів μ_i ; а також "затравочних" діелектричних сприйнятливостей $\chi_{22}^{\varepsilon 0}, \chi_{33}^{\varepsilon 0}$, коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{ij}^0 , пружних сталих c_{ij}^{E0} .

Об'єм елементарної комірки вважаємо лінійною функцією температури, оскільки сталі гратки сегнетової солі з ростом температури збільшуються майже лінійно [268, 269]. Коефіцієнт об'ємного розширення згідно з даними робіт [268, 269] – 0.00014см³/К і 0.00013см³/К відповідно. Використовуючи результати роботи [269], знаходимо температурну залежність об'єму елементарної комірки кристалу сегнетової солі:

$$v = 1.0438[1 + 0.00013(T - 190)] \cdot 10^{-21} cm^3.$$

Значення параметрів $J, K_{12}, K_{13}, K_{14}, \mu_2$ і μ_3 ми знаходимо з умови належного опису на основі отриманих виразів для $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ і $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ відповідних експериментальних даних, наведених в роботі [270]. В таблиці 6.1 приведені значення отриманих параметрів.

Табл. 6.1. Набір оптимальних модельних параметрів для Rs.

J/k_B	$\frac{K_{12}/k_B}{\mathrm{K}}$	$\frac{K_{13}/k_B}{\mathrm{K}}$	$\frac{K_{14}/k_B}{\mathrm{K}}$	Δ/k_B K	${}^{\mu_{20}}_{ m K}$	μ_{21}	μ_{30}	μ_{31}
247.36	550	400	1068.83	737.33	6.5	0.0065	8.67	0.0115

При даному наборі параметрів $\tilde{J}_1 = 2266.19$ К, $\tilde{J}_2 = 366.19$ К, $\tilde{J}_3 = -971.47$ К, $\tilde{J}_4 = -671, 47$ К, $\tilde{J}_j = J_j/k_B$. Ефективні дипольні моменти μ_2 і μ_3 вважатимемо лінійними функціями температури: $\mu_2 = [\mu_{20} + \mu_{21}(\text{T-}298)] \cdot 10^{-18}$ СГСЕ см, $\mu_3 = [\mu_{30} + \mu_{31}(\text{T-}298)] \cdot 10^{-18}$ СГСЕ см. Також в [243] був визначений ефективний дипольний момент $\mu_1 = [2.52 + 0.0066(\text{T-}190)] \cdot 10^{-18}$ СГСЕ·см.

Деформаційні параметри ψ_5 і ψ_6 визначаємо з умови, щоб належним чином описати всі п'єзоелектричні коефіцієнти, які при T=298K приведені в роботі [62]. В результаті було отримано $\tilde{\psi}_5$ =1650K, $\tilde{\psi}_6$ =-1550K. Також в [243] був визначений деформаційний параметр $\tilde{\psi}_4/k_B$ =-760K, $\tilde{\psi}_j = \psi_j/k_B$.

Значення "затравочних" параметрів вибираємо такими: $\chi_{22}^{\varepsilon 0} = 0.05$, $\chi_{33}^{\varepsilon 0} = 0.05$, $e_{25}^0 = -0.2 \cdot 10^4 \text{CFCE}/\text{дин}$, $e_{36}^0 = 0.2 \cdot 10^4 \text{CFCE}/\text{дин}$, $c_{55}^{E0} = 3.6 \cdot 10^{10} \text{дин}/\text{см}^2$, $c_{66}^{E0} = 10 \cdot 10^{10} \text{дин}/\text{сm}^2$.

Зупинимось тепер на конкретних результатах розрахунків температурних залежностей фізичних характеристик сегнетової солі при різних значеннях напруженостей електричних полів E_2 і E_3 . Відзначимо, зокрема, що числові розрахунки діелектричних, пружних, п'єзоелектричних характеристик Rs проведено при напруженостях полів від 0 до 50 MB/м. Очевидно, що експериментальні вимірювання відповідних характеристик можна провести при значно менших полях через можливе руйнування кристалу полями великої напруженості.

Температурні залежності середніх значень псевдоспінів при $E_2 = E_3 = 0$ і при прикладанні до кристалу Rs поля E_2 або поля E_3 представлені на рис.6.3. При відсутності електричних полів середні значення псевдоспінів $\eta_1 = \eta_2$, $-\eta_3 = -\eta_4$ в сегнетоелектричній фазі, і $\eta_1 = \eta_2 = -\eta_3 = -\eta_4$ в парафазах. Електричне поле E_2 звужує температурний діапазон сегнетофази, а в параеле-



Рис. 6.3. Температурна залежність середніх значень псевдоспінів η_1 , η_2 , η_3 , η_4 при накладанні поперечних полів.

ктричних фазах $\eta_1 = -\eta_3$, $\eta_2 = -\eta_4$. Прикладання ж електричного поля E_3 також приводить до розщеплення значень псевдоспінів у сегнетофазі, розширення цієї області, і $\eta_1 = -\eta_4$, $\eta_2 = -\eta_3$ у параелектричних фазах.

Вплив електричних полів E_2 і E_3 на величину проекцій дипольних моментів проілюстрований на рис.6.4 і 6.5.



Рис. 6.4. Проекції дипольних моментів на площину XY в параелектричній (зліва) і сегнетоелектричній (справа) фазах.

На рис.6.6 зображені залежності від напруженості полів E_2 і E_3 температур фазового переходу T_{c1} і T_{c2} . Прямої експериментальної перевірки цього ефекту немає, але як деяке підтвердження такої можливості можна вважати результати отримані в [271], де досліджували релаксаційні явища в Rs у зовнішньому поперечному полі. Поле E_3 , навпаки, приводить до розширення області температур існування сегнетофази.



Рис. 6.5. Проекції дипольних моментів на площину XZ в параелектричній (зліва) і сегнетоелектричній (справа) фазах.

Залежності температур переходу T_{c1} і T_{c2} від напруженостей полів E_2 і E_3 від 0 до 5MB/м і від квадратів цих полів приведені на рис.6.7 і 6.8, відповідно. Як видно, залежності $T_{c1}(E_3)$ і $T_{c2}(E_3)$ мають квадратичний характер і при полях до 5MB/м можна записати наступні співвідношення:

$$T_{c1}(E_2) = T_{c1} + k_{12}E_2^2, \quad T_{c2}(E_2) = T_{c2} + k_{22}E_2^2,$$

$$T_{c1}(E_3) = T_{c1} + k_{13}E_3^2, \quad T_{c2}(E_3) = T_{c2} + k_{23}E_3^2,$$

де $k_{12} = 0.009 \text{Km}^2/\text{MB}^2$, $k_{22} = -0.013 \text{Km}^2/\text{MB}^2$, $k_{13} = -0.021 \text{Km}^2/\text{MB}^2$, $k_{23} = 0.016 \text{Km}^2/\text{MB}^2$,

На рис.6.9 показані температурні залежності компонент поляризації P_i при різних значеннях полів E_2 і E_3 . З ростом напруженості поля E_2 спонтанна поляризація P_1 зменшується, що спостерігається на експерименті, і збільшується індукована полем E_2 поляризація P_3 . Ця поляризація є від'ємною і на



Рис. 6.6. Залежність нижньої (T_{c1}) і верхньої (T_{c2}) температур Кюрі від полів E_2 і E_3 .



Рис. 6.7. Залежність нижньої (T_{c1}) і верхньої (T_{c2}) температур Кюрі від полів E_2 і E_3 .

порядок меншою за величиною від P_1 . Індукована же полем E_2 поляризація P_2 не має особливостей і при малих полях практично не залежить від темпера-



Рис. 6.8. Залежність нижньої (T_{c1}) і верхньої (T_{c2}) температур Кюрі від квадратів полів E_2^2 і E_3^2 .



Рис. 6.9. Температурна залежність складових поляризації під впливом поля E_2 (зліва) і E_3 (справа)(кВ/см): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 200.

тури. Збільшення ж поля E_3 приводить до зростання поляризації P_1 , а також індукована цим полем поляризація P_2 ; це зростання є швидше ніж $P_3(E_2)$. Вигляд індукованої полем E_3 поляризації $P_3(E_3)$ аналогічний до $P_2(E_2)$ і величина $P_3(E_3)$ майже рівна $P_2(E_2)$.

Поле E_2 індукує деформацію $-\varepsilon_5$, яка не має особливостей і слабо залежить від температури, а також деформацію $-\varepsilon_6$, яка на порядок менша за деформацію ε_4 . Індукована ж полем E_3 деформація ε_5 має подібну до ε_4 температурну поведінку, але за величиною менша за спонтанну деформацію. Однак з ростом E_3 величина ε_5 зростає швидше ніж деформація ε_4 . Деформація ε_6 , яка виникає при прикладанні поля E_3 , має температурний хід, подібний до $\varepsilon_5(T)$ при полі E_2 .

Температурні залежності деформацій ε_4 , ε_5 , ε_4 під дією поля E_2 чи E_3 є подібні (майже пропорційні) до температурних залежностей поляризацій P_1 , - P_2 , P_3 , відповідно [27].

Зміни в температурному ході обернених компонент статичних діелектричиих сприйнятливостей механічно затиснутого і вільного кристалів Rs під дією поперечного поля E_2 наведені на рис.6.10. Значення $\chi_{11}^{\varepsilon}(E_2)^{-1}$, $\chi_{11}^{\sigma}(E_2)^{-1}$ при збільшенні напруженості поля зменшуються в сегнетофазі і зростають у параелектричних фазах. Поле E_3 приводить до протилежного ефекту [27]. В температурному ході $\chi_{33}^{\varepsilon}(E_2)^{-1}$ і $\chi_{22}^{\varepsilon}(E_3)^{-1}$ появляються при температурах фазового переходу мінімуми, які поглиблюються при збільшенні напруженості полів. Величини $\chi_{33}^{\sigma}(E_2)^{-1}$ і $\chi_{22}^{\sigma}(E_3)^{-1}$ при збільшенні полів зменшуються, а в точках переходу набувають нульового значення. В параелектричних фазах значення $\chi_{22}^{\varepsilon}(E_2)^{-1}$, $\chi_{22}^{\sigma}(E_2)^{-1}$, $\chi_{33}^{\varepsilon}(E_3)^{-1}$, $\chi_{33}^{\sigma}(E_3)^{-1}$ від полів не залежать, а в сегнетофазі при рості напруженостей полів зменшуються.

В температурному ж ході обернених сприйнятливостей $\chi_{22}^{\sigma}(E_2)^{-1}$ і $\chi_{33}^{\sigma}(E_3)^{-1}$ при температурах фазових переходів спостерігаються стрибкоподібні зміни цих величин, які збільшуються із ростом напруженості полів.

Температурна залежність оберненої діелектричної проникності механічно вільного кристалу Rs $(\varepsilon_{22}^{\sigma})^{-1}$ при напруженостях поля E_2 до 5MB/м приведена



Рис. 6.10. Температурна залежність обернених статичних сприйнятливостей затиснутого і вільного кристалів: а – $(\chi_{11}^{\varepsilon})^{-1}$, $(\chi_{11}^{\sigma})^{-1}$; b – $(\chi_{22}^{\varepsilon})^{-1}$, $(\chi_{22}^{\sigma})^{-1}$; c – $(\chi_{33}^{\varepsilon})^{-1}$, $(\chi_{33}^{\sigma})^{-1}$ при різних значеннях напруженості поля E_2 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

на рис.6.11, а $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ при полі E_3 до 5MB/м – на рис.6.12. Стрибки цих величин $\Delta(\varepsilon_{22}^{\sigma})^{-1}$ і $\Delta(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ при переході із параелектричних фаз у сегнетоелектричну пропорційні до квадрату напруженостей полів, причому

$$\Delta(\varepsilon_{22}^{\sigma(1)})^{-1} = \bar{k}_{12}E_2^2, \quad \Delta(\varepsilon_{22}^{\sigma(2)})^{-1} = \bar{k}_{22}E_2^2,$$

$$\Delta(\varepsilon_{33}^{\sigma(1)})^{-1} = \bar{k}_{13}E_3^2, \quad \Delta(\varepsilon_{33}^{\sigma(2)})^{-1} = \bar{k}_{23}E_3^2.$$

де $\bar{k}_{12} = 0.068 \text{м}^2/\text{MB}^2$, $\bar{k}_{22} = 0.048 \text{м}^2/\text{MB}^2$, $\bar{k}_{13} = 0.440 \text{м}^2/\text{MB}^2$, $\bar{k}_{23} = 0.080 \text{м}^2/\text{MB}^2$.

Температурні залежності c_{44}^E , s_{44}^E , e_{14} , d_{14} , h_{14} і g_{14} при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 зображені на рис.6.13. Пружна стала c_{44}^E при збільшенні поля E_2 в параелектричних фазах зростає, а в сегнетофазі зменшує-



Рис. 6.11. Температурна залежність оберненої діелектричної проникності $(\varepsilon_{22}^{\sigma})^{-1}$ вільного кристалу поблизу нижньої (зліва) і верхньої (справа) температури переходу при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (MB/м): 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 5.



Рис. 6.12. Температурна залежність оберненої діелектричної проникності $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ вільного кристалу поблизу нижньої (зліва) і верхньої (справа) температури переходу при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (MB/м): 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 5.

ться. Поле E_3 приводить до протилежного ефекту [27]. Зростання напруженості поля E_2 , яке прикладене до кристалу Rs, приводить до збільшення значень податливості s_{44}^E і всіх п'єзомодулів в сегнетофазі і зменшення в параелектричних фазах. При прикладанні поля E_3 отримується протилежний ефект. Вплив полів E_2 і E_3 на значення h_{14} та g_{14} дуже малий.



Рис. 6.13. Температурні залежності c_{44}^E , s_{44}^E , e_{14} , d_{14} , h_{14} , g_{14} при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

Зміна в температурному ході c_{55}^E , s_{55}^E , e_{25} , d_{25} , h_{25} і g_{25} при збільшенні напруженостей поля E_2 показана на рис.6.14, а температурні залежності c_{66}^E , s_{66}^E , e_{36} , d_{36} , h_{36} , g_{36} при різних значеннях поля E_2 – на рис.6.15. Ці характеристики при зростанні поля E_3 показані в [27]. Пружні сталі $c_{55}^E(E_2)$ і $c_{66}^E(E_3)$ при збільшенні полів в сегнетофазі незначно зменшуються, а в парафазах від полів не залежать. В температурному ході $c_{55}^E(E_3)$ і $c_{66}^E(E_2)$ при збільшенні напруженостей полів в точках переходу появляються мінімуми, які зменшуються. П'єзомодулі $e_{25}(E_2)$, $e_{36}(E_3)$, $d_{25}(E_2)$, $d_{36}(E_3)$ не залежать від величини полів в параелектричних фазах, а $h_{25}(E_2)$, $h_{36}(E_3)$, $g_{25}(E_2)$, $g_{36}(E_3)$ – в усьому температурному діапазоні. В інших випадках збільшення поля E_3 чи E_3 приводить





Рис. 6.14. Температурні залежності c_{55}^E , s_{55}^E , e_{25} , d_{25} , h_{25} , g_{25} при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

до зростання п'єзоелектричних характеристик. В температурному ході $e_{25}(E_3)$, $e_{36}(E_2)$, $d_{25}(E_3)$, $d_{36}(E_2)$ при температурах переходу появляються максимуми, які збільшуються при рості напруженостей полів. Невеликі максимуми в точках переходу індукуються і в температурній залежності $h_{25}(E_3)$, $h_{36}(E_2)$, $g_{25}(E_3)$, $g_{36}(E_2)$. І на кінець, виникають стрибки $d_{25}(E_2)$ і $d_{36}(E_3)$ в точках фазового переходу, а величини стрибків $\Delta d_{36}(E_3)$ пропорційні до E_2^2 і E_3^2 , відповідно.

Чим більше відхилення температури від T_{c1} і T_{c2} , тим при вищій напруженості поля E_2 або E_3 відбувається фазовий перехід і тим значнішими будуть скачки $\Delta \varepsilon_{22}^{\sigma}(E_2)$ і $\Delta \varepsilon_{33}^{\sigma}(E_3)$.


Рис. 6.15. Температурні залежності c_{66}^E , s_{66}^E , e_{36} , d_{36} , h_{36} , g_{36} при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

6.3. Польові та деформаційні ефекти в сегнетоелектрику RbHSO₄

6.3.1. 4-підграткова модель деформованого кристала $\rm RbHSO_4$

Для розрахунку термодинамічних характеристик RbHSO₄ використаємо модель [13]. Візьмемо до уваги, що в кристалі є два типи сульфатних груп: $(SO_4)_{1f}$ (f=1,...,4), які осцилюють між двома положеннями рівноваги; $(SO_4)_{2f}$, які займають одне положення на водневому зв'язку (рис.6.16а). Припишемо групам $(SO_4)_{1f}$ дипольні моменти \mathbf{d}_{qf} , де q – номер примітивної комірки, f – номер дипольного момента в комірці. У параелектричній фазі сума цих моментів до-



Рис. 6.16. Примітивна комірка RbHSO₄ (а) та схематичні орієнтації ефективних дипольних моментів \mathbf{d}_{qf} сульфатних груп $(SO_4)_{1f}$ у параелектричній фазі (б).

рівнює нулеві, а їх орієнтації показані на рис.6.16б. Зміни $\Delta \mathbf{d}_{qf}$ є відповідальні за появу спонтанної поляризації в сегнетофазі.

Псевдоспінові змінні $\frac{\sigma_{q1}}{2}, \ldots, \frac{\sigma_{q4}}{2}$ описують зміни, пов'язані з перевпорядкуванням дипольних моментів структурних елементів: $\mathbf{d}_{qf} = \mu_f \frac{\sigma_{qf}}{2}$. Середні значення $\langle \frac{\sigma}{2} \rangle = \frac{1}{2}(n_a - n_6)$ пов'язані з різницями заселеностей двох можливих положень груп (SO₄)_{1f}: n_a і n_b .

Гамільтоніан моделі у псевдоспіновому представленні має вигляд:

$$\hat{H} = NU_{seed} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f,f'=1}^{4} J_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} - \sum_{q} \sum_{f=1}^{4} (\Delta_f + \vec{\mu}_f \vec{E}) \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (6.24)$$

де N – кількість примітивних комірок.

Доданок U_{seed} в (6.24) - затравна енергія, яка відповідає гратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації псевдоспінової підсистеми. Вона включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, що виражаються через електричні поля E_i (i = 1, 2, 3) та деформації ε_j (j = 1, ..., 6):

$$U_{seed} = v(\frac{1}{2}\sum_{j,j'=1}^{6}c_{jj'}^{0}(T)\varepsilon_{j}\varepsilon_{j'} - \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{6}e_{ij}^{0}\varepsilon_{j}E_{i} - \sum_{i,i'=1}^{3}\frac{1}{2}\chi_{ii'}^{\varepsilon_{0}}E_{i}E_{i'}).$$
 (6.25)

Параметри $c_{jj'}^0(T)$, e_{ij}^0 , $\chi_{ij}^{\varepsilon 0}$ – т.зв. затравні пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості, v – об'єм примітивної комірки. Матриці $c_{jj'}^0(T), e_{ij}^0, \chi_{ii'}^{\varepsilon 0}$ мають такий вигляд:

$$\hat{c}_{jj'}^{0} = \begin{pmatrix} c_{11}^{0}(T) \ c_{12}^{0}(T) \ c_{23}^{0}(T) \ 0 \ c_{25}^{0}(T) \ 0 \\ c_{12}^{0}(T) \ c_{23}^{0}(T) \ c_{23}^{0}(T) \ 0 \ c_{25}^{0}(T) \ 0 \\ c_{13}^{0}(T) \ c_{23}^{0}(T) \ c_{12}^{0}(T) \ 0 \ c_{35}^{0}(T) \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \ c_{44}^{0}(T) \ 0 \ c_{46}^{0}(T) \\ c_{15}^{0}(T) \ c_{25}^{0}(T) \ c_{35}^{0}(T) \ 0 \ c_{55}^{0}(T) \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ c_{46}^{0}(T) \ 0 \ c_{66}^{0}(T) \end{pmatrix},$$

$$\hat{e}_{ij}^{0} = \begin{pmatrix} e_{11}^{0} \ e_{12}^{0} \ e_{13}^{0} \ 0 \ e_{14}^{0} \ 0 \ e_{15}^{0} \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \ c_{46}^{0}(T) \ 0 \ c_{66}^{0}(T) \end{pmatrix},$$

$$\hat{\chi}_{ii'}^{\varepsilon 0} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{\varepsilon 0} \ 0 \ \chi_{13}^{\varepsilon 0} \\ 0 \ \chi_{22}^{\varepsilon 0} \ 0 \\ \chi_{13}^{\varepsilon 0} \ 0 \ \chi_{33}^{\varepsilon 0} \end{pmatrix}.$$

$$(6.28)$$

Затравні пружні сталі $c_{jj}^0(T)$ беремо лінійно спадними від температури:

$$c_{jj'}^0(T) = c_{jj'}^0 + k_{jj'}(T - T_c), \qquad (6.29)$$

Коефіцієнт $k_{jj'}$ феноменологічно враховує високотемпературний ангармонізм гратки. В парафазі всі коефіцієнти $e_{ij}^0 \equiv 0$.

Другий доданок у (6.24) описує взаємодії між псевдоспінами; σ_{qf} –*z*-компонента оператора псевдоспіна, який знаходиться в *q*-ій комірці на сульфатній групі (SO₄)_{1f} (f = 1, 2, 3, 4). Здійснивши тотожнє перетворення

$$\sigma_{qf} = \eta_f + (\sigma_{qf} - \eta_f), \quad \eta_f = \langle \sigma_{qf} \rangle, \tag{6.30}$$

і нехтуючи квадратичними флуктуаціями, запишемо другий доданок в (6.24) в наближенні середнього поля:

$$-\frac{1}{2}\sum_{qq'}\sum_{\substack{f,f'=1\\f'}}^{4}J_{ff'}(qq')\frac{\sigma_{qf}}{2}\frac{\sigma_{q'f'}}{2} =$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\substack{qq'\\ff'}}J_{ff'}(qq')\frac{\eta_{f}}{2}\frac{\eta_{f'}}{2} - \sum_{\substack{qq'\\ff'}}J_{ff'}(qq')\frac{\eta_{f'}}{2}\frac{\sigma_{qf}}{2}.$$
(6.31)

Третій доданок в (6.24) описує взаємодію псевдоспінів з зовнішнім електричним полем \vec{E} і з локальними полями Δ_f . Параметри $\vec{\mu}_f$ – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін: $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = (\mu^x, \mu^y, \mu^z),$ $\vec{\mu}_3 = \vec{\mu}_4 = (\mu^x, -\mu^y, \mu^z).$

Фур'є-образи констант взаємодій $J_{ff'} = \sum_{q'} J_{ff'}(qq')$ при $\mathbf{k} = 0$, а також локальні поля Δ_f лінійно розкладаємо в ряд за деформаціями ε_j :

$$J_{ff'} = J_{ff'}^0 + \sum_j \psi_{ff'j} \varepsilon_j, \ \Delta_f = \Delta_f^0 + \sum_j \varphi_{fj} \varepsilon_j.$$
(6.32)

З врахуванням симетрії кристала параметри $J_{ff'}$ мають такий вигляд:

$$J_{\frac{11}{22}} = J_{11}^{0} + \sum_{l=1,2,3,5} \psi_{11l}\varepsilon_l + \psi_{114}\varepsilon_4 + \psi_{116}\varepsilon_6,$$

$$J_{\frac{33}{44}} = J_{11}^{0} + \sum_{l} \psi_{11l}\varepsilon_l - \psi_{114}\varepsilon_4 - \psi_{116}\varepsilon_6,$$

$$J_{\frac{12}{34}} = J_{12}^{0} + \sum_{l} \psi_{12l}\varepsilon_l \pm \psi_{124}\varepsilon_4 \pm \psi_{126}\varepsilon_6,$$

$$J_{\frac{13}{24}} = J_{13}^{0} + \sum_{l} \psi_{13l}\varepsilon_l, J_{\frac{14}{23}} = J_{14}^{0} + \sum_{l} \psi_{14l}\varepsilon_l,$$

$$\Delta_{\frac{1}{3}} = \Delta_1^{0} + \sum_{l} \varphi_{1l}\varepsilon_l \pm \varphi_{14}\varepsilon_4 \pm \varphi_{16}\varepsilon_6,$$

$$\Delta_{\frac{2}{4}} = -\Delta_1^{0} - \sum_{l} \varphi_{1l}\varepsilon_l \mp \varphi_{14}\varepsilon_4 \mp \varphi_{16}\varepsilon_6,$$
(6.33)

В результаті, в наближенні молекулярного поля вихідний гамільтоніан (6.24) має вигляд:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \frac{N}{8} \sum_{ff'} J_{ff'} \eta_f \eta_{f'} - \sum_{q} \sum_{f=1}^{4} \mathcal{H}_f \frac{\sigma_{qf}}{2}, \qquad (6.34)$$

де

$$\mathcal{H}_{f} = \left(\frac{1}{2}\sum_{f'} J_{ff'}\eta_{f'} + \Delta_{f} + \vec{\mu}_{f}\vec{E}\right).$$
(6.35)

6.3.2. Термодинамічні характеристики RbHSO₄. Аналітичні вирази

Для розрахунку термодинамічних характеристик RbHSO₄ використаємо термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку, отриманий у набли-

женні молекулярного поля:

$$g = \frac{G}{N} = U_{seed} + \frac{1}{8} \sum_{ff'} J_{ff'} \eta_f \eta_{f'} -$$

$$-4\frac{1}{\beta} \ln 2 - \frac{1}{\beta} \sum_{f=1}^{4} \ln \cosh \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f - v \sum_{j=1}^{6} \sigma_j \varepsilon_j.$$
(6.36)

З умов термодинамічної рівноваги

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \eta_f}\right)_{E_i,\sigma_i} = 0, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_i,\sigma_i} = 0$$

отримуємо систему рівнянь для параметрів порядку η_f і деформацій ε_j :

$$\eta_f = \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f. \tag{6.37}$$

$$\sigma_j = \sum_{j'=1}^{6} c_{jj'}^0(T) \varepsilon_{j'} - \sum_{i=1}^{3} e_{ij}^0 E_i - \sum_{f,f'=1}^{4} \frac{\psi_{ff'j}}{8v} \eta_f \eta_{f'} - \sum_{f=1}^{4} \frac{\varphi_{fj}}{2v} \eta_f.$$
(6.38)

Використовуючи термодинамічний потенціал (6.36), легко отримати термодинамічні характеристики.

Компоненти вектора поляризації:

$$P_{i} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial g}{\partial E_{i}} \right) = \sum_{j=1}^{6} e_{ij}^{0} \varepsilon_{j} + \sum_{i'=1}^{3} \chi_{ii'}^{\varepsilon_{0}} E_{i'} + \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^{4} \mu_{f}^{(i)} \eta_{f}, \qquad (6.39)$$

Статичні ізотермічні діелектричні сприйнятливості механічно затиснутого кристалу RHS мають такий вигляд:

$$\chi_{ii'}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_{i'}}\right)_{\varepsilon_j} = \chi_{ii'}^{\varepsilon_0} + \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^4 \mu_f^{(i)} \eta_{E_{i'}f}'.$$
(6.40)

Щоб знайти $\eta'_{E_{i'}f}$, продиференціюємо систему рівнянь (6.37) за полем E_i :

$$\hat{I}\vec{\eta}_{E_{i}}^{\,\prime} = \hat{A}^{\eta}\vec{\eta}_{E_{i}}^{\,\prime} + \vec{A}^{E_{i}}, \Rightarrow \vec{\eta}_{E_{i}}^{\,\prime} = -(\hat{A}^{\eta} - \hat{I})^{-1}\vec{A}^{E_{i}}.$$
(6.41)

де \hat{I} – одинична матриця, а коефіцієнти матриці \hat{A}^{η} і вектора \vec{A}^{E_i} такі:

$$A_{ff'}^{\eta} = \frac{\beta}{4} J_{ff'} (1 - \text{th}^2 \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f) = \frac{\beta}{4} J_{ff'} (1 - \eta_f^2),$$

$$A_f^{E_i} = \frac{\beta}{2} \mu_f^{(i)} (1 - \eta_f^2).$$
(6.42)

Коефіцієнти п'єзоелектричної напруги RHS мають такий вигляд:

$$e_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_i} = e_{ij}^0 + \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^4 \mu_f^{(i)} \eta_{\varepsilon_j f}'.$$
(6.43)

Щоб знайти $\eta'_{\varepsilon_j f}$, продиференціюємо систему рівнянь (6.37) за деформацією ε_j :

$$\hat{I}\vec{\eta}_{\varepsilon_{j}}^{\,\prime} = \hat{A}^{\eta}\vec{\eta}_{\varepsilon_{j}}^{\,\prime} + \vec{A}^{\varepsilon_{j}}, \Rightarrow \vec{\eta}_{\varepsilon_{j}}^{\,\prime} = -(\hat{A}^{\eta} - \hat{I})^{-1}\vec{A}^{\varepsilon_{j}}.$$
(6.44)

де коефіцієнти вектора \vec{A}^{ε_j} такі:

$$A_f^{\varepsilon_j} = \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_{fj}^{\varepsilon} (1 - \eta_f^2), \ \mathcal{H}_{fj}^{\varepsilon} = \frac{1}{2} \sum_{f'} \psi_{ff'j} \eta_{f'} + \varphi_{fj}.$$
(6.45)

Пружні сталі при постійному полі:

$$c_{jj'} = \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial \varepsilon_{j'}}\right)_{E_i} = c_{jj'}^{E_i} - \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^4 \mathcal{H}_{fj}^{\varepsilon} \eta_{\varepsilon_{j'}f}'.$$
(6.46)

Молярна ентропія псевдоспінової підсистеми:

$$S = -\frac{N_A}{N_m} \left(\frac{dg}{dT}\right)_{E_i,\sigma_j} = \frac{R}{N_m} \left(-\frac{v}{2} \sum_{j,j'=1}^6 k_{jj'} \varepsilon_j \varepsilon_{j'} + +4\ln 2 + \sum_{f=1}^4 (\ln \cosh \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f - \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f \operatorname{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f)\right),$$
(6.47)

Тут N_A – число Авогадро, R – універсальна газова стала, N_m =8 – кількість молекул RbHSO₄ в комірці.

Молярна теплоємність псевдоспінової підсистеми:

$$\Delta C = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{E_i,\sigma_j} = T\left(\sum_{f=1}^4 S'_{\eta_f}\eta'_{Tf} + \sum_{j=1}^6 S'_{\varepsilon_j}u'_{Tj} + S'_T\right), \quad (6.48)$$

де введені позначення:

$$S'_{\eta_f} = -\frac{R}{N_m} \frac{\beta^2}{4} \sum_{f'=1}^4 \mathcal{H}_{f'} (1 - \eta_{f'}^2) \frac{1}{2} J_{ff'}, \qquad (6.49)$$

256

$$\begin{split} S_{\varepsilon_j}' &= \frac{R}{N_m} \left(-v \sum_{j'=1}^6 k_{jj'} \varepsilon_{j'} - \frac{\beta^2}{4} \sum_{f=1}^4 \mathcal{H}_f (1 - \eta_f^2) \mathcal{H}_{fj}^{\varepsilon} \right), \\ S_T' &= \frac{R}{N_m} \frac{\beta^2}{4T} \sum_{f=1}^4 \mathcal{H}_f^2 (1 - \eta_f^2), \end{split}$$

Продиференціювавши систему рівнянь (6.37), (6.38) за температурою, отримуємо систему рівнянь, з якої визначаємо η'_{Tf} і u'_{Tj} :

$$\begin{pmatrix} \hat{A}^{\eta} - \hat{I} \ \hat{A}^{\varepsilon} \\ \hat{B}^{\eta} \ \hat{c}^{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\eta}_{T}' \\ \vec{\varepsilon}_{T}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \vec{A}^{T} \\ \vec{B}^{T} \end{pmatrix} = \vec{0}. \Rightarrow \begin{pmatrix} \vec{\eta}_{T}' \\ \vec{\varepsilon}_{T}' \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \hat{A}^{\eta} - \hat{I} \ \hat{A}^{\varepsilon} \\ \hat{B}^{\eta} \ \hat{c}^{0} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \vec{A}^{T} \\ \vec{B}^{T} \end{pmatrix}.$$
(6.50)

де введені позначення:

$$A_{fj}^{\varepsilon} = \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_{fj}^{\varepsilon} (1 - \eta_f^2), \quad B_{jf}^{\eta} = -\frac{1}{2v} \mathcal{H}_{fj}^{\varepsilon}.$$

$$A_f^T = -\frac{\mathcal{H}_f (1 - \eta_f^2)}{2k_B T^2}, \quad B_j^T = \sum_{j'=1}^6 k_{jj'} \varepsilon_{j'}.$$
(6.51)

Повну теплоємність вважаємо сумою псевдоспінової і граткової складової:

$$C = \Delta C + C_{latice}.$$
 (6.52)

Теплоємність граткової підсистеми поблизу T_{c} апрок
симуємо прямою

$$C_{lattice} = C_0 + C_1 (T - T_c).$$
 (6.53)

Ентропія граткової підсистеми поблизу Т_с:

$$S_{lattice} = \int \frac{C_{lattice}}{T} dT = (C_0 - C_1 T_c) \ln(T) + C_1 T + const.$$
(6.54)

Повна ентропія, як функція температури і компоненти поля E_3 :

$$S_{total}(T, E_3) = S + S_{lattice} \tag{6.55}$$

Розв'язавши (6.55) відносно температури при $S_{total}(T, E_3) = const$ і двох величинах поля, можна розрахувати електрокалоричну зміну температури (як показано на рис.6.29):

$$\Delta T_{ec} = T(S_{total}, E_3(2)) - T(S_{total}, E_3(1)).$$
(6.56)

Зміну температури при адіабатичній зміні поля E₃ також можна розраховувати за відомою формулою

$$\Delta T_{ec} = -\int_{0}^{E_3} \frac{TV}{C} \left(\frac{\partial P_3}{\partial T}\right)_{E,\sigma} dE_3, \qquad (6.57)$$

де піроелектричний коефіцієнт

$$\left(\frac{\partial P_3}{\partial T}\right)_{E,\sigma} = \sum_{j=1}^6 e_{3j}^0 u'_{Tj} + \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^4 \mu_f^z \eta'_{Tf},\tag{6.58}$$

 $V = v N_A / 4$ – молярний об'єм.

6.3.3. Параметри моделі

Параметри теорії визначено з умови узгодження розрахованих характеристик з експериментальними даними для температурних залежностей спонтанної поляризації $P_3(T)$ [256, 272], діелектричної проникності $\varepsilon_{33}(T)$ при відсутності зовнішніх впливів [256, 272, 273] та при різних величинах гідростатичного тиску [255] і поля [259], молярної теплоємності C(T) [274] і пружних сталих $c_{jj'}(T)$ [273].

Для вибору оптимальних параметрів теорії необхідно використовувати залежність температури переходу від величини гідростатичного тиску $T_c(p_h)$ [255]. На жаль, різні автори наводять різні значення для $T_c(0)$: від 258.15К [256] до 265.25К [259]. Надалі ми будемо "прив'язуватись" до $T_c(0) = 263.65$ К [255].

Параметри взаємодії між псевдоспінами при відсутності деформацій $J_{ff'}^0$ (f,f'=1,2,3,4) та локальні поля Δ_f^0 , що спричиняють асиметрію в заселеностях двох положень, головним чином визначають температуру переходу з парафази в сегнетофазу при відсутності зовнішнього тиску і поля, рід фазового переходу, а також форму кривих $P_3(T)$, $\varepsilon_{33}(T)$ і C(T). Їх оптимальні значення такі: $J_{11}^0/k_B = J_{13}^0/k_B = 372$ K, $J_{12}^0/k_B = J_{14}^0/k_B = 310$ K, $\Delta_1^0/k_B = 244.81$ K.

Деформаційні потенціали $\psi_{ff'j}$ і φ_{fj} (див.6.32) головним чином визначають температурні залежності спонтанних деформацій ε_j , п'єзоелектричних коефіцієнтів і пружних сталих, а також зміни температури фазового переходу під дією механічних напруг. Оптимальні значення деформаційних потенціалів такі:

$$\begin{split} \tilde{\psi}_{111} =& -1700 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{112} =& -4600 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{113} =& -500 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{114} =& 0 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{115} =& 1200 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{116} =& 3500 \mathrm{K}, \\ \tilde{\psi}_{121} =& -500 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{122} =& -3040 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{123} =& -500 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{124} =& 0 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{125} =& 400 \mathrm{K}, \ \tilde{\psi}_{126} / k_B =& -7000 \mathrm{K}, \\ \tilde{\psi}_{ff'j} =& \psi_{ff'j} / k_B. \end{split}$$

Числовий аналіз показує, що термодинамічні характеристики залежать від сум $\psi_{11l} + \psi_{13l}, \psi_{12l} + \psi_{14l} \ (l=1,2,3,5)$. Тому для простоти покладемо їх однаковими, тобто $\psi_{13l} = \psi_{11l}, \psi_{14l} = \psi_{12l}$. Решта параметрів $\psi_{ff'j}$ визначаються з симетрії кристала RbHSO₄, як записано в (6.33). Параметри φ_{fj} впливають на термодинамічні характеристики практично так, як просто перенормовані параметри $\psi_{ff'j}$. Тому для простоти покладемо, що $\varphi_{fj}=0$ K.

Компоненти ефективних дипольних моментів μ^x , μ^y , μ^z визначаємо з умови узгодження теорії з експериментальними даними для відповідних компонент спонтанної поляризації і діелектричної проникності. Оптимальне значення поздовжньої компоненти $\mu^z=2.8\cdot10^{-30}$ Кл·м. Оскільки симетрія кристала дозволяє існування поперечної компоненти спонтанної поляризації P_x , але експериментально вона відсутня або дуже мала, то параметр $\mu^x=0.0$ Кл·м. Симетрія кристала забороняє існування компоненти P_y , оскільки, як було згадано вище, $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = (\mu^x, \mu^y, \mu^z)$, $\vec{\mu}_3 = \vec{\mu}_4 = (\mu^x, -\mu^y, \mu^z)$, а внески псевдоспінів у поляризацію P_y попарно компенсуються (μ_1^y з μ_3^y та μ_2^y з μ_4^y). Для визначення компоненти діелектричної проникності ε_{22} . Проте ця проникність виміряна лише при одній температурі; цього не достатньо, щоб відділити псевдоспіновий і гратковий вклад в проникність. Надалі вважатимемо, що псевдоспіновий вклад в ε_{22}

"Затравочні" діелектрична сприйнятливість $\chi_{ii'}^{\varepsilon 0}$, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{ij}^0 і пружні сталі c_{ij}^0 визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, далеких від температури фазового переходу T_c . Їх значення такі:

$$\begin{split} \chi^{\varepsilon 0}_{33} &= 0.35; \ e^0_{ij} = 0 \text{K}_{\text{Л}}/\text{M}^2; \\ c^0_{11} &= 3.06 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \quad c^0_{12} = 1.54 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \quad c^0_{13} = 0.8 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \\ c^0_{22} &= 3.8 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \quad c^0_{23} = 0.67 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \quad c^0_{33} = 3.62 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \\ c^0_{44} &= 0.48 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \quad c^0_{55} = 0.53 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \quad c^0_{66} = 1.25 \cdot 10^{10} \text{H}/\text{M}^2, \\ c^0_{15} &= c^0_{25} = c^0_{35} = c^0_{46} = 0.0 \text{ H}/\text{M}^2, \\ k_{11} &= -37 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}, \quad k_{12} = -2 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}, \quad k_{13} = -10 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}, \\ k_{22} &= -10 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}, \quad k_{23} = -30 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}, \quad k_{33} = -42 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}, \\ k_{44} &= -5 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}, \quad k_{55} = -2 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}, \quad k_{66} = -27 \cdot 10^6 \frac{H}{m^2 K}. \\ \text{Об'єм примітивної комірки RHS рівний } v = 0.842 \cdot 10^{-27} \text{ M}^3. \end{split}$$

6.3.4. Термодинамічні характеристики кристала RbHSO₄ при відсутності зовнішніх впливів

Тепер зупинимось на отриманих результатах. При низьких температурах $T \ll T_c$ всі псевдоспіни сильно впорядковані в одному напрямку, тобто $\eta_f \to 1$ (рис.6.17а), оскільки всі константи взаємодії $J_{ff'}^0 > 0$. При цьому спонтанна поляризація прямує до насичення (рис.6.17б). З підвищенням темпера-



Рис. 6.17. Температурна залежність параметрів порядку η_f (зліва) і спонтанної поляризації P_3 (справа). Символи – експериментальні дані: [272] (\Diamond), [256] (\Box).

тури псевдоспіни розвпорядковуються, тобто параметри η_f зменшуються. Як

наслідок, зменшується ефективне середнє поле $\frac{1}{2} \sum_{f'} J_{ff'} \eta_{f'}$ (див.(6.35)). Проте, локальні поля $\Delta_1^0 = \Delta_3^0 = -\Delta_2^0 = -\Delta_4^0$ не залежать від температури і призводять до сильнішого розвпорядкування підграток "2" і "4" порівняно з "1" і "3". При температурі T_c відбувається перехід II роду. При цьому ефективне середнє поле $\frac{1}{2} \sum_{f'} J_{ff'} \eta_{f'}$ зникає, а залишаються лише локальні поля Δ_f^0 , які призводять до антипаралельного впорядкування псевдоспінів ($\eta_1 = \eta_3 = -\eta_2 = -\eta_4$). Поблизу T_c спонтанна поляризація з підвищенням температури монотонно і неперервно спадає і зануляється при температурі T_c , поздовжні діелектричні проникності механічно вільного $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ і затиснутого $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ кристала прямують до безмежності в точці T_c (рис.6.18), а відповідні обернені проникності ($\varepsilon_{33}^{\sigma}$)⁻¹ і ($\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$)⁻¹ прямують до нуля (рис.6.19).



Рис. 6.18. Температурна залежність діелектричної проникності механічно вільного $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ і затиснутого $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ кристала. Символи — експериментальні дані: [259] (\circ), [256] (\Box).

П'єзоелектричні коефіцієнти відмінні від нуля тільки в сегнетофазі (рис.6.20), причому e_{3j} і d_{3j} за абсолютною величиною прямують до безмежності в точці T_c , тоді як h_{3j} і g_{3j} є скінченні і прямують неперервно до нуля в точці T_c . На жаль, для п'єзоелектричних коефіцієнтів відсутні експериментальні дані. Температурні залежності пружних сталих (рис.6.21) і молярної теплоємності (рис.6.22) мають сінченні розриви в точці T_c . Як видно з цих рисунків, розраховані температурні залежності задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

Слід відзначити, що наведені вище температурні залежності $P_3(T)$,



Рис. 6.20. Температурна залежність п'єзо
електричних коефіцієнтів $e_{3j}, d_{3j}, h_{3j}, g_{3j}.$

 $\varepsilon_{33}^{\sigma,u}(T), \Delta C(T)$ при відсутності механічних напруг і електричного поля практично співпадають з розрахованими в [263] аналогічними кривими.



Рис. 6.21. Температурна залежність пружних сталих $c_{jj'}$. Символи – експериментальні дані [273].

Рис. 6.22. Температурна залежність молярної теплоємності кристала. Символи – експериментальні дані [274] (0). Штрихова крива – гратковий вклад, апроксимований прямою.

6.3.5. Вплив механічних напруг різної симетрії на термодинамічні характеристики кристала RbHSO₄

Вплив механічних напруг найбільше проявляється в зміні температури T_c (рис.6.23). При цьому температура фазового переходу практично лінійно залежить від напруг, які не змінюють симетрію кристала, тобто від гідростатичного p_h та одновісних p_1 , p_2 , p_3 тисків, а також від зсувної напруги σ_5 . Температурні залежності термодинамічних характеристик при цих напругах (крім p_1) якісно



Рис. 6.23. Залежність температури переходу T_c кристала RbHSO₄ від гідростатичного тиску p_h , \circ [255]; від одновісних тисків: p_1, p_2, p_3 ; і від зсувних напруг $\sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$.

Рис. 6.24. Температурна залежність діелектричної проникності механічно вільного $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ кристала при наявності гідростатичного тиску p_h (кбар): 0.0 – 1; 3.36 - 2, \circ ; 4.01 – 3, \Box ; 4.79 – 4, Δ ; 5.87 – 5, ∇ ; 6.85 – 6 \triangleright . Символи – експериментальні дані [255].

подібні, як і у випадку відсутності напруг. Зокрема, криві $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$ при різних значеннях гідростатичного тиску p_h (рис.6.24), а також криві $P_3(T)$, $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$, $c_{22}(T)$, $e_{31}(T) \Delta C(T)$ при згаданих напругах величиною 5кбар (рис.6.25, криві p_h , p_2 , p_3 , σ_5).

Слід відзначити, що залежність температури переходу T_c від гідростатичного тиску p_h (рис.6.23, крива p_h), а також температурні залежності $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ при різних значеннях p_h (рис.6.24) добре узгоджуються з розрахованими в [19] аналогічними кривими.

Одновісний тиск p_1 впливає дещо по іншому. При малих значеннях p_1 фазовий перехід залишається переходом другого роду, а температурні залежності термодинамічних характеристик якісно подібні, як і у випадку відсутності тиску; зокрема, це видно з температурних залежностей $P_3(T)$ і $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$ при різних



Рис. 6.25. Температурна залежність спонтанної поляризації P_3 , діелектричної проникності механічно вільного кристала $\varepsilon_{33}^{\sigma}$, пружної сталої c_{22} , п'єзомодуля e_{31} і протонного вкладу в молярну теплоємність ΔC при наявності гідростатичного тиску p_h , одновісних тисків p_1 , p_2 , p_3 і зсувних напруг σ_4 , σ_5 , σ_6 величиною 5кбар. Крива 0 відповідає відсутності напруг.

значеннях одновісного тиску p_1 (рис.6.26, криві 0, 1, 2). Починаючи з деякого критичного тиску $p_1^{cr}=2.66$ кбар (трикритична точка) першого роду. Як наслідок, при $p_1 > p_1^{cr}$ на кривих температурних залежностей термодинамічних характеристик існують скінченні розриви (рис.6.26, криві 3, 4, 5 і рис.6.25, криві p_1).



Рис. 6.26. Температурна залежність спонтанної поляризації P_3 і діелектричної проникності механічно вільного кристала $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ при різних значеннях одновісного тиску p_1 .

Зсувна напруга σ_4 не впливає на термодинамічні характеристики, а на рис.6.25, криві σ_4 співпадають з кривими 0, оскільки деформаційні потенціали $\psi_{ff'4}=0$ К. Вийняток становить псевдоспіновий вклад в молярну теплоємність, де крива σ_4 (суцільна лінія) не співпадає з кривою 0 (штрихова лінія). Це пов'язано з температурною залежністю "затравних" пружних сталих $c_{jj'}^0(T)$, що призводить до появи доданків $-vk_{jj'}\varepsilon_{j'}$ у виразі для S'_{ε_j} (див.(6.50)).

Зсувна напруга σ_6 порушує симетрію кристала і, на відміну від інших напруг, понижує температуру T_c приблизно квадратично, а не лінійно (рис.6.23, крива σ_6). При цьому фазовий перехід залишається переходом другого роду. Крім зсуву точки T_c криві температурних залежностей $P_3(T)$, $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$, $c_{22}(T)$, $e_{31}(T) \Delta C(T)$ трохи деформуються (рис.6.25, криві σ_6). Це пов'язано з тим, що напруга σ_6 розщеплює параметри взаємодій J_{11} і J_{13} , а також J_{12} і J_{14} , оскільки псевдоспіни "1" і "3", а також "2" і "4" стають нееквівалентними. Відповідні параметри порядку η_1 , η_3 та η_2 , η_4 також розщеплюються (рис.6.27).



Рис. 6.27. Температурна залежність параметрів порядку η_f при зсувній напрузі σ_6 =5кбар.

6.3.6. Вплив поздовжнього електричного поля на термодинамічні характеристики кристала RbHSO₄

Вплив поздовжнього електричного поля E_3 зводиться до розмивання фазового переходу. В результаті криві температурних залежностей термодинамічних характеристик в зовнішньому полі стають згладженими (рис.6.28).

З рисунка видно, що розраховані криві $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ при різних значеннях поля задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Тому ця модель може бути придатна для дослідження електрокалоричного ефекту в RBHSO₄, тобто зміни температури кристала ΔT_{ec} при адіабатичному (при постійній ентропії) прикладанні електричного поля (рис.6.29). Вплив поля на повну ентропію S_{total} виражений значно слабше, ніж вплив на лише псевдоспіновий вклад ΔS , оскільки граткова теплоємність стабілізує зміну температури кристала.

На рис.6.30 представлено залежність електрокалоричної зміни температури ΔT_{ec} від початкової температури при різних значеннях адіабатично прикладеного поздовжнього поля E_3 , а на рис.6.31 – залежність ΔT_{ec} від поля при різних початкових температурах. Товста червона крива 1' на рис.6.30 розрахована в [275] методом розкладів Ландау. При слабих полях ($E_3 < 1 \text{MB/M}$) при початковій температурі $T = T_c$ зміна температури $\Delta T_{ec} \sim E_3^{2/3}$ (зелена крива на рис.6.31); при $T < T_c \Delta T_{ec} \sim E_3$ (сині штрихові криві на рис.6.31); при $T > T_c \Delta T_{ec} \sim E_3^2$ (червоні криві на рис.6.31). При полях $E_3 > 1 \text{MB/M}$ залежності





Рис. 6.28. Температурна залежність спонтанної поляризації P₃, оберненої діелектричної проникності механічно вільного кристала ε^σ₃₃, п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{3j} і псевдоспінового вкладу в молярну теплоємність ΔC і молярну ентропію S при різних значеннях поздовжнього електричного поля E₃ (B/см): 0 – 1,0; 480 – 2,◊; 950 – 3,□; 1900 – 4,Δ; 2860 – 5,∇. Символи – експериментальні дані [259].



Рис. 6.29. Температурна залежність повної ентропії *S*_{total} при різних значеннях поздовжнього електричного поля *E*₃.



Рис. 6.30. а) Температурна залежність електрокалоричної зміни температури ΔT_{ec} при малих значеннях поздовжнього електричного поля E_3 (MB/м): 0.15 – 1,1'[275]; 0.5 – 2; 1.0 – 3; б) Температурна залежність ΔT_{ec} при сильних полях E_3 (MB/м): 1.0 – 1; 2.0 – 2; 5.0 – 3; 10.0 – 4; 20.0 – 5; 30.0 – 6; 40.0 – 7; 50.0 – 8.

 $\Delta T_{ec}(E_3)$ відхиляються від згаданих законів.



Рис. 6.31. Польова залежність електрокалоричної зміни температури ΔT_{ec} при різних значеннях температури $\Delta T = T - T_c$. Штрихові лінії відповідають сегнетоелектричній фазі

6.4. Висновки

В рамках чотирипідграткової псевдоспінової моделі деформованого кристала сегнетової солі проведено грунтовне дослідження впливу поперечних полів (E_2 і E_3) на фазові переходи та фізичні характеристики сегнетової солі. З ростом E_2 область сегнетофази звужується і при полі, більшому за певне критичне $E_2 \ge \tilde{E}_2$, зникає. Поле E_3 , навпаки, приводить до розширення сегнетоелектричної фази. Залежності температур фазових переходів T_{c1} і T_{c2} від полів E_2 і E_3 мають квадратичний характер. З ростом поля E_2 спонтанна поляризація P_s та спонтанна деформація ε_4 зменшуються (що якісно співпадає з даними експерименту[271]), а при збільшенні поля E_3 зростають.

Обернені поздовжні сприйнятливості затиснутого і вільного кристалів сегнетової солі $(\chi_{11}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ під дією поля E_2 якісно не міняються. З ростом поля E_2 в точках T_{c1} і T_{c2} поперечна компонента $(\chi_{22}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ має розрив а $(\chi_{33}^{\sigma})^{-1}$ зануляється. Вплив поля E_3 на компоненти поляризації P_1 , P_2 , P_3 і на компоненти сприйнятливості $(\chi_{11}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$, $(\chi_{22}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ і $(\chi_{33}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ якісно подібний до впливу поля E_2 на компоненти $P_1, P_3, P_2, (\chi_{11}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}, (\chi_{33}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ і $(\chi_{22}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$, відповідно.

Модель деформованого RbHSO₄ передбачає лінійно зростаючу залежність температури T_c від гідростатичного p_h та одновісних p_2 , p_3 тисків, а також від зсувної напруги σ_5 . При цьому фазовий перехід залишається переходом другого роду, а температурні залежності різних термодинамічних характеристик якісно подібна, як у випадку відсутності механічних напруг. Одновісний тиск p_1 лінійно понижує температуру T_c . При цьому при малих тисках зберігається перехід другого роду, а починаючи з деякого критичного тиску p_1^{cr} перехід стає переходом першого роду. Зсувна напруга σ_4 не впливає на розраховані термодинамічні характеристики, зсувна напруга σ_6 понижує температуру T_c .

Вплив поздовжнього електричного поля E_3 зводиться до розмивання фазового переходу в кристалі RbHSO₄. При слабому поздовжньому полі E_3 електрокалорична зміна температури ΔT_{ec} лінійно зростає з полем в сегнетофазі, квадратично – в парафазі і за законом $\Delta T_{ec} \sim E_3^{2/3}$ при початковій температурі $T=T_c$. В сильному полі залежності $\Delta T_{ec}(E_3)$ відхиляються від згаданих законів.

ВИСНОВКИ

- В рамках псевдоспінової моделі деформованого сегнетоелектрика з водневими зв'язками GPI встановлено, що гідростатичний і одновісні тиски, а також від'ємна зсувна напруга σ₅ майже лінійно понижують температуру T_c. Температурні залежності термодинамічних характеристик при цьому якісно не міняються, лише слабо зростають за величиною при ΔT = T - T_c = const.
- Зсувні напруги σ₄ і σ₆, прикладені до GPI незалежно від знаку, призводять до нелінійного підвищення температури T_c. Вони якісно не впливають на молярну теплоємність, поздовжні характеристики: спонтанну поляризацію P₂, діелектричну проникність ε₂₂, п'єзоелектричні коефіцієнти e_{2j}, h_{2j}. В площині XZ виникають поперечні компоненти поляризації P₁ і P₃, а поперечні проникності ε₁₁ і ε₃₃ стають подібними по характеру поведінки до поздовжньої ε₂₂.
- 3. Встановлено, що динамічна діелектрична проникність GPI при низьких частотах поводиться як статична; при частотах, співмірних з оберненим часом релаксації спостерігається релаксаційна дисперсія; а при високих частотах проявляється лише гратковий вклад в проникність. Область поздовжньої дисперсії в GPI при наближенні температури до температури T_c зсувається до низьких частот, що пов'язано зі зростанням часу релаксації при наближенні до T_c . Область поперечної дисперсії лежить при вищих частотах, ніж поздовжньої, і слабо залежить від температури. Гідростатичний та одновісні тиски збільшують час релаксації в кристалі GPI при $\Delta T = T T_c = const$. Це призводить до зсуву області дисперсії до нижчих

частот. Динамічні проникності мають монодисперсний характер.

- 4. Прикладання до кристала GPI лише поперечного електричного поля E_1 або E_3 при відсутності механічних напруг понижує температуру T_c за квадратичним законом. При цьому значно зростають поперечні компоненти проникності ε_{11} і ε_{33} в сегнетофазі, а також індукуються компоненти поляризації P_1 і P_3 у всьому температурному діапазоні. А прикладання поля E_1 або E_3 одночасно зі зсувною напругою σ_4 або σ_6 призводить до розмивання фазового переходу.
- 5. Врахування залежності поздовжньої складової ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування призводить до невеликого збільшення спонтанної поляризації кристала GPI поблизу T_c , поздовжньої проникності ε_{22} в сегнетофазі та п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{2i} і d_{2i} , але не впливає на поперечну проникність, поздовжню проникність в парафазі, пружні сталі та теплоємність.
- 6. Поздовжнє поле E₂ приводить до розмивання фазового переходу в кристалі GPI. При адіабатично прикладеному слабому полі E₂ електрокалорична зміна температури ΔT лінійно зростає з полем в сегнетофазі, квадратично в парафазі і за законом ΔT ~ E₂^{2/3} при при початковій температурі T=T_c. В сильному полі залежності ΔT(E₂) відхиляються від згаданих законів. В поперечному полі E₃ електрокалоричний ефект в парафазі якісно подібний до поздовжнього, тоді як в сегнетофазі він може бути від'ємний. Це пов'язано з антисегнето-впорядкуванням в площині (a,c) нижче T_c.
- 7. На основі псевдоспінової моделі деформованого кристала CsH_2PO_4 показано, що під дією гідростатичного та одновісних тисків послаблюються далекосяжні і короткосяжні (в меншій мірі) взаємодії, внаслідок чого температура T_c понижується; а температурні залежності молярної теплоємності, спонтанної поляризації P_2 , діелектричної проникності ε_{22} , п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{2j} при цьому якісно не міняються. Міжпідграткові взаємодії при гідростатичному тиску, більшому за критичний

 $p > p_c$, стають від'ємними. Як наслідок, виникають переходи парафазаантисегнетофаза і сегнетофаза-антисегнетофаза. В кристалі RbD₂PO₄ у зв'язку з антисегнетоелектричним впорядкуванням вплив гідростатичного тиску на ε_{22} подібний як в кристалі CsH₂PO₄ вище критичного тиску. Критичний тиск дещо зменшується з температурою. В результаті поблизу критичного тиску при пониженні температури кристал CsH₂PO₄ переходить спочатку з парафази в антисегнетофазу, а потім – в сегнетофазу.

- 8. Поздовжнє поле E_2 збільшує критичний тиск p_c в кристалі CsH₂PO₄ і розмиває фазовий перехід при тисках $p < p_c$. При тисках $p > p_c$ поле E_2 понижує температуру переходу з пара- в антисегнетофазу T_N і збільщує проникність ε_{22} в антисегнетофазі. Це пов'язано з розупорядкуванням псевдоспінів в одній з підграток під дією поля E_2 . Достатньо сильне поле може змінити рід фазового переходу в точці T_N з другого на перший. Найсильніший вплив поля на розраховані характеристики є поблизу критичного тиску.
- 9. В рамках псевдоспінової моделі деформованого сегнетоелектрика типу КН₂PO₄ показано, що при прикладанні гідростатичного та одновісного тисків практично лінійно понижується температура фазового переходу. При цьому температурні залежності діелектричних і п'єзоелектричних характеристик якісно не міняються.
- 10. Врахування залежності ефективного дипольного моменту від параметра впорядкування в рамках псевдоспінової моделі KH_2PO_4 слабо вплинуло на термодинамічні характеристики при відсутності електричного поля E_3 , проте дозволило правильно описати розмивання фазового переходу парафаза-сегнетофаза при великих полях E_3 чи при великій зсувній напрузі σ_6 в сегнетоелектриках типу KDP. Встановлено, що зміна температури при адіабатичному прикладанні поля E_3 чи напруги σ_6 до кристала KDP може сягати кілька гадусів в сильних полях чи напругах. П'єзокалоричний ефект якісно подібний до електрокалоричного.

- 11. В рамках чотирипідграткової псевдоспінової моделі сегнетової солі, яка враховує п'єзоелектричний зв'язок псевдоспінової підсистеми зі зсувними деформаціями ε_4 , ε_5 , ε_6 , показано, що під дією поперечного поля E_2 область сегнетофази звужується і при полях, більших за деяке критичне, зникає. При збільшенні поля E₂ спонтанна поляризація P_s і спонтанна деформація ε_4 зменшуються, індукуються компонента поляризації P_2 і деформації ε_5 при всіх температурах, а також компонента поляризації P_3 і деформації ε_6 в сегнетофазі. Обернені поздовжні сприйнятливості затиснутого і вільного кристалів $(\chi_{11}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ якісно не міняються. З ростом поля E_2 в точках T_{c1} і T_{c2} поперечна компонента $(\chi_{22}^{\sigma})^{-1}$ має розрив а $(\chi_{33}^{\sigma})^{-1}$ зануляється. Поле Е₃, навпаки, приводить до розширення сегнетоелектричної фази в сегнетовій солі. При цьому залежності температур фазових переходів T_{c1} і T_{c2} від полів E_2 і E_3 мають квадратичний характер. Вплив поля E_3 на компоненти поляризації P_1, P_2, P_3 і на компоненти сприйнятливості $(\chi_{11}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}, (\chi_{22}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ і $(\chi_{33}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ якісно подібний до впливу поля E_2 на компоненти $P_1, P_3, P_2, (\chi_{11}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}, (\chi_{33}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ і $(\chi_{22}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$, відповідно.
- 12. На основі псевдоспінової моделі деформованого кристала RbHSO₄ встановлено, що температура T_c має лінійно зростаючу залежність від гідростатичного p_h та одновісних p_2 , p_3 тисків, а також від зсувної напруги σ_5 . При цьому фазовий перехід залишається переходом другого роду, а температурні залежності різних термодинамічних характеристик якісно не міняються. Одновісний тиск p_1 лінійно понижує T_c . Починаючи з деякого критичного тиску p_1^{cr} перехід стає переходом першого роду. Зсувна напруга σ_6 нелінійно понижує температуру T_c , а напруга σ_4 не впливає на T_c . Поле E_3 розмиває фазовий перехід в RbHSO₄. При адіабатичному прикладанні слабкого поля E_3 електрокалорична зміна температури ΔT_{ec} лінійно зростає з полем в сегнетофазі, квадратично в парафазі і за законом $\Delta T_{ec} \sim E_3^{2/3}$ при $T=T_c$. В сильному полі залежності $\Delta T_{ec}(E_3)$ відхиляються від згаданих законів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках / І. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. Г. Сливка, Величко О. В. – Ужгород : Гражда, 2009. – 392 с.
- Вплив зовнішнього електричного поля на сегнетоелектрики типу порядокнепорядок / І.В. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, О.В. Величко // Укр. фіз. журн. — 2008. — Т. 4, № 1. — С. 3–63.
- Thermodynamic properties of ferroelectric NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ crystal /
 I. R. Zachek, Ya. Shchur, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych // *Physica B*. —
 2017. Vol. 520. P. 164–173.
- Influence of electric fields on dielectric properties of GPI ferroelectric / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // Condens. Matter Phys. — 2017. — Vol. 20, no. 2. — P. 23706 : 1–17.
- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Influence of longitudinal electric field on thermodynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric // Ukr. J. Phys. — 2018. — Vol. 63, no. 4. — P. 350–361.
- Dynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, O. B. Bilenka // *Condens. Matter Phys.* — 2018. — Vol. 21, no. 1. — P. 13704 : 1–13.
- 7. Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Deformation effects in glycinium phosphite ferroelectric // Condens. Matter Phys. 2018. Vol. 21, no. 3. P. 33702 : 1–17.
- Вдович А. С., Левицький Р. Р., Зачек І. Р. Деформаційні і польові ефекти в сегнетоелектрику фосфіт гліцину. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2020. — 146 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-

20-05U).

- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on phase transitions and thermodynamic characteristics of quasione-dimensional CsH₂PO₄ ferroelectric // Condens. Matter Phys. 2020. Vol. 23, no. 3. P. 33702 : 1–16.
- Electrocaloric effect in KH₂PO₄ family crystals / A. S. Vdovych, A. P. Moina,
 R. R. Levitskii, I. R. Zachek // *Condens. Matter Phys.* 2014. Vol. 17,
 no. 4. P. 43703 : 1–10.
- Piezocaloric and multicaloric effect in the KH₂PO₄ type ferroelectrics /
 A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek // *Ferroelectrics*. —
 2016. Vol. 501, no. 1. P. 83–90.
- Electrocaloric effect in KH₂PO₄ [Electronic resource online] / A. S. Vdovych,
 A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek. 2014. 15 p. arXiv : 1405.1327v1.
- Vdovych A. S., Levitskii R. R., Zachek I. R. Field and deformation effects in RbHSO₄ ferroelectric // J. Phys. Stud. — 2020. — Vol. 24, no. 2. — P. 2702 : 1–13.
- 14. The effect of transverse electric fields on dielectric, piezoelectric, elastic and thermal properties of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // *Condens. Matter Phys.* 2009. Vol. 12, no. 2. P. 295–317.
- Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH₂PO₄ // Журн. фіз. досл. — 2012. — Т. 16, № 4. — С. 4702 : 1–11.
- Zachek I., Levitskii R., Vdovych A. Dielectric properties of monoclinic RbD₂PO₄. The influence of hydrostatic pressure // Ferroelectrics. — 2013. — Vol. 444, no. 1. — P. 67–75.
- 17. Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Діелектрині властивості моноклінного RbD₂PO₄ // Фізика і хімія твердого тіла. — 2013. — Т. 14, № 3. —

C. 513–518.

- 18. Вплив п'єзоелектричного зв'язку на деформаційні ефекти у сегнетоелектриках К(H_{1-x}D_x)₂PO₄ / Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. С. Вдович, І. В. Стасюк // *Журн. фіз. досл.* 2013. Т. 17, № 4. С. 4703 : 1–12.
- Зачек І. Р., Левицький Р. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску *p_h* і напруги зсуву σ₅ на фазові переходи та термодинамічні характеристи- ки сегнетоелектрика RbHSO₄ // *Журн. фіз. досл.* — 2015. — Т. 19, № 3. — С. 3703 : 1–9.
- 20. Зачек І. Р., Левицький Р. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску на релаксацію квазіодновимірного сегнетоелектрика GPI // Фізика і хімія твердого тіла. 2017. Т. 18, № 2. С. 236–242.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. The effect of hydrostatic pressure on thermodynamic characteristics of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ type ferroelectric materials // Condens. Matter Phys. 2017. Vol. 20, no. 4. P. 43707 : 1–14.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. The influence of uniaxial pressures on thermodynamic properties of the GPI ferroelectric // J. Phys. Stud. 2017. Vol. 21, no. 1/2. P. 1704 : 1–12.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Influence of uniaxial pressures on dynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric // J. Phys. Stud. — 2018. — Vol. 22, no. 2. — P. 2702 : 1–12.
- 24. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Calculation of transverse piezoelectric characteristics of quasi-one-dimensional glycine phosphite ferroelectric // Math. Model. Comput. — 2018. — Vol. 5, no. 2. — P. 242–252.
- 25. Field-deformational effects in GPI ferroelectric materials / A. S. Vdovych,
 I. R. Zachek, R. R. Levitskii, I. V. Stasyuk // *Phase Transitions*. 2019. —
 Vol. 92, no. 5. P. 430–439.
- 26. Vdovych A. S., Levitskii R. R., Zachek I. R. Effect of stresses σ₅, σ₆ and electric field E₃ on thermodynamic characteristics of GPI ferroelectric // J. Phys. Stud. 2019. Vol. 23, no. 3. P. 3702 : 1–8.

- 27. Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Вплив поперечних електричних полів на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості сегнетової солі. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2009. — 57 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP–09–02U).
- 28. Вдович А. С., Левицький Р. Р., Зачек І. Р. Вплив одновісних, гідростатичного тисків та поздовжнього електричного поля на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірного сегнетоелектрика CsH₂PO₄. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2020. — 26 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-20-11U).
- Levitsky R. R., Zachek I. R., Vdovych A. S. Influence of transverse electric fields on physical properties of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O // Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, June 23-25, 2009: Programme and abstracts. — Lviv, 2009. — P. 183.
- Zachek I. R., Vdovych A. S., Levitsky R. R. Dielectric properties of monoclinic RbD₂PO₄. The effect of hydrostatic pressure // The Seventh International Seminar on Ferroelastic Physics, September 10 - 13, 2012, Voronezh, Russia: Book of abstracts. — Voronezh, 2012. — P. 147.
- 31. Electrocaloric effect in KH₂PO₄ / A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // III Polish–Lithuanian– Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics, 31 August–4 September, 2014, Wroslaw, Poland: Book of abstracts. — Wroslaw, 2014. — P. 5.
- 32. Electrocaloric and Piezocaloric Effect in KH₂PO₄ Type Ferroelectrics / A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // The Eighth International Seminar on Ferroelastic Physics, 14-16 September, 2015, Voronezh, Russia: Abstract book. — Voronezh, 2015. — P. 84.
- 33. Electrocaloric and Piezocaloric Effect in KH₂PO₄ Type Ferroelectrics / A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // 5th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 26 – 27 October, 2015, Uzhhorod, Ukraine. — Uzhhorod, 2015. — P. 7–8.
- 34. Thermodynamic properties of ferroelectric Glycine Phosphite / I. R. Zachek,

R. R. Levitskii, Ya. Y. Shchur, A. S. Vdovych // 6th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 17 – 18 October, 2016, Uzhhorod, Ukraine: Program and abstracts. — Uzhhorod, 2016. — P. 10–11.

- 35. Transverse field effect in GPI ferroelectrics / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // 7th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 24 April, 2017, Uzhhorod, Ukraine: Program and abstracts. — Uzhhorod, 2017. — P. 9–10.
- 36. Transverse field effect in GPI ferroelectrics: microscopic consideration / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 200.
- 37. Thermodynamic properties of ferroelectric Glycine Phosphite / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, Ya. Y. Shchur, A. S. Vdovych // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 217.
- 38. Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Effect of hydrostatic pressure on thermodynamic properties of ferroelectric GPI // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 218.
- 39. Relaxation dielectric properties of GPI crystal / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, O. B. Bilenka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 219.
- 40. Influence of shear stresses and electric field E₃ on thermodynamic characteristics of GPI ferroelectric / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Fer-

roelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine: Programme & Abstract. — Uzhhorod, 2018. — P. 34.

- 41. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of mechanical stresses on thermodynamic characteristics of ferroelectric glycine phosphite // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine: Programme & Abstract. — Uzhhorod, 2018. — P. 43.
- Левицький Р. Р., Вдович А. С., Зачек І. Р. Деформаційні і польові ефекти в сегнетоелектрику фосфіт гліцину // Програма і тези доповідей "Різдвяні дискусії 2019", Львів, 10–11 січня 2019 р. — Львів, 2019. — С. 10. — [J. Phys. Stud. — 2019. — Vol. 23, по. 1. — С. 1998–1].
- 43. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on dielectric properties of CDP ferroelectric // The 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications". July 3–6, 2019 Lviv, Ukraine: Programme of abstracts. Lviv, 2019. P. 165.
- 44. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on dielectric properties of CDP ferroelectric // VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 29 – 30 October, 2019, Uzhhorod, Ukraine: Programme and abstracts. — Uzhhorod, 2019. — P. 13–14.
- 45. Characterization of Ferroelectric Phase Transition in GPI Crystal /
 R. Tchukvinskyi, R. Cach, Z. Czapla, S. Dacko // *Phys.stat. sol (a)*. —
 1998. Vol. 165. P. 309–316.
- 46. Dielectric dispersion and vibrational studies of a new ferroelectric, glycinium phosphite crystal / J. Baran, G. Bator, R. Jakubas, M. Sledz // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. 10647–10658.
- 47. Furtak J., Czapla Z., Kityk A.V. Ultrasonic Studies of Ferroelectric Phase Transition in Gly-H₃PO₃ crystals // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1997. — Vol. 52, no. 11. — P. 778–782.

- 48. Temperature study of the elastic properties of glycinium phosphite and deuterated glycinium phosphite crystals by brillouin scattering / K. Lapsa, M. Drozdowski, P. Ziobrowski, L. Szczepanska // *Ferroelectrics*. 2000. Vol. 239. P. 87–92.
- 49. Ultrasonic investigation of elastic properties and a phase transition in ferroelectric glycine phosphite NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ single crystals / A. Deepthy, H. L. Bhat, A. V. Alex, J. Philip // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62, no. 13. P. 8752–8758.
- 50. Heat Capacity and Thermal Expansion of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ / F. Shikanai, J. Hatori, M. Komukae, Z. Czapla, T. Osaka // J. Phys. Soc. Jpn. 2004. Vol. 73, no. 7. P. 1812–1815.
- 51. The birefringence spectroscopic studies on ferroelectric glycine phosphite (GPI) single crystals / G. Bhoopathi, V. Jayaramakrishnan, K. Ravikumar, T. Prasanyaa, S. Karthikeyan // *Materials Science-Poland*. — 2013. — Vol. 31. — P. 1–5.
- 52. Raman scattering study of the ferroelectric phase transition in GPI and DGPI single crystals / T. Runka, M. Kozelski, M. Drozdowski, L. Szczepanska // *Ferroelectrics*. — 2000. — Vol. 239. — P. 125–131.
- 53. Sledz M., Baran J. Structural investigations of the ferroelectric glycinium hydrogenphosphite (GPI) crystal and its deuterated analogue (DGPI). ll: Polarised vibrational studies at room temperature // J. Molecul. Struct. — 2004. — Vol. 706, no. 1-3. — P. 15–48.
- 54. Crystal Structure of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ in the Ferroelectric Phase /
 F. Shikanai, M. Komukae, Z. Czapla, T. Osaka // J. Phys. Soc. Jpn. —
 2002. Vol. 71, no. 2. P. 498–503.
- 55. Taniguchi H., Machida M., Koyano N. Neutron Diffraction Study of Crystal Structures of Glycinium Phosphite NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ in Paraelectric and Ferroelectric Phases // J. Phys. Soc. Jpn. — 2003. — Vol. 72, no. 5. — P. 1111–1117.
- 56. Isotope Effect of Glycinium Phosphite NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ Studied by

Neutron Diffraction / E. Magome, M. Machida, Y. Tamura, M. Komukae // J. Phys. Soc. Jpn. — 2007. — Vol. 76, no. 12. — P. 124601 : 1–5.

- 57. Shchur Ya., Kityk A. Piezoelectric properties of GPI crystals // phys. stat. sol. b. - 2015. - Vol. 252, no. 3. - P. 476-483.
- Shchur Ya. Unified lattice dynamics model for hydrogen-bonded crystals // *Phase Transitions*. — 2013. — Vol. 86, no. 9. — P. 857–865.
- 59. Proton ordering model of phase transitions in hydrogen bonded ferrielectric type systems: the GPI crystal / I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko // Condens. Matter Phys. — 2003. — Vol. 6, no. 3. — P. 483–498.
- 60. Dielectric anomalies and phase transition in glycinium phosphite crystal under the influence of a transverse electric field / I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 1963–1979.
- 61. Theory of electric field influence on phase transition in glycine phosphite /
 I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko // *Ferroelectrics*. 2004. —
 Vol. 300. P. 121–124.
- 62. *Мэзон У.* Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике. — Москва : ИЛ, 1952. — 447 с.
- Ferroelectric Phase Transition Character of Glycine Phosphite / J. Nayeem,
 T. Kikuta, N. Nakatani, F. Matsui, S. N. Takeda, K. Hattori, H. Daimon //
 Ferroelectrics. 2006. Vol. 332. P. 13–19.
- 64. Ferroelectricity in Gly·H₃PO₃ crystal / S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran,
 M. Drozd // *Physics Letters A*. 1996. Vol. 223. P. 217–220.
- 65. Wiesner M. Piezoelectric properties of GPI crystals // phys. stat. sol. b. 2003. Vol. 238, no. 1. P. 68–74.
- Yasuda N., Sakurai T., Czapla Z. Effects of hydrostatic pressure on the paraelectric–ferroelectric phase transition in glycine phosphite (Gly·H₃PO₃) // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. L347–L350.
- 67. Yasuda N., Kaneda A., Czapla Z. Effects of hydrostatic pressure on the paraelectric–ferroelectric phase transition in deuterated glycinium phosphite

crystals // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. L447–L450.

- Ferroelectric Properties of Deuterated Glycine Phosphite / J. Nayeem,
 H. Wakabayashi, T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani // *Ferroelectrics*. —
 2002. Vol. 269. P. 153–158.
- 69. Structural Study of Partially Deuterated Glycinium Phosphite in the Paraelectric Phase / F. Shikanai, M. Yamasaki, M. Komukae, T. Osaka // J. Phys. Soc. Jpn. — 2003. — Vol. 72, no. 2. — P. 325–329.
- 70. Influence of Uniaxial Pressure on the Phase Transition of Partially Deuterated Glycinium Phosphite / T. Kikuta, Y. Takemoto, T. Yamazaki, N. Nakatani // *Ferroelectrics*. — 2004. — Vol. 302. — P. 99–104.
- 71. Glauber J. Time-Dependent Statistics of the Ising Model // J. Math. Phys. — 1963. — Vol. 4, no. 2. — P. 294–307.
- 72. Dielectric Dispersion in Ferroelectric Glycine Phosphite / R. Tchukvinskyi,
 Z. Czapla, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, J. Grigas, Baran. J. // Acta Phys.
 Polonica A. 1997. Vol. 92, no. 6. P. 1191–1196.
- 73. Czukwinski R., Czapla Z., Styrkowiec R. Dielectric Investigation of Glycine Phosphite Crystal // Acta Phys. Polonica A. — 2001. — Vol. 100, no. 6. — P. 897–903.
- 74. Sobiestianskas R., Brilingas A., Czapla Z. Microwave Dielectric Dispersion in Glycine Phosphite // J. Korean Phys. Soc. — 1998. — Vol. 32, no. 9(1). — P. S377–S379.
- 75. Coupling between proton pseudo-spins and normal modes in ferroelectric glycinium phosphite / J. A. Moreira, A. Almeida, L. G. Vieira, J. L. Ribeiro, M. R. Chaves, M. L. Santos, A. Klopperpieper // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 094111 : 1–11.
- 76. Balashova E. V., Lemanov V. V., Pankova G. A. Electric Field Effect on Dielectric Constant of Glycine Phosphite // Ferroelectrics Letters. — 2002. — Vol. 29, no. 1-2. — P. 5–14.
- 77. Балашова Е. В., Леманов В. В., Панкова Г. А. Диэлектрические свойства кристаллов глицин фосфита в модели фазового перехода с учетом инва-

риантов высокого порядка // Физ. тверд. тела. — 2007. — Т. 49, № 2. — С. 331–337.

- Matsunaga H., Itoh K., E. Nakamura. X-Ray Structural Study of Ferroelectric Cesium Dihydrogen Phosphate at Room Temperature // J. Phys. Soc. Jpn. — 1980. — Vol. 48, no. 6. — P. 2011–2014.
- Itoh K., Hagiwara T., Nakamura E. Order-Disorder Type Phase Transition in Ferroelectric CsH₂PO₄ Studied by X-Ray Structure Analysis // J. Phys. Soc. Jpn. — 1983. — Vol. 52, no. 8. — P. 2626–2629.
- Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. A Neutron Diffraction Study of the Ferroelectric Transition of CsH₂PO₄ // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. Vol. 49, no. 1. P. 304–307.
- 81. A Neutron Diffraction Study on the Deuteration Effect in CsH₂PO₄ crystal / Y. Iwata, K. Deguchi, S. Mitani, I. Shibuya, Y. Onodera, E. Nakamura // J. Phys. Soc. Jpn. 1994. Vol. 63, no. 11. P. 4044–4050.
- Pressure-induced antiferroelectricity in ferroelectric CsH₂PO₄ / N. Yasuda,
 M. Okamoto, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino, Inuishi Y. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. Vol. 41, no. 19. P. 1311–1313.
- Pressure and temperature dependence of the dielectric properties of CsH₂PO₄ and CsD₂PO₄ / N. Yasuda, S. Fujimoto, M. Okamoto, H. Shimizu, K. Yoshino, Inuishi Y. // *Phys. Rev. B.* 1979. Vol. 20, no. 7. P. 2755–2764.
- Schuele P. J., Thomas R. A. A structural study of the high-pressure antiferroelectric phase of CsH₂PO₄ // Jpn. J. of Appl. Phys. — 1985. — Vol. 24, no. 2. — P. 935–937.
- Schuele P. J., Schmidt V. H. ¹³³Cs nuclear magnetic resonance study of one-dimensional fluctuations in CsH₂PO₄ and its ferroelectric and antiferroelectric transitions at high pressure // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39, no. 4. — P. 2549–2556.
- 86. Phase Transitions in CsH₂PO₄ Under High Pressure / Yu. Kobayashi, K. Deguchi, Sh. Azuma, E. Suzuki, Li Ch. Ming, Sh. Endo, T. Kikegawad //

Ferroelectrics. — 2003. — Vol. 285, no. 1. — P. 83–89.

- 87. Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства CsH₂PO₄ / H. Б. Брандт, С. Г. Жуков, В. А. Кульбачинский, П. С. Смирнов, Б. А. Струков // Физ. тверд. тела. — 1986. — Т. 28, № 10. — С. 3159— 3161.
- 88. Pressure Effect on Phase Transition in Partially Deuterated $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ / E. Magome, S. Tomiaka, Y. Tao, M. Komukae // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 2010. - Vol. 79, no. 2. - P. 025002 : 1-2.
- 89. Ya. Shchur. Lattice Dynamics Simulation of CsH_2PO_4 Crystal // Phys. Rev. B. -2005. -Vol. 317, no. 1. -P. 69-73.
- 90. Ya. Shchur. Lattice dynamics study and specific heat of CsH₂PO₄ and CsD₂PO₄ // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74, no. 5. P. 054301 : 1–8.
- 91. Ya. Shchur. On the vibrational properties of CsD₂PO₄ crystal // Phys. stat. sol. (b). 2007. Vol. 244, no. 2. P. 569–577.
- 92. Lasave J., Abufager P., Koval S. Ab initio study of the one-dimensional H-bonded ferroelectric CsH₂PO₄ // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 93, no. 13. — P. 134112 : 1–11.
- 93. Lattice dynamics study and specific heat of CsH₂PO₄ and CsD₂PO₄ / Ya. Shchur, T. Bryk, I. Klevets, A. V. Kityk // *Computational Materials Science*. — 2016. — Vol. 111. — P. 301–309.
- 94. First-principles study of paraelectric and ferroelectric CsH₂PO₄ including dispersion forces: Stability and related vibrational, dielectric, and elastic properties / B. Van Troeye, M. J. van Setten, M. Giantomassi, M. Torrent, G.-M. Rignanese, X. Gonze // *Phys. Rev. B.* — 2017. — Vol. 95, no. 2. — P. 024112 : 1–9.
- 95. Blinc R., SaBaretto F. C. Ferroelectric and antiferroelectric dynamics of pseudo-one-dimensional CsH₂PO₄ // J. Chem. Phys. — 1980. — Vol. 72, no. 11. — P. 6031–6034.
- 96. Влияние всестороннего давления на фазовый переход, термодинамические
и динамические свойства квазиодномерных сегнетоактивных соединений с водородными связями / И. В. Стасюк, Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, Я. Й. Щур, И. В. Кутный, Е. В. Миц. — Львов : Ин-т физ. конденс. систем., 1991. — 28 с. — (Препр./АН УССР. Ин-т физ. конденс. систем.; ИФКС–91– 4Р).

- 97. Dilatometric Study of the Phase Transition of Quasi-One-Dimensional Ferroelectric CsH₂PO₄ / K. Deguchi, E. Okaue, S. Ushio, E. Nakamura, K. Abe // J. Phys. Soc. Jpn. — 1984. — Vol. 53, no. 9. — P. 3074–3080.
- 98. Левицъкий Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Поздовжні статичні діелектричні п'єзоелементи, пружні та теплові власти-вості квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH₂PO₄ // Фізика і хімія твердого тіла. — 2012. — Т. 13, № 1. — С. 40–47.
- 99. X-ray diffraction study of monoclinic RbD₂PO₄ / S. Susuki, K. Arai,
 M. Sumita, Y. Makita // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. Vol. 52, no. 7. —
 P. 2394–2400.
- 100. Structure of monoclinic rubidium dideuterium phosphate RbD₂PO₄ in the Intermediate phase / B. T. Hagiwara, K. Iton, E. Nakamura, M. Komikae, Y. Makta // Acta Cryst. 1984. Vol. C40, no. 5. P. 718–720.
- 101. New phase transitions and superlattice formation in monoclinic RbD₂PO₄ / Y. Makita, M. Sumita, T. Osaka, S. Susuki // *Ferroelectrics*. 1981. Vol. 39, no. 1. P. 1017–1020.
- 102. Bronowska W. High-temperature phenomena in RbD₂PO₄ and CsH₂PO₄.
 Polymetric transformations or polymorphic phase transitions? // Material Science-Poland. 2006. Vol. 24, no. 1. P. 229–236.
- 103. Magome E., Komukae M., Machida M. Crystal structure of monoclinic RbD₂PO₄ in the ferrielectric phase // J.Korean Phys. Soc. — 2007. — Vol. 51, no. 2. — P. 840–842.
- 104. Mattauch S. Untersuhung der strukturellen Phasenubergange und Domanenbildung in der ferroischen Modellsubstanzen RbH₂PO₄ und RbD₂PO₄. —
 Ph.D. Thesis Technischen Aachen. : Ph.D. Thesis Technischen Aachen.,

2003. — 146 p.

- 105. Shchur Ya. On the issue of superstructure phase transitions in monoclinic RbD₂PO₄ crystal // J. Phys.: Condens.Matter. — 2008. — Vol. 20, no. 19. — P. 195212 : 1–8.
- 106. Sumita M., Osaka T., Makita Y. New phase transitions of monoclinic RbD₂PO₄ and its forced transition to the ferroelectric state // J. Phys. Soc. Jpn. — 1981. — Vol. 50, no. 1. — P. 154–158.
- 107. Osaka T., Sumita M., Makita Y. Ferroelectricity of monoclinic RbD_2PO_4 // J. Phys. Soc. Jpn. — 1983. — Vol. 52, no. 4. — P. 1124–1126.
- 108. Phase transitions in monoclinic RbD₂PO₄ / A. I. Baranov, R. M. Fedosyuk, N. R. Ivanov, V. A. Sandler, Z. A. Shuvalov, J. Grigas, R. Miseris // *Ferro-electrics*. — 1987. — Vol. 72, no. 1. — P. 59–66.
- 109. On the acoustic properties of CsH₂PO₄ and RbD₂PO₄ crystals near phase transitions under hydrostatic pressure / A. V. Kityk, Ya. I. Shchur, L. R. Lutsiv-Shumskii, O. G. Vloch // J. Phys.: Condens.Matter. 1994. Vol. 6, no. 3. P. 699–712.
- 110. Pykacz B. H., Czapla Z., Mroz J. Dielectric properties of monoclinic RbD₂PO₄ // Acta phys.Pol. 1984. Vol. A66, no. 6. P. 639–642.
- 111. Komukae M., Makita Y. Critical slowing-down and static dielectric constant of monoclinic RbD₂PO₄ // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. Vol. 54, no. 11. P. 4359–4369.
- 112. Sumita M., Osaka T., Makita Y. Dielectric studies of monoclinic $Rb_{1-x}Cs_xD_2PO_4$ on the phase transitions // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. Vol. 53, no. 8. P. 2784–2789.
- 113. Komukae M., Kawashima K., Osaka T. High-temperature phase transitions in RbD₂PO₄ // J. Phys. Soc. Jpn. — 2000. — Vol. 69, no. 7. — P. 2076–2081.
- 114. Komukae M., Kawashima K., Osaka T. Phase Transitions in Monoclinic RbH₂PO₄ // *Ferroelectrics*. — 2002. — Vol. 272, no. 1. — P. 291–296.
- 115. Moriyoshi C. T., Fujii T., Itoh K. Structure determination of monoclinic RbD₂PO₄ in the high-temperature phase // *Ferroelectrics*. 2002. Vol.

269, no. 1. — P. 273–278.

- 116. Moriyoshi C. T., Fujii T., Itoh K. Spontantous strain of monoclinic RbD₂PO₄ in the intermediate phase // Ferroelectrics. — 2003. — Vol. 270, no. 1. — P. 75–82.
- 117. Shchur Ya. Phonon dynamics of RbD_2PO_4 crystal // Phase Transitions. 2007. Vol. 80, no. 1-2. P. 17–24.
- 118. Microwave dielectric dispersion in RbD₂PO₄ / R. Mizeris, J. Grigas,
 Z. A. Shuvalov, A. I. Baranov // *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 7, no. 4. —
 P. 83–87.
- 119. Relaxational dynamics of monoclinic ferroelectric RbD₂PO₄ / R. R. Levitsky, I. R. Zachek, I. V. Kutny, J. J. Schur, J. Grigas, Mizeris R. // Ferroelectrics. — 1990. — Vol. 110. — P. 85–98.
- 120. Динамика и термодинамические свойства моноклинного RbD₂PO₄ / И. В. Стасюк, И. Р. Зачек, Р. Р. Левицкий, Я. Й. Щур, И. В. Кутный, Е. В. Миц. Киев : Ин-т теор. физики, 1989. 39 с. (Препр./АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-89-53Р).
- 121. Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Діелектричні властивості моноклінного RbD₂PO₄. Вплив гідростатичного тиску. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2012. — 31 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-12-03U).
- 122. K. Imai. Anomalous Behavior in the Heat Capacities of Pseudo-One-Dimensional Ferroelectrics CsH₂PO₄ and CsD₂PO₄ // J. Phys. Soc. Jpn. — 1983. — Vol. 52, no. 11. — P. 3960–3965.
- 123. Prawer S., Smith T. F., Finlayson T. R. The Room Temperature Plastic Behaviour of CsH₂PO₄ // Aust. J. Phys. 1985. Vol. 38, no. 1. P. 63–83.
- 124. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in monoclinic and tetragonal RbD₂PO₄ crystals / K. Gesi, K. Ozawa, T. Osaka, Y. Makita // J. Phys. Soc. Jap. — 1983. — Vol. 52, no. 7. — P. 2538–2543.
- 125. Peercy P. S. Measurement of the "soft" mode and coupled modes in the

paraelectric and ferroelectric phases of KH_2PO_4 at high pressure // *Phys. Rev. B.* — 1975. — Vol. 12, no. 7. — P. 2725–2740.

- 126. Frazer B. C., Pepinsky R. X-ray analysis of the ferroelectric transition in KH₂PO₄ // Acta Cryst. — 1953. — Vol. 6, no. 3. — P. 273–285.
- 127. Bacon G. E., Pease R. S. A neutron diffraction study of the ferroelectric transition of potassium dihydrogen phosphate // Proc. Roy. Soc. — 1955. — Vol. A230, no. 1182. — P. 359–381.
- 128. Samara G. A. Pressure dependence of the static dielectric properties of $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ and RbH_2PO_4 // Ferroelectrics. 1979. Vol. 22, no. 1. P. 925–936.
- 129. Tibbals J. E., Nelmes R. J. The p T dependence of the crystal structure of KDP and DKDP above T_c // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. Vol. 15, no. 25. P. L849–L853.
- 130. Nelmes R. J., Tibbals J. E. Structural studies of KH₂PO₄ and isomorphs as a function of temperature and pressure // Ferroelectrics. 1981. Vol. 39, no. 1. P. 1041–1044.
- 131. Nelmes R. J. Structural studies of KDP and the KDP-type transition by neutron and x-ray diffraction: 1970–1985 // Ferroelectrics. 1987. Vol. 71, no. 1. P. 87–123.
- 132. Nelmes R. J., Tun Z., Kuhs W. F. A compilation of accurate structural parameters for KDP and DKDP, and a users' guide to their crystal structures // *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 71, no. 1. P. 125–141.
- 133. Стадник В. И., Романюк Н. А., Червоный Р. Г. Влияние дейтерирования и одноосного давления на двупреломление кристаллов KDP // Оптика и спектроскопия. — 1998. — Т. 84, № 2. — С. 317–320.
- 134. Schmidt V. H., Western A. B., Baker A. G. Tricritical point in KH₂PO₄ // *Phys. Rev. Lett.* — 1976. — Vol. 37, no. 13. — P. 839–842.
- 135. Non-Debye domain wall response in KH₂PO₄ / V. Mueller, Ya. Shchur,
 H. Beige, A. Fuith, S. Stepanow // *Europhys. Letters.* 2002. Vol. 57,
 no. 1. P. 107–112.

- 136. Mueller V., Beige H., Shchur Ya. Aging, thermal hysteresis and domainfreezing in KH₂PO₄ // Ferroelectrics. — 2003. — Vol. 290, no. 1. — P. 151– 160.
- 137. Mueller V., Beige H., Shchur Ya. Ac field nonlinearity of KH_2PO_4 // Ferroelectrics. — 2004. — Vol. 303, no. 1. — P. 75–79.
- 138. Slater J. C. Theory of the transition in KH_2PO_4 // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9, no. 1. P. 16–33.
- 139. Takagi Y. Theory of the transition in KH₂PO₄ (ii) // J. Phys. Soc. Jpn. —
 1948. Vol. 3, no. 4. P. 273–274.
- 140. Uehling E. A. Theories of ferroelectricity in KH₂PO₄ // Lecture in Theoretical Physics. - New-York-London. — 1963. — Vol. 5. — P. 138–217.
- 141. Sielsbee H. B., Uehling E. A., Schmidt V. H. Deuteron intrabond motion and ferroelectricity in KD₂PO₄ // Phys. Rev. 1964. Vol. 133, no. 1A. P. A165–A170.
- 142. Senko H. E. Order-disorder model theory for the ferroelectrics effect in the dihydrogen phosphates // Phys. Rev. B. 1961. Vol. 121, no. 6. P. 1599–1604.
- 143. Yomosa Sh., Nagamiya T. The phase transition and the piezoelectric effect of KH₂PO₄ // Progr. Theor. Phys. 1949. Vol. 4, no. 3. P. 263–274.
- 144. Blinc R. On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds // J. Phys. Chem. Solids. 1960. Vol. 13, no. 3. P. 204–211.
- 145. De Gennes P. G. Collective motions of hydrogen bonds // Solid State Commun. — 1963. — Vol. 1, no. 6. — P. 132–137.
- 146. Blinc R., Svetina S. Cluster approximation for order-disorder-type hydrogenbounded ferroelectrics ii. Application to KH₂PO₄ // Phys. Rev. — 1966. — Vol. 147, no. 2. — P. 430–438.
- 147. Tokunaga M., Matsubara T. Theory of Ferroelectric Phase Transition in KH₂PO₄ Type Crystals. i // Progr. Theor. Phys. — 1966. — Vol. 35, no. 4. — P. 581–599.

- 148. Blinc R., Ribaric M. Proton-lattice interactions in hydrogen-bonded ferroelectric crystals // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 130, no. 5. — P. 1816–1821.
- 149. Villain J., Stamenkovic S. Atomic motion in hydrogen-bond ferroelectrics // Phys. Stat. Sol. — 1966. — Vol. 15, no. 2. — P. 585–596.
- 150. K. Kobayashi. Dynamical theory of the phase transitions in KH₂PO₄ type ferroelectric crystals // J. Phys. Soc. Jpn. 1968. Vol. 24, no. 3. P. 497–508.
- 151. Cochran W. Dynamical scattering and dielectric properties of ferroelectrics crystals // Adv. Phys. — 1969. — Vol. 18, no. 72. — P. 157–192.
- 152. Stasyuk I. V., Levitskii R. R. The role proton-phonon interaction in the phase transition of ferroelectrics with hydrogen bonds // Phys. Stat. Sol. (b). 1970. Vol. 39, no. 1. P. K35–K38.
- 153. Стасюк И. В., Левицкий Р. Р. Связанные колебания протон-ионной системы в сегнетоэлектриках с водородными связями типа KH₂PO₄ // Укр. физ. журн. — 1970. — Т. 15, № 3. — С. 458–467.
- 154. Стасюк И. В., Каминская Н. М. Теория спонтанной поляризации и деформации сегнетоэлектриков типа КН₂PO₄: І. Роль дальнодействующих сил при фазовом переходе // Укр. физ. журн. — 1974. — Т. 19, № 2. — С. 237–243.
- 155. Стасюк И. В., Каминская Н. М. Теория спонтанной поляризации и деформации сегнетоэлектриков типа КН₂PO₄: І. Учет особенностей межпротонного взаимодействия // Укр. физ. журн. — 1974. — Т. 19, № 2. — С. 244–252.
- 156. Blinc R., Zeks B. Proton order-disorder in KH₂PO₄-type ferroelectrics: Slater theory and ising model in a transverse tunneling field // Ferroelectrics. — 1987. — Vol. 72, no. 1. — P. 193–227.
- 157. Halvin S. Longitudinal and transverse dielectric constant of KDP-type ferroand antiferroelectrics // Ferroelectrics. — 1987. — Vol. 71, no. 1. — P. 183– 223.
- 158. Левицкий Р. Р., Кориневский Н. А., Стасюк И. В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов //

Укр. физ. журн. — 1974. — Т. 19, № 8. — С. 1289–1297.

- 159. Levitskii R. R., Stasyuk I. V., Korinevsky H. A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // Ferroelectrics. — 1978. — Vol. 21, no. 1. — P. 481–483.
- 160. Кориневский Н. А., Левицкий Р. Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // *Teopem. и мат. физика.* — 1980. — Т. 42, № 3. — С. 416–429.
- 161. Levitskii R. R., Lisnii B. M., Baran O. R. Thermodynamics and dielektric properties of KH₂PO₄, RbH₂PO₄, KH₂AsO₄, RbH₂AsO₄ ferroelectrics // Condens. Matter Phys. — 2001. — Vol. 4, no. 3. — P. 523–552.
- 162. Левицький Р. Р., Лісний Б. М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу КН₂PO₄ в кластерному наближенні // Журн. фіз. досл. — 2002. — Т. 6, № 1. — С. 91–108.
- 163. Levitskii R. R., Andrusyk A. Ya., Lisnii B. M. Thermodynamics and dielectric properties of Rb(H_xD_{1-x})₂PO₄ mixed ferroelectrics // Ferroelectrics. 2004. — Vol. 298, no. 1. — P. 1–8.
- 164. Levitskii R. R., Lisnii B. M., Andrusyk A. Ya. Theoretical investigation of thermodynamic properties of partially deuterated K(H_xD_{1-x})₂PO₄ ferroelectrics // Condens. Matter Phys. — 2007. — Vol. 10, no. 2(50). — P. 269– 287.
- 165. Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Термодинаміка та динамічні властивості сегнетоактивних сполук сім'ї КН₂PO₄. Уніфікована модель. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2008. — 150 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP–08–04U).
- 166. Thermodynamics and dynamical properties of the KH₂PO₄ type ferroelectric compounds. A unified model / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. S. Vdovych, S. I. Sorokov // *Condens. Matter Phys.* 2009. Vol. 12, no. 1. P. 75–119.
- 167. Термодинаміка та діелектричні властивості протонних стекол типу типу Rb_{1-x}(NH₄)_xH₂PO₄ / С. І. Сороков, Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. С. Вдо-

вич, З. Трибула. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2009. — 62 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-09-08U).

- 168. Thermodynamics and complex dielectric permittivity of mixed crystals of the Rb_{1-x}(NH₄)_xH₂PO₄ type / R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, J. Stankowski, Z. Trybula, A. S. Vdovych // *Condens. Matter Phys.* 2008. Vol. 11, no. 3(55). P. 523–542.
- 169. Sorokov S. I., Levitsky R. R., Vdovych A. S. Microscopic Theory of $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ Type Compounds // Ferroelectrics. 2009. Vol. 379, no. 1. P. 101–106.
- 170. Sorokov S. I., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Thermodynamics, dielectric permittivity and phase diagrams of the Rb_{1-x}(NH₄)_xH₂PO₄ type proton glasses // Condens. Matter Phys. — 2010. — Vol. 13, no. 1. — P. 13706: 1–26.
- 171. Microscopic Theory of K_{1-x}(NH₄)_xH₂PO₄ Type Compounds / S. I. Sorokov,
 R. R. Levitsky, A. S. Vdovych, L. N. Korotkov // *Ferroelectrics*. 2010. —
 Vol. 397, no. 1. P. 43–53.
- 172. Ferroelectricity and Isotope Effects in Hydrogen-Bonded KDP Crystals /
 S. Koval, J. Kohanoff, R. L. Migoni, E. Tosatti // *Phys. Rev. Lett.* —
 2002. Vol. 89, no. 18. P. 187602: 1–4.
- 173. First-principles study of ferroelectricity and isotope effects in H-bonded KH₂PO₄ crystals / S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi, R. L. Migoni // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71, no. 18. P. 184102: 1–15.
- 174. Blinc R., Zeks B. Proton-lattice interactions and the soft mode in KH₂PO₄ // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. Vol. 15, no. 22. P. 4661–4670.
- 175. Tokunaga M., Tominaga Y., Tatsuzaki I. Order-Disorder Model of PO₄ Dipoles for KH₂PO₄ Type Ferroelectrics Phase Transition // Progr. Theor. Phys. Suppl. 1984. Vol. 80. P. 156–162.
- 176. Tokunaga M., Tominaga Y., Tatsuzaki I. Order-Disorder Model of PO₄

Dipoles in KDP Based on Recent Roman Spectroscopic Studies // Ferroelectrics. — 1985. — Vol. 63, no. 1. — P. 171–178.

- 177. Tominaga Y., Tokunaga M., Tatsuzaki I. Dynamical Mechanism of Ferroelectric Phase Transition in KH₂PO₄ by Raman Scattering Study // Jap. J. Appl. Phys. — 1985. — Vol. 24, no. Suppl.24-2. — P. 917–919.
- 178. Blinc R., Zeks B. On the pressure dependence of the ferroelectric properties of KH₂PO₄ and KD₂PO₄ // Helv. Phys. Acta. 1968. Vol. 41, no. 6-7. P. 700–706.
- 179. Torstveit S. Pressure and deuteration effects on the static ferroelectric properties of KH₂PO₄ (KDP) in the four-particle cluster approximation // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 20, no. 11. — P. 4431–4441.
- 180. Стасюк И. В., Билецкий И. Н. О влиянии всестороннего и одноосного напряжений на сегнетоэлектрические фазовые переходы в кристаллах типа КН₂PO₄ // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 4, № 4. С. 705–709.
- 181. Стасюк И. В., Билецкий И. Н. Фазовые переходы в однооснодеформированых сегнетоэлектриках типа KD₂PO₄. — Киев : Ин-т теор. физики, 1983. — 25 с. — (Препр./АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-83-93Р).
- 182. Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KD₂PO₄-type ferroelectrics / I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. S. Duda // *Condens. Matter Phys.* 1996. no. 8. P. 129–156.
- 183. Stasyuk I. V., Levitskii R. R., Moina A. P. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH₂PO₄ family: A unified model // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59, no. 13. — P. 8530–8540.
- 184. Stasyuk I. V., Levitskii R. R., Moina A. P. Pressure effect upon the dielectric response of KDP family crystals // Condens. Matter Phys. — 1999. — Vol. 2, no. 4(20). — P. 731–744.
- 185. Uniaxial pressure influence on KH₂PO₄-type ferroelectrics / I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, I. R. Zachek, A. S. Duda, M. O. Romanyuk,

V. J. Stadnyk, Ye. V. Shcherbina // J. Phys. Stud. — 1999. — Vol. 3, no. 4. — P. 502–512.

- 186. The KD₂PO₄ ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ₆ / I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62, no. 10. P. 6198–6207.
- 187. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH₂PO₄ family ferroelectrics / I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, B. M. Lisnii // *Ferroelectrics*. 2001. Vol. 254, no. 1. P. 213–227.
- 188. Lisnii B. M., Levitskii R. R., Baran O. R. Influence of electric field e_3 and mechanical shear stress σ_6 on KH₂PO₄ crystal ferroelectric phase transition // Phase Transitions. 2007. Vol. 80, no. 1-2. P. 25–30.
- 189. Longitudinal dielectric, piezoelectric, elastic, and thermal characteristics of the KH₂PO₄ type ferroelectrics / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. S. Vdovych, A. P. Moina // J. Phys. Stud. 2010. Vol. 14, no. 1. P. 1701 : 1–17.
- 190. Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ / A. S. Mischenko,
 Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, N. D. Mathur // Science. —
 2006. Vol. 311, no. 5765. P. 1270–1271.
- 191. Rose M. C., Cohen R. E. Giant Electrocaloric Effect Around T_c // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 109, no. 18. — P. 187604 : 1–5.
- 192. Wiseman G. G. Electrocaloric Effect in Potassium Dihydrogen Phosphate // IEEE Transactions on Electron Devices. — 1969. — Vol. 16, no. 6. — P. 588– 593.
- 193. Baumgartner H. Elektrische Sattigungserscheinungen und elektrokalorischer Effekt von Kaliumphosphat KH₂PO₄ // Helv. phys. acta. — 1950. — Vol. 23, no. 6. — P. 651–697.
- 194. Shimshoni M., Harnik E. Ultrasonic measurement of the electrocaloric effect in KH₂PO₄ // J. Phys. Chem. Solids. — 1970. — Vol. 31, no. 6. — P. 1416– 1417.
- 195. Microscopic theory of the electrocaloric effect in the paraelectric phase of potassium dihydrogen phosphate / L. J. Dunne, M. Valant, G. Manos, A.-

K. Axelsson, N. Alford // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 93, no. 12. —
P. P.122906 : 1–3.

- 196. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large δT using NiTi wires / J. Cui, Y. Wu, J. Muehlbauer, Y. Hwang, R. Radermacher, S. Fackler, M. Wuttig, I. Takeuchi // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 101, no. 7. — P. P.073904 : 1–4.
- 197. Phase-Transformation Fronts Evolution for Stress- and Strain-Controlled Tension Tests in TiNi Shape Memory Alloy / E. A. Pieczyska, S. P. Gadaj, W. K. Nowacki, H. Tobushi // *Experimental Mechanics*. — 2006. — Vol. 46, no. 4. — P. 531–542.
- 198. Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys / E. Bonnot, R. Romero, L. Manosa, E. Vives, A. Planes // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100, no. 12. — P. 125901 : 1–4.
- 199. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO₃ from first principles / S. Lisenkov,
 B. K. Mani, C.-M. Chang, J. Almand, I. Ponomareva // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87, no. 22. P. 224101 : 1–4.
- 200. Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу КН₂PO₄. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2006. — 117 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-06-08U).
- 201. Влияние гидростатического давления на фазовые переходы в кристаллах К(H_{1-x}D_x)₂PO₄ / С. Г. Жуков, В. А. Кульбачинский, П. С. Смирнов, Б. А. Струков, С. М. Чудинов // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49, № 2. С. 255–258.
- 202. Shuvalov L. A., Mnatsakanyan A. V. The elastic properties of KD₂PO₄ crystals over a wide temperature range // Sov. Phys. Crystall. 1966. Vol. 11, no. 2. P. 210–212.
- 203. Fritz I. J. Anomalous acoustic behavior of KH₂PO₄ type crystals at high pressure // Phys. Rev. 1976. Vol. 13, no. 2. P. 705–712.
- 204. Deguchi K., Nakamura E. Deviation from the Curie-Weiss law in KH_2PO_4 //

J. Phys. Soc. Jpn. - 1980. - Vol. 49, no. 5. - P. 1887-1891.

- 205. Samara G. A. The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of KH₂PO₄ (KDP) // *Ferroelectrics*. 1973. Vol. 5, no. 1. P. 25–37.
- 206. Василевская А. С., Сонин А. С. Связь диэлектрических и электрооптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов группы KDP в параэлектрической фазе // Физ. тверд. тела. — 1971. — Т. 13, № 6. — С. 1550–1556.
- 207. Chabin M., Gilletta F. Polarization and dielectric constant of KDP-type crystals // *Ferroelectrics*. 1977. Vol. 15, no. 1. P. 149–154.
- 208. Mayer R. J., Bjorkstam J. L. Dielectric properties of $KD_2PO_4 // J$. Phys. Chem. Solids. 1962. Vol. 23, no. 6. P. 619–620.
- 209. Волкова Е. Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов К(D_xH_{1−x})₂PO₄ : Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Е. Н. Волкова. — Москва, 1991. — 152 с.
- 210. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH₂PO₄ и KD₂PO₄ / Л. А. Шувалов, И. С. Желудев, А. В. Мнацаканян, Ц. Ж. Лупудов, И. Фиала // Изв. АН СССР, сер. физ. 1967. Т. 31, № 11. С. 1919–1922.
- 211. Bantle W., Caflish C. Der Piezoeffekt des seignette-elektrischen Kristalls KH₂PO₄ // Helv. Phys. Acta. — 1943. — Vol. 16. — P. 235–250.
- 212. Arx A. V., Bantle W. Der inverse Piezoeffekt des seignetteelektrischen Kristalls KH₂PO₄ // Helv. Phys. Acta. 1944. Vol. 17. P. 298–318.
- 213. Stephenson C. C., Hooly G. J. Der inverse Piezoeffekt des seignetteelektrischen Kristalls KH₂PO₄ // J. Am. Chem. Soc. — 1944. — Vol. 66, no. 8. — P. 1397–1401.
- 214. Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов КН_{2(1-x)}D_{2x}PO₄ / Б. А. Струков, А. Баддур, В. А. Копцик, И. А. Величко // Физ. тверд. тела. 1972. Т. 14, № 4. С. 1034—1039.
- 215. *Сидненко Е. В., Гладкий В. В.* Поляризация и фазовый переход в кристаллах KD₂PO₄ // *Кристаллография.* — 1972. — Т. 17, № 5. — С. 978–983.
- 216. Gladkii V. V., Sidnenko E. V. Double loops of the dielectric hysteresis in

 KD_2PO_4 crystal // Sov. Phys. Solid State. - 1972. - T. 13, Nº 10. - C. 2592.

- 217. Pressure-induced tricritical point in the ferroelectric phase transition of KH₂PO₄ / A. B. Western, A. G. Baker, C. R. Bacon, V. H. Schmidt // *Phys. Rev. B.* — 1978. — Vol. 17, no. 11. — P. 4461–4473.
- 218. Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. Москва : Мир, 1965. 555 с.
- 219. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, А. И. Соколов, Н. К. Юшин. Ленинград : Наука, 1971. 476 с.
- 220. Sandy F., Jones R. V. Dielectric relaxation of Rochelle salt // Phys. Rev. 1968. Vol. 168, no. 2. P. 481–493.
- 221. Kamba S., Schaack G., Petzelt J. Vibrational spectroscopy and soft-mode behavior in Rochelle salt // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, no. 21. P. 14998–15007.
- 222. Низкотемпературные превращения релаксационных мягких мод в кристаллах семейства сегнетовой соли / А. А. Волков, Г. В. Козлов, Е. Б. Крюкова, Я. Петцелт // ЖЭТФ. 1986. Т. 90, № 1. С. 192–200.
- 223. Structural change in the paraelectric phase of rochelle salt / Y. Shiozaki, K. Shimizu, E. Suzuki, R. Nozaki // J. Korean Phys. Soc. — 1998. — Vol. 32, no. 9(1). — P. S192–S194.
- 224. Resonant soft mode in Rochelle salt by inelastic neutron scattering /
 J. Hlinka, J. Kulda, S. Kamba, J. Petzelt // *Phys. Rev. B.* 2001. —
 Vol. 63, no. 5. P. 052102 : 1–4.
- 225. Shiozaki Y., Shimizu K., Nozaki R. Disordered feature in Rochelle salt // Ferroelectrics. — 2001. — Vol. 261, no. 1. — P. 239–244.
- 226. Noda N., Nozaki R., Shiozaki Y. Calorimetric measurements of the phase transition in Rochelle salt – ammonium Rochelle salt mixed crystals // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62, no. 18. — P. 12040–12044.
- 227. A structural study of the ferroelectric phase of Rochelle salt / E. Suzuki,
 A. Amano, R. Nozaki, Y. Shiozaki // *Ferroelectrics*. 1994. Vol. 152,

no. 1. — P. 385–390.

- 228. Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. An X-ray diffraction study of paraelectric Rochelle salt structure // Annu. Repts. Res. React. Inst. Kyoto Univ. — 1989. — Vol. 22. — P. 87–91.
- 229. Rochelle salt a structural reinvestigation with improved tools. I. The high-temperature paraelectric phase at 308 K / F. Mo, R. H. Mathiesen, J. A. Beukes, K. M. Vu // *IUCrJ*. 2015. Vol. 2, no. 1. P. 19–28.
- 230. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt // Phys. Rev. 1958. Vol. 111, no. 5. P. 1259–1267.
- 231. Zeks B., Shukla G. G., Blinc R. Dynamics of ferroelectric Rochelle salt // Phys. Rev. B. — 1971. — Vol. 3, no. 7. — P. 2305–2311.
- 232. *Вакс В. Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Москва : Наука, 1973. 328 с.
- 233. Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation // Acta Phys. Pol. 1975. Vol. A48, no. 3. P. 387–395.
- 234. Zeks B., Shukla G. G., Blinc R. Dynamics of ferroelectric Rochelle salt //
 J. Phys. Colloques. 1972. Vol. 33, no. C2. P. 67–68.
- 235. *Блинц Р., Жекш Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. Москва : Мир, 1975. 398 с.
- 236. Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами / Р. Р. Левицький, Т. М. Верхоляк, І. В. Кутний, І. Г. Гіль. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2001. — 46 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-01-11U).
- 237. Investigation of ferroelectric order-disorder type compounds with asymmetric double-well potential [Electronic resource online] / R. R. Levitskii, T. M. Verkholyak, I. V. Kutny, I. G. Hil. 2001. 43 p. arXiv : cond-mat/0106351v1.
- 238. Дубленич Ю. І. Фазові переходи в моделі Міцуї. Львів : Ін-т фіз. конденс.

систем., 2002. — 37 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-02-15U).

- 239. Левицкий Р. Р., Зачек И. Р., Вараницкий В. И. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асиметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами // Укр. физ. журн. — 1980. — Т. 25, № 11. — С. 1766–1774.
- 240. Левицкий Р. Р., Антоняк Ю. Т., Зачек И. Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26, № 11. С. 1835–1838.
- 241. Фундаментальная диэлектрческая дисперсия в дейтерированной и обычной сегнетовой соли / Ю. Т. Антоняк, А. А. Волков, И. Р. Зачек, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, Р. Р. Левицкий. — Москва : Физ. ин-т им. П.Н. Лебедева, 1989. — 19 с. — (Препр./АН СССР. Физ. ин-т им. П.Н. Лебедева; No.59).
- 242. Moina A. P., Levitskii R. R., Zachek I. R. Piezoelectric resonance and sound attenuation in the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, no. 13. P. 134108 : 1–8.
- 243. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ \cdot 4H₂O: A theory / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. M. Verkholyak, A. P. Moina // *Phys. Rev.* B. 2003. Vol. 67, no. 17. P. 174112 : 1–12.
- 244. Role of piezoelectricity in dielectric response of Rochelle salt type crystals /
 R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. M. Verkholyak, A. P. Moina // Condens.
 Matter Phys. 2003. Vol. 6, no. 2(34). P. 261–270.
- 245. Статические и динамические свойства сегнетовой соли как системы, близкой к двойной критической точке / Г. В. Козлов, Е. Б. Крюкова, С. П. Лебедев, А. А. Собянин // ЖЭТФ. — 1988. — Т. 94, № 8. — С. 304–318.
- 246. Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of Rochelle salt /
 R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. Ya. Andrusyk // Condens.
 Matter Phys. 2004. Vol. 7, no. 1(37). P. 111?139.

- 247. Influence of the shear stress σ₄ on the physical properties of Rochelle salt / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, T. M. Verkholyak // J. Phys. Stud. 2003. Vol. 7, no. 1. P. 106–113.
- 248. Moina A. P., Slivka A. G., Kedyulich V. M. Longitudinal-electric-field influence on Rochelle salt crystals // Phys. Stat. Sol. (b). — 2007. — Vol. 244, no. 7. — P. 2641–2656.
- 249. The study of the hydrostatic pressure effect on the thermodynamic properties of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O / R. R. Levitskii, A. P. Moina, A. Ya. Andrusyk, A. G. Slivka, V. M. Kedyulich // *J. Phys. Stud.* 2008. Vol. 12, no. 2. P. 2603 : 1–11.
- 250. Левицький Р. Р., Андрусик А. Я. Дослідження кристалів NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O, RbHSO₄, NH₄HSO₄ в рамках моделі Міцуї із врахуванням тунелювання. Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2005. 63 с. (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-05-13U).
- 251. Levitskii R. R., Zachek I. R., Andrusyk A. Ya. The thermodynamics of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O crystal studied within the mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field // J. Phys. Stud. — 2010. — Vol. 14, no. 3. — P. 3701 : 1–11.
- 252. Levitskii R. R., Andrusyk A. Ya., Zachek I. R. Dynamics of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O crystal studied within the mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field // Condens. Matter Phys. 2010. Vol. 13, no. 1. P. 13705: 1–16.
- 253. Stasyuk I., Velychko O. Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model // Ferroelectrics. — 2005. — Vol. 316, no. 1. — P. 51–58.
- 254. Fugiel B. Transverse electric field effect in ferroelectrics with hydrogen bonds // Ferroelectrics. — 2003. — Vol. 325. — P. 256–258.
- 255. Gesi K., Ozawa K. Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in Ferroelectric RbHSO₄ and RbDSO₄ // J. Phys. Soc. Jpn. — 1975. — Vol. 38, no. 2. — P. 459–462.
- 256. Pepinsky R., Vedam K. Ferroelectric Transition in Rubidium Bisulfate //

Phys. Rev. — 1960. — Vol. 117, no. 6. — P. 1502–1503.

- 257. Ashmore J. P., Petch H. E. The structure of RbHSO₄ in its Paraelectric Phase // Can. J. Phys. 1975. Vol. 53, no. 24. P. 2694–2702.
- 258. Itoh K., Ohno H., Kuragaki S. Disordered Structure of Ferroelectric Rubidium Hydrogen Sulfate in the Paraelectric Phase // J. Phys. Soc. Jpn. — 1995. — Vol. 64, no. 2. — P. 479–484.
- 259. Nakamura E., Kajikawa H. Dielectric Properties of Ferroelectrics Having Small Curie-Weiss Constant: Rubidium Hydrogen Sulfate // J. Phys. Soc. Jap. — 1978. — Vol. 44, no. 2. — P. 519–524.
- 260. Блат Д. Х., Зиненко В. И. К теории сегнетоэлектриков типа кислого сульфата амония // Физ. тверд. тела. — 1976. — Т. 18, № 2. — С. 3599–3604.
- 261. Левицкий Р. Р., Зачек І. Р., Вараницкий В. И. Релексационная динамика сегнетоэлектрика RbHSO₄ // Физ. тверд. тела. 1980. Т. 22, № 9. С. 2755–2759.
- 262. Relaxational dielectric dynamics of RbHSO₄ crystals at microwaves / W. Paprotny, J. Grigas, R. R. Levitsky, I. V. Kutny, V. S. Krasikov // *Ferroelectrics*. — 1984. — Vol. 61. — P. 19–30.
- 263. Zachek I. R., Shchur Ya., Levitskii R. R. Electromechanical and relaxation dielectric properties of RbHSO₄ crystal // Physica B. 2015. Vol. 478. P. 113–121.
- 264. Statistical theory of thermodynamic and dynamic properties of the RbHSO₄ ferroelectrics / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, Ya. Shchur, O. B. Bilenka // *Condens. Matter Phys.* 2015. Vol. 18, no. 4. P. 43703 : 1–16.
- 265. Вплив тисків різної симетрії на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоелектрика RbHSO₄ / І. Р. Зачек, Р. Р. Левицький, А. С. Вдович, М. С. Каркульовська // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 2. С. 276–283.
- 266. Beevers C. A., Hughes P. W. The crystal structure of Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O) // Proc. Roy. Soc. 1941. Vol. 177, no. 969. P. 251–259.

- 267. Frazer B. C., McKeown M., Pepinsky R. Neutron diffraction studies of Rochelle salt single crystals // Phys. Rev. — 1954. — Vol. 94, no. 5. — P. 1435–1439.
- 268. Vigness I. Dilatations in Rochelle Salt // Phys. Rev. 1935. Vol. 48, no. 3. P. 198–202.
- 269. Bronowska W. J. Thermal expansion and phase transition of sodium potassium tartrate tetrahydrate (Rs) // J. Appl. Crystallogr. — 1981. — Vol. 14, no. 3. — P. 203–207.
- 270. Forsch K., Muser H. E. Die Temperaturabhangigkeit der Dielektrizitatskonstanten von Seignettesalz orthogonal zur ferroelektrischen Achse // Z. Naturforsch. — 1968. — Vol. 23. — P. 1231.
- 271. Kalisz L., Fugiel B., Ziolo J. Dielectric relaxation in Rochelle salt in non-parallel electric fields // Sol. State Comm. 1994. Vol. 89, no. 4. P. 393–395.
- 272. Kajikawa H., Ozaki T., Nakamura E. Dielectric critical phenomena in RbHSO₄ // J. Phys. Soc. Jpn. — 1977. — Vol. 43. — P. 937–941.
- 273. Зайцева М. П., Шабанова Л. А., Жеребцова Л. И. Акустические и диэлектрические свойства сегнетоэлектрика RbHSO₄ в окрестности фазового перехода // Физика твердого тела. — 1979. — Т. 21. — С. 2308–2313.
- 274. Properties of NH₄HSO₄ and RbHSO₄ single crystals near their curie points / K. S. Alexandrov, A. T. Anistratov, D. X. Blat, L. I. Zherebtsova, V. I. Zinenko, I. M. Iskornev, S. V. Melnikova, I. N. Flerov, L. V. Kirenski // *Ferroelectrics*. — 1976. — Vol. 12. — P. 191–193.
- 275. Электрокалорический и барокалорический эффект в некоторых сегнетоэлектрических гидросульфатах и триглицинсульфате / В. С. Бондарев, А. Н. Втюрин, А. С. Крылов, Е. М. Колесникова // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. — 2012. — С. 152–155.

ДОДАТОК А

ВВЕДЕНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА ВИРАЗИ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

А.1. Параметри, що визначають локальні псевдоспінові сприйнятливості GPI по відношенню до електричних полів і напруг

Позначення, введені в виразах (1.20)–(1.22), мають вигляд:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2D - \varkappa_{11} & -\varkappa_{12} & -\varkappa_{13} & -\varkappa_{14} \\ -\varkappa_{21} & 2D - \varkappa_{22} & -\varkappa_{23} & -\varkappa_{24} \\ -\varkappa_{31} & -\varkappa_{32} & 2D - \varkappa_{33} & -\varkappa_{34} \\ -\varkappa_{41} & -\varkappa_{42} & -\varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{1}^{\chi\alpha} = \begin{vmatrix} \varkappa_{1}^{\chi\alpha} - \varkappa_{12} & -\varkappa_{13} & -\varkappa_{14} \\ \varkappa_{2}^{\chi\alpha} & 2D - \varkappa_{22} & -\varkappa_{23} & -\varkappa_{24} \\ \varkappa_{3}^{\chi\alpha} & -\varkappa_{32} & 2D - \varkappa_{33} & -\varkappa_{44} \\ \varkappa_{4}^{\chi\alpha} & -\varkappa_{42} & -\varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{3}^{\chi\alpha} = \begin{vmatrix} 2D - \varkappa_{11} & -\varkappa_{12} & \varkappa_{1}^{\chi\alpha} & -\varkappa_{14} \\ -\varkappa_{21} & 2D - \varkappa_{22} & \varkappa_{2}^{\chi\alpha} & -\varkappa_{44} \\ -\varkappa_{41} & -\varkappa_{42} & -\varkappa_{4}^{\chi\alpha} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{2}^{\chi\alpha} = \begin{vmatrix} 2D - \varkappa_{11} & \varkappa_{1}^{\chi\alpha} & -\varkappa_{13} & -\varkappa_{14} \\ -\varkappa_{21} & \varkappa_{2}^{\chi\alpha} & -\varkappa_{23} & -\varkappa_{24} \\ -\varkappa_{41} & -\varkappa_{42} & -\varkappa_{4}^{\chi\alpha} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\Delta_{4}^{\chi\alpha} - \varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix}, ,$$

$$\begin{split} \varkappa_{f1} &= \varkappa_{f11} (\varphi_1^+ + \beta \bar{\nu}_1^+) + \varkappa_{f12} (\beta \nu_2^+ + \beta \bar{\nu}_2^+) + \\ &+ \varkappa_{f13} (\varphi_1^- + \beta \bar{\nu}_1^-) + \varkappa_{f14} \beta (\nu_2^- + \beta \bar{\nu}_2^-); \\ \varkappa_{f2} &= \varkappa_{f12} (\varphi_2^+ + \beta \bar{\nu}_3^+) + \varkappa_{f13} (\beta \nu_2^- + \beta \bar{\nu}_2^-) + \\ &+ \varkappa_{f14} (\varphi_2^- + \beta \bar{\nu}_3^-) + \varkappa_{f12} (\beta \nu_2^+ - \beta \bar{\nu}_2^+), \\ \varkappa_{f3} &= \varkappa_{f11} (\varphi_3^+ - \beta \bar{\nu}_1^-) + \varkappa_{f12} (\beta \nu_2^+ - \beta \bar{\nu}_2^-) - \\ &- \varkappa_{f13} (\varphi_3^- - \beta \bar{\nu}_1^+) - \varkappa_{f14} (\beta \nu_2^- - \beta \bar{\nu}_2^-), \\ \varkappa_{f4} &= \varkappa_{f12} (\varphi_4^+ - \beta \bar{\nu}_3^-) + \varkappa_{f13} (\beta \nu_2^- - \beta \bar{\nu}_2^+), \\ \varkappa_{f4}^{\chi} &= \varkappa_{f13} \beta \mu_{13}^{\chi} + \varkappa_{f15} \beta \mu_{24}^{\chi}, \quad \varkappa_{f}^{\chi y} &= \varkappa_{f11} \beta \mu_{13}^{y} + \varkappa_{f12} \beta \mu_{24}^{y}, \\ \varkappa_{f}^{\chi z} &= \varkappa_{f13} \beta \mu_{13}^{z} + \varkappa_{f14} \beta \mu_{24}^{z}, \\ \varphi_{1,3}^{\pm} &= \frac{1}{1 - \eta_{1,3}^2} + \beta \nu_1^{\pm}, \varphi_{2,4}^{\pm} &= \frac{1}{1 - \eta_{2,4}^2} + \beta \nu_3^{\pm}, (f = 1, 2, 3, 4) \\ \nu_l^{\pm} &= \nu_l^{0\pm} + (\sum_{i=1}^3 \psi_{1i}^{\pm} \varepsilon_i + \psi_{15}^{\pm} \varepsilon_5), \quad \bar{\nu}_l^{\pm} &= \psi_{14}^{\pm} \varepsilon_4 + \psi_{16}^{\pm} \varepsilon_6, \\ \nu_l^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{11}^0 \pm J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^{\pm} &= \frac{1}{4} (\psi_{11i} \pm \psi_{13i}), \\ \nu_2^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{12}^0 \pm J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^{\pm} &= \frac{1}{4} (\psi_{12i} \pm \psi_{14i}), \\ \nu_{3}^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{22}^0 \pm J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^{\pm} &= \frac{1}{4} (\psi_{22i} \pm \psi_{24i}), \\ \varkappa_{\frac{1}{3}11} &= (l_{1-3}^c + l_{7-8}^c) - \eta_{\frac{1}{3}} (l_{1-3}^s + l_{7+8}^s), \\ \varkappa_{\frac{1}{3}13} &= \pm (l_{2+4}^c + l_{7+8}^c) - \eta_{\frac{1}{3}} (l_{2-4}^s - l_{3-6}^s), \\ \varkappa_{\frac{1}{3}14} &= (\pm l_{2-4}^c - l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{1}{4}} (l_{1-3}^s + l_{5+6}^s), \\ \varkappa_{\frac{1}{3}13} &= (\pm l_{1-3}^c + l_{7+8}^c) - \eta_{\frac{2}{3}} (l_{2-4}^s - l_{3-6}^s), \\ \varkappa_{\frac{2}{3}13} &= (\pm l_{2-4}^c - l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{2}{3}} (l_{1-3}^s + l_{5+6}^s), \\ \varkappa_{\frac{2}{3}13} &= (\pm l_{2-4}^c - l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{2}{3}} (l_{2-4}^s - l_{3-6}^s), \\ \varkappa_{\frac{2}{3}13} &= (\pm l_{2-4}^c - l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{2}{3}} (l_{2-4}^s - l_{3-6}^s), \\ \varkappa_{\frac{2}{3}14} &= (\pm l_{2-4}^c - l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{2}{3}} (l_{2-4}^s - l_{3-6}^s), \\ \varkappa_{\frac{2}{3}14} &= (\pm l_{2-4}^c - l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{2}{3}} (l_{2-4}^s - l_{3-6}^s), \\ \varkappa_{\frac{2}{3}13} &= (\pm l_{2-4}^c - l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{2}{3}} (l_{2-4}^s - l_{3-6}^s), \\ \varkappa_{\frac{2}$$

306

де

$$\begin{aligned} \varkappa_{\frac{1}{3}15} &= (\mp l_{2-4}^c + l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{1}{3}} (-l_{2-4}^s + l_{5-6}^s), \\ \varkappa_{\frac{2}{4}15}^2 &= \mp (l_{2+4}^c + l_{5+6}^c) + \eta_{\frac{2}{4}} (-l_{2-4}^s + l_{5-6}^s), \\ l_{1\pm3}^c &= \cosh n_1 \pm a^2 \cosh n_3; \qquad l_{2\pm4}^c = \cosh n_2 \pm a^2 \cosh n_4; \\ l_{5\pm6}^c &= aa_{46} \cosh n_5 \pm \frac{a}{a_{46}} \cosh n_6; \ l_{7\pm8}^c &= aa_{46} \cosh n_7 \pm \frac{a}{a_{46}} \cosh n_8; \\ l_{1\pm3}^s &= \sinh n_1 \pm a^2 \sinh n_3; \qquad l_{2\pm4}^s &= \sinh n_2 \pm a^2 \sinh n_4; \\ l_{5\pm6}^s &= aa_{46} \sinh n_5 \pm \frac{a}{a_{46}} \sinh n_6; \ l_{7\pm8}^s &= aa_{46} \sinh n_7 \pm \frac{a}{a_{46}} \sinh n_8. \end{aligned}$$

Позначення, введені в виразах (1.23)-(1.25), мають вигляд:

$$\Delta_{1l,j}^{e} = \begin{vmatrix} \varkappa_{1l,j}^{e} & -\varkappa_{12} & -\varkappa_{13} & -\varkappa_{14} \\ \varkappa_{2l,j}^{e} & 2D - \varkappa_{22} & -\varkappa_{23} & -\varkappa_{24} \\ \varkappa_{3l,j}^{e} & -\varkappa_{32} & 2D - \varkappa_{33} & -\varkappa_{34} \\ \varkappa_{4l,j}^{e} & -\varkappa_{42} & -\varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix},$$
(A.2)
$$\Delta_{3l,j}^{e} = \begin{vmatrix} 2D - \varkappa_{11} & -\varkappa_{12} & \varkappa_{1l,j}^{e} & -\varkappa_{14} \\ -\varkappa_{21} & 2D - \varkappa_{22} & \varkappa_{2l,j}^{e} & -\varkappa_{24} \\ -\varkappa_{31} & -\varkappa_{32} & \varkappa_{4l,j}^{e} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix},$$
$$\Delta_{2l,j}^{e} = \begin{vmatrix} 2D - \varkappa_{11} & \varkappa_{1l,j}^{e} & -\varkappa_{13} & -\varkappa_{14} \\ -\varkappa_{21} & \varkappa_{2l,j}^{e} & -\varkappa_{23} & -\varkappa_{24} \\ -\varkappa_{31} & \varkappa_{3l,j}^{e} & 2D - \varkappa_{33} & -\varkappa_{34} \\ -\varkappa_{41} & -\varkappa_{4l,j}^{e} & -\varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix},$$
$$\Delta_{4l,j}^{e} = \begin{vmatrix} 2D - \varkappa_{11} & -\varkappa_{12} & -\varkappa_{13} & \varkappa_{1l,j}^{e} \\ -\varkappa_{21} & \varkappa_{4l,j}^{e} & -\varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{vmatrix},$$
$$\Delta_{4l,j}^{e} = \begin{vmatrix} 2D - \varkappa_{11} & -\varkappa_{12} & -\varkappa_{13} & \varkappa_{1l,j}^{e} \\ -\varkappa_{21} & 2D - \varkappa_{22} & -\varkappa_{23} & \varkappa_{2l,j}^{e} \\ -\varkappa_{31} & -\varkappa_{32} & 2D - \varkappa_{33} & \varkappa_{2l,j}^{e} \\ -\varkappa_{31} & -\varkappa_{32} & 2D - \varkappa_{33} & \varkappa_{2l,j}^{e} \end{vmatrix},$$

$$\begin{aligned} \varkappa_{fl}^{e} &= \beta(\psi_{1l}^{+}\varkappa_{f11} + \psi_{2l}^{+}\varkappa_{f12})(\eta_{1} + \eta_{3}) + \\ &+ \beta(\psi_{2l}^{+}\varkappa_{f11} + \psi_{3l}^{+}\varkappa_{f12})(\eta_{2} + \eta_{4}) + \\ &+ \beta(\psi_{1l}^{-}\varkappa_{f13} + \psi_{2l}^{-}\varkappa_{f14})(\eta_{1} - \eta_{3}) + \\ &+ \beta(\psi_{2l}^{-}\varkappa_{f13} + \psi_{3l}^{-}\varkappa_{f14})(\eta_{2} - \eta_{4}) + \\ &+ 2\beta\delta_{l}(\rho_{f1} + \rho_{f2}), \\ \varkappa_{fj}^{e} &= \beta\psi_{1j}^{+}(\varkappa_{f11}\eta_{1} + \varkappa_{f13}\eta_{3}) + \beta\psi_{1j}^{-}(\varkappa_{f13}\eta_{1} - \varkappa_{f11}\eta_{3}) + \\ &+ \beta\psi_{2j}^{+}[\varkappa_{f12}(\eta_{1} - \eta_{3}) + \varkappa_{f13}(\eta_{2} + \eta_{4})] + \end{aligned}$$

$$\begin{split} &+\beta\psi_{2j}^{-}[\varkappa_{f14}(\eta_{1}+\eta_{3})+\varkappa_{f11}(\eta_{2}-\eta_{4})]+\\ &+\beta\psi_{3j}^{+}(\varkappa_{f12}\eta_{2}+\varkappa_{f14})\eta_{4}+\beta\psi_{3j}^{-}(\varkappa_{f14}\eta_{2}-\varkappa_{f12}\eta_{4})+\\ &+2\beta\delta_{j}\rho_{fj},\\ \psi_{1l}^{\pm}=\frac{1}{4}(\psi_{11l}\pm\psi_{13l}),\ \psi_{2l}^{\pm}=\frac{1}{4}(\psi_{12l}\pm\psi_{14l}),\ \psi_{3l}^{\pm}=\frac{1}{4}(\psi_{22l}\pm\psi_{24l}),\\ \rho_{\frac{1}{3}1}=-2(l_{3\pm4}^{s}-\eta_{\frac{1}{3}}l_{3\pm4}^{c}),\rho_{\frac{1}{3}2}=-l_{5\pm6}^{s}\pm l_{7-8}^{s}+\eta_{\frac{1}{3}}(l_{5\pm6}^{c}+l_{7\pm8}^{c}),\\ \rho_{\frac{2}{4}1}=2(l_{3\pm4}^{s}+\eta_{\frac{1}{3}}l_{3\pm4}^{c}),\ \rho_{\frac{2}{4}2}=\pm l_{5-6}^{s}-l_{7\pm8}^{s}+\eta_{\frac{1}{3}}(l_{5\pm6}^{c}+l_{7\pm8}^{c}),\\ \rho_{\frac{1}{3}j}=-[l_{5-6}^{s}\mp l_{7\pm8}^{s}-\eta_{\frac{1}{3}}(l_{5-6}^{c}+l_{7-8}^{c})],\\ \rho_{\frac{2}{4}j}=-[\mp l_{5\pm6}^{s}+l_{7-8}^{s}-\eta_{\frac{2}{4}}(l_{5-6}^{c}+l_{7-8}^{c})],\\ l_{3\pm4}^{s}=a^{2}\mathrm{sh}n_{3}\pm a^{2}\mathrm{sh}n_{4}, l_{3\pm4}^{c}=a^{2}\mathrm{ch}n_{3}+a^{2}\mathrm{ch}n_{4}. \end{split}$$

А.2. Термодинамічні характеристики GPI при відсутності зсувних деформацій

Компоненти ізотермічної статичної діелектричної проникності механічно затиснутого кристала GPI:

$$\chi_{11,33}^{\varepsilon} = \chi_{11,33}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta}{2\upsilon\Delta_{1,3}} \{ (\mu_{13}^{x,z})^2 [\widetilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{24}^-] + (\mu_{24}^{x,z})^2 [\widetilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{13}^-] \mp \\ + (\mu_{24}^{x,z})^2 [\widetilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{13}^-] \mp \\ \mp 2\mu_{13}^{x,z} \mu_{24}^{x,z} [\widetilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\beta\nu_2^-] \},$$

$$\chi_{22}^{\varepsilon} = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta}{2\upsilon\Delta_2} \{ (\mu_{13}^{y})^2 [\widetilde{D}\varkappa_{13} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{24}^+] + \\ + (\mu_{24}^{y})^2 [\widetilde{D}\varkappa_{24} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{13}^+] - \\ - 2\mu_{13}^{y} \mu_{24}^{y} [\widetilde{D}\varkappa + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\beta\nu_2^+] \}$$
(A.3)

Де використано такі позначення:

$$\begin{split} \Delta_{1,3} &= \widetilde{D}^2 - \widetilde{D}(\lambda_{24}\varphi_{13}^- + \lambda_{13}\varphi_{24}^- + 2\lambda\beta\nu_2^-) + \\ &+ (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)[\varphi_{13}^-\varphi_{24}^- - (\beta\nu_2^-)^2], \\ \Delta_2 &= \widetilde{D}^2 - \widetilde{D}(\varkappa_{13}\varphi_{13}^+ + \varkappa_{24}\varphi_{24}^+ + 2\varkappa\beta\nu_2^+) + \\ &+ (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)[\varphi_{13}^+\varphi_{24}^+ - (\beta\nu_2^+)^2]. \\ \widetilde{D} &= \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2\cosh(y_{13} - y_{24}) + \end{split}$$

$$\begin{aligned} +2a\cosh y_{13} + 2a\cosh y_{24} + a^2 + 1, \\ \varphi_{13}^{\pm} &= \frac{1}{1 - \eta_{13}^2} + \beta \nu_1^{\pm}, \quad \varphi_{24}^{\pm} = \frac{1}{1 - \eta_{24}^2} + \beta \nu_3^{\pm}; \\ \nu_l^{\pm} &= \nu_l^{0\pm} + \sum_{j=1,2,3,5} \psi_{lj}^{\pm} \varepsilon_j, (l = 1, 2, 3), \\ \nu_1^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{11}^0 \pm J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^{\pm} = \frac{1}{4} (\psi_{11i} \pm \psi_{13i}), \\ \nu_2^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{12}^0 \pm J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^{\pm} = \frac{1}{4} (\psi_{12i} \pm \psi_{14i}); \\ \nu_3^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{22}^0 \pm J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^{\pm} = \frac{1}{4} (\psi_{22i} \pm \psi_{24i}), \\ \lambda_{13} &= 1 + a^2 + 2a\cosh y_{13}, \lambda_{24} = 1 + a^2 + 2a\cosh y_{13} - \eta_{13}^2 \widetilde{D}, \\ \varkappa_{13} &= \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2\cosh(y_{13} - y_{24}) + 2a\cosh y_{13} - \eta_{13}^2 \widetilde{D}, \\ \varkappa_{24} &= \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2\cosh(y_{13} - y_{24}) - \eta_{13}\eta_{24} \widetilde{D}, \\ \eta_{13} &= y_1 = y_3, \quad y_{24} = y_2 = y_4, \quad \eta_{13} = \eta_1 = \eta_3, \quad \eta_{24} = \eta_2 = \eta_4, \end{aligned}$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{2l} (l=1,2,3,5) GPI:

$$e_{2l} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l}\right)_{E_2} = e_{2l}^0 +$$

$$+ \frac{\mu_{13}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_1^{\psi} + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_2^{\psi} - 2\delta_l\tau_1^{\delta}] -$$

$$- \frac{\mu_{24}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_2^{\psi} + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_3^{\psi} - 2\delta_l\tau_2^{\delta}],$$
(A.4)

де

$$\begin{split} \tau_1^{\psi} &= \widetilde{D}\varkappa_{13} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{24}^+, \quad \tau_2^{\psi} = \widetilde{D}\varkappa + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\beta\nu_2^+, \\ \tau_3^{\psi} &= \widetilde{D}\varkappa_{24} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{13}^+, \\ \tau_1^{\delta} &= [\widetilde{D} - (\varkappa_{24}\varphi_{24}^+ + \varkappa\beta\nu_2^+)]\rho_{13} + (\varkappa\varphi_{24}^+ + \varkappa_{13}\beta\nu_2^+)\rho_{24}, \\ \tau_2^{\delta} &= [\widetilde{D} - (\varkappa_{13}\varphi_{13}^+ + \varkappa\beta\nu_2^+)\rho_{24} + (\varkappa\varphi_{13}^+ + \varkappa_{24}\beta\nu_2^+)\rho_{24}, \\ \rho_{13} &= [a^2\sinh(y_{13} - y_{24}) + a\sinh y_{13}] - \eta_{13}M, \\ \rho_{24} &= [-a^2\sinh(y_{13} - y_{24}) + a\sinh y_{24}] - \eta_{24}M, \\ M &= a^2\cosh(y_{13} - y_{24}) + a\cosh y_{13} + a\cosh y_{24} + a^2. \end{split}$$

Пружні сталі GPI при постійному полі:

$$c_{ij}^{E} = \left(\frac{\partial \sigma_{i}}{\partial \varepsilon_{i}}\right)_{E_{2}} = c_{ij}^{E0} - \frac{2\beta}{v\Delta_{2}} \{(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_{1}^{\psi} + \\ + [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24}) + \\ + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})]\tau_{2}^{\psi} + \\ + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_{3}^{\psi}\} + \\ + \frac{4\beta\delta_{i}}{v\Delta_{2}}[(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_{1}^{\delta} + (\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_{2}^{\delta}] + \\ + \frac{4\beta\delta_{i}}{v\Delta_{2}}[(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_{1}^{\delta} + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_{2}^{\delta}] - \\ - \frac{8\beta\delta_{i}\delta_{j}}{v\widetilde{D}\Delta_{2}}\{(\rho_{13}\varphi_{13}^{+} + \rho_{24}\beta\nu_{2}^{+})\tau_{1}^{\delta} + (\rho_{24}\varphi_{24}^{+} + \rho_{13}\beta\nu_{2}^{+})\tau_{2}^{\delta}\} - \\ - \frac{4\beta\delta_{i}\delta_{j}}{v\widetilde{D}^{2}}\{[2a^{2}\cosh(y_{13} - y_{24}) + a\cosh y_{13} + a\cosh y_{24} + 2a^{2}]\widetilde{D} - 2M^{2}\}.$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики GPI можна отримати, використовуючи розраховані вище співвідношення. Зокрема, отримано матрицю ізотермічних податливостей при сталому полі s_{ij}^E , яка є оберненою до матриці пружних сталих c_{ij}^E :

$$\widehat{C^{E}} = \begin{pmatrix} c_{11}^{E} & c_{12}^{E} & c_{13}^{E} & c_{15}^{E} \\ c_{12}^{E} & c_{22}^{E} & c_{23}^{E} & c_{25}^{E} \\ c_{13}^{E} & c_{23}^{E} & c_{33}^{E} & c_{35}^{E} \\ c_{15}^{E} & c_{25}^{E} & c_{35}^{E} & c_{55}^{E} \end{pmatrix}, \quad \widehat{S^{E}} = (\widehat{C^{E}})^{-1},$$
(A.6)

сталі п'єзоелектричної напруги:

$$h_{2j} = -\left(\frac{\partial E_2}{\partial \varepsilon_j}\right)_{P_i} = \frac{e_{2j}}{\chi_{22}^{\varepsilon}}, \quad (j = 1, 2, 3, 5), \tag{A.7}$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{2j} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \sigma_j}\right)_{E_i} = \sum_{j'} e_{2j'} s_{j'j}^E, \quad (j, j' = 1, 2, 3, 5),$$
(A.8)

ізотермічна діелектричну сприйнятливість вільного кристала

$$\chi_{22}^{\sigma} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2}\right)_{\sigma_j} = \chi_{22}^{\varepsilon} + \sum_j e_{ij} d_{ij}, \quad (j = 1, 2, 3, 5), \tag{A.9}$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{2j} = -\left(\frac{\partial E_2}{\partial \sigma_j}\right)_{P_2} = \frac{d_{2j}}{\chi_{22}^{\sigma}}, \quad (j = 1, 2, 3, 5).$$
 (A.10)

Молярна ентропія кристала, що обумовлена протонною підсистемою:

$$S = \frac{R}{4} \left\{ -2\ln 2 + \ln(1 - \eta_{13}) + \ln(1 - \eta_{24}) + 2\ln\widetilde{D} - (A.11) - 2(\beta\nu_1^+\eta_{13} + \beta\nu_2^+\eta_{24})\eta_{13} - 2(\beta\nu_2^+\eta_{13} + \beta\nu_3^+\eta_{24})\eta_{24} + \frac{4w}{T\widetilde{D}}M \right\}.$$

А.3. Термодинамічні характеристики GPI без розщеплення параметрів взаємодії при зсувних деформаціях

Компоненти ізотермічної статичної діелектричної проникності механічно затиснутого кристала GPI:

$$\chi_{11,33}^{\varepsilon} = \chi_{11,33}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta}{2\upsilon\Delta_{1,3}} \{ (\mu_{13}^{x,z})^2 [\widetilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{24}^-] + (A.12) \\ + (\mu_{24}^{x,z})^2 [\widetilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{13}^-] \mp \\ \mp 2\mu_{13}^{x,z} \mu_{24}^{x,z} [\widetilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\beta\nu_2^-] \},$$

$$\Delta_{1,3} = \widetilde{D}^2 - \widetilde{D}(\lambda_{24}\varphi_{13}^- + \lambda_{13}\varphi_{24}^- + 2\lambda\beta\nu_2^-) + \\ + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)[\varphi_{13}^-\varphi_{24}^- - (\beta\nu_2^-)^2],$$

$$\chi_{22}^{\varepsilon} = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta}{2\upsilon\Delta_2} \{ (\mu_{13}^y)^2 [\widetilde{D}\varkappa_{13} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{24}^+] + (A.13) + (\mu_{24}^y)^2 [\widetilde{D}\varkappa_{24} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{13}^+] - (2\mu_{13}^y\mu_{24}^y [\widetilde{D}\varkappa + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\beta\nu_2^+] \}$$

$$\Delta_2 = \widetilde{D}^2 - \widetilde{D}(\varkappa_{13}\varphi_{13}^+ + \varkappa_{24}\varphi_{24}^+ + 2\varkappa\beta\nu_2^+) + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)[\varphi_{13}^+\varphi_{24}^+ - (\beta\nu_2^+)^2].$$

Де використано такі позначення:

$$\widetilde{D} = \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2 \cosh(y_{13} - y_{14}) + a^2 \cosh(y_{14} - y$$

$$\begin{aligned} +2a\cosh y_{13} + 2a\cosh y_{24} + a^{2} + 1, \\ \varphi_{13}^{\pm} &= \frac{1}{1 - \eta_{13}^{2}} + \beta \nu_{1}^{\pm}, \quad \varphi_{24}^{\pm} &= \frac{1}{1 - \eta_{24}^{2}} + \beta \nu_{3}^{\pm}; \\ \nu_{l}^{\pm} &= \nu_{l}^{0\pm} + \sum_{j=1}^{6} \psi_{lj}^{\pm} \varepsilon_{j}, (l = 1, 2, 3), \\ \nu_{1}^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{11}^{0} \pm J_{13}^{0}); \quad \psi_{1i}^{\pm} &= \frac{1}{4} (\psi_{11i} \pm \psi_{13i}), \\ \nu_{2}^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{12}^{0} \pm J_{14}^{0}); \quad \psi_{2i}^{\pm} &= \frac{1}{4} (\psi_{12i} \pm \psi_{14i}); \\ \nu_{3}^{0\pm} &= \frac{1}{4} (J_{22}^{0} \pm J_{24}^{0}); \quad \psi_{3i}^{\pm} &= \frac{1}{4} (\psi_{22i} \pm \psi_{24i}), \\ \lambda_{13} &= 1 + a^{2} + 2a\cosh y_{13}, \lambda_{24} = 1 + a^{2} + 2a\cosh y_{24}, \lambda = 1 - a^{2}, \\ \varkappa_{13} &= \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^{2}\cosh(y_{13} - y_{24}) + 2a\cosh y_{13} - \eta_{13}^{2}\widetilde{D}, \\ \varkappa_{24} &= \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^{2}\cosh(y_{13} - y_{24}) + 2a\cosh y_{24} - \eta_{24}^{2}\widetilde{D}, \\ \varkappa &= \cosh(y_{13} + y_{24}) - a^{2}\cosh(y_{13} - y_{24}) - \eta_{13}\eta_{24}\widetilde{D}, \\ y_{13} &= y_{1} = y_{3}, \quad y_{24} = y_{2} = y_{4}, \quad \eta_{13} = \eta_{1} = \eta_{3}, \quad \eta_{24} = \eta_{2} = \eta_{4}, \end{aligned}$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзо
електричної напруги e_{2l} (l=1,2,3,5) GPI:

$$e_{2l} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l}\right)_{E_2} = e_{2l}^0 +$$

$$+ \frac{\mu_{13}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_1^{\psi} + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_2^{\psi} - 2\delta_l \tau_1^{\delta}] -$$

$$- \frac{\mu_{24}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_2^{\psi} + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_3^{\psi} - 2\delta_l \tau_2^{\delta}],$$
(A.14)

де

$$\begin{split} \tau_{1}^{\psi} &= \widetilde{D}\varkappa_{13} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^{2})\varphi_{24}^{+}, \quad \tau_{2}^{\psi} = \widetilde{D}\varkappa + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^{2})\beta\nu_{2}^{+}, \\ \tau_{3}^{\psi} &= \widetilde{D}\varkappa_{24} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^{2})\varphi_{13}^{+}, \\ \tau_{1}^{\delta} &= [\widetilde{D} - (\varkappa_{24}\varphi_{24}^{+} + \varkappa\beta\nu_{2}^{+})]\rho_{13} + (\varkappa\varphi_{24}^{+} + \varkappa_{13}\beta\nu_{2}^{+})\rho_{24}, \\ \tau_{2}^{\delta} &= [\widetilde{D} - (\varkappa_{13}\varphi_{13}^{+} + \varkappa\beta\nu_{2}^{+}]\rho_{24} + (\varkappa\varphi_{13}^{+} + \varkappa_{24}\beta\nu_{2}^{+})\rho_{24}, \\ \rho_{13} &= [a^{2}\sinh(y_{13} - y_{24}) + a\sinh y_{13}] - \eta_{13}M, \\ \rho_{24} &= [-a^{2}\sinh(y_{13} - y_{24}) + a\sinh y_{24}] - \eta_{24}M, \\ M &= a^{2}\cosh(y_{13} - y_{24}) + a\cosh y_{13} + a\cosh y_{24} + a^{2}. \end{split}$$

Пружні сталі GPI при постійному полі:

$$c_{ij}^{E} = \left(\frac{\partial \sigma_{i}}{\partial \varepsilon_{i}}\right)_{E_{2}} = c_{ij}^{E0} - \frac{2\beta}{v\Delta_{2}} \{(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_{1}^{\psi} + \\ + [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24}) + \\ + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})]\tau_{2}^{\psi} + \\ + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_{3}^{\psi}\} + \\ + \frac{4\beta\delta_{i}}{v\Delta_{2}}[(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_{1}^{\delta} + (\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_{2}^{\delta}] + \\ + \frac{4\beta\delta_{j}}{v\Delta_{2}}[(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_{1}^{\delta} + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_{2}^{\delta}] - \\ - \frac{8\beta\delta_{i}\delta_{j}}{v\widetilde{D}\Delta_{2}}\{(\rho_{13}\varphi_{13}^{+} + \rho_{24}\beta\nu_{2}^{+})\tau_{1}^{\delta} + (\rho_{24}\varphi_{24}^{+} + \rho_{13}\beta\nu_{2}^{+})\tau_{2}^{\delta}\} - \\ - \frac{4\beta\delta_{i}\delta_{j}}{v\widetilde{D}^{2}}\{[2a^{2}\cosh(y_{13} - y_{24}) + a\cosh y_{13} + a\cosh y_{24} + 2a^{2}]\widetilde{D} - 2M^{2}\}.$$

сталі п'єзоелектричної напруги:

$$h_{2j} = -\left(\frac{\partial E_2}{\partial \varepsilon_j}\right)_{P_i} = \frac{e_{2j}}{\chi_{22}^{\varepsilon}}, \quad (j = 1, 2, 3, 5), \tag{A.16}$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{2j} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \sigma_j}\right)_{E_i} = \sum_{j'} e_{2j'} s^E_{j'j}, \quad (j, j' = 1, 2, 3, 5),$$
(A.17)

ізотермічну діелектричну сприйнятливість вільного кристала

$$\chi_{22}^{\sigma} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2}\right)_{\sigma_j} = \chi_{22}^{\varepsilon} + \sum_j e_{ij} d_{ij}, \quad (j = 1, 2, 3, 5), \tag{A.18}$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{2j} = -\left(\frac{\partial E_2}{\partial \sigma_j}\right)_{P_2} = \frac{d_{2j}}{\chi_{22}^{\sigma}}, \quad (j = 1, 2, 3, 5).$$
 (A.19)

Молярна ентропія кристала, що обумовлена протонною підсистемою:

$$S = \frac{R}{4} \left\{ -2\ln 2 + \ln(1 - \eta_{13}) + \ln(1 - \eta_{24}) + 2\ln\widetilde{D} - (A.20) - 2(\beta\nu_1^+\eta_{13} + \beta\nu_2^+\eta_{24})\eta_{13} - 2(\beta\nu_2^+\eta_{13} + \beta\nu_3^+\eta_{24})\eta_{24} + \frac{4w}{T\widetilde{D}}M \right\}.$$

А.4. Термодинамічні характеристики GPI без розщеплення параметрів взаємодії при зсувних деформаціях, та з врахуванням залежності ефективних дипольних моментів від параметрів порядку

Компоненти вектора поляризації:

$$P_{1} = e_{14}^{0} \varepsilon_{4} + e_{16}^{0} \varepsilon_{6} + \chi_{11}^{\varepsilon_{0}} E_{1} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{x}(\eta_{1} - \eta_{3}) - \mu_{24}^{x}(\eta_{2} - \eta_{4})], \qquad (A.21)$$

$$P_{2} = e_{21}^{0} \varepsilon_{1} + e_{22}^{0} \varepsilon_{2} + e_{23}^{0} \varepsilon_{3} + e_{25}^{0} \varepsilon_{5} + \chi_{22}^{\varepsilon_{0}} E_{2} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{y}(\eta_{1} + \eta_{3}) - \mu_{24}^{y}(\eta_{2} + \eta_{4})] + \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^{4} \eta_{f}^{3} \mu_{f}', \qquad P_{3} = e_{34}^{0} \varepsilon_{4} + e_{66}^{0} \varepsilon_{6} + \chi_{33}^{\varepsilon_{0}} E_{3} + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^{z}(\eta_{1} - \eta_{3}) + \mu_{24}^{z}(\eta_{2} - \eta_{4})].$$

Статичні ізотермічні діелектричні проникності механічно затиснутого кристала:

$$\chi_{11}^{\varepsilon} = \lim_{E_{1} \to 0} \left(\frac{\partial P_{1}}{\partial E_{1}} \right)_{\varepsilon_{j}} = \chi_{11}^{\varepsilon_{0}} + (A.22)$$

$$+ \frac{\beta}{2\upsilon\Delta_{1,3}} \{ (\mu_{13}^{x})^{2} [\tilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^{2})\tilde{\varphi}_{24}^{-}] + (\mu_{24}^{x})^{2} [\tilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^{2})\tilde{\varphi}_{13}^{-}] - (-2\mu_{13}^{x}\mu_{24}^{x} [\tilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^{2})\beta\nu_{2}^{-}] \},$$

$$\chi_{22}^{\varepsilon} = \lim_{E_{2} \to 0} \left(\frac{\partial P_{2}}{\partial E_{2}} \right)_{\varepsilon_{j}} = \chi_{22}^{\varepsilon_{0}} + (A.23)$$

$$+ \frac{\beta}{2\upsilon\Delta_{2}} \{ (\tilde{\mu}_{13}^{y})^{2} [\tilde{D}\varkappa_{13} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^{2})\tilde{\varphi}_{24}^{+}] + (\tilde{\mu}_{24}^{y})^{2} [\tilde{D}\varkappa_{24} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^{2})\tilde{\varphi}_{13}^{+}] - (-2\tilde{\mu}_{13}^{y}\tilde{\mu}_{24}^{y} [\tilde{D}\varkappa + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^{2})\beta\nu_{2}^{+}] \},$$

$$\chi_{33}^{\varepsilon} = \lim_{E_{3} \to 0} \left(\frac{\partial P_{3}}{\partial E_{3}} \right)_{\varepsilon_{j}} = \chi_{33}^{\varepsilon_{0}} + (A.24)$$

$$+\frac{\beta}{2\upsilon\Delta_{1,3}}\{(\mu_{13}^z)^2[\widetilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\widetilde{\varphi}_{24}^-] + \\ +(\mu_{24}^z)^2[\widetilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\widetilde{\varphi}_{13}^-] + \\ +2\mu_{13}^z\mu_{24}^z[\widetilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\beta\nu_2^-]\},$$

де введено позначення:

$$\begin{split} \tilde{D} &= \operatorname{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \operatorname{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2\operatorname{ach}y_{13} + 2\operatorname{ach}y_{24} + a^2 + 1, \\ y_{13} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{13}}{1 - \eta_{13}} + \beta \nu_1^+ \eta_{13} + \beta \nu_2^+ \eta_{24} + \frac{\beta}{2} (\mu_{13}^y E_2 + 3\eta_1^2 \mu_{13}' E_2), \\ y_{24} &= \beta \nu_2^+ \eta_{13} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{24}}{1 - \eta_{24}} + \beta \nu_3^+ \eta_{24} - \frac{\beta}{2} (\mu_{24}^y E_2 - 3\eta_2^2 \mu_{24}' E_2), \\ a &= e^{-\frac{1}{k_B T} (w^0 + \sum_{j=1}^6 \delta_{j} \varepsilon_j)}, \quad \eta_1 = \eta_3 = \eta_{13}, \quad \eta_2 = \eta_4 = \eta_{24} \\ \nu_1^{0+} &= \frac{1}{4} (J_{11}^0 + J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^+ = \frac{1}{4} (\psi_{11i} + \psi_{13i}), \quad \nu_l^+ = \nu_l^{0+} + \sum_{i=1}^6 \psi_{li}^+ \varepsilon_i, \\ \nu_2^{0+} &= \frac{1}{4} (J_{12}^0 + J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^+ = \frac{1}{4} (\psi_{12i} + \psi_{14i}), \\ \lambda_{1,3} &= \tilde{D}^2 - \tilde{D} [\lambda_{24} \tilde{\varphi}_{13}^- + \lambda_{13} \tilde{\varphi}_{24}^- + 2\lambda \beta \nu_2^-] + \\ + (\lambda_{13} \lambda_{24} - \lambda^2) [\tilde{\varphi}_{13}^- \tilde{\varphi}_{24}^- - (\beta \nu_2^-)^2], \\ \Delta_2 &= \tilde{D}^2 - \tilde{D} [\varkappa_{13} \tilde{\varphi}_{13}^+ + \varkappa_{24} \tilde{\varphi}_{24}^+ + 2\varkappa \beta \nu_2^+] + \\ + (\varkappa_{13} \varkappa_{24} - \varkappa^2) [\tilde{\varphi}_{13}^+ \tilde{\varphi}_{24}^- - (\beta \nu_2^-)^2], \\ \varphi_{13}^\pm &= \frac{1}{1 - \eta_{13}^2} + \beta \nu_1^\pm, \quad \varphi_{24}^\pm = \frac{1}{1 - \eta_{24}^2} + \beta \nu_3^\pm, \\ \tilde{\varphi}_{13}^\pm &= \varphi_{13}^\pm + 3\beta \mu_{13}' \eta_{13} E_2, \quad \tilde{\varphi}_{24}^\pm = \varphi_{24}^\pm + 3\beta \mu_{24}' \eta_{24} E_2, \\ \tilde{\mu}_{13}^\mu &= \mu_1^\mu + 3\beta \mu_{13}' \eta_{13}^2, \quad \tilde{\mu}_{24}^\mu = \mu_{24}^\nu - 3\mu_{24}' \eta_{24}^2, \\ \nu_l^- &= \nu_l^{0-} + \sum_{i=1}^6 \psi_{li}^- \varepsilon_i, \\ \nu_l^0 &= \frac{1}{4} (J_{12}^0 - J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^- = \frac{1}{4} (\psi_{11i} - \psi_{13i}), \\ \nu_2^{0-} &= \frac{1}{4} (J_{12}^0 - J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^- = \frac{1}{4} (\psi_{12i} - \psi_{14i}), \\ \nu_3^0 &= \frac{1}{4} (J_{22}^0 - J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^- = \frac{1}{4} (\psi_{22i} - \psi_{24i}), \end{split}$$

$$\lambda_{13} = 1 + a^2 + 2\operatorname{ach} y_{13}, \ \lambda_{24} = 1 + a^2 + 2\operatorname{ach} y_{24}, \ \lambda = 1 - a^2,$$

$$\varkappa_{13} = \operatorname{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \operatorname{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2\operatorname{ach} y_{13} - \eta_{13}^2 \widetilde{D},$$

$$\varkappa_{24} = \operatorname{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \operatorname{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2\operatorname{ach} y_{24} - \eta_{24}^2 \widetilde{D},$$

$$\varkappa = \operatorname{ch}(y_{13} + y_{24}) - a^2 \operatorname{ch}(y_{13} - y_{24}) - \eta_{13} \eta_{24} \widetilde{D}.$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{2i} (i=1, 2, 3, 5):

$$e_{2i} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_i}\right)_{E_2} = e_{2i}^0 + \frac{\tilde{\mu}_{13}^y}{v}\gamma_{13i} - \frac{\tilde{\mu}_{24}^y}{v}\gamma_{24i},\tag{A.25}$$

де використано позначення:

$$\begin{split} \gamma_{13i} &= \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_1^{\psi} + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_2^{\psi} - 2\delta_i\tau_1^{\delta}], \\ \gamma_{24i} &= \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_2^{\psi} + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_3^{\psi} - 2\delta_i\tau_2^{\delta}], \\ \tau_1^{\psi} &= \widetilde{D}\varkappa_{13} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\widetilde{\varphi}_{24}^{+}, \\ \tau_2^{\psi} &= \widetilde{D}\varkappa + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\beta\nu_2^{+}, \\ \tau_3^{\psi} &= \widetilde{D}\varkappa_{24} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\widetilde{\varphi}_{13}^{+}, \\ \tau_1^{\delta} &= \widetilde{D}\rho_{13} - (\varkappa_{24}\rho_{13} - \varkappa\rho_{24})\widetilde{\varphi}_{24}^{+} + (\varkappa_{13}\rho_{24} - \varkappa\rho_{13})\beta\nu_2^{+}, \\ \tau_2^{\delta} &= [\widetilde{D}\rho_{24} - (\varkappa_{13}\rho_{24} - \varkappa\rho_{13})\widetilde{\varphi}_{13}^{+} + (\varkappa_{24}\rho_{13} - \varkappa\rho_{24})\beta\nu_2^{+}, \\ \rho_{13} &= [a^2\mathrm{sh}(y_{13} - y_{24}) + a\mathrm{shy}_{13}] - \eta_{13}M, \\ \rho_{24} &= [-a^2\mathrm{sh}(y_{13} - y_{24}) + a\mathrm{shy}_{24}] - \eta_{24}M, \\ M &= a^2\mathrm{ch}(y_{13} - y_{24}) + a\mathrm{ch}y_{13} + a\mathrm{ch}y_{24} + a^2. \end{split}$$

Пружні сталі:

$$c_{ij}^{E} = \left(\frac{\partial \sigma_{i}}{\partial \varepsilon_{i}}\right)_{E_{2}} = c_{ij}^{E0} - \frac{2\beta}{v\Delta_{2}} \{(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_{1}^{\psi} + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_{3}^{\psi} + (A.26) + [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24}) + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})]\tau_{2}^{\psi}\} + \frac{4\beta\delta_{i}}{v\Delta_{2}} [(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_{1}^{\delta} + (\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_{2}^{\delta}] +$$

$$+\frac{4\beta\delta_{j}}{\upsilon\Delta_{2}}[(\psi_{1i}\eta_{13}+\psi_{2i}\eta_{24})\tau_{1}^{\delta}+(\psi_{2i}\eta_{13}+\psi_{3i}\eta_{24})\tau_{2}^{\delta}]-\frac{8\beta\delta_{i}\delta_{j}}{\upsilon\widetilde{D}\Delta_{2}}\{[\rho_{13}\tilde{\varphi}_{13}^{+}+\rho_{24}\beta\nu_{2}^{+}]\tau_{1}^{\delta}+[\rho_{24}\tilde{\varphi}_{24}^{+}+\rho_{13}\beta\nu_{2}^{+}]\tau_{2}^{\delta}\}-\frac{4\beta\delta_{i}\delta_{j}}{\upsilon\widetilde{D}^{2}}\{[2a^{2}\mathrm{ch}(y_{13}-y_{24})+a\mathrm{ch}y_{13}+a\mathrm{ch}y_{24}+2a^{2}]\widetilde{D}-2M^{2}.\}$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики GPI можна знайти, використовуючи вище записані вирази. Зокрема, матриця пружних податливостей при постійному полі s_{ij}^E , яка є оберненою до матриці пружних сталих c_{ij}^E :

$$\hat{C}^{E} = \begin{pmatrix} c_{11}^{E} & c_{12}^{E} & c_{13}^{E} & c_{15}^{E} \\ c_{12}^{E} & c_{22}^{E} & c_{23}^{E} & c_{25}^{E} \\ c_{13}^{E} & c_{23}^{E} & c_{33}^{E} & c_{35}^{E} \\ c_{15}^{E} & c_{25}^{E} & c_{35}^{E} & c_{55}^{E} \end{pmatrix}, \quad \hat{S}^{E} = (\hat{C}^{E})^{-1},$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{2i} = \sum_{j} s_{ij}^{E} e_{2j}, \quad (i, j = 1, 2, 3, 5),$$
(A.27)

ізотермічна діелектрична проникність механічно вільного кристала:

$$\chi_{22}^{\sigma} = \chi_{22}^{\varepsilon} + \sum_{i} e_{2i} d_{2i}, \tag{A.28}$$

Молярна ентропія протонної підсистеми (тут *R* – газова стала):

$$S = -\frac{R}{4} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\eta,\varepsilon_i} = \frac{R}{4} \left\{ -2\ln 2 + \ln(1 - \eta_{13}) + \ln(1 - \eta_{24}) + (A.29) + 2\ln \widetilde{D} - 2(\beta \nu_1^+ \eta_{13} + \beta \nu_2^+ \eta_{24}) \eta_{13} - 2(\beta \nu_2^+ \eta_{13} + \beta \nu_3^+ \eta_{24}) \eta_{24} + \frac{4w}{T\widetilde{D}} M \right\},$$

ДОДАТОК Б

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

- The effect of transverse electric fields on dielectric, piezoelectric, elastic and thermal properties of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O / R. R. Levitskii,
 I. R. Zachek, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // *Condens. Matter Phys.* — 2009. — Vol. 12, no. 2. — P. 295–317.
- Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH₂PO₄ // Журн. фіз. досл. — 2012. — Т. 16, № 4. — С. 4702 : 1–11.
- Zachek I., Levitskii R., Vdovych A. Dielectric properties of monoclinic RbD₂PO₄. The influence of hydrostatic pressure // Ferroelectrics. — 2013. — Vol. 444, no. 1. — P. 67–75.
- Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Діелектрині властивості моноклінного RbD₂PO₄ // Фізика і хімія твердого тіла. — 2013. — Т. 14, № 3. — С. 513–518.
- Вплив п'єзоелектричного зв'язку на деформаційні ефекти у сегнетоелектриках К(H_{1-x}D_x)₂PO₄ / Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. С. Вдович,
 I. В. Стасюк // *Журн. фіз. досл.* — 2013. — Т. 17, № 4. — С. 4703 : 1–12.
- Electrocaloric effect in KH₂PO₄ family crystals / A. S. Vdovych,
 A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek // Condens. Matter Phys. —
 2014. Vol. 17, no. 4. P. 43703 : 1–10.
- 7. Зачек І. Р., Левицький Р. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску p_h

і напруги зсуву σ₅ на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоелектрика RbHSO₄ // *Журн. фіз. досл.* — 2015. — Т. 19, № 3. — С. 3703 : 1–9.

- Piezocaloric and multicaloric effect in the KH₂PO₄ type ferroelectrics / A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek // *Ferro-electrics*. — 2016. — Vol. 501, no. 1. — P. 83–90.
- Thermodynamic properties of ferroelectric NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ crystal /
 I. R. Zachek, Ya. Shchur, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych // *Physica B*. —
 2017. Vol. 520. P. 164–173.
- Influence of electric fields on dielectric properties of GPI ferroelectric /
 I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // Condens.
 Matter Phys. 2017. Vol. 20, no. 2. P. 23706 : 1–17.
- Зачек І. Р., Левицький Р. Р., Вдович А. С. Вплив гідростатичного тиску на релаксацію квазіодновимірного сегнетоелектрика GPI // Фізика і хімія твердого тіла. — 2017. — Т. 18, № 2. — С. 236–242.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. The effect of hydrostatic pressure on thermodynamic characteristics of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ type ferroelectric materials // Condens. Matter Phys. 2017. Vol. 20, no. 4. P. 43707 : 1–14.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. The influence of uniaxial pressures on thermodynamic properties of the GPI ferroelectric // J. Phys. Stud. 2017. Vol. 21, no. 1/2. P. 1704 : 1–12.
- Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Influence of uniaxial pressures on dynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric // J. Phys. Stud. — 2018. — Vol. 22, no. 2. — P. 2702 : 1–12.
- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Influence of longitudinal electric field on thermodynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric // Ukr. J. Phys. — 2018. — Vol. 63, no. 4. — P. 350–361.

- Dynamic properties of NH₃CH₂COOH·H₂PO₃ ferroelectric / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, O. B. Bilenka // *Condens. Matter Phys.* — 2018. — Vol. 21, no. 1. — P. 13704 : 1–13.
- 17. Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Deformation effects in glycinium phosphite ferroelectric // Condens. Matter Phys. 2018. Vol. 21, no. 3. P. 33702 : 1–17.
- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Calculation of transverse piezoelectric characteristics of quasi-one-dimensional glycine phosphite ferroelectric // Math. Model. Comput. — 2018. — Vol. 5, no. 2. — P. 242–252.
- Field-deformational effects in GPI ferroelectric materials / A. S. Vdovych,
 I. R. Zachek, R. R. Levitskii, I. V. Stasyuk // *Phase Transitions*. 2019. —
 Vol. 92, no. 5. P. 430–439.
- 20. Vdovych A. S., Levitskii, R. R.Zachek I. R. Effect of stresses σ₅, σ₆ and electric field E₃ on thermodynamic characteristics of GPI ferroelectric // J. Phys. Stud. 2019. Vol. 23, no. 3. P. 3702 : 1–8.
- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on phase transitions and thermodynamic characteristics of quasione-dimensional CsH₂PO₄ ferroelectric // Condens. Matter Phys. 2020. Vol. 23, no. 3. P. 33702 : 1–16.
- Vdovych A. S., Levitskii R. R., Zachek I. R. Field and deformation effects in RbHSO₄ ferroelectric // J. Phys. Stud. — 2020. — Vol. 24, no. 2. — P. 2702 : 1–13.
- 23. Левицький Р. Р., Зачек І. Р., Вдович А. С. Вплив поперечних електричних полів на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості сегнетової солі. Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2009. 57 с. (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-09-02U).
- 24. *Вдович А. С., Левицький Р. Р., Зачек І. Р.* Деформаційні і польові ефекти в сегнетоелектрику фосфіт гліцину. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем.,

2020. — 146 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP-20–05U).

- 25. Вдович А. С., Левицький Р. Р., Зачек І. Р. Вплив одновісних, гідростатичного тисків та поздовжнього електричного поля на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірного сегнетоелектрика CsH₂PO₄. — Львів : Ін-т фіз. конденс. систем., 2020. — 26 с. — (Препр./НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем.; ICMP–20–11U).
- 26. Electrocaloric effect in KH₂PO₄ [Electronic resource online] / A. S. Vdovych,
 A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek. 2014. 15 p. arXiv : 1405.1327v1.
- Levitsky R. R., Zachek I. R., Vdovych A. S. Influence of transverse electric fields on physical properties of the Rochelle salt NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O // Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, June 23-25, 2009: Programme and abstracts. — Lviv, 2009. — P. 183.
- Zachek I. R., Vdovych A. S., Levitsky R. R. Dielectric properties of monoclinic RbD₂PO₄. The effect of hydrostatic pressure // The Seventh International Seminar on Ferroelastic Physics, September 10 - 13, 2012, Voronezh, Russia: Book of abstracts. — Voronezh, 2012. — P. 147.
- Electrocaloric effect in Rocelle salt / A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // III Polish–Lithuanian– Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics, 31 August–4 September, 2014, Wroslaw, Poland: Book of abstracts. — Wroslaw, 2014. — P. 5.
- 30. Electrocaloric and Piezocaloric Effect in KH₂PO₄ Type Ferroelectrics / A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // The Eighth International Seminar on Ferroelastic Physics, 14-16 September, 2015, Voronezh, Russia: Abstract book. — Voronezh, 2015. — P. 84.
- Electrocaloric and Piezocaloric Effect in KH₂PO₄ Type Ferroelectrics /
 A. S. Vdovych, A. P. Moina, R. R. Levitsky, I. R. Zachek // 5th Semi-

nar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 26 – 27 October, 2015, Uzhhorod, Ukraine. — Uzhhorod, 2015. — P. 7–8.

- Thermodynamic properties of ferroelectric Glycine Phosphite / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, Ya. Y. Shchur, A. S. Vdovych // 6th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 17 – 18 October, 2016, Uzhhorod, Ukraine: Program and abstracts. — Uzhhorod, 2016. — P. 10–11.
- 33. Transverse field effect in GPI ferroelectrics / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // 7th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 24 April, 2017, Uzhhorod, Ukraine: Program and abstracts. — Uzhhorod, 2017. — P. 9–10.
- 34. Transverse field effect in GPI ferroelectrics: microscopic consideration / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 200.
- 35. Thermodynamic properties of ferroelectric Glycine Phosphite / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, Ya. Y. Shchur, A. S. Vdovych // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 217.
- 36. Zachek I. R., Levitskii R. R., Vdovych A. S. Effect of hydrostatic pressure on thermodynamic properties of ferroelectric GPI // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 218.
- 37. Relaxation dielectric properties of GPI crystal / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, O. B. Bilenka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and appli-
cations "OMEE-2017", May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. — Lviv, 2017. — P. 219.

- 38. Influence of shear stresses and electric field E₃ on thermodynamic characteristics of GPI ferroelectric / I. R. Zachek, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine: Programme & Abstract. — Uzhhorod, 2018. — P. 34.
- 39. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of mechanical stresses on thermodynamic characteristics of ferroelectric glycine phosphite // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine: Programme & Abstract. — Uzhhorod, 2018. — P. 43.
- 40. Левицький Р. Р., Вдович А. С., Зачек І. Р. Вплив корельованого переносу на термоелектричні властивості в моделі Фалікова–Кімбала // Програма і тези доповідей "Різдвяні дискусії 2019", Львів, 10–11 січня 2019 р. – Львів, 2019. – С. 10. – [J. Phys. Stud. – 2019. – Vol. 23, по. 1. – С. 1998–1].
- Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on dielectric properties of CDP ferroelectric // The 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications". July 3–6, 2019 Lviv, Ukraine: Programme of abstracts. — Lviv, 2019. — P. 165.
- 42. Vdovych A. S., Zachek I. R., Levitskii R. R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on dielectric properties of CDP ferroelectric // VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", 29 – 30 October, 2019, Uzhhorod, Ukraine: Programme and abstracts. — Uzhhorod, 2019. — P. 13–14.

ДОДАТОК В

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати дисертації представлялись на таких конференціях: "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Львів, 2009 р.); "2nd Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (UPL MFP-2)" (Львів, 2012 p.); "The Seventh International Seminar on Ferroelastic Physics" (Voronezh, Russia, 2012 p.); "III Polish–Lithuanian– Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics" (Wroslaw, Poland, 2014 p.); "The Eighth International Seminar on Ferroelastic Physics" (Voronezh, Russia, 2015 p.); 5th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhhorod, Ukraine, 2015 p.); 6th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhhorod, Ukraine, 2016 p.); 7th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhhorod, Ukraine, 2017 p.); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications "OMEE-2017" (Львів, 2017 р.); V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Uzhhorod, Ukraine, 2018 p.); the 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Львів, 2019) p.); VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Львів, 2019 р.); а також семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України

ПОДЯКИ

Я щиро вдячний своєму науковому керівнику проф. Роману Романовичу Левицькому за допомогу при постановці задачі та постійну допомогу при роботі над дисертацією. Також хочу подякувати проф. Ігорю Романовичу Зачеку за активну допомогу, а також член-кор. НАН України, проф. Ігорю Васильовичу Стасюку, пров. наук. сп. Ярославу Йосифовичу Щуру та ст.наук.сп. Аллі Пилипівній Моїні за цінні поради.