

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

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

Роман Романович Левицький
Ігор Романович Зачек
Андрій Степанович Вдович

ВПЛИВ ПОПЕРЕЧНИХ ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛІВ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ,
П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ І ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОВОЇ
СОЛІ

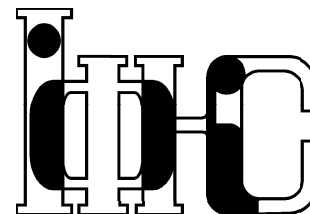
Роботу отримано 6 березня 2009 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-09-02U

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек*, А.С.Вдович

ВПЛИВ ПОПЕРЕЧНИХ ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛІВ НА
ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ І ТЕПЛОВІ
ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ

*Національний університет "Львівська Політехніка", 79013 Львів,
вул. Бандери, 12

ЛЬВІВ

УДК: 537.226.83/.86, 538.91

PACS: 77.84.-s, 64.60.Cn, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

Вплив поперечних електричних полів на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості сегнетової солі

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

Анотація. Недавно запропоновану чотирипідграткову модель для сегнетової солі розширено шляхом врахування п'єзоелектричних взаємодій зі зсувними деформаціями. В наближенні молекулярного поля отримано спонтанну поляризацію, компоненти тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики і пружні сталі. При належному виборі модельних параметрів отримано добрий кількісний опис наявних експериментальних даних. Вперше проведено ґрунтовне дослідження впливу поперечних полів на температури фазових переходів, діелектричні та пружні властивості сегнетової солі.

Influence of transverse electric fields on dielectric, piezoelectric, elastic and thermal properties of the Rochelle salt

R.R.Levitsky, I.R.Zachek, A.S.Vdovych

Abstract. Recently proposed four-sublattice model for Rochelle salt is enhanced by taking into account piezoelectric interactions with shear deformations. Spontaneous polarization, components of static dielectric permittivity tensor for both mechanically clamped and free crystals, their piezoelectric characteristics and elastic moduli are derived in the mean field approximation. A proper choice of model parameters provides a good quantitative description of the available experimental data. A comprehensive study of transverse field effect on phase transition temperatures, dielectric and elastic properties of Rochelle salt has been performed for the first time.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2009
Institute for Condensed Matter Physics 2009

1. Вступ

Сегнетова сіль (Rochelle salt – Rs) займає особливе місце в сім'ї сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками. Хоча вивчення її властивостей триває понад триста років, деякі особливості структури та точний механізм сегнетоелектричних фазових переходів у цьому кристалі все ще не з'ясовані. Структура Rs, її властивості та існуючі на цей час уявлення про можливий механізм фазових переходів у ній описані в [1, 2]. Найбільш характерною особливістю Rs є наявність у неї двох точок Кюрі. Фазові переходи в Rs є переходами другого роду. Сегнетоелектрична фаза, що існує в інтервалі температур 255–297 К, є моноклінною і належить до просторової групи $C_2^2-P2_1$. Спонтанна поляризація в Rs напрямлена вздовж a -осі. У низько- та високотемпературній параелектричних фазах Rs описується ромбічною просторовою групою $D_2^3-P2_12_12_1$. Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці.

Дослідження структури [3, 4] 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 [5]. Водночас присутність в Rs м'якої моди, що спостерігається в інфрачервоному спектрі відбивання і методом комбінаційного розсіяння в низькотемпературній парафазі [6] та виявлена мікрохвильовими діелектричними вимірюваннями [7], є ознакою фазових переходів типу зміщення. М'яка мода в парафазі пов'язана зі змінами структури (зокрема, зміщенням кисню O(8) вздовж осі a та поворотом сильно зв'язаних молекул води з іонами O(9) і O(10)), які відбуваються при переході до сегнетофази [8]. Така картина підтверджується і даними непружного розсіяння нейтронів [9]. 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 [10, 11], а великі значення анізотропних температурних факторів можна пов'язати з локальним безладом [12]. Існування подвійних позицій для атомів вивчалось у так званій моделі розщеплених атомів для Rs [13].

Сценарій типу лад-безлад для фазових переходів у Rs лежить в основі напівмікроскопічної моделі Міцуї [14], яка враховує два ключових ефекти: асиметрію заселеності двох локальних позицій атомів і компенсацію індукованих електричних дипольних моментів у пара-

фазі. Незважаючи на спрощений підхід (лише дві підґратки), навіть у наближенні молекулярного поля (НМП) при належному виборі параметрів теорії модель Міцуї дозволила успішно пояснити існування двох точок Кюрі в R_s та описати поведінку ряду її фізичних характеристик. Пізніше в роботах [5, 15] модель Міцуї була сформульована в термінах псевдоспінових операторів. У роботах [15–17] в НМП були розраховані деякі термодинамічні характеристики моделі Міцуї. При цьому в роботах [16, 17] було враховано й ефекти тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в R_s . Релаксаційні явища в сегнетоактивних сполуках, які описуються моделлю Міцуї, вивчалися в роботах [15, 18]. У [15] на основі стохастичної моделі Глаубера [19], а в [18] у рамках методу рівнянь Блоха [20] були розраховані часи релаксації для dR_s (дейтерованої сегнетової солі) та R_s , відповідно. Слід відзначити, що у згаданих вище роботах основна увага була зосереджена лише на з'ясуванні можливості опису моделлю Міцуї експериментальних даних для вибраних фізичних характеристик R_s і dR_s . При цьому з параметрами, які забезпечують добре узгодження теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними для цих характеристик, інші фізичні характеристики R_s і dR_s розраховані не були. Це не дало змоги впевнено відповісти на запитання щодо придатності моделі Міцуї для кристалів R_s і dR_s . Слід також відзначити, що в роботі [16] вказано на необхідність ґрунтовного дослідження можливих фазових переходів у моделі Міцуї і побудовано доволі наближена фазова діаграма без врахування тунелювання. Пізніше фазові діаграми для моделі Міцуї (також і з врахуванням тунелювання) були більш детально вивчені в роботах [21, 22]. Однак, лише в роботі [23] побудовано повну фазову діаграму моделі Міцуї і вивчено її зміни під впливом тунелювання. В роботах [24–26] розраховано термодинамічні і (на основі стохастичної моделі Глаубера [19]) динамічні характеристики R_s і dR_s та отримано параметри теорії для R_s і dR_s , які дали змогу отримати задовільний опис наявних експериментальних даних для багатьох фізичних характеристик цих кристалів.

Слід відзначити, що кристали R_s є нецентросиметричними і володіють п'єзоелектричними властивостями в пара- і сегнетофазах, що суттєво впливає на їх фізичні характеристики, особливо на діелектричний відгук. Досі при описі діелектричних властивостей R_s на основі класичної моделі Міцуї обмежувались статичною границею та високочастотною релаксацією. Якісно вірні теоретичні результати для високочастотних діелектричних характеристик можна отримати лише при врахуванні п'єзоелектричної взаємодії. Класична модель

Міцуї не дає змоги описати ефекти, пов'язані з різницею у режимах вільного і затиснутого кристалів у статичній границі і явище затискування кристалу високочастотним полем. На її основі розраховано діелектричну проникність і часи релаксації лише вільного кристалу [24–26]. Ці часи розбігаються в точках Кюрі, а експериментальні дані [5] свідчать про те, що вони є великими, але скінченними. Крім того, розрахована сприйнятливості має різкий мінімум у точках Кюрі при всіх частотах, що якісно відрізняється від експериментальної поведінки.

У роботах [27, 28] запропоновано модифіковану модель Міцуї, що враховує п'єзоелектричну взаємодію із зсувною деформацією ε_4 . Така модифікація дала змогу розрахувати поздовжні п'єзоелектричні і пружні характеристики R_s , 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 [29], пристосовану до системи з подвійною критичною точкою, яка описує властивості R_s в широкій області температури, тиску і концентрації при заміщенні калію амонієм. В роботі [30] розраховано термодинамічні, поздовжні, п'єзоелектричні, пружні та діелектричні характеристики невпорядкованої модифікованої моделі Міцуї. Проведено ґрунтовний аналіз отриманих результатів, обговорюються можливі зміни фізичних характеристик R_s при її дейтеруванні.

У роботі [31] у рамках модифікованої моделі Міцуї вивчено динамічний діелектричний відгук R_s з врахуванням динаміки п'єзоелектричної деформації. Явно описано явища затискування кристалу високочастотним електричним полем, п'єзоелектричного резонансу і НВЧ дисперсії, що спостерігаються на експерименті. Розраховано також коефіцієнт поглинання ультразвуку та описано особливості його поведінки в околі точок фазових переходів. Передбачено наявність обриваючої частоти в частотній залежності коефіцієнта поглинання звуку.

На основі запропонованої в [27] моделі було вивчено вплив одновісного напруження σ_4 [32], поздовжнього електричного поля [33] та гідростатичного тиску [34] на фізичні характеристики R_s . Слід відзначити, що 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 використо-

увати 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, через збільшенням під дією поля резонансних частот кристалу. Встановлено також, що зовнішнє поле сильно збільшує обрізаючу частоту для пропускання звуку в Rs, що пов'язано зі зменшенням часу релаксації.

У роботі [34] на основі модифікованої моделі деформованого кристалу вивчається вплив гідростатичного тиску на фізичні характеристики Rs. Проведено ґрунтовний 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 [35] в рамках модифікованої моделі Міцуї вивчено вплив тунелювання структурних елементів, які впорядковуються, на термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики Rs. Показано, що тунелювання слабо впливає на розраховані характеристики, але дещо покращує узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації. Тому було б цікаво дослідити вплив тунелювання на динамічні характеристики Rs у рамках даної моделі. Важливим є поглиблене досліджень структурних змін Rs при фазових переходах з метою кращого розуміння їх природи та обернутування чи заперечення ефектів тунелювання структурних елементів, які впорядковуються.

Підсумовуючи, відзначимо, що модифікована модель Міцуї [27] дозволила на належному рівні описати термодинамічні і поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs та вплив на їх поведінку зовнішнього електричного поля, спрямованого вздовж сегнетоелектричної осі, та гідростатичного тиску.

Однак ця модель спрощує дійсну структуру кристалу, постулюючи напрямком сегнетоелектричної осі серед трьох можливих кандидатів – 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 нееквівалентні групи атомів в елементарній комірці Rs, запропоновано у роботі [36]. В рамках сценарію “лад-безлад” подвійні рівноважні позиції нееквівалентних груп атомів в Rs відтворено ефективною чотирипідґратковою псевдоспіновою моделлю, яка дає змогу розрахувати фізичні характеристики в довільному напрямку, а також вивчити ефекти, які породжені поперечними (прикладеними перпендикулярно до сегнетоосі a) полями.

У цій роботі у рамках НМП показано, що прикладання поперечного електричного поля E_y веде до часткового придушення спонтанної поляризації і звуження області її існування, що приблизно відповідає ефекту, який спостерігався на експерименті [37], та появи стрибків її поперечної діелектричної проникності в точках фазових переходів, величина яких зростає пропорційно E_y^2 .

Слід відзначити, що при відповідному узагальненні запропонована в роботі [36] 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 електричного електричних полів, оскільки не враховує п'єзоелектричні взаємодії.

Виходячи з цього, у представленій роботі запропоновано модифіковану чотирипідґраткову псевдоспінову модель Rs, де враховано п'єзоелектричні взаємодії зі зсувними деформаціями ϵ_4 , ϵ_5 та ϵ_6 . Далі в НМП буде розраховано термодинамічні і поздовжні та поперечні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs. На основі отриманих теоретичних результатів буде проведено ґрунтовний аналіз наявних експериментальних даних та вивчено вплив поперечного електричного поля на згадані характеристики.

2. Чотирипідґраткова модель: гамільтоніан

Для опису фазових переходів у сегнетовій солі, її термодинамічних і динамічних характеристик використаємо “тривимірну” модель [36], взявши до уваги наявність чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів (пов'язаних між собою операціями точкової групи кристалу) в одиничній комірці [3,4]. Такі структурні одиниці є нецентросиметричними. Припишемо їм дипольні моменти \mathbf{d}_{qf} ($f = 1, \dots, 4$).

У парафазі сума цих моментів дорівнює нулеві. Зміни $\Delta \mathbf{d}_{qf}$ у таких дипольних моментах породжують спонтанну поляризацію в сегнетоелектричному стані. Вектори $\Delta \mathbf{d}_{qf}$ орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають поздовжню і поперечну компоненти по відношенню до a -осі (рис. 1).

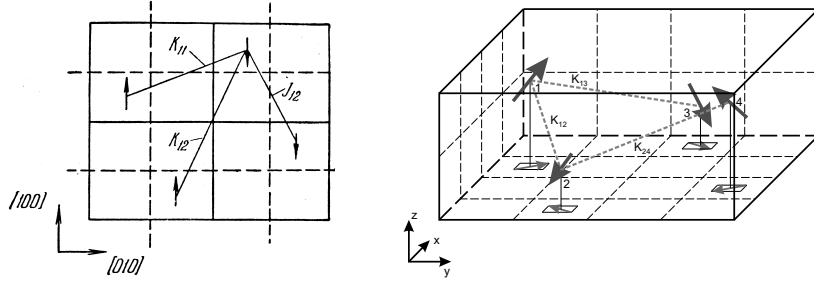


Рис. 1. Орієнтації дипольних моментів, які створюють результуючу поляризацію у примітивній комірни кристалу Rs: класична модель Міцуї (зліва) та запропонована модель (справа), де в парафазі абсолютні значення псевдоспінів рівні у всіх підгратках.

Псевдоспінові змінні $\frac{s_{q1}}{2}, \dots, \frac{s_{q4}}{2}$ описують зміни, пов'язані з перепорядкуванням дипольних моментів структурних одиниць: $\Delta \mathbf{d}_{qf} = \mu_f \frac{s_{qf}}{2}$. Середні значення $\langle \frac{s}{2} \rangle$ пов'язані з переорієнтацією векторів $\Delta \mathbf{d}_{qf}$, розташування яких у параелектричній фазі представлені на рис. 1 (справа).

Запишемо у псевдоспіновому представленні гамільтоніан моделі, який є узагальненням запропонованого в роботі [36] гамільтоніану шляхом врахування п'єзоелектричної взаємодії і затравочної частини, яка відповідає гратці, а також узагальненням гамільтоніану роботи [27] на "тривимірну" модель:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 + \frac{N}{2} v c_{55}^{E0} \varepsilon_5^2 + \frac{N}{2} v c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \\ & - N v e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - N v e_{25}^0 \varepsilon_5 E_2 - N v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \\ & - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 - \frac{N}{2} v \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2 - \frac{N}{2} v \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3^2 - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f=1}^4 J_{ff'}(qq') \frac{s_{qf}}{2} \frac{s_{q'f'}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f \neq f'} K_{ff'}(qq') \frac{s_{qf}}{2} \frac{s_{q'f'}}{2} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - \Delta \sum_q \left(\frac{s_{q1}}{2} + \frac{s_{q2}}{2} - \frac{s_{q3}}{2} - \frac{s_{q4}}{2} \right) - \\ & - (\mu_1 E_1 - 2\psi_4 \varepsilon_4) \sum_q \left(\frac{s_{q1}}{2} + \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} + \frac{s_{q4}}{2} \right) - \\ & - (\mu_2 E_2 - 2\psi_5 \varepsilon_5) \sum_q \left(\frac{s_{q1}}{2} - \frac{s_{q2}}{2} - \frac{s_{q3}}{2} + \frac{s_{q4}}{2} \right) - \\ & - (\mu_3 E_3 - 2\psi_6 \varepsilon_6) \sum_q \left(\frac{s_{q1}}{2} - \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} - \frac{s_{q4}}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Перші дев'ять доданків у (2.1) 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 ($j = i + 3$). c_{jj}^{E0} , e_{ij}^0 , $\chi_{ii}^{\varepsilon 0}$ – т.зв. "затравочні" пружні сталі коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості, N – кількість примітивних комірок, $v = \bar{v} k_B$ – об'єм примітивної комірки, k_B – стала Больцмана. У (2.1) $J_{ff'}(qq')$ і $K_{ff'}(qq')$ – потенціали взаємодії в однакових і різних підгратках відповідно. Внутрішнє поле Δ відображає асиметрію орієнтаційних станів. Останні три доданки в (2.1) описують взаємодію псевдоспінової системи з компонентами E_i зовнішнього поля і лінійні за деформаціями ε_j молекулярні поля, індуковані п'єзоелектричною взаємодією, μ_i – ефективні дипольні моменти в розрахунок на один псевдоспін; ψ_j – деформаційні потенціали. В (2.1) s_{qf} – псевдоспін, власне значення якого $s_{qf} = \pm 1$ відповідає розташуванню іонної групи в тому чи іншому орієнтаційному стані у f -ій підгратці в комірни з вектором \mathbf{R}_q .

Здійснивши тотожне перетворення

$$s_{qf} = \eta_f + (s_{qf} - \eta_f) \quad (f = 1, \dots, 4), \quad (2.2)$$

і нехтуючи квадратичними флуктуаціями та враховуючи симетрійні властивості констант взаємодії, представимо в наближенні молекулярного поля вихідний гамільтоніан (2.1) у вигляді:

$$\hat{H} = U + \hat{H}_s, \quad (2.3)$$

де

$$\begin{aligned} U = & \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 + \frac{N}{2} v c_{55}^{E0} \varepsilon_5^2 + \frac{N}{2} v c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \\ & - N v e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - N v e_{25}^0 \varepsilon_5 E_2 - N v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \end{aligned}$$

$$-\frac{N}{2}v\chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1^2 - \frac{N}{2}v\chi_{22}^{\varepsilon_0}E_2^2 - \frac{N}{2}v\chi_{33}^{\varepsilon_0}E_3^2 +$$

$$+\frac{1}{8}J(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2) + \frac{1}{4}K_{12}(\eta_1\eta_2 + \eta_3\eta_4) + \quad (2.4)$$

$$+\frac{1}{4}K_{13}(\eta_1\eta_3 + \eta_2\eta_4) + \frac{1}{4}K_{14}(\eta_1\eta_4 + \eta_2\eta_3),$$

$$\hat{H}_s = -\sum_q \left(\mathcal{H}_1 \frac{sq_1}{2} + \mathcal{H}_2 \frac{sq_2}{2} + \mathcal{H}_3 \frac{sq_3}{2} + \mathcal{H}_4 \frac{sq_4}{2} \right). \quad (2.5)$$

У (2.5) використані наступні позначення:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{J}{2}\eta_1 + \frac{K_{12}}{2}\eta_2 + \frac{K_{13}}{2}\eta_3 + \frac{K_{14}}{2}\eta_4 + \Delta -$$

$$-2\psi_4\varepsilon_4 - 2\psi_5\varepsilon_5 - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_1E_1 + \mu_2E_2 + \mu_3E_3,$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{J}{2}\eta_2 + \frac{K_{12}}{2}\eta_1 + \frac{K_{13}}{2}\eta_4 + \frac{K_{14}}{2}\eta_3 + \Delta -$$

$$-2\psi_4\varepsilon_4 + 2\psi_5\varepsilon_5 + 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_1E_1 - \mu_2E_2 - \mu_3E_3, \quad (2.6)$$

$$\mathcal{H}_3 = \frac{J}{2}\eta_3 + \frac{K_{12}}{2}\eta_4 + \frac{K_{13}}{2}\eta_1 + \frac{K_{14}}{2}\eta_2 - \Delta -$$

$$-2\psi_4\varepsilon_4 + 2\psi_5\varepsilon_5 - 2\psi_6\varepsilon_6 - \mu_1E_1 - \mu_2E_2 + \mu_3E_3,$$

$$\mathcal{H}_4 = \frac{J}{2}\eta_4 + \frac{K_{12}}{2}\eta_3 + \frac{K_{13}}{2}\eta_4 + \frac{K_{14}}{2}\eta_1 - \Delta -$$

$$-2\psi_4\varepsilon_4 - 2\psi_5\varepsilon_5 + 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_1E_1 + \mu_2E_2 - \mu_3E_3.$$

Звідси середні значення псевдоспінів

$$\eta_f = \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f. \quad (2.7)$$

Перейдемо тепер до нових змінних

$$\xi_1 = \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4) =$$

$$= \frac{1}{4} \left(\text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right),$$

$$\xi_2 = \frac{1}{4}(\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + \eta_4) =$$

$$= \frac{1}{4} \left(\text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right),$$

$$\xi_3 = \frac{1}{4}(\eta_1 - \eta_2 + \eta_3 - \eta_4) =$$

$$= \frac{1}{4} \left(\text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \quad (2.8)$$

$$\zeta = \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2 - \eta_3 - \eta_4) =$$

$$= \frac{1}{4} \left(\text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right),$$

де самоузгоджені поля \mathcal{H}_f даються виразами:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{\beta}(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \delta), \quad \mathcal{H}_2 = \frac{1}{\beta}(\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \delta),$$

$$\mathcal{H}_3 = \frac{1}{\beta}(\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \delta), \quad \mathcal{H}_4 = \frac{1}{\beta}(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \delta),$$

а

$$\gamma_1 = \beta \left(\frac{J_1}{2} \xi_1 - 2\psi_4\varepsilon_4 + \mu_1E_1 \right), \quad \gamma_2 = \beta \left(\frac{J_2}{2} \xi_2 - 2\psi_5\varepsilon_5 + \mu_2E_2 \right),$$

$$\gamma_3 = \beta \left(\frac{J_3}{2} \xi_3 - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3E_3 \right), \quad \delta = \beta \left(\frac{J_4}{2} \zeta + \Delta \right). \quad (2.9)$$

і

$$J_1 = J + K_{12} + K_{13} + K_{14}, \quad J_2 = J - K_{12} - K_{13} + K_{14},$$

$$J_3 = J - K_{12} + K_{13} - K_{14}, \quad J_4 = J + K_{12} - K_{13} - K_{14}.$$

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

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

$$\zeta_p = \text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_4}{2} \zeta_p + \Delta \right). \quad (2.10)$$

Якщо ж компоненти поля $E_2 \neq 0$ та напруження $\sigma_5 \neq 0$, то $\eta_1 = -\eta_3 = \eta_{13}$, $\eta_2 = -\eta_4 = \eta_{24}$ і $\xi_{1p}(2) = \xi_{3p}(2) = 0$, а

$$\xi_{2p}(2) = \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_2}{2} \xi_{2p}(2) - 2\psi_5\varepsilon_5 + \mu_2E_2 + \frac{J_4}{2} \zeta_p(2) + \Delta \right) + \right.$$

$$\left. + \text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_2}{2} \xi_{2p}(2) - 2\psi_5\varepsilon_5 + \mu_2E_2 - \frac{J_4}{2} \zeta_p(2) - \Delta \right) \right], \quad (2.11)$$

$$\zeta_p(2) = \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_2}{2} \xi_{2p}(2) - 2\psi_5\varepsilon_5 + \mu_2E_2 + \frac{J_4}{2} \zeta_p(2) + \Delta \right) - \right.$$

$$\left. - \text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_2}{2} \xi_{2p}(2) - 2\psi_5\varepsilon_5 + \mu_2E_2 - \frac{J_4}{2} \zeta_p(2) - \Delta \right) \right]$$

Подібним чином, у випадку поля $E_3 \neq 0$ та напруження $\sigma_6 \neq 0$ $\eta_1 = -\eta_4 = \eta_{14}$ і $\eta_2 = -\eta_3 = \eta_{23}$. В результаті

$$\begin{aligned} \xi_{3p}(3) &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_3}{2} \xi_{3p}(3) - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3 \frac{J_4}{2} \zeta_p(3) + \Delta \right) + \right. \\ &\quad \left. + \text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_3}{2} \xi_{3p}(3) - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3 - \frac{J_4}{2} \zeta_p(3) - \Delta \right) \right], \quad (2.12) \\ \zeta_p(3) &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_3}{2} \xi_{3p}(3) - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3 + \frac{J_4}{2} \zeta_p(3) + \Delta \right) - \right. \\ &\quad \left. - \text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_3}{2} \xi_{3p}(3) - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3 - \frac{J_4}{2} \zeta_p(3) - \Delta \right) \right]. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \xi_{1s}(0) &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_1}{2} \xi_{1s}(0) - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \frac{J_4}{2} \zeta_s(0) + \Delta \right) + \right. \\ &\quad \left. + \text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_1}{2} \xi_{1s}(0) - 2\psi_4 \varepsilon_4 - \frac{J_4}{2} \zeta_s(0) - \Delta \right) \right], \quad (2.13) \\ \zeta_s(0) &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_1}{2} \xi_{1s}(0) - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \frac{J_4}{2} \zeta_s(0) + \Delta \right) - \right. \\ &\quad \left. - \text{th} \frac{\beta}{2} \left(\frac{J_1}{2} \xi_{1s}(0) - 2\psi_4 \varepsilon_4 - \frac{J_4}{2} \zeta_s(0) - \Delta \right) \right]. \end{aligned}$$

Для переходу до моделі Міцці потрібно перейти від чотири- до двопідграткової моделі ($v_M = v/2$) і при $E_2 = E_3 = 0$ у всіх фазах $\xi_2(0) = 0$ і $\xi_3(0) = 0$. При цьому $J_M = J + K_{12}$ і $K_M = K_{13} + K_{14}$.

3. Термодинамічні характеристики сегнетової солі

3.1. Загальні вирази та означення

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

$$\begin{aligned} g &= \frac{G}{Nk_B} = \frac{\bar{v}}{2} c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 + \frac{\bar{v}}{2} c_{55}^{E0} \varepsilon_5^2 + \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \\ &\quad - \bar{v} e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - \bar{v} e_{25}^0 \varepsilon_5 E_2 - \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3^2 - 4T \ln 2 + \\ & + \frac{\tilde{J}_1}{2} \xi_1^2 + \frac{\tilde{J}_2}{2} \xi_2^2 + \frac{\tilde{J}_3}{2} \xi_3^2 + \frac{\tilde{J}_4}{2} \xi^2 - \\ & - T \sum_{f=1}^4 \ln \text{ch} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f - \bar{v} \sum_{j=4}^6 \sigma_j \varepsilon_j, \end{aligned}$$

де в останньому члені враховано недиагональні компоненти напруження та деформації.

З умов термодинамічної рівноваги

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

отримуємо, що

$$\sigma_j = c_{jj}^{E0} \varepsilon_j - e_{ij}^0 E_i + 4 \frac{\tilde{\psi}_j}{\bar{v}} \xi_i, \quad (3.2)$$

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

Зі співвідношення (3.3) електричні поля

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

де $h_{ij}^0 = \frac{e_{ij}^0}{\chi_{ii}^{\varepsilon 0}}$, $k_{ii}^{\varepsilon 0} = \frac{1}{\chi_{ii}^{\varepsilon 0}}$. Підставивши вирази (3.4) у співвідношення (3.2), отримуємо

$$\sigma_j = c_{jj}^{P0} \varepsilon_j - h_{ij}^0 \left(P_i - 2 \frac{\mu_i}{\bar{v}} \xi_i \right) + \frac{4\tilde{\psi}_i}{\bar{v}} \xi_i, \quad (3.5)$$

де $c_{jj}^{P0} = c_{jj}^{E0} + e_{ij}^0 h_{ij}^0$.

Використовуючи вирази (2.8) і (3.3), розрахуємо статичні діелектричні сприйнятливості Rs вздовж осей для механічно затиснутого кристалу:

$$\chi_{ii}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_i} \right)_{\varepsilon_j} = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + 2 \frac{\mu_i}{\bar{v}} \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial E_i} \right)_{\varepsilon_j}.$$

3.2. Сприйнятливості у параелектричних фазах

Для параелектричних фаз при наявності поля E_2 і напруження σ_5 отримуємо наступні системи рівнянь для $\left(\frac{\partial \xi_1}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4}$ і $\left(\frac{\partial \xi_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_5}$, відпо-

відно:

$$\left(1 - \rho_{1p}(2) \frac{\beta J_1}{4}\right) \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} + \rho_{3p}(2) \frac{\beta J_3}{4} \left(\frac{\partial \xi_3}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} = \rho_{1p}(2) \frac{\beta \mu_1}{2},$$

$$\rho_{3p}(2) \frac{\beta J_1}{4} \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} + \left(1 - \rho_{1p}(2) \frac{\beta J_3}{4}\right) \left(\frac{\partial \xi_3}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} = -\rho_{3p}(2) \frac{\beta \mu_1}{2}; \quad (3.6)$$

$$\left(1 - \rho_{1p}(2) \frac{\beta J_2}{4}\right) \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_5} + \rho_{3p}(2) \frac{\beta J_4}{4} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_5} = \rho_{1p}(2) \frac{\beta \mu_2}{2},$$

$$\rho_{3p}(2) \frac{\beta J_2}{4} \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_5} + \left(1 - \rho_{1p}(2) \frac{\beta J_4}{4}\right) \left(\frac{\partial \zeta}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_5} = -\rho_{3p}(2) \frac{\beta \mu_2}{2}; \quad (3.7)$$

де $\rho_{1p}(2) = 1 - \xi_{2p}^2(2) - \zeta_p^2(2)$, $\rho_{3p}(2) = 2\xi_{2p}(2)\zeta_p(2)$.

В результаті залежні від напруження σ_5 і поля E_2 статичні діелектричні сприйнятливості вздовж a - і b -осей мають наступний вигляд:

$$\chi_{11p}^{\varepsilon}(0, \sigma_5, E_2) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{11p}(0, \xi_{2p}(2)\zeta_p(2)),$$

$$\chi_{22p}^{\varepsilon}(0, \sigma_5, E_2) = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_2^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{12p}(0, \xi_{2p}(2)\zeta_p(2)), \quad (3.8)$$

де використано такі позначення:

$$F_{11p}(0, \xi_{2p}(2)\zeta_p(2)) = \frac{\rho_{1p}(2) - (\rho_{1p}^2(2) - \rho_{3p}^2(2)) \frac{\beta J_3}{4}}{1 - \rho_{1p}(2) \left(\frac{\beta J_1}{4} + \frac{\beta J_3}{4}\right) + (\rho_{1p}^2(2) - \rho_{3p}^2(2)) \frac{\beta J_1}{4} \frac{\beta J_3}{4}},$$

$$F_{12p}(0, \xi_{2p}(2)\zeta_p(2)) = \frac{\rho_{1p}(2) - (\rho_{1p}^2(2) - \rho_{3p}^2(2)) \frac{\beta J_4}{4}}{1 - \rho_{1p}(2) \left(\frac{\beta J_2}{4} + \frac{\beta J_4}{4}\right) + (\rho_{1p}^2(2) - \rho_{3p}^2(2)) \frac{\beta J_2}{4} \frac{\beta J_4}{4}}.$$

А залежні від напруження σ_6 і поля E_3 статичні діелектричні сприйнятливості вздовж a - і c -осей отримано в наступному вигляді:

$$\chi_{11p}^{\varepsilon}(0, \sigma_6, E_3) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{11p}(0, \xi_{3p}(3)\zeta_p(3)),$$

$$\chi_{33p}^{\varepsilon}(0, \sigma_6, E_3) = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{13p}(0, \xi_{3p}(3)\zeta_p(3)), \quad (3.9)$$

де

$$F_{11p}(0, \xi_{3p}(3)\zeta_p(3)) =$$

$$F_{13p}(0, \xi_{3p}(3)\zeta_p(3)) = \frac{\rho_{1p}(3) - (\rho_{1p}^2(3) - \rho_{2p}^2(3)) \frac{\beta J_2}{4}}{1 - \rho_{1p}(3) \left(\frac{\beta J_1}{4} + \frac{\beta J_2}{4}\right) + (\rho_{1p}^2(3) - \rho_{2p}^2(3)) \frac{\beta J_1}{4} \frac{\beta J_2}{4}},$$

$$F_{13p}(0, \xi_{3p}(3)\zeta_p(3)) = \frac{\rho_{1p}(3) - (\rho_{1p}^2(3) - \rho_{2p}^2(3)) \frac{\beta J_4}{4}}{1 - \rho_{1p}(3) \left(\frac{\beta J_3}{4} + \frac{\beta J_4}{4}\right) + (\rho_{1p}^2(3) - \rho_{2p}^2(3)) \frac{\beta J_3}{4} \frac{\beta J_4}{4}},$$

а $\rho_{1p}(3) = 1 - \xi_{3p}^2(3) - \zeta_p^2(3)$, $\rho_{2p}(3) = 2\xi_{3p}(3)\zeta_p(3)$.

Якщо ж $E_i = 0$ і $\sigma_j = 0$, то

$$\chi_{iip}^{\varepsilon}(0) = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_i^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{1ip}(0, \zeta_p), \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3.10)$$

де

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

3.3. Сприйнятливості у сегнетоелектричній фазі

У сегнетоелектричній фазі

$$\chi_{11s}^{\varepsilon}(0, \sigma_5, E_2) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{11s}(0, \xi_{1s}(2), \xi_{2s}(2), \xi_{3s}(2), \zeta_s(2)),$$

$$\chi_{22s}^{\varepsilon}(0, \sigma_5, E_2) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_2^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{12s}(0, \xi_{1s}(2), \xi_{2s}(2), \xi_{3s}(2), \zeta_s(2)), \quad (3.11)$$

де

$$F_{11s}(0, \xi_{1s}(2), \xi_{2s}(2), \xi_{3s}(2), \zeta_s(2)) = \frac{\Delta_1^{\varepsilon}(2) \beta \mu_1}{\Delta^{\varepsilon}(2) 2},$$

$$F_{12s}(0, \xi_{1s}(2), \xi_{2s}(2), \xi_{3s}(2), \zeta_s(2)) = \frac{\Delta_2^{\varepsilon}(2) \beta \mu_2}{\Delta^{\varepsilon}(2) 2},$$

а

$$\Delta^{\varepsilon}(2) = \begin{vmatrix} 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_1}{4} & 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_2}{4} & 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \end{vmatrix},$$

$$\Delta_1^{\varepsilon}(2) = \begin{vmatrix} \rho_{1s}(2) & \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ -\rho_{2s}(2) & 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ -\rho_{3s}(2) & \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_2}{4} & 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ -\rho_{4s}(2) & \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \end{vmatrix},$$

$$\Delta_2^\varepsilon(2) = \begin{vmatrix} 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_1}{4} & -\rho_{2s}(2) & \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{1s}(2) & \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{3s}(2) \frac{\beta J_1}{4} & -\rho_{4s}(2) & 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_3}{4} & \rho_{2s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{4s}(2) \frac{\beta J_1}{4} & -\rho_{3s}(2) & \rho_{2s}(2) & 1 - \rho_{1s}(2) \frac{\beta J_4}{4} \end{vmatrix},$$

де використані наступні позначення:

$$\rho_{1s}(2) = 1 - \xi_{1s}^2(2) - \xi_{2s}^2(2) - \xi_{3s}^2(2) - \zeta_s^2(2),$$

$$\rho_{2s}(2) = 2\xi_{1s}(2)\xi_{2s}(2) + 2\xi_{3s}(2)\zeta_s(2),$$

$$\rho_{3s}(2) = 2\xi_{1s}(2)\xi_{3s}(2) + 2\xi_{2s}(2)\zeta_s(2),$$

$$\rho_{4s}(2) = 2\xi_{2s}(2)\xi_{3s}(2) + 2\xi_{1s}(2)\zeta_s(2),$$

а $\xi_{1s}(2), \dots, \zeta_s(2)$ отримуємо з виразів (2.8) при

$$\gamma_1(2) = \beta \left(\frac{y_1}{2} \xi_{1s}(2) - 2\psi_4 \varepsilon_4 \right), \quad \gamma_2(2) = \beta \left(\frac{J_2}{2} \xi_{2s}(2) - 2\psi_5 \varepsilon_5 + \mu_2 E_2 \right),$$

$$\gamma_3(2) = \frac{\beta J_3}{2} \xi_{3s}(2), \quad \delta(2) = \beta \left(\frac{J_4}{2} \zeta_s(2) + \Delta \right).$$

Аналогічно

$$\chi_{11s}^\varepsilon(0, \sigma_6, E_3) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{11s}(0, \xi_{1s}(3), \xi_{2s}(3), \xi_{3s}(3), \zeta_s(3)),$$

$$\chi_{33s}^\varepsilon(0, \sigma_6, E_3) = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{13s}(0, \xi_{1s}(3), \xi_{2s}(3), \xi_{3s}(3), \zeta_s(3)), \quad (3.12)$$

де використані наступні позначення:

$$F_{11s}(0, \xi_{1s}(3), \xi_{2s}(3), \xi_{3s}(3), \zeta_s(3)) = \frac{\Delta^\varepsilon(3)}{\Delta^\varepsilon(3)} \frac{\beta \mu_1}{2},$$

$$F_{13s}(0, \xi_{1s}(3), \xi_{2s}(3), \xi_{3s}(3), \zeta_s(3)) = \frac{\Delta^\varepsilon(3)}{\Delta^\varepsilon(3)} \frac{\beta \mu_3}{2},$$

а

$$\Delta_3^\varepsilon(3) = \begin{vmatrix} 1 - \rho_{1s}(3) \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{2s}(3) \frac{\beta J_2}{4} & -\rho_{3s}(3) & \rho_{4s}(3) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{2s}(3) \frac{\beta J_1}{4} & 1 - \rho_{1s}(3) \frac{\beta J_2}{4} & -\rho_{4s}(3) & \rho_{3s}(3) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{3s}(3) \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{4s}(3) \frac{\beta J_2}{4} & \rho_{1s}(3) & \rho_{2s}(3) \frac{\beta J_4}{4} \\ \rho_{4s}(3) \frac{\beta J_1}{4} & \rho_{3s}(3) \frac{\beta J_2}{4} & -\rho_{2s}(3) & 1 - \rho_{1s}(3) \frac{\beta J_4}{4} \end{vmatrix}.$$

Вирази $\xi_{1s}(3), \dots, \zeta_s(3)$, що входять у $\rho_{fs}(3)$, отримуємо з (2.8) при

$$\gamma_1(3) = \beta \left(\frac{y_1}{2} \xi_{1s}(3) - 2\psi_4 \varepsilon_4 \right), \quad \gamma_2(3) = \beta \frac{J_2}{2} \xi_{2s}(3),$$

$$\gamma_3(3) = \beta \left(\frac{J_3}{2} \xi_{3s}(3) - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3 \right), \quad \delta(3) = \beta \left(\frac{J_4}{2} \zeta_s(3) + \Delta \right).$$

Оскільки

$$\chi_{iis}^\varepsilon = \lim_{E_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_i} \right)_{\varepsilon_j},$$

то

$$\chi_{iis}^\varepsilon(0) = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{1is}(0, \xi_{1s}(0), \zeta_s(0)), \quad (3.13)$$

де

$$F_{11s}(0, \xi_{1s}(0), \zeta_s(0)) = \frac{\rho_{1s}(0) - (\rho_{1s}^2(0) - \rho_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_4}{4}}{1 - \rho_{1s}(0) \left(\frac{\beta J_1}{4} + \frac{\beta J_4}{4} \right) + (\rho_{1s}^2(0) - \rho_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_1}{4} \frac{\beta J_4}{4}},$$

$$F_{12s}(0, \xi_{1s}(0), \zeta_s(0)) = \frac{\rho_{1s}(0) - (\rho_{1s}^2(0) - \rho_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_3}{4}}{1 - \rho_{1s}(0) \left(\frac{\beta J_2}{4} + \frac{\beta J_3}{4} \right) + (\rho_{1s}^2(0) - \rho_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_2}{4} \frac{\beta J_3}{4}},$$

$$F_{13s}(0, \xi_{1s}(0), \zeta_s(0)) = \frac{\rho_{1s}(0) - (\rho_{1s}^2(0) - \rho_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_2}{4}}{1 - \rho_{1s}(0) \left(\frac{\beta J_2}{4} + \frac{\beta J_3}{4} \right) + (\rho_{1s}^2(0) - \rho_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_2}{4} \frac{\beta J_3}{4}},$$

а

$$\rho_{1s}(0) = 1 - \xi_{1s}^2(0) - \zeta_s^2(0), \quad \rho_{4s}(0) = 2\xi_{1s}(0)\zeta_s(0).$$

3.4. Коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

На основі співвідношень (2.8) і (3.3) отримуємо і вирази для коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{ij} Rs:

$$\begin{aligned} e_{ijp}(0, \sigma_5, E_2) &= \left(\frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_i} = e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{\bar{v}} \frac{2\tilde{\psi}_j}{T} F_{1ip}(0, \xi_{2p}(2), \zeta_p(2)) \quad (i = 1, 2), \\ e_{ijp}(0, \sigma_6, E_3) &= \left(\frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_i} = e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{\bar{v}} \frac{2\tilde{\psi}_j}{T} F_{1ip}(0, \xi_{3p}(3), \zeta_p(3)) \quad (i = 1, 3), \\ e_{ijp}(0) &= e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{\bar{v}} \frac{2\tilde{\psi}_j}{T} F_{1ip}(0, \zeta_p) \quad (i = 1, 2, 3), \\ e_{ijs}(0, \sigma_5, E_2) &= e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{\bar{v}} \frac{2\tilde{\psi}_j}{T} F_{1is}(0, \xi_{1s}(2), \xi_{2s}(2), \xi_{3s}(2), \zeta_s(2)) \quad (i = 1, 2), \\ e_{ijs}(0, \sigma_6, E_3) &= e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{\bar{v}} \frac{2\tilde{\psi}_j}{T} F_{1is}(0, \xi_{1s}(3), \xi_{2s}(3), \xi_{3s}(3), \zeta_s(3)) \quad (i = 1, 3), \\ e_{ijs}(0) &= e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{\bar{v}} \frac{2\tilde{\psi}_j}{T} F_{1is}(0, \xi_{1s}(0), \zeta_s(0)) \quad (i = 1, 2, 3). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Диференціюючи вирази (3.4) по деформації при сталій поляризації отримуємо співвідношення для сталих п'єзоелектричної напруги

$$h_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{P_i} = \frac{e_{ij}}{\chi_{11}^\varepsilon}. \quad (3.15)$$

3.5. Пружні сталі

Розрахуємо тепер внески у пружні сталі, обумовлені псевдоспіновою системою. Із (2.8) і (3.2) отримуємо вирази для пружних сталих при постійному полю:

$$\begin{aligned} c_{jip}^E(0, \sigma_5, E_2) &= \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_i} = c_{jj}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_j^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} F_{1ip}(0, \xi_{2p}(2), \zeta_p(2)) \quad (i=1, 2), \\ c_{jip}^E(0, \sigma_6, E_3) &= c_{jj}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_j^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} F_{1ip}(0, \xi_{3p}(3), \zeta_p(3)) \quad (i=1, 3), \\ c_{jip}^E(0) &= c_{jj}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_j^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} F_{1ip}(0, \zeta_p) \quad (i=1, 2, 3), \\ c_{jjs}^E(0, \sigma_5, E_2) &= c_{jj}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_j^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} F_{1is}(0, \xi_{1s}(2), \xi_{2s}(2), \xi_{3s}(2), \zeta_s(2)) \quad (i=1, 2), \\ c_{jjs}^E(0, \sigma_6, E_3) &= c_{jj}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_j^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} F_{1is}(0, \xi_{1s}(3), \xi_{2s}(3), \xi_{3s}(3), \zeta_s(3)), \quad (i=1, 3), \\ c_{jjs}^E(0) &= c_{jj}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_j^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} F_{1is}(0, \xi_{1s}(0), \zeta_s(0)) \quad (i=1, 2, 3) \end{aligned} \quad (3.16)$$

і при сталій поляризації

$$c_{jj}^P = c_{jj}^E + e_{ij} h_{ij} \quad (i=1, 2, 3). \quad (3.17)$$

3.6. Деформації

Знайдемо із співвідношень (3.2) деформації ε_j :

$$\varepsilon_j = s_{jj}^{E0} \sigma_j + d_{ij}^0 E_i - 4 \frac{\tilde{\psi}_j}{\bar{v}} s_{jj}^{E0} \xi_i, \quad (3.18)$$

де $s_{jj}^{E0} = (c_{jj}^{E0})^{-1}$, $d_{ij}^0 = e_{ij}^0 s_{jj}^{E0}$. Підставляючи вирази (3.18) у (3.1), отримуємо функцію Гіббса:

$$\begin{aligned} g_{1E} &= -\frac{\bar{v}}{2} s_{44}^{E0} \sigma_4^2 - \frac{\bar{v}}{2} s_{55}^{E0} \sigma_5^2 - \frac{\bar{v}}{2} s_{66}^{E0} \sigma_6^2 - \\ &\quad - \bar{v} d_{14}^0 \sigma_4 E_1 - \bar{v} d_{25}^0 \sigma_5 E_2 - \bar{v} d_{36}^0 \sigma_6 E_3 - \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\bar{v}}{2} \chi_{11}^{\sigma 0} E_1^2 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{22}^{\sigma 0} E_2^2 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{\sigma 0} E_3^2 - 4T \ln 2 + \\ & + \tilde{J}_1 \bar{\xi}_1^2 + \tilde{J}_2 \bar{\xi}_2^2 + \tilde{J}_3 \bar{\xi}_3^2 + \tilde{J}_4 \bar{\zeta}^2 - T \sum_{f=1}^4 \ln \operatorname{ch} \frac{\beta}{2} \bar{\mathcal{H}}_f, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \chi_{ii}^{\sigma 0} &= \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + e_{ij}^0 d_{ij}^0, \\ \mathcal{H}_3 &= \frac{1}{\beta} (\bar{\gamma}_1 \pm \bar{\gamma}_2 + \bar{\gamma}_3 \pm \bar{\delta}), \quad \mathcal{H}_4 = \frac{1}{\beta} (\bar{\gamma}_1 \mp \bar{\gamma}_2 - \bar{\gamma}_3 \pm \bar{\delta}), \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_i &= \beta \left[\left(\frac{J_i}{2} + 8 \frac{\psi_j^2}{v} s_{jj}^{E0} \right) \bar{\xi}_i - 2\psi_j s_{jj}^{E0} \sigma_j + (\mu_i - 2\psi_j d_{jj}^0) \right], \\ \bar{\delta} &= \beta \left(\frac{J_4}{2} \bar{\zeta} + \Delta \right). \end{aligned}$$

З умов термодинамічної рівноваги

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

отримуємо вирази (3.18) і

$$P_i = d_{ij}^0 \sigma_j + \chi_{ii}^{\sigma 0} E_i + 2 \left(\frac{\mu_i}{v} - 2 \frac{\tilde{\psi}_j}{\bar{v}} d_{ij}^0 \right) \bar{\xi}_i. \quad (3.20)$$

Звідси

$$E_i = -g_{ij}^0 \sigma_j + k_{ii}^{\sigma 0} P_i + \left(4 \frac{\tilde{\psi}_j}{\bar{v}} g_{ij}^0 - 2k_{ii}^{\sigma 0} \frac{\mu_i}{v} \right) \bar{\xi}_i, \quad (3.21)$$

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

Підставивши (3.21) у співвідношення (3.18), отримуємо, що

$$\varepsilon_j = s_{jj}^{P0} \sigma_j + g_{ij}^0 P_i - \left(\frac{\tilde{\psi}_j}{\bar{v}} s_{jj}^{P0} + g_{ij}^0 2 \frac{\mu_i}{v} \right) \bar{\xi}_i, \quad (3.22)$$

де

$$s_{jj}^{P0} = s_{jj}^{E0} - g_{ij}^0 d_{ij}^0.$$

3.7. Статичні діелектричні сприйнятливості вільного кристалу

Використовуючи вирази (3.20), можна отримати статичні діелектричні сприйнятливості механічно вільного кристалу Rs:

$$\begin{aligned}
\chi_{iip}^\sigma(0, \sigma_5, E_2) &= \chi_{ii}^{\sigma 0} + \bar{v} \frac{\bar{\mu}_i^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{2ip}(0, \bar{\xi}_{2p}(2), \bar{\zeta}_p(2)) \quad (i = 1, 2), \\
\chi_{iip}^\sigma(0, \sigma_6, E_3) &= \chi_{ii}^{\sigma 0} + \bar{v} \frac{\bar{\mu}_i^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{2ip}(0, \bar{\xi}_{3p}(3), \bar{\zeta}_p(3)) \quad (i = 1, 3), \\
\chi_{iip}^\sigma(0) &= \chi_{ii}^{\sigma 0} + \bar{v} \frac{\bar{\mu}_i^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{2ip}(0, \zeta_p) \quad (i = 1, 2, 3), \\
\chi_{iis}^\sigma(0, \sigma_5, E_2) &= \chi_{ii}^{\sigma 0} + \bar{v} \frac{\bar{\mu}_i^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(2), \bar{\xi}_{2s}(2), \bar{\xi}_{3s}(2), \bar{\zeta}_s(2)) \quad (i = 1, 2), \\
\chi_{iis}^\sigma(0, \sigma_6, E_3) &= \chi_{ii}^{\sigma 0} + \bar{v} \frac{\bar{\mu}_i^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(3), \bar{\xi}_{2s}(3), \bar{\xi}_{3s}(3), \bar{\zeta}_s(3)) \quad (i = 1, 3), \\
\chi_{iis}^\sigma(0) &= \chi_{ii}^{\sigma 0} + \bar{v} \frac{\bar{\mu}_i^2}{v^2} \frac{1}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(0), \bar{\zeta}_s(0)) \quad (i = 1, 2, 3),
\end{aligned} \tag{3.23}$$

де використані наступні позначення:

$$\begin{aligned}
\bar{\mu}_i &= \mu_i - 2\psi_j d_{ij}^0, \\
F_{21p}(0, \bar{\xi}_{2p}(2), \bar{\zeta}_p(2)) &= \\
&= \frac{\bar{\rho}_{1p}(2) - (\bar{\rho}_{1p}^2(2) - \bar{\rho}_{3p}^2(2)) \frac{\beta J_3}{4}}{1 - \bar{\rho}_{1p}(2) \left(\frac{\beta J_1}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_4^2}{vT} s_{44}^{E0} + \frac{\beta J_3}{4} \right) + \left(\bar{\rho}_{1p}^2(2) - \bar{\rho}_{3p}^2(2) \right) \left(\frac{\beta J_1}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_4^2}{vT} s_{44}^{E0} \right) \frac{\beta J_3}{4}}, \\
F_{22p}(0, \bar{\xi}_{2p}(2), \bar{\zeta}_p(2)) &= \\
&= \frac{\bar{\rho}_{1p}(2) - (\bar{\rho}_{1p}^2(2) - \bar{\rho}_{3p}^2(2)) \frac{\beta J_4}{4}}{1 - \bar{\rho}_{1p}(2) \left(\frac{\beta J_2}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_5^2}{vT} s_{55}^{E0} + \frac{\beta J_4}{4} \right) + \left(\bar{\rho}_{1p}^2(2) - \bar{\rho}_{3p}^2(2) \right) \left(\frac{\beta J_2}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_5^2}{vT} s_{55}^{E0} \right) \frac{\beta J_4}{4}},
\end{aligned}$$

$$a \bar{\rho}_{1p}(2) = 1 - \bar{\xi}_{2p}(2) - \bar{\zeta}_p^2(2), \quad \bar{\rho}_{3p}(2) = 2\bar{\xi}_{2p}(2)\bar{\zeta}_p(2),$$

$$\begin{aligned}
\bar{\xi}_{2p}(2) &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} (\bar{\gamma}_2 + \bar{\delta}) + \text{th} \frac{\beta}{2} (\bar{\gamma}_2 - \bar{\delta}) \right], \\
\bar{\zeta}_p(2) &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} (\bar{\gamma}_2 + \bar{\delta}) - \text{th} \frac{\beta}{2} (\bar{\gamma}_2 - \bar{\delta}) \right]; \\
F_{21p}(0, \bar{\xi}_{2p}(3), \bar{\zeta}_p(3)) &=
\end{aligned}$$

$$= \frac{\bar{\rho}_{1p}(3) - (\bar{\rho}_{1p}^2(3) - \bar{\rho}_{2p}^2(3)) \frac{\beta J_2}{4}}{1 - \bar{\rho}_{1p}(3) \left(\frac{\beta J_1}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_4^2}{vT} s_{44}^{E0} + \frac{\beta J_2}{4} \right) + \left(\bar{\rho}_{1p}^2(3) - \bar{\rho}_{2p}^2(3) \right) \left(\frac{\beta J_1}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_4^2}{vT} s_{44}^{E0} \right) \frac{\beta J_2}{4}},$$

$$\begin{aligned}
F_{23p}(0, \bar{\xi}_{2p}(3), \bar{\zeta}_p(3)) &= \\
&= \frac{\bar{\rho}_{1p}(3) - (\bar{\rho}_{1p}^2(3) - \bar{\rho}_{2p}^2(3)) \frac{\beta J_4}{4}}{1 - \bar{\rho}_{1p}(3) \left(\frac{\beta J_3}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_6^2}{vT} s_{66}^{E0} + \frac{\beta J_4}{4} \right) + \left(\bar{\rho}_{1p}^2(3) - \bar{\rho}_{2p}^2(3) \right) \left(\frac{\beta J_3}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_6^2}{vT} s_{66}^{E0} \right) \frac{\beta J_4}{4}},
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
\bar{\rho}_{1p}(3) &= 1 - \bar{\xi}_{3p}(3) - \bar{\zeta}_p^2(3), \quad \bar{\rho}_{2p}(3) = 2\bar{\xi}_{3p}(3)\bar{\zeta}_p(3), \\
\bar{\xi}_{3p}(3) &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} (\bar{\gamma}_3 + \bar{\delta}) + \text{th} \frac{\beta}{2} (\bar{\gamma}_3 - \bar{\delta}) \right], \\
\bar{\zeta}_p(3) &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{\beta}{2} (\bar{\gamma}_3 + \bar{\delta}) - \text{th} \frac{\beta}{2} (\bar{\gamma}_3 - \bar{\delta}) \right]; \\
F_{2ip}(0, \zeta_p) &= \frac{1 - \zeta_p^2}{1 - (1 - \zeta_p^2) \left(\frac{\beta J_i}{4} + 4 \frac{\bar{\psi}_i^2}{vT} s_{jj}^{E0} \right)}, \\
F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(2), \bar{\xi}_{2s}(2), \bar{\xi}_{3s}(2), \bar{\zeta}_s(2)) &= \frac{\Delta_i^\sigma(2)}{\Delta^\sigma(2)} \frac{\beta \mu_i}{2} \quad (i = 1, 2),
\end{aligned}$$

визначники $\Delta^\sigma(2)$, $\Delta_i^\sigma(2)$ отримано з $\Delta^\varepsilon(2)$, $\Delta_i^\varepsilon(2)$ заміною $\rho_{fs}(2)$ на $\bar{\rho}_{fs}(2)$, J_1 і J_2 на \bar{J}_1 і \bar{J}_2 , відповідно, де

$$\bar{J}_1 = J_1 + 16 \frac{\psi_4 \bar{\psi}_4}{v} s_{44}^{E0}, \quad \bar{J}_2 = J_2 + 16 \frac{\psi_5 \bar{\psi}_5}{v} s_{55}^{E0},$$

а $\bar{\xi}_{1s}(2), \dots, \bar{\zeta}_s(2)$ отримуємо із співвідношень (2.8) при

$$\begin{aligned}
\bar{\gamma}_1(2) &= \beta \left(\frac{J_1}{2} + 8 \frac{\psi_4^2}{v} s_{44}^{E0} \right) \bar{\xi}_{1s}(2), \\
\bar{\gamma}_2(2) &= \beta \left[\left(\frac{J_2}{2} + 8 \frac{\psi_5^2}{v} s_{55}^{E0} \right) \bar{\xi}_{2s}(2) - 2\psi_5 s_{55}^{E0} \sigma_5 + \bar{\mu}_2 E_2 \right], \\
\bar{\gamma}_3(2) &= \beta \frac{J_3}{2} \bar{\xi}_{3s}(2), \quad \bar{\delta}(2) = \beta \left(\frac{J_4}{2} \bar{\zeta}_s(2) + \Delta \right);
\end{aligned}$$

$$F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(3), \bar{\xi}_{2s}(3), \bar{\xi}_{3s}(3), \bar{\zeta}_s(3)) = \frac{\Delta_i^\sigma(3)}{\Delta^\sigma(3)} \frac{\beta \mu_i}{2}, \quad (i = 1, 3),$$

а визначники $\Delta^\sigma(3)$, $\Delta_i^\sigma(3)$ отримано з $\Delta^\varepsilon(2)$ і $\Delta_i^\varepsilon(2)$ заміною $\rho_{fs}(2)$ на $\bar{\rho}_{fs}(3)$, J_1 і J_3 на \bar{J}_1 і \bar{J}_3 , де

$$\bar{J}_3 = J_3 + 16 \frac{\psi_6 \bar{\psi}_6}{v} s_{66}^{E0},$$

а $\bar{\xi}_{1s}(3), \dots, \bar{\zeta}_s(3)$ знаходимо із виразів (2.8) при

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}_1(3) &= \beta \left(\frac{J_1}{2} + 8 \frac{\psi_4^2}{v} s_{44}^{E0} \right) \bar{\xi}_{1s}(3), \quad \bar{\gamma}_2(3) = \beta \frac{J_2}{2} \bar{\xi}_{2s}(3), \\ \bar{\gamma}_3(3) &= \beta \left[\left(\frac{J_3}{2} + 8 \frac{\psi_6^2}{v} s_{66}^{E0} \right) \bar{\xi}_{3s}(3) - 2\psi_6 s_{66}^{E0} \sigma_6 + \bar{\mu}_3 E_3 \right], \\ \bar{\delta}(3) &= \beta \left(\frac{J_4}{2} \bar{\zeta}_s(3) + \Delta \right); \\ F_{21s}(0, \bar{\xi}_{1s}(0), \bar{\zeta}_s(0)) &= \\ &= \frac{\bar{\rho}_{1s}(0) - (\bar{\rho}_{1s}^2(0) - \bar{\rho}_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_4}{4}}{1 - \bar{\rho}_{1s}(0) \left(\frac{\beta J_1}{4} + 4 \frac{\psi_4^2}{vT} s_{44}^{E0} + \frac{\beta J_4}{4} \right) + (\bar{\rho}_{1s}^2(0) - \bar{\rho}_{4s}^2(0)) \left(\frac{\beta J_1}{4} + 4 \frac{\psi_4^2}{vT} s_{44}^{E0} \right) \frac{\beta J_4}{4}}, \\ F_{22s}(0, \bar{\xi}_{1s}(0), \bar{\zeta}_s(0)) &= \\ &= \frac{\bar{\rho}_{1s}(0) - (\bar{\rho}_{1s}^2(0) - \bar{\rho}_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_3}{4}}{1 - \bar{\rho}_{1s}(0) \left(\frac{\beta J_2}{4} + 4 \frac{\psi_2^2}{vT} s_{55}^{E0} + \frac{\beta J_3}{4} \right) + (\bar{\rho}_{1s}^2(0) - \bar{\rho}_{4s}^2(0)) \left(\frac{\beta J_2}{4} + 4 \frac{\psi_2^2}{vT} s_{55}^{E0} \right) \frac{\beta J_3}{4}}, \\ F_{23s}(0, \bar{\xi}_{1s}(0), \bar{\zeta}_s(0)) &= \\ &= \frac{\bar{\rho}_{1s}(0) - (\bar{\rho}_{1s}^2(0) - \bar{\rho}_{4s}^2(0)) \frac{\beta J_2}{4}}{1 - \bar{\rho}_{1s}(0) \left(\frac{\beta J_3}{4} + 4 \frac{\psi_6^2}{vT} s_{66}^{E0} + \frac{\beta J_2}{4} \right) + (\bar{\rho}_{1s}^2(0) - \bar{\rho}_{4s}^2(0)) \left(\frac{\beta J_3}{4} + 4 \frac{\psi_6^2}{vT} s_{66}^{E0} \right) \frac{\beta J_2}{4}},\end{aligned}$$

де $\bar{\rho}_{1s}(0) = 1 - \bar{\xi}_{1s}^2(0) - \bar{\zeta}_s^2(0)$, $\bar{\rho}_{4s}(0) = 2\bar{\xi}_{1s}^2(0)\bar{\zeta}_s(0)$, а

$$\begin{aligned}\bar{\xi}_{1s}(0) &= \frac{1}{2} \left\{ \text{th} \frac{\beta}{2} \left[\left(\frac{J_1}{2} + 8 \frac{\psi_4^2}{v} s_{44}^{E0} \right) \bar{\xi}_{1s}(0) + \frac{J_4}{2} \bar{\zeta}_s(0) + \Delta \right] + \right. \\ &\quad \left. + \text{th} \frac{\beta}{2} \left[\left(\frac{J_1}{2} + 8 \frac{\psi_4^2}{v} s_{44}^{E0} \right) \bar{\xi}_{1s}(0) - \frac{J_4}{2} \bar{\zeta}_s(0) - \Delta \right] \right\}, \\ \bar{\zeta}_s(0) &= \frac{1}{2} \left\{ \text{th} \frac{\beta}{2} \left[\left(\frac{J_1}{2} + 8 \frac{\psi_4^2}{v} s_{44}^{E0} \right) \bar{\xi}_{1s}(0) + \frac{J_4}{2} \bar{\zeta}_s(0) + \Delta \right] - \right. \\ &\quad \left. + \text{th} \frac{\beta}{2} \left[\left(\frac{J_1}{2} + 8 \frac{\psi_4^2}{v} s_{44}^{E0} \right) \bar{\xi}_{1s}(0) - \frac{J_4}{2} \bar{\zeta}_s(0) - \Delta \right] \right\}.\end{aligned}$$

3.8. Коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

Продиференціювавши вирази (3.20) по напрузі, отримаємо коефіцієнти п'єзоелектричної деформації Rs:

$$d_{ijp}(0, \sigma_5, E_2) = d_{14}^0 - \frac{\bar{\mu}_i}{v} 2s_{jj}^{E0} \frac{\tilde{\psi}_j}{T} F_{2ip}(0, \bar{\xi}_{2p}(2), \bar{\zeta}_p(2)) \quad (i = 1, 2),$$

$$\begin{aligned}d_{ijp}(0, \sigma_6, E_3) &= d_{14}^0 - \frac{\bar{\mu}_i}{v} 2s_{jj}^{E0} \frac{\tilde{\psi}_j}{T} F_{2ip}(0, \bar{\xi}_{3p}(3), \bar{\zeta}_p(3)) \quad (i = 1, 3), \\ d_{ijp}(0) &= d_{14}^0 - \frac{\bar{\mu}_i}{v} 2s_{jj}^{E0} \frac{\tilde{\psi}_j}{T} F_{2ip}(0, \zeta_p) \quad (i = 1, 2, 3), \\ d_{ijs}(0, \sigma_5, E_2) &= \\ &= d_{14}^0 - \frac{\bar{\mu}_i}{v} 2s_{jj}^{E0} \frac{\tilde{\psi}_j}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(2), \bar{\xi}_{2s}(2), \bar{\xi}_{3s}(2), \bar{\zeta}_s(2)) \quad (i = 1, 2) \\ d_{ijs}(0, \sigma_6, E_3) &= \\ &= d_{14}^0 - \frac{\bar{\mu}_i}{v} 2s_{jj}^{E0} \frac{\tilde{\psi}_j}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(3), \bar{\xi}_{2s}(3), \bar{\xi}_{3s}(3), \bar{\zeta}_s(3)) \quad (i = 1, 3), \\ d_{ijs}(0) &= d_{14}^0 - \frac{\bar{\mu}_i}{v} 2s_{jj}^{E0} \frac{\tilde{\psi}_j}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(0), \bar{\zeta}_s(0)) \quad (i = 1, 2, 3).\end{aligned}\tag{3.24}$$

На основі (3.21) отримуємо вирази для сталої п'єзоелектричної деформації:

$$g_{ij} = \left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_j} \right)_{P_i} = \frac{d_{ij}}{\chi_{ii}^\sigma}.\tag{3.25}$$

3.9. Податливості

Диференціюючи вирази (3.18) по напругах, знаходимо співвідношення для податливостей Rs при сталому полю:

$$\begin{aligned}s_{jjp}^E(0, \sigma_5, E_2) &= s_{jj}^{E0} + 4 \frac{\tilde{\psi}_j^2}{v} (s_{jj}^{E0})^2 \frac{1}{T} F_{2ip}(0, \bar{\xi}_{2p}(2), \bar{\zeta}_p(2)) \quad (i = 1, 2), \\ s_{jjp}^E(0, \sigma_6, E_3) &= s_{jj}^{E0} + 4 \frac{\tilde{\psi}_j^2}{v} (s_{jj}^{E0})^2 \frac{1}{T} F_{2ip}(0, \bar{\xi}_{3p}(3), \bar{\zeta}_p(3)) \quad (i = 1, 3), \\ s_{jjp}^E(0) &= s_{jj}^{E0} + 4 \frac{\tilde{\psi}_j^2}{v} (s_{jj}^{E0})^2 \frac{1}{T} F_{2ip}(0, \zeta_p) \quad (i = 1, 2, 3), \\ s_{jjs}^E(0, \sigma_5, E_2) &= \\ &= s_{jj}^{E0} + 4 \frac{\tilde{\psi}_j^2}{v} (s_{jj}^{E0})^2 \frac{1}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(2), \bar{\xi}_{2s}(2), \bar{\xi}_{3s}(2), \bar{\zeta}_s(2)) \quad (i = 1, 2), \\ s_{jjs}^E(0, \sigma_6, E_3) &= \\ &= s_{jj}^{E0} + 4 \frac{\tilde{\psi}_j^2}{v} (s_{jj}^{E0})^2 \frac{1}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(3), \bar{\xi}_{2s}(3), \bar{\xi}_{3s}(3), \bar{\zeta}_s(3)) \quad (i = 1, 3), \\ s_{jjs}^E(0) &= s_{jj}^{E0} + 4 \frac{\tilde{\psi}_j^2}{v} (s_{jj}^{E0})^2 \frac{1}{T} F_{2is}(0, \bar{\xi}_{1s}(0), \bar{\zeta}_s(0)) \quad (i = 1, 2, 3),\end{aligned}\tag{3.26}$$

Температури фазових переходів T_{c1} і T_{c2} визначаються з умови,

що обернена статична діелектрична сприйнятливість вільного кристалу $\chi_{11}^0(0)$ при $T \rightarrow T_{c1}$ і $T \rightarrow T_{c2}$ прямує до нуля.

4. Числові оцінки та порівняння

4.1. Розрахунок значень модельних параметрів за експериментальними даними

Для числового розрахунку залежностей від температури і полів E_i діелектричних, п'єзоелектричних, пружних і теплових характеристик Rs, які розраховані вище теоретично, необхідні значення наступних параметрів: потенціалів взаємодії J , K_{12} , K_{13} , K_{14} і, відповідно, J_1 , J_2 , J_3 , J_4 ; величини Δ , що характеризує асиметрію в заселеностях двох положень; деформаційних потенціалів ψ_j ; ефективних дипольних моментів μ_i ; “затравочних” діелектричних сприйнятливостей χ_{22}^0 , χ_{33}^0 ; коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{ij}^0 , пружних сталей c_{jj}^{E0} .

Об'єм елементарної комірки є лінійною функцією температури, оскільки сталі ґратки сегнетової солі з ростом температури збільшуються майже лінійно [38, 39]. Коефіцієнт об'ємного розширення за даними робіт [38] і [39] – $0.00014\text{cm}^3/\text{K}$ і $0.00013\text{cm}^3/\text{K}$ відповідно. Використовуючи результати роботи [39], знаходимо температурну залежність об'єму елементарної комірки кристалу сегнетової солі:

$$v = 1.0438[1 + 0.00013(T - 190)] \cdot 10^{-21}\text{cm}^3.$$

Для визначення параметри параметрів \tilde{J} , \tilde{K} , $\tilde{\Delta}$ і $\tilde{\psi}_4$ в [27] на фазовій діаграмі в координатах (a, b) , де $a = \frac{\tilde{K} - \tilde{J}}{\tilde{K} + \tilde{J} + \frac{8}{9}\tilde{\psi}_4^2 s_{44}^{E0}}$, $b = \frac{8\tilde{\Delta}}{\tilde{K} + \tilde{J} + \frac{8}{9}\tilde{\psi}_4^2 s_{44}^{E0}}$ була знайдена лінія, для точок якої мають місце два фазові переходи II роду при температурах $T_{c1} = 255.02\text{K}$ і $T_{c2} = 296.86\text{K}$. При зменшенні a і b при русі по цій лінії зростає максимальне значення ξ_1 . Нами вибрано крайню точку цієї лінії ($a = 0.295$, $b = 0.648$), тобто такі a і b , при яких величина ξ_1 найбільша. Отже, були визначені параметри $\tilde{J} + \tilde{K}_{12} = 797.36\text{K}$, $\tilde{K}_{13} + \tilde{K}_{14} = 1468.83\text{K}$, $\tilde{\Delta} = 737.33\text{K}$, $\tilde{\psi}_4 = -760\text{K}$, а також в [27] був визначений ефективний дипольний момент $\mu_1 = [2.52 + 0.0066(T - 190)] \cdot 10^{-18}\text{CGSE}\cdot\text{cm}$.

На рис. 2 наведені розраховані температурні залежності поляризації P_1 , обернених статичних діелектричних сприйнятливостей затиснутого і вільного кристалів χ_{11}^{-1} , пружної сталі c_{44}^E , п'єзоелектричних характеристик e_{14} , d_{14} , h_{14} , g_{14} , а також внеску в молярну теплоємність ΔC^σ . Як видно, результати теоретичного розрахунку

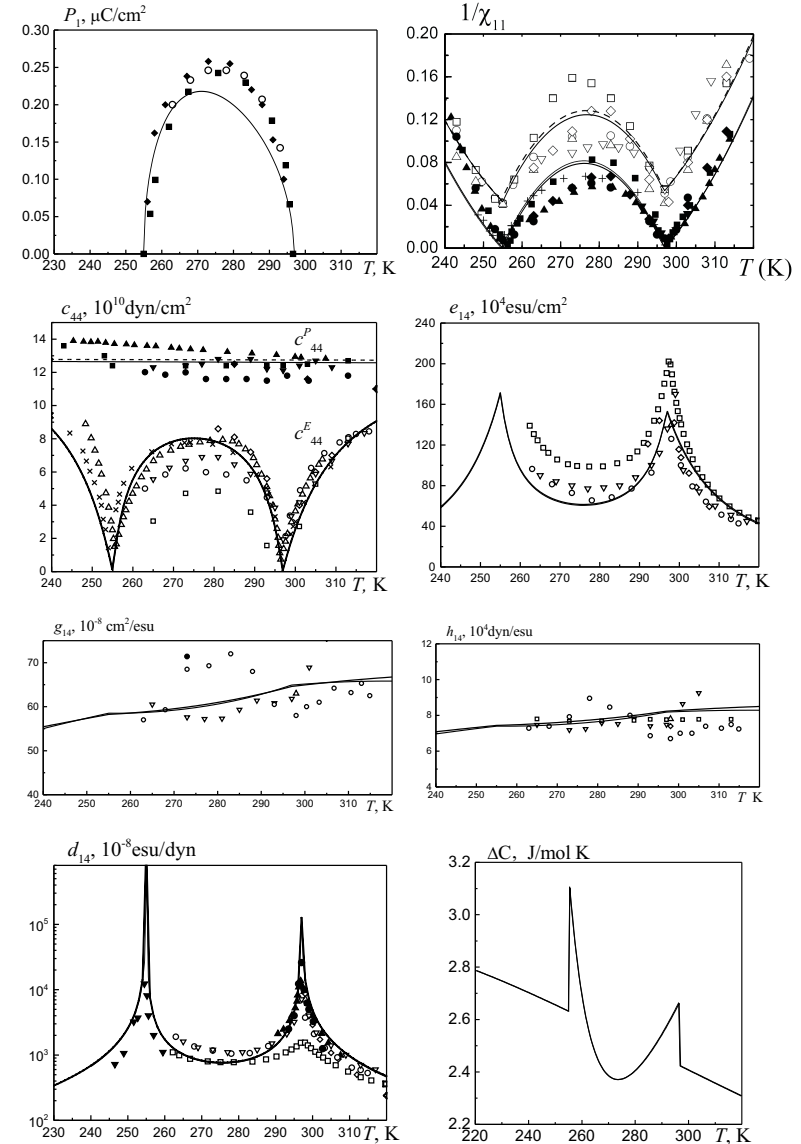


Рис. 2. Температурна залежність діелектричних, пружних, п'єзоелектричних, теплових характеристик сегнетової солі [27].

на основі вибраних параметрів добре узгоджуються з експериментальними даними.

4.2. Оцінки коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації

Значення параметрів J , K_{12} , K_{13} , K_{14} , μ_2 і μ_3 ми знаходимо з умови опису на основі отриманих теоретично виразів для ε_{22}^E і ε_{33}^E експериментальних даних для цих величин, наведених в роботі [41]. В табл. 1 приведені значення параметрів, а на рис. 3,4 відповідні їм криві температурних залежностей ε_{22}^E і ε_{33}^E і експериментальні дані робіт [40,41]. Ефективні дипольні моменти $\mu_2 = [\mu_{20} + \mu_{21}(T - 298)] \cdot 10^{-18}$ СГСЕ см, $\mu_3 = [\mu_{30} + \mu_{31}(T - 298)] \cdot 10^{-18}$ СГСЕ см

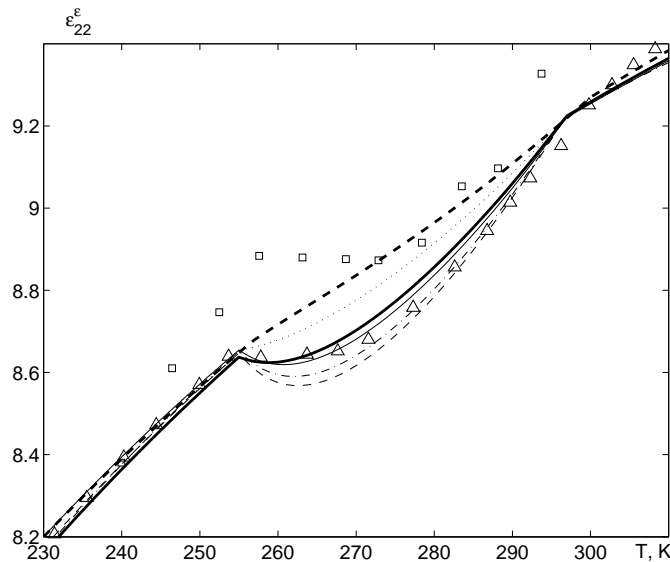


Рис. 3. Залежність ε_{22}^E від температури для різних наборів параметрів J/k_B , K_{12}/k_B , K_{13}/k_B , K_{14}/k_B , поданих в таблиці: 1 – товста суцільна лінія; 2 – тонка суцільна; 3 – тонка штрихова; 4 – тонка пунктирна; 5 – тонка штрих-пунктирна; 6 – товста штрихова; Δ – [41], \square – [40].

Як видно із рис. 3 і рис. 4, найкращий опис експериментальних даних роботи [41] досягається при першому наборі параметрів із табл. 1, який і використовуватиметься для числових розрахун-

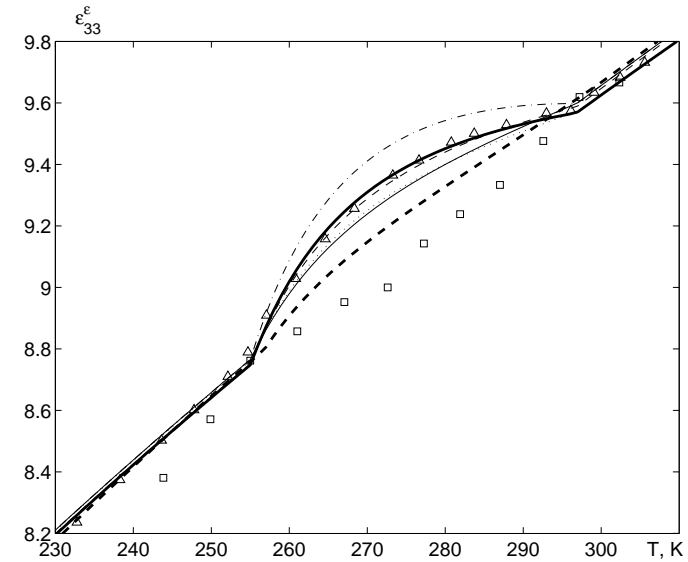


Рис. 4. Залежність ε_{33}^E від температури для різних наборів параметрів J/k_B , K_{12}/k_B , K_{13}/k_B , K_{14}/k_B , поданих в таблиці: 1 – товста суцільна лінія; 2 – тонка суцільна; 3 – тонка штрихова; 4 – тонка пунктирна; 5 – тонка штрих-пунктирна; 6 – товста штрихова; Δ – [41], \square – [40].

ків інших характеристик сегнетової солі. На рис. 3,4 наведено дані експерименту для $\varepsilon_{22}^E(T)$ і $\varepsilon_{33}^E(T)$, які дещо відрізняються від даних роботи [40], особливо в сегнетоелектричній фазі. На нашу думку, додаткові експериментальні вимірювання температурних залежностей ε_{22} і ε_{33} можуть зняти ці розбіжності і дадуть можливість уточнити найоптимальніший набір параметрів.

При першому наборі параметрів $\tilde{J}_1 = 2266.19\text{K}$, $\tilde{J}_2 = 366.19\text{K}$, $\tilde{J}_3 = -971.47\text{K}$, $\tilde{J}_4 = -671.47\text{K}$.

Значення “затравочних” параметрів вибираємо такими: $\chi_{22}^E = 0.05$, $\chi_{33}^E = 0.05$, $e_{25}^E = -0.2 \cdot 10^4 \text{СГСЕ/дин}$, $e_{36}^E = 0.2 \cdot 10^4 \text{СГСЕ/дин}$, $c_{55}^{E0} = 3.6 \cdot 10^{10} \text{дин/см}^2$, $c_{66}^{E0} = 10 \cdot 10^{10} \text{дин/см}^2$.

Деформаційні параметри ψ_5 і ψ_6 визначаємо з умови, щоб найоптимальніше описати всі п'єзоелектричні коефіцієнти, які при $T=298\text{K}$ приведені в роботі [42]. В результаті $\tilde{\psi}_5=1650\text{K}$, $\tilde{\psi}_6=-1550\text{K}$.

Табл. 1. Значення модельних параметрів, отримані з умови опису отриманими теоретично виразами для $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ і $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ експериментальних даних, наведених в роботі [41].

	J/k_B	K_{12}/k_B	K_{13}/k_B	K_{14}/k_B	Δ/k_B	μ_{20}	μ_{21}	μ_{30}	μ_{31}
	К	К	К	К	К				
1	247.36	550	400	1068.83	737.33	6.5	0.0065	8.67	0.0115
2	147.36	650	400	1068.83	737.33	6.83	0.0066	8.95	0.012
3	147.36	650	300	1168.83	737.33	6.5	0.0064	9.2	0.0124
4	247.36	550	500	968.83	737.33	6.83	0.0066	8.4	0.011
5	247.36	550	300	1168.83	737.33	6.15	0.006	8.95	0.012
6	208.62	607.62	646.38	817.38	729.6	7.45	0.0073	8.14	0.011

4.3. Температурні залежності діелектричних, пружних і п'єзоелектричних характеристик

Перейдемо тепер до безпосереднього опису температурних залежностей діелектричних, пружних, п'єзоелектричних характеристик сегнетової солі на основі отриманих вище співвідношень.

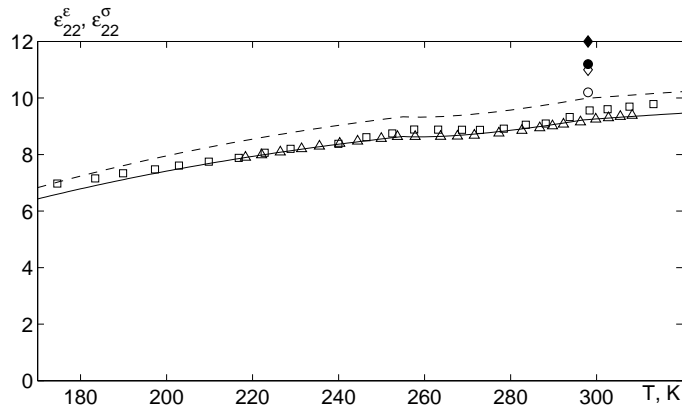


Рис. 5. Залежність від температури статичних діелектричних проникностей механічно затиснутого і вільного кристалів: суцільна лінія – $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$; Δ – [41], \square – [40], \circ – [42], \diamond – [43]; штрихова – $\varepsilon_{22}^{\sigma}$; \bullet – [42]; \blacklozenge – [43].

На рис. 5 в широкому температурному діапазоні наведено розраховані теоретично температурні залежності статичних діелектричних проникностей $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ механічно затиснутого і $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ вільного кристалу Rs, а на рис. 6 – температурний хід проникностей $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ і $\varepsilon_{33}^{\sigma}$. На

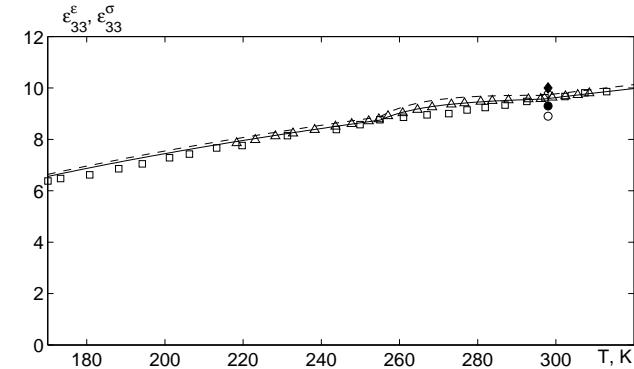


Рис. 6. Залежність від температури статичних діелектричних проникностей механічно затиснутого і вільного кристалів: суцільна лінія – $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$; Δ – [41], \square – [40], \circ – [42], \diamond – [43]; штрихова – $\varepsilon_{33}^{\sigma}$; \bullet – [42]; \blacklozenge – [43].

цих рисунках зображені і експериментальні результати робіт [40–42], наведені в роботі [43] при $T=298K$ значення $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$, $\varepsilon_{22}^{\sigma}$, $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ і $\varepsilon_{33}^{\sigma}$. Як видно, значення проникностей ε_{22} і ε_{33} дещо відрізняються від даних робіт [40, 41]. Відмітимо, що як показують результати роботи [41], в сегнетоелектричній фазі спостерігається вгнутість в температурній залежності $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$, а в температурному ході $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ – опуклість, які і відтворюють криві теоретичного розрахунку.

На рис. 7 зображені температурні залежності розрахованих теоретично пружних сталей c_{55}^E , c_{66}^E , c_{55}^P , c_{66}^P і податливостей s_{55}^E , s_{66}^E , s_{55}^P , s_{66}^P при сталому полі і сталій поляризації і експериментальні точки, які наведені в роботах [42, 43, 45]. Значення пружної сталої c_{55}^E , отриманої в роботах [42, 43] при $T=298K$ менші від експериментальних даних [45], наведених в широкому температурному діапазоні. Відмітимо, що основний внесок у пружні сталі зумовлений ґратковою складовою, а вклад псевдоспінової системи становить $\sim 1\%$.

На рис. 8,9 приведено розраховані на основі запропонованої теорії температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів, а також зображені експериментальні точки для d_{25} , d_{36} роботи [44], для g_{25} , g_{36} [46], наведені значення п'єзomodулів робіт [42, 43] при $T=298K$.

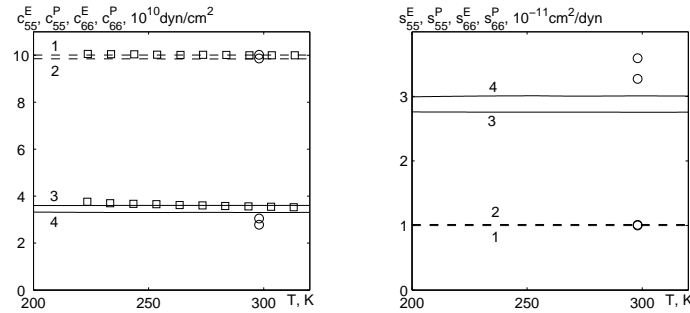


Рис. 7. Температурна залежність пружних сталей (зліва): 1 – c_{66}^P ; 2 – c_{66}^E ; 3 – c_{55}^P ; 4 – c_{55}^E ; \circ – [42], \square – [45] і податливостей (справа): 1 – s_{66}^P ; 2 – s_{66}^E ; 3 – s_{55}^P ; 4 – s_{55}^E .

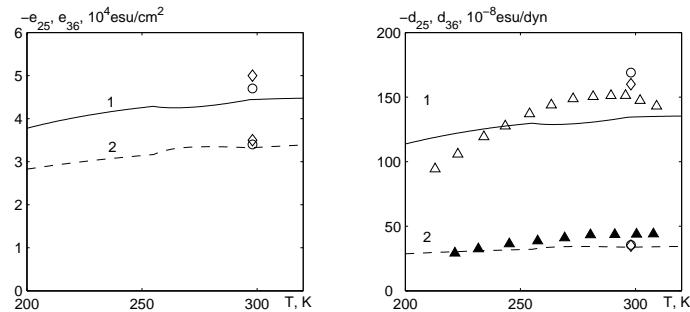


Рис. 8. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги (зліва): 1 – e_{25} ; 2 – e_{36} ; \circ – [42]; \diamond – [43] і п'єзоелектричної деформації (справа): 1 – d_{25} ; 2 – d_{36} ; \circ – [42]; \diamond – [43]; \triangle , \blacktriangle – [44].

Як видно з рисунків, результати теоретичного розрахунку достатньо добре узгоджуються з даними експериментів.

4.4. Вплив поперечних полів на діелектричні властивості

Розглянемо тепер температурні залежності розрахованих в роботі характеристик сегнетової солі при різних значеннях напруженостей електричних полів E_2 і E_3 . Числові розрахунки діелектричних, пружних і п'єзоелектричних характеристик Rs проведено при напруженостях полів від 0 до 50 МВ/м. Досягти верхньої межі на експери-

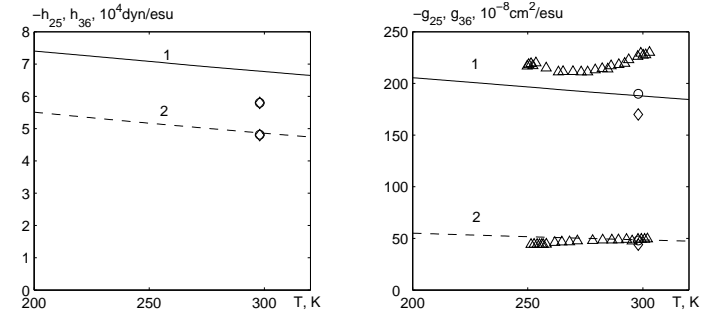


Рис. 9. Температурна залежність сталей п'єзоелектричної напруги (зліва): 1 – h_{25} ; 2 – h_{36} ; \circ – [42]; \diamond – [43] і п'єзоелектричної деформації (справа): 1 – g_{25} ; 2 – g_{36} ; \circ – [42]; \diamond – [43]; \triangle – [46].

менті складно, бо це може привести до руйнування кристалу.

Температурні залежності середніх значень псевдоспіна як при $E_2 = E_3 = 0$, так і при ненульовому полі E_2 або E_3 зображено на рис. 10. 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 розщеплює середні значення псевдоспінів в сегнетофазі, звужує температурний діапазон цієї фази, а в параелектричних фазах $\eta_1 = -\eta_3$, $\eta_2 = -\eta_4$. Прикладання електричного поля E_3 теж приводить до розщеплення значень псевдоспінів, але розширює область сегнетофази, і $\eta_1 = -\eta_4$, $\eta_2 = -\eta_3$ у параелектричних фазах.

Вплив електричних полів E_2 і E_3 на значення проєкцій дипольних моментів показаний на рис. 11 і 12.

На рис. 13 зображені залежності від напруженості полів E_2 і E_3 температур фазового переходу T_{c1} і T_{c2} . Із ростом поля E_2 область сегнетофази звужується і при напруженості поля $E_2 \sim 30$ МВ/м зникає. Прямої експериментальної перевірки цього явища немає, але як підтвердження такої можливості можна вважати результати отримані в [47], де досліджували релаксаційні явища в Rs у зовнішньому поперечному полі. Поле E_3 , навпаки, приводить до розширення сегнетоелектричної фази.

Залежності температур переходу T_{c1} і T_{c2} від напруженостей полів E_2 і E_3 від 0 до 5 МВ/м і від квадратів цих полів приведені на рис. 14 і 15 відповідно.

Як видно, залежності $T_{c1}(E_2)$ і $T_{c2}(E_3)$ мають квадратичний ха-

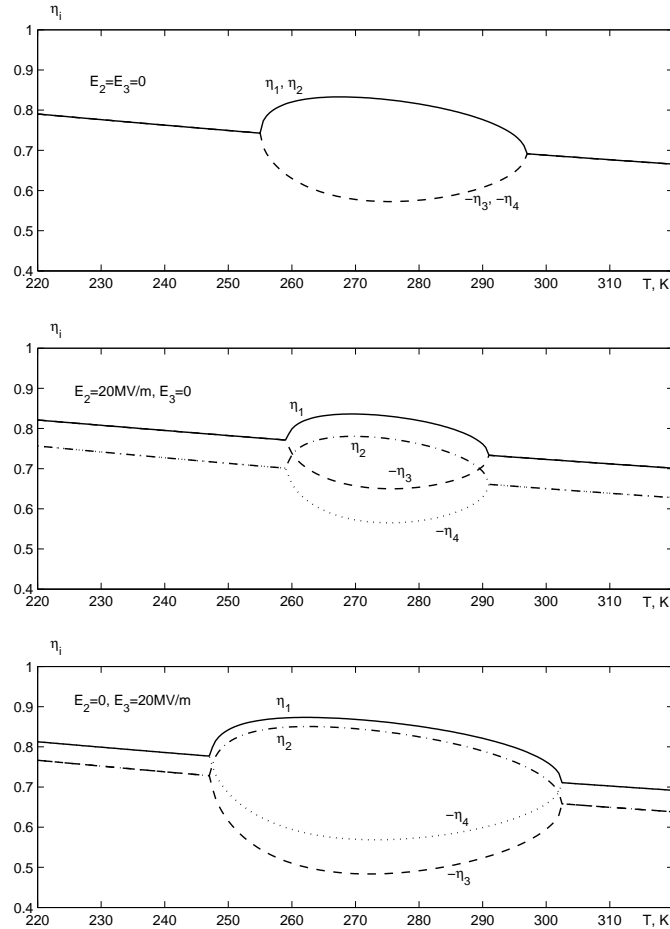


Рис. 10. Температурні залежності середніх значень псевдоспінів η_1 , η_2 , η_3 і η_4 без поля і при накладанні поперечних полів.

рактер і при полях до 5 МВ/м їх можна представити наступним чином:

$$T_{c1}(E_2) = T_{c1} + k_{12}E_2^2, \quad T_{c2}(E_2) = T_{c2} + k_{22}E_2^2,$$

$$T_{c1}(E_3) = T_{c1} + k_{13}E_3^2, \quad T_{c2}(E_3) = T_{c2} + k_{23}E_3^2,$$

де $k_{12} = 0.009 \frac{K M^2}{M B^2}$, $k_{22} = -0.013 \frac{K M^2}{M B^2}$, $k_{13} = -0.021 \frac{K M^2}{M B^2}$, $k_{23} =$

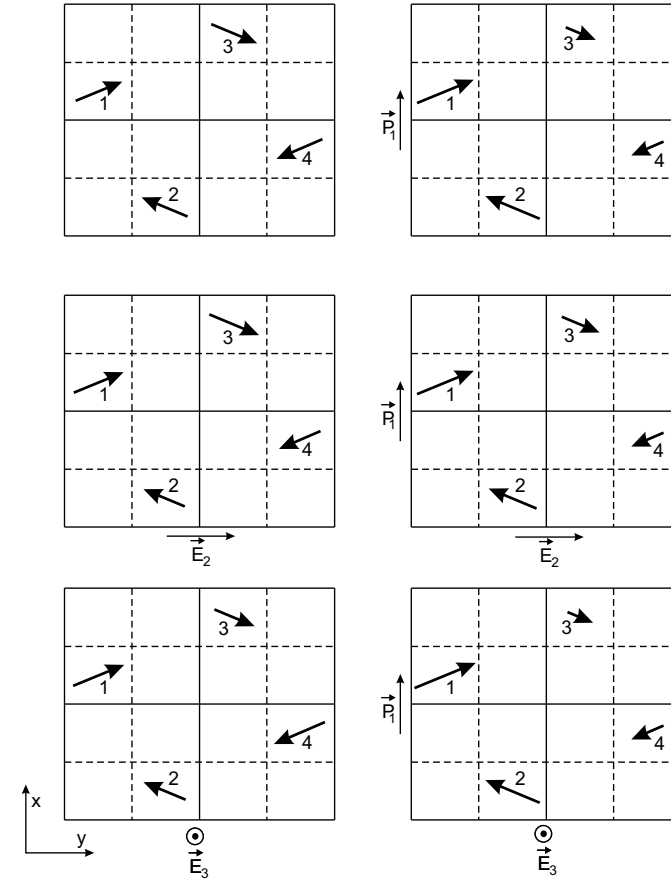


Рис. 11. Проекції дипольних моментів на площину XY : лівий стовпчик відповідає неполярному стану вздовж сегнетоосі X , правий – появи спонтанної поляризації вздовж неї; перший рядок відображає відсутність полів, другий – прикладене вздовж осі Y поле \vec{E}_2 , третій – \vec{E}_3 вздовж осі Z .

$$0.016 \frac{K M^2}{M B^2},$$

На рис. 16 зображено 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

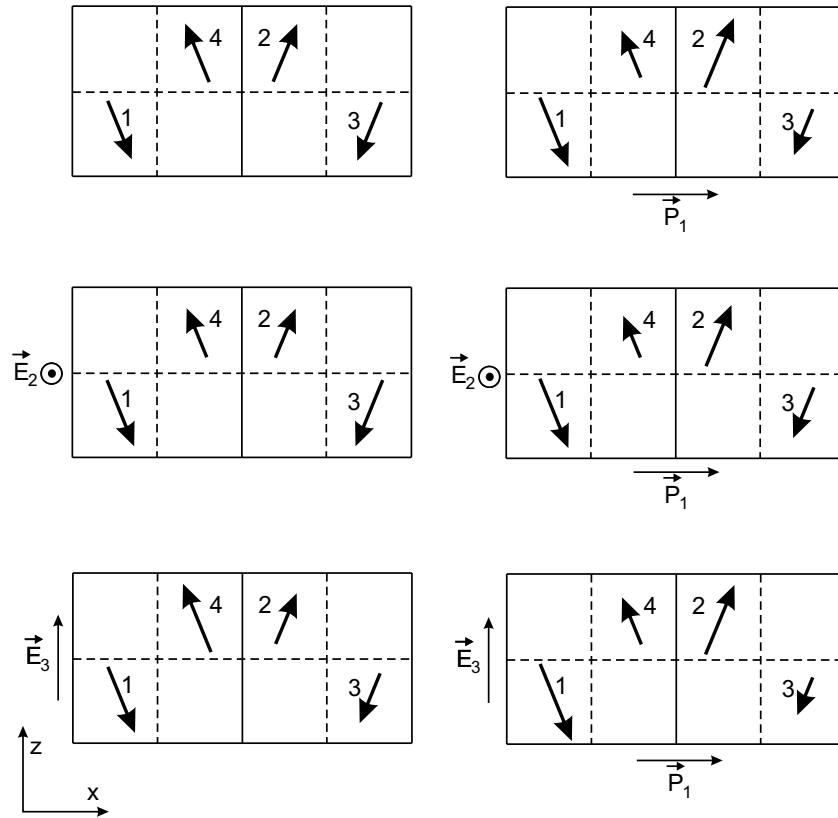


Рис. 12. Проекції дипольних моментів на площину XZ : лівий стовпчик відповідає неполярному стану вздовж сегнетоосі X , правий – появі спонтанної поляризації вздовж неї; перший рядок відображає відсутність полів, другий – прикладене вздовж осі Y поле \vec{E}_2 , третій – \vec{E}_3 вздовж осі Z .

P_3 , яка є від'ємною і на порядок меншою за P_1 . Індукована полем E_2 поляризація P_2 не має особливостей і при малих полях майже температурно незалежна. Збільшення ж поля E_3 приводить до зростання поляризації P_1 , зростає і індукована полем E_3 поляризація P_2 , причому швидше ніж $P_3(E_2)$. Температурний хід індукованої полем E_3 поляризації $P_3(E_3)$ аналогічний до $P_2(E_2)$ і величина $P_3(E_3)$ майже рівна $P_2(E_2)$.

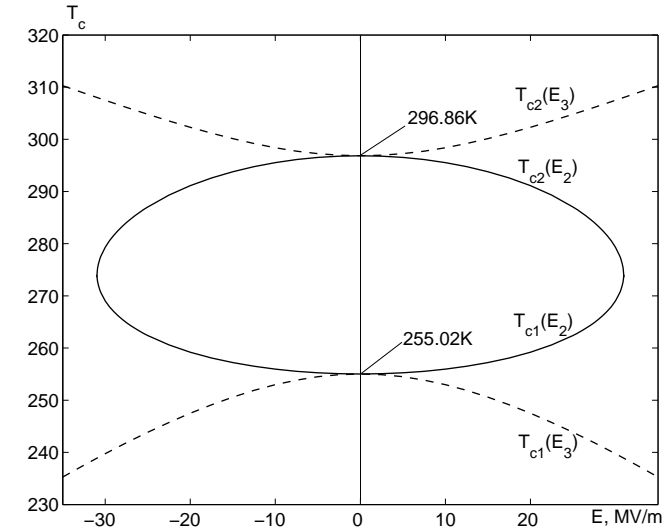


Рис. 13. Залежність нижньої (T_{c1}) і верхньої (T_{c2}) критичної температури від полів E_2 і E_3 .

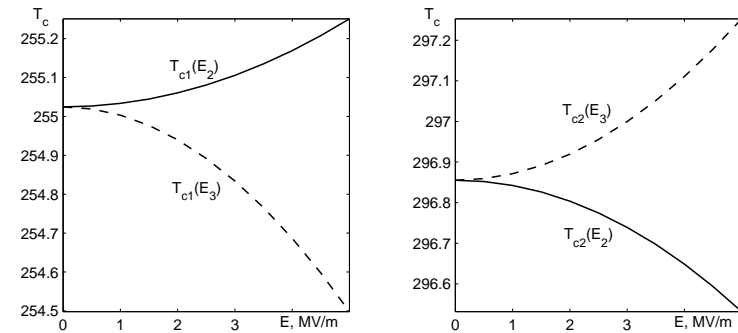


Рис. 14. Залежність нижньої (T_{c1}) і верхньої (T_{c2}) критичної температури від полів E_2 і E_3 .

4.5. Вплив поперечних полів на спонтанну деформацію

Прикладання до кристалу електричного поля E_2 приводить до зменшення спонтанної деформації ε_4 , а поля E_3 – до її збільшення

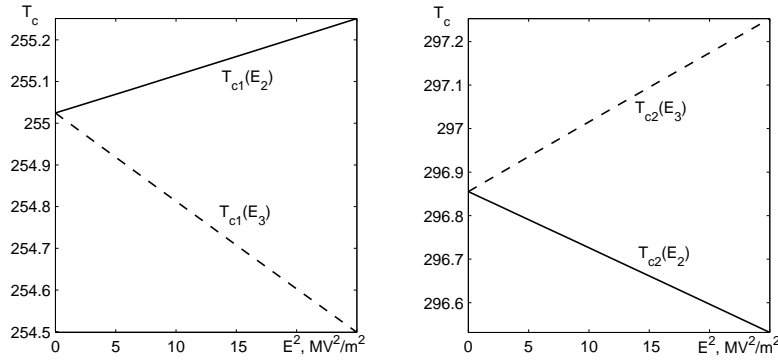


Рис. 15. Залежність нижньої (T_{c1}) і верхньої (T_{c2}) критичної температури від квадрата полів E_2 і E_3 .

(рис. 17). Поле E_2 індукуює 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 .

4.6. Вплив поперечних полів на статичні діелектричні сприйнятливості та проникності

Зміни в температурному ході обернених компонент статичних діелектричних сприйнятливостей механічно затиснутого і вільного кристалів Rs під дією поперечних електричних полів E_2 і E_3 наведені на рис. 18 і 19, відповідно. Значення $\chi_{11}^\varepsilon(E_2)^{-1}$, $\chi_{11}^\sigma(E_2)^{-1}$ при збільшенні напруженості поля зменшуються в сегнетофазі і зростають в параелектричних фазах. Поле E_3 приводить до протилежного ефекту. 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 сегнето-

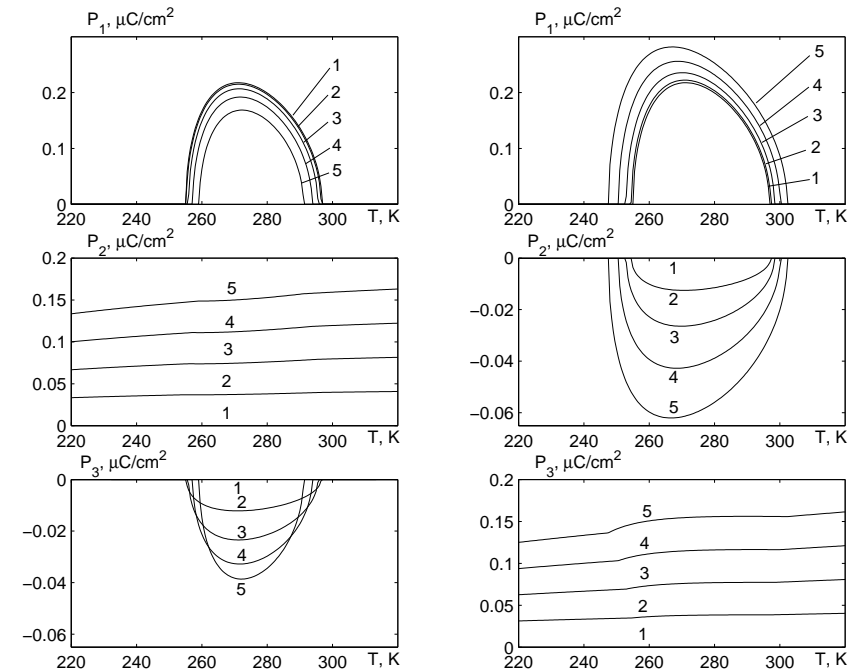


Рис. 16. Температурна залежність складових поляризації під впливом поля E_2 (ліва колонка) і E_3 (права колонка) (кВ/см): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 200.

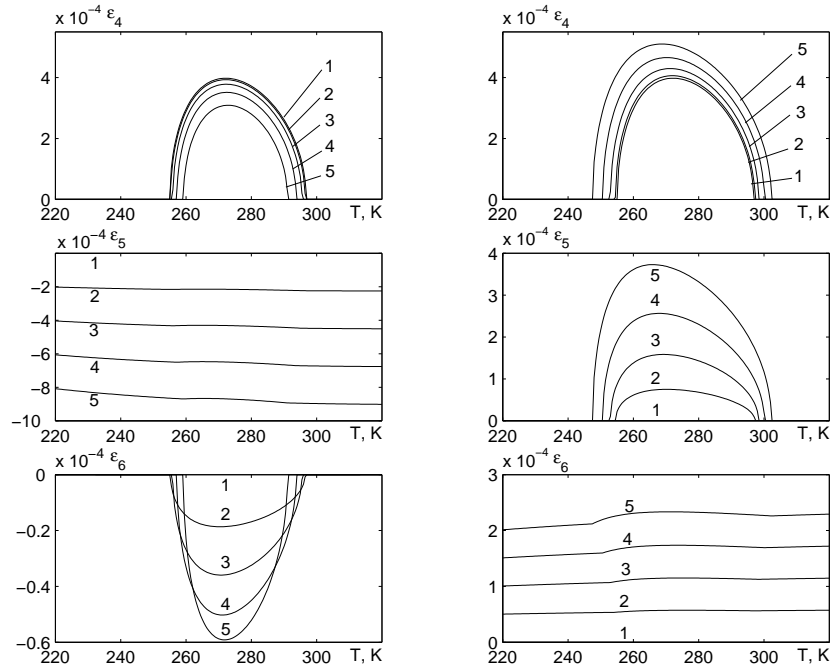


Рис. 17. Температурні залежності складових деформації під впливом електричного поля E_2 (лівий стовпець) і E_3 (правий стовпець) (кВ/см): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 200.

фазі при рості напруженостей полів зменшуються.

В температурному ході обернених сприйнятливостей $\chi_{22}^\sigma(E_2)^{-1}$ і $\chi_{33}^\sigma(E_3)^{-1}$ спостерігаються при температурах фазових переходів стрибкоподібні зміни цих величин, які збільшуються із ростом напруженості полів.

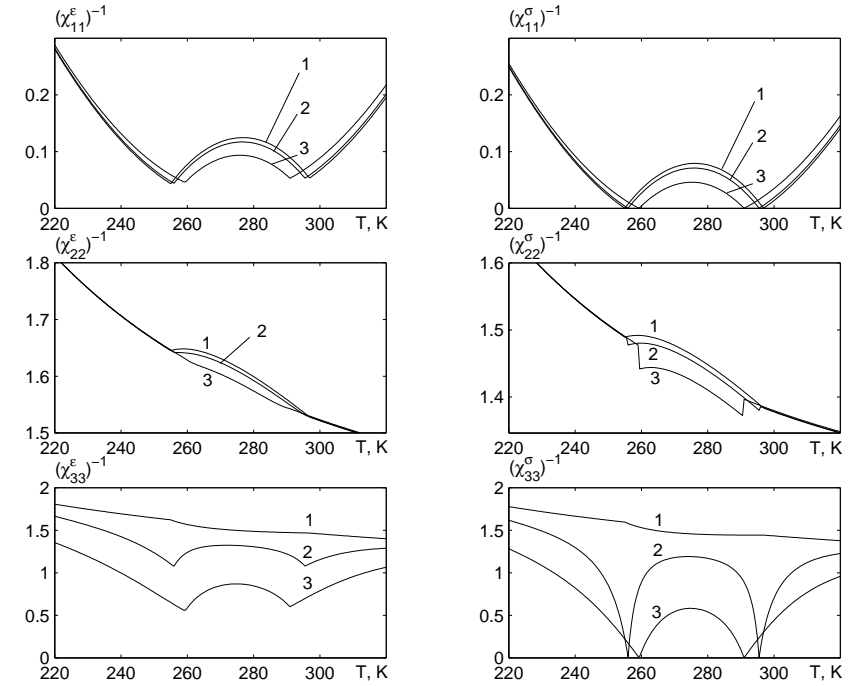


Рис. 18. Температурні залежності обернених статичних сприйнятливостей затиснутого і вільного кристалів: $(\chi_{11}^\epsilon)^{-1}$, $(\chi_{11}^\sigma)^{-1}$, $(\chi_{22}^\epsilon)^{-1}$, $(\chi_{22}^\sigma)^{-1}$, $(\chi_{33}^\epsilon)^{-1}$ і $(\chi_{33}^\sigma)^{-1}$ при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

Температурна залежність оберненої діелектричної проникності механічно вільного кристалу $R_s (\epsilon_{22}^\sigma)^{-1}$ при напруженостях поля E_2 до 5МВ/м приведена на рис. 20, а $(\epsilon_{33}^\sigma)^{-1}$ при полі E_3 до 5МВ/м – на рис. 21. Зміни цих величин $\Delta(\epsilon_{22}^\sigma)^{-1}$ і $\Delta(\epsilon_{33}^\sigma)^{-1}$ при переході із параелектричних фаз у сегнетоелектричну пропорційні до квадрату

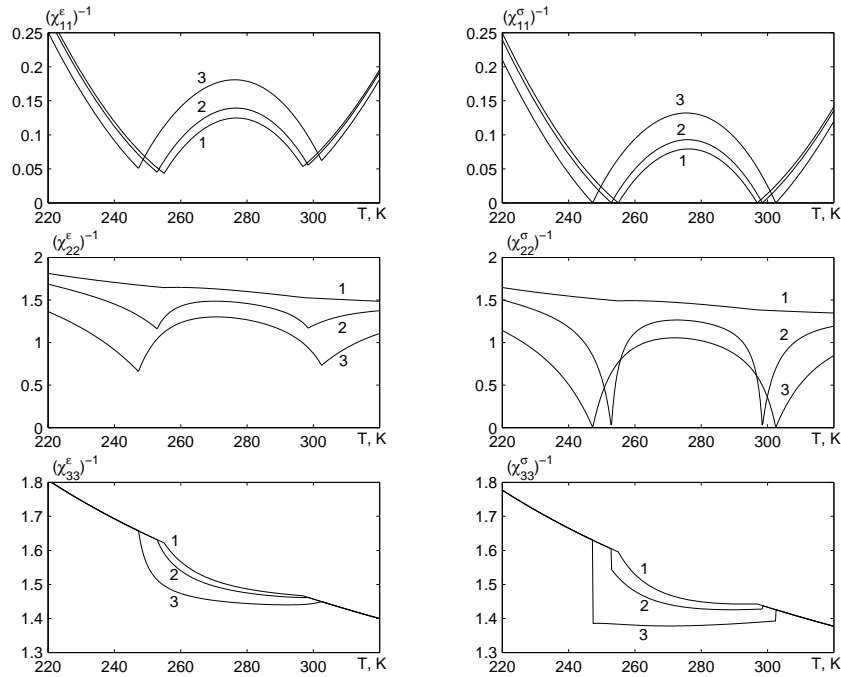


Рис. 19. Температурні залежності обернених статичних сприйнятливостей затиснутого і вільного кристалів: $(\chi_{11}^{\epsilon})^{-1}$, $(\chi_{11}^{\sigma})^{-1}$, $(\chi_{22}^{\epsilon})^{-1}$, $(\chi_{22}^{\sigma})^{-1}$, $(\chi_{33}^{\epsilon})^{-1}$ і $(\chi_{33}^{\sigma})^{-1}$ при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

напруженостей полів (рис. 22), причому

$$\begin{aligned} \Delta(\varepsilon_{22}^{\sigma(1)})^{-1} &= \bar{k}_{12} E_2^2, & \Delta(\varepsilon_{22}^{\sigma(2)})^{-1} &= \bar{k}_{22} E_2^2, \\ \Delta(\varepsilon_{33}^{\sigma(1)})^{-1} &= \bar{k}_{13} E_3^2, & \Delta(\varepsilon_{33}^{\sigma(2)})^{-1} &= \bar{k}_{23} E_3^2. \end{aligned}$$

де коефіцієнти $\bar{k}_{12} = 0.068 \frac{\text{М}^2}{\text{МВ}^2}$, $\bar{k}_{22} = 0.048 \frac{\text{М}^2}{\text{МВ}^2}$, $\bar{k}_{13} = 0.440 \frac{\text{М}^2}{\text{МВ}^2}$, $\bar{k}_{23} = 0.080 \frac{\text{М}^2}{\text{МВ}^2}$,

4.7. Вплив поперечних полів на пружні сталі

Температурні залежності c_{44}^E , s_{44}^E , e_{14} , d_{14} , h_{14} і g_{14} при різних значеннях напруженостей електричних полів E_2 і E_3 зображені на рис. 23,

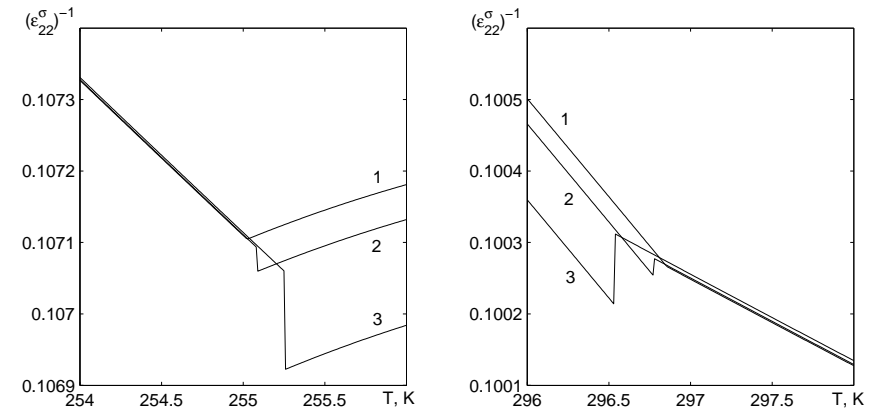


Рис. 20. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності $(\varepsilon_{22}^{\sigma})^{-1}$ вільного кристалу поблизу нижньої (зліва) і верхньої (справа) температури переходу при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (МВ/м): 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 5.

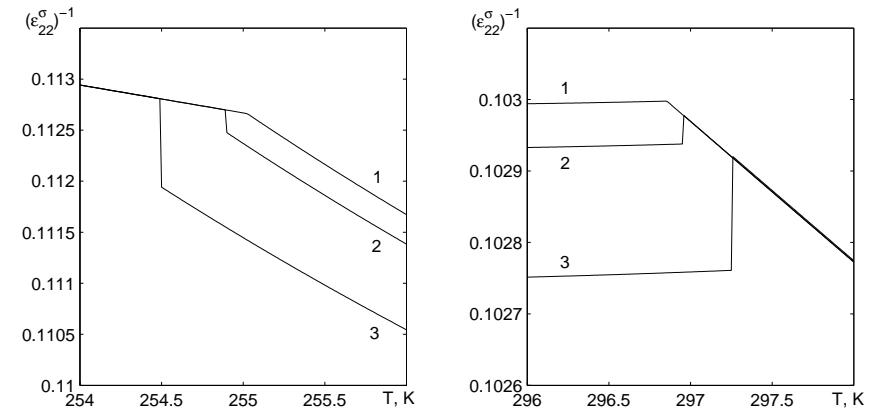


Рис. 21. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ вільного кристалу поблизу нижньої (зліва) і верхньої (справа) температури переходу при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (МВ/м): 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 5.

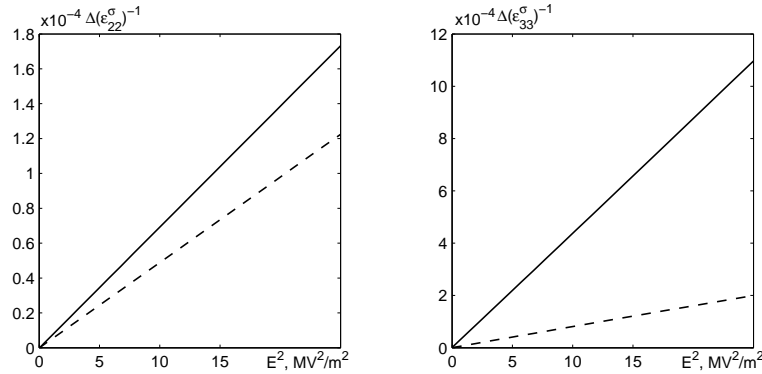


Рис. 22. Залежності стрибка оберненої діелектричної проникності $(\epsilon_{22}^{\sigma})^{-1}$ від квадрата поля E_2 і стрибка $(\epsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ від квадрата поля E_3 поблизу нижньої (суцільна лінія) і верхньої (штрихова лінія) критичної температури.

24 відповідно. Пружна стала c_{44}^E при збільшенні поля E_2 в параелектричних фазах зростає, а в сегнетофазі зменшується. Поле E_3 приводить до протилежного ефекту. 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.

Зміна в температурному ході c_{55}^E , s_{55}^E , e_{25} , d_{25} , h_{25} і g_{25} при збільшенні напруженостей полів E_2 і E_3 показана на рис. 25, 26, а температурні залежності c_{66}^E , s_{66}^E , e_{36} , d_{36} , h_{36} , g_{36} при різних значеннях полів E_2 і E_3 – на рис. 27, 28 відповідно. 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 проявляються мінімуми, які понижуються.

Не залежать від величини полів в параелектричних фазах п'єзомодулі $e_{25}(E_2)$, $e_{36}(E_3)$, $d_{25}(E_2)$, $d_{36}(E_3)$, а в усьому температурному діапазоні $h_{25}(E_2)$, $h_{36}(E_3)$, $g_{25}(E_2)$, $g_{36}(E_3)$. В інших випадках збільшення поля E_2 чи E_3 приводить до зростання величин п'єзоелектричних характеристик. В температурному ході $e_{25}(E_3)$, $e_{36}(E_2)$,

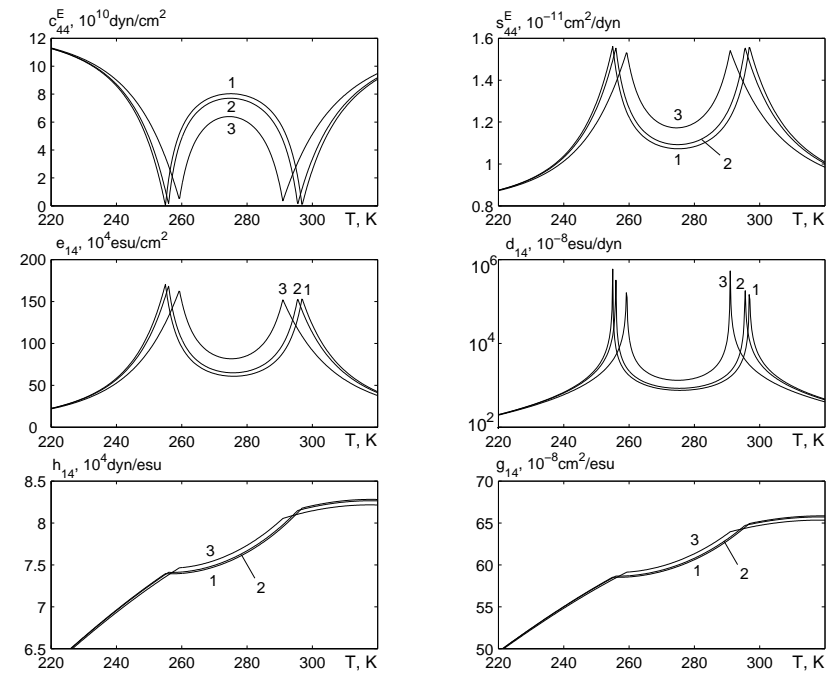


Рис. 23. Температурні залежності c_{44}^E , s_{44}^E , e_{14} , d_{14} , h_{14} , g_{14} при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

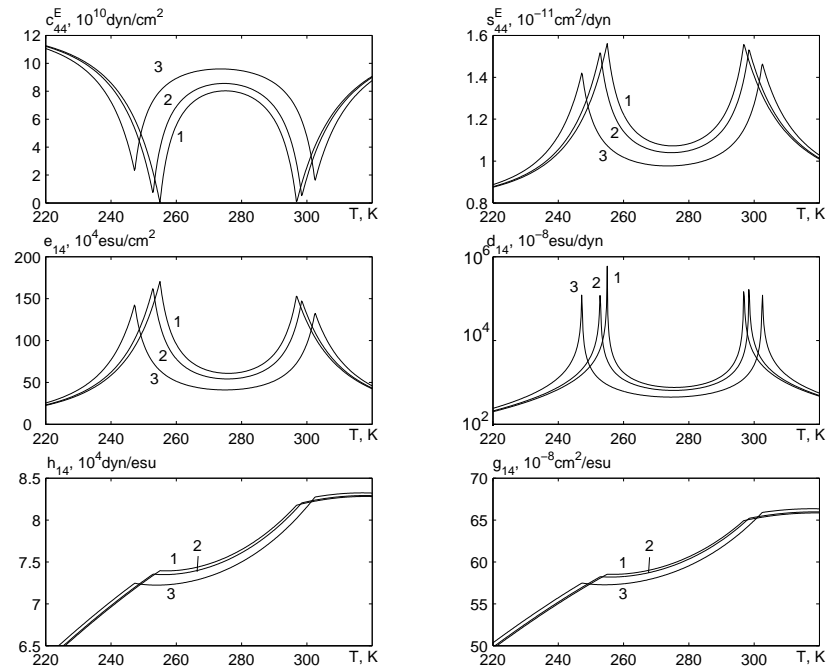


Рис. 24. Температурні залежності c_{44}^E , s_{44}^E , e_{14} , d_{14} , h_{14} , g_{14} при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

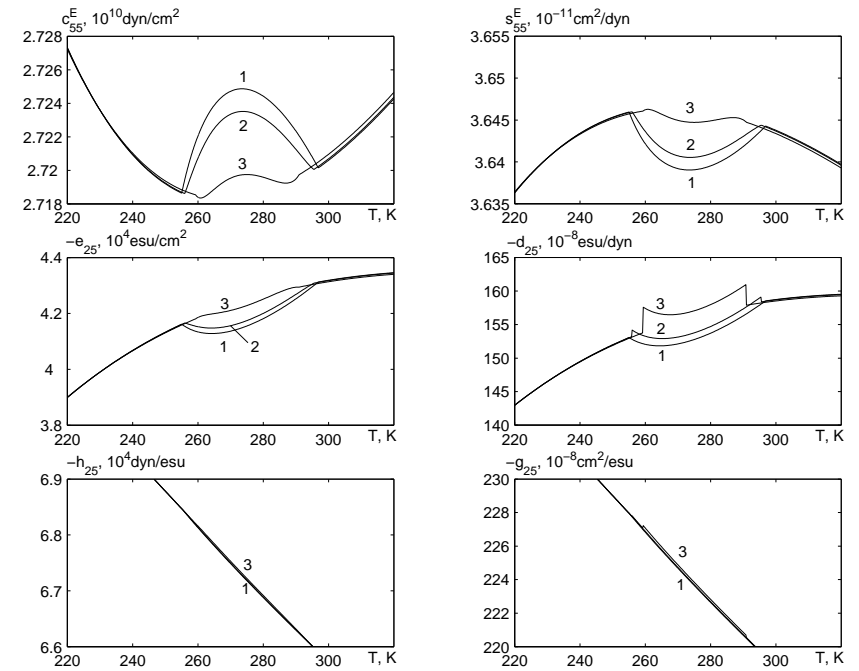


Рис. 25. Температурні залежності c_{55}^E , s_{55}^E , e_{25} , d_{25} , h_{25} , g_{25} при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

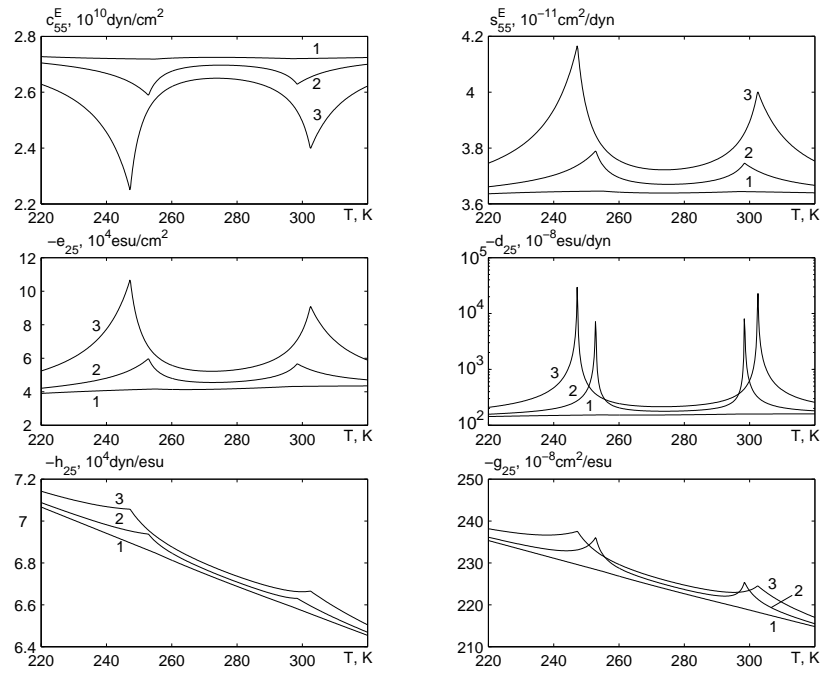


Рис. 26. Температурні залежності c_{55}^E , s_{55}^E , e_{25} , d_{25} , h_{25} , g_{25} при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

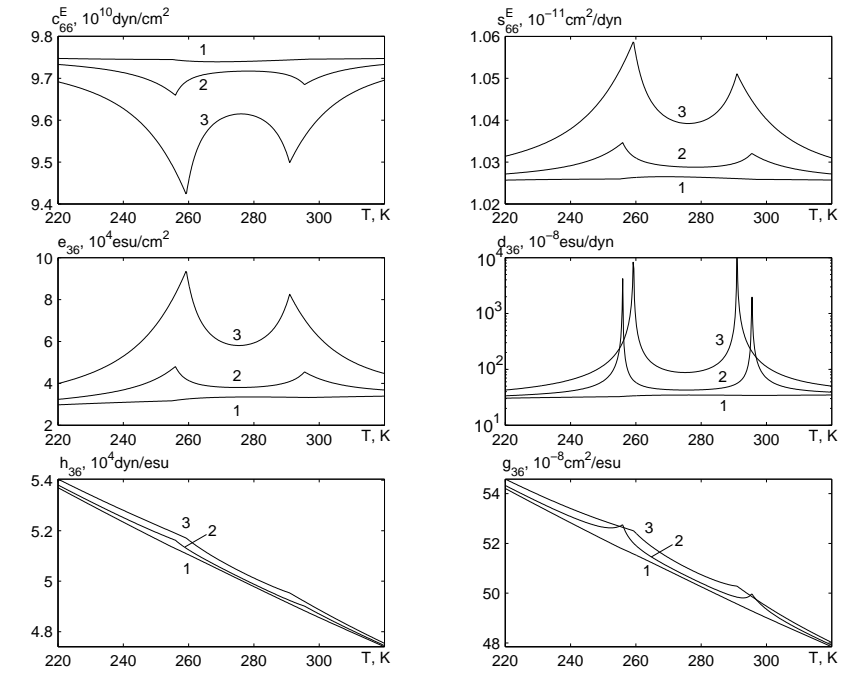


Рис. 27. Температурні залежності c_{66}^E , s_{66}^E , e_{36} , d_{36} , h_{36} , g_{36} при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

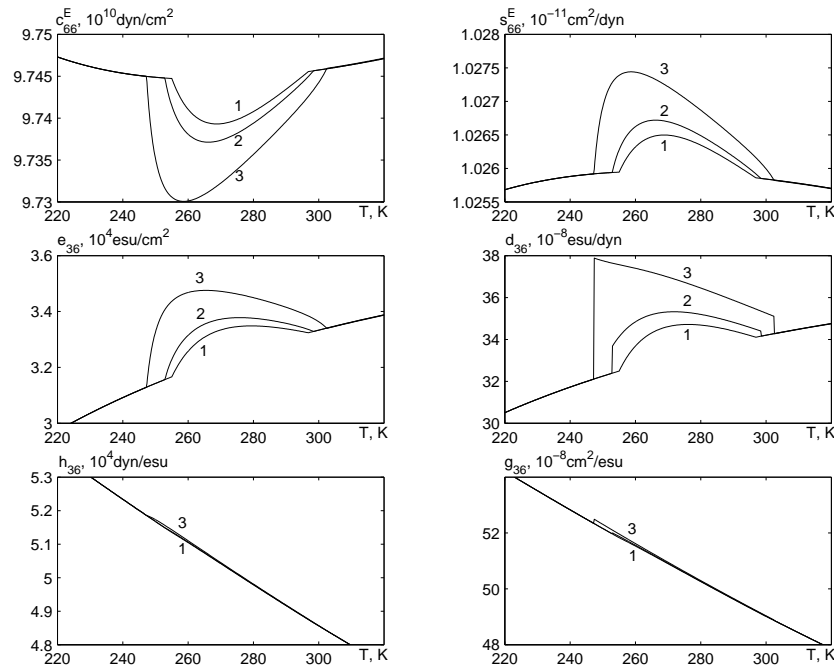


Рис. 28. Температурні залежності c_{66}^E , s_{66}^E , e_{36} , d_{36} , h_{36} , g_{36} при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200.

$d_{25}(E_3)$, $d_{36}(E_2)$ при температурах переходу появляются максимуми, які підвищуються при рості напруженостей полів. Невеликі максимуми в точках переходу індукуються і в температурних залежностях $h_{25}(E_3)$, $h_{36}(E_2)$, $g_{25}(E_3)$, $g_{36}(E_2)$. І на завершення, при переході із сегнетоелектричної фази у параелектричні скачкоподібна зміна з ростом полів значень $d_{25}(E_2)$ і $d_{36}(E_3)$ а $\Delta d_{25}(E_2)$ і $\Delta d_{36}(E_3)$ пропорційні до E_2^2 і E_3^2 , відповідно.

Залежності компонент статичної діелектричної проникності механічно затиснутого та механічно вільного кристалу Rs при температурах близьких до температур фазового переходу T_{c1} і T_{c2} від напруженості поля E_2 до 6МВ/м приведена на рис. 29 і 30, а від поля E_3 – на рис. 31 і 32. Суцільні лінії відповідають параелектричним фазам, а штрихові – сегнетоелектричній. Збільшення напруженості електричного поля E_2 приводить до зростання значень $\varepsilon_{11}^\varepsilon$, ε_{11}^σ , $\varepsilon_{22}^\varepsilon$, ε_{22}^σ , ε_{33}^σ у сегнетоелектричній фазі і зменшення у параелектричних фазах. Проникність $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ при рості E_2 збільшується в обох фазах, а для проникності $\varepsilon_{22}^\sigma(E_2)$ характерна стрибкоподібна зміна при переході із сегнето- у параелектричні фази. При збільшенні поля E_3 проникності $\varepsilon_{11}^\varepsilon$, ε_{11}^σ , ε_{22}^σ зростають у парафазах і зменшуються в сегнетофазі. Значення $\varepsilon_{22}^\varepsilon$ збільшуються в обох фазах. Проникності $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ і ε_{33}^σ у парафазах від поля E_3 майже не залежать, а у сегнетофазі – збільшуються. При переході із парафази у сегнетофазу величина ε_{33}^σ змінюється стрибком.

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 більшими будуть стрибки $\Delta\varepsilon_{22}^\sigma(E_2)$ і $\Delta\varepsilon_{33}^\sigma(E_3)$.

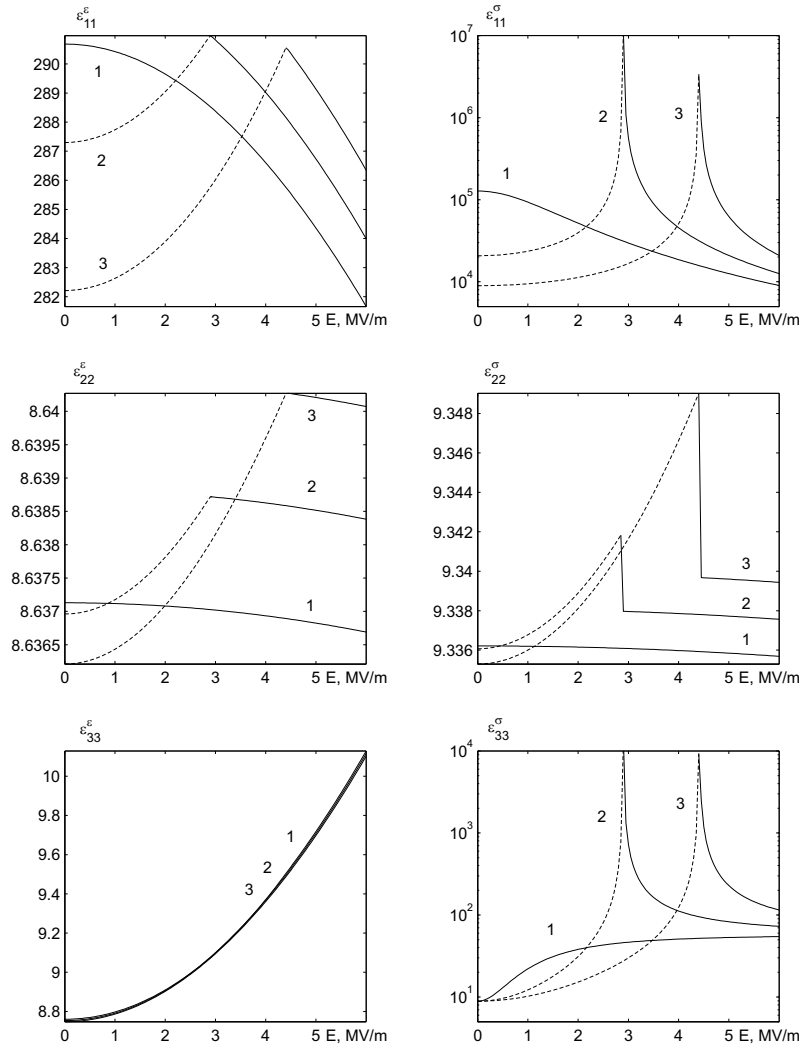


Рис. 29. Залежності від поля E_2 статичних проникностей затиснутого і вільного кристалів: ε_{11}^E , ε_{11}^σ , ε_{22}^E , ε_{22}^σ , ε_{33}^E і ε_{33}^σ при різних температурах: 1 – 255К; 2 – 255.1К; 3 – 255.2К. Суцільна лінія відповідає парафазі, штрихова – сегнетофазі.

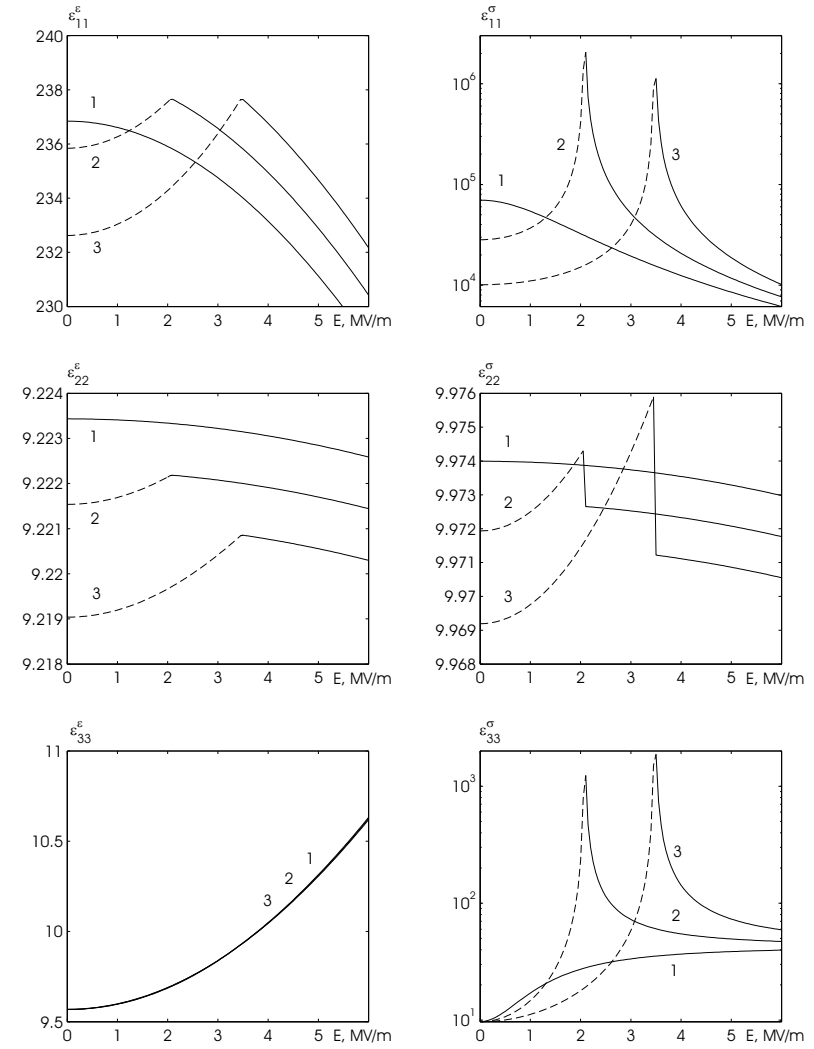


Рис. 30. Залежності від поля E_2 статичних проникностей затиснутого і вільного кристалів: ε_{11}^E , ε_{11}^σ , ε_{22}^E , ε_{22}^σ , ε_{33}^E і ε_{33}^σ при різних температурах: 1 – 296.9К; 2 – 296.8К; 3 – 296.7К. Суцільна лінія відповідає парафазі, штрихова – сегнетофазі.

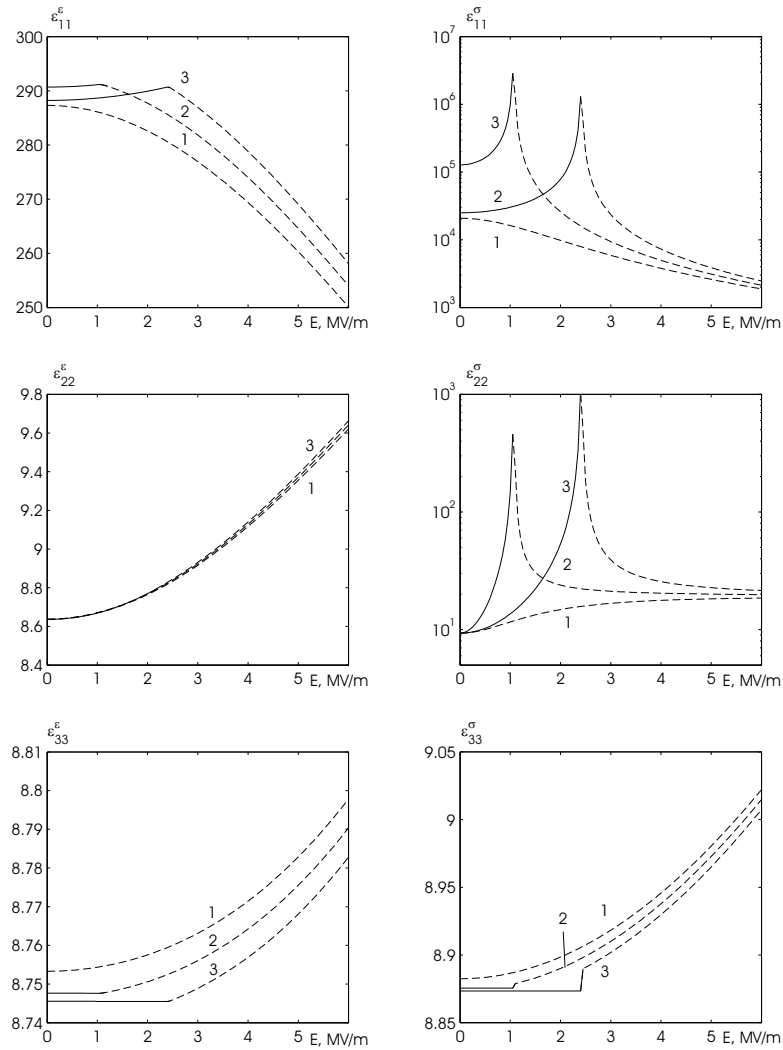


Рис. 31. Залежності від поля E_3 статичних проникностей затиснутого і вільного кристалів: $\varepsilon_{11}^\varepsilon$, ε_{11}^σ , $\varepsilon_{22}^\varepsilon$, ε_{22}^σ , $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ і ε_{33}^σ при різних температурах: 1 – 255.1К; 2 – 255К; 3 – 254.9К. Суцільна лінія відповідає парафазі, штрихова – сегнетофазі.

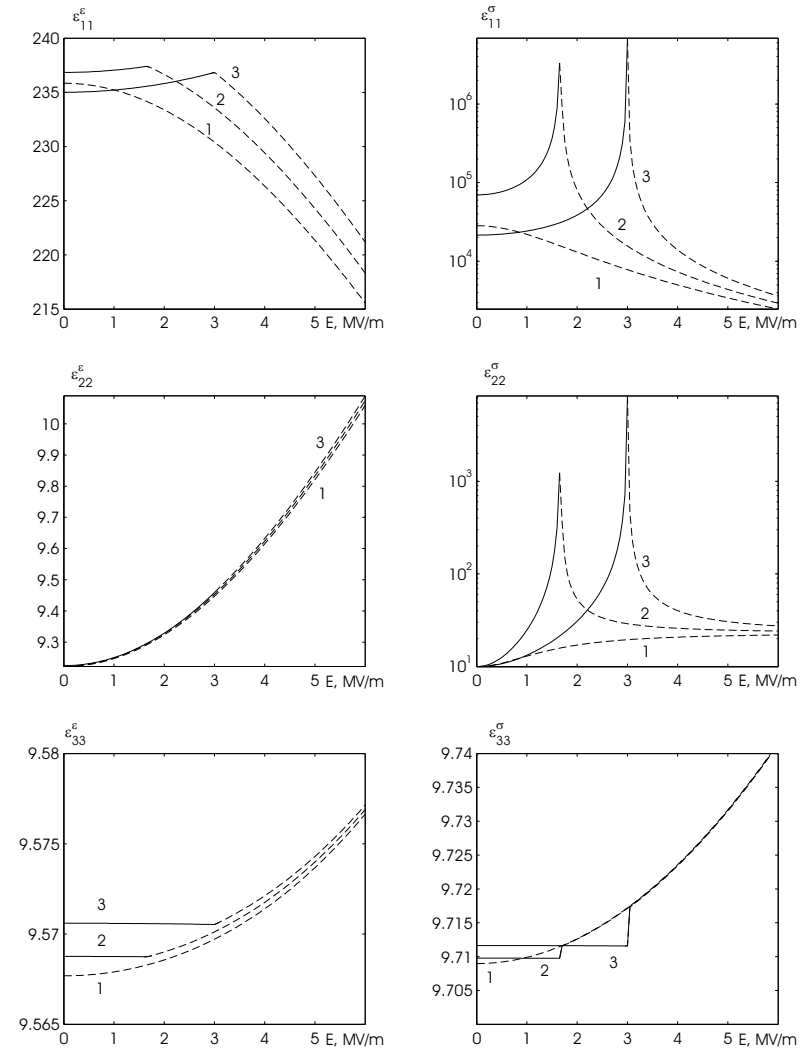


Рис. 32. Залежності від поля E_3 статичних проникностей затиснутого і вільного кристалів: $\varepsilon_{11}^\varepsilon$, ε_{11}^σ , $\varepsilon_{22}^\varepsilon$, ε_{22}^σ , $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ і ε_{33}^σ при різних температурах: 1 – 296.8К; 2 – 296.9К; 3 – 297К. Суцільна лінія відповідає парафазі, штрихова – сегнетофазі.

5. Заключні зауваження

У даній роботі для вдосконаленого опису діелектричних і пружних властивостей сегнетової солі (Rs) використано чотирьохградкову псевдоспінову модель [36], яку доповнено врахуванням п'єзоелектричних взаємодій зі зсувними деформаціями ε_4 , ε_5 , ε_6 . У наближенні молекулярного поля знайдено термодинамічний потенціал і функцію Гібса системи. На їх основі розраховано спонтанну поляризацію, компоненти тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і механічно вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики і пружні сталі. Представлена модель при належному виборі параметрів теорії дозволила отримати добрий кількісний опис наявних експериментальних даних. Слід відзначити, що на відміну від відповідних поздовжніх, значення згаданих поперечних характеристик Rs є набагато меншими і вони не змінюються в області фазових переходів.

Вперше проведено ґрунтовне 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 $E_2 \geq \tilde{E}_2$ 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 [47]), а при збільшенні поля E_3 зростають.

При збільшенні поля E_2 значення обернених сприйнятливостей $(\chi_{11}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ зменшуються в сегнетофазі і збільшуються в параелектричних фазах. З ростом поля E_2 $(\chi_{22}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ в сегнетофазі зменшується, а в параелектричних фазах від поля E_2 не залежить.

У температурному ході $(\chi_{33}^{\varepsilon})^{-1}$ з ростом E_2 при температурах фазових переходів з'являються мінімуми, які поступово поглиблюються. При збільшенні E_3 значення $(\chi_{33}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ збільшуються в сегнетофазі і зменшуються в параелектричних фазах.

У температурному ході $(\chi_{22}^{\varepsilon})^{-1}$ при збільшенні E_3 при температурах фазових переходів теж з'являються мінімуми і поступово поглиблюються. В параелектричних фазах $(\chi_{33}^{\varepsilon,\sigma})^{-1}$ від поля E_3 не залежать, а в сегнетофазі з ростом E_3 зменшуються. Зміна значень $(\varepsilon_{22}^{\sigma})^{-1}$ і $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ при переході із параелектричних фаз у сегнетоелектричну пропорційна до квадратів напруженості полів.

Автори висловлюють глибоку подяку проф. І.В.Стасюку за цінні поради і детальне обговорення отриманих результатів, а також

кандидату фіз.-мат. наук О.В.Величку за допомогу при оформленні роботи.

Література

1. Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. - М.: Мир, 1965. - 555 с.
2. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Ленинград-1971, 476с.
3. Beevers C.A., Hughes P.W. The crystal structure of Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) // Proc Roy Soc, 1941, v.177, pp.251-259.
4. Frazer B.C., McKeown M., Pepinsky R. Neutron diffraction studies of Rochelle salt single crystals // Phys. Rev., 1954, v.94, p.1435-1439.
5. Sandy F., Jones R.V. Dielectric relaxation of Rochelle salt // Phys. Rev. 1968. Vol. 168, no. 2. Pp. 481-493.
6. Kamba S., Schaack G., Petzelt J. Vibrational spectroscopy and soft-mode behavior in Rochelle salt // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, no. 21. Pp. 14998-15007.
7. Волков А.А., Козлов Г.В., Крюкова Е.Б., Петцелт Я. Низкотемпературные превращения релаксационных мягких мод в кристаллах семейства сегнетовой соли // ЖЭТФ. 1986. Т. 90, No. 1. С. 192-200.
8. Shiozaki Y., Shimizu K., Suzuki E., Nozaki R. Structural change in the paraelectric phase of rochelle salt // J. Korean Phys. Soc. 1998. Vol. 32, no. 91. Pp. S192-S194.
9. Hlinka J., Kulda J., Kamba S., Petzelt J. Resonant soft mode in Rochelle salt by inelastic neutron scattering // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63, no. 5. Pp. 052102-4.
10. Shiozaki Y., Shimizu K., Nozaki R. Disordered feature in Rochelle salt // Ferroelectrics. 2001. Vol. 261. Pp. 239-244. 216.
11. 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. Pp. 12040-12044. 217.
12. Suzuki E., Amano A., Nozaki R., Shiozaki Y. A structural study of the ferroelectric phase of Rochelle salt // Ferroelectrics. 1994. Vol. 152. Pp. 385-390.
13. 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. - Pp. 87-91.
14. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt // Phys. Rev. 1958. Vol. 111, no. 5. Pp. 1259-1267.

15. Zeks B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // Phys. Rev. B, 1971, 3, p. 2305-2311.
16. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973, 328с.
17. Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation. // Acta Phys. Pol., 1975, A48, N3, p. 387-395.
18. Zeks B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // J.Phys. C, 1972, 33, p. 67-68.
19. Glauber R.J. Time-dependent statistics of the Ising model. // J. Math. Phys., 1963, 4, N2, p. 294-307.
20. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. - М.: Мир, 1975. - 398 с.
21. Левицкий Р.Р., Верхоляк Т.М., Кутний І.В., Гіль І.Г. Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. // Львів, 2001, 46с. (Препринт/ICMP-01-11U).
22. Levitskii R.R., Verkholyak T.M., Kutny I.V., Hil I.G. Investigation of ferroelectric order-disorder type compounds with asymmetric double-well potential. // Preprint cond-mat/0106351.
23. Дубленич Ю.І. Фазові переходи в моделі Міңці. // Львів, 2002, 37с. (Препринт/ICMP-02-15U).
24. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асиметричным одночастичным потенциалом с двумя мимимумами. // УФЖ, 1980, 25, No. 11, с. 1766-1774.
25. Левицкий Р.Р., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли. // УФЖ, 1981, 26, No. 11, с. 1835-1838.
26. Антоняк Ю.Т., Волков А.А., Зачек И.Р., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Левицкий Р.Р. Фундаментальная диэлектрическая дисперсия в дейтерированной и обычной сегнетовой соли // Москва, 1982, 19с. (Препринт физического института АН СССР им. П.Н. Лебедева No. 59.)
27. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A theory. // Phys. Rev. B, 2003, 67, No. 17. P 174112 (12).
28. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Role of piezoelectricity in dielectric response of Rochelle salt type crystals. // Condens. Matter Phys., 2003, 6, No. 2(34) p. 261-270.

29. Козлов Г.В., Крюкова Е.Б., Лебедев С.П., Собянин А.А. Статические и динамические свойства сегнетовой соли как системы, близкой к двойной критической точке // ЖЭТФ. - 1988. - Т. 94, No. 8. - С. 304–318.
30. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Andrusyk A.Ya. Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of Rochelle salt. // Condensed Matter Physics, 2004, 7, N1(37), p. 111–139.
31. Moina A.P., Levitskii R.R., Zachek I.R. Piezoelectric resonance and sound attenuation in the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Rev. B. - 2005. - Vol. 71. P. 134108 (8).
32. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Verkholyak T.M. Influence of the shear stress σ_4 on the physical properties of Rochelle salt. // J. Phys. Study, 2003, 7, N1, p. 106–113.
33. Moina A.P., Slivka A.G., Kedyulich V.M. Longitudinal-electric-field influence on Rochelle salt crystals // phys. stat. sol. (b) 244, No. 7, 2641–2656 (2007)
34. Levitskii R.R., Moina A.P., Andrusyk A.Ya., Slivka A.G., Kedyulich V.M. The study of the hydrostatic pressure effect on the thermodynamic properties of the rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // J. Phys. Study. - 2008. - Vol. 12, No. 2. - P. 2603 (11).
35. Левицький Р.Р., Андрусик А.Я. Дослідження кристалів $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RbHSO_4 , NH_4HSO_4 в рамках моделі Міцуї із врахуванням тунелювання // Львів, 2005, 63с. (Препринт/ICMP-05-13U).
36. I. Stasyuk, O. Velychko Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model // Ferroelectrics, 2005, v. 316, p. 51–58.
37. Fugiel B. Transverse electric field effect in ferroelectrics with hydrogen bonds // Physica B: Condensed Matter. - 2003. - Vol. 325.- Pp. 256–258.
38. Vigness J. // Phys. Rev., 1935, v.48, p.198-202.
39. Bronowska W.J. Thermal expansion and phase transition of sodium potassium tartrate tetrahydrate (Rs) // J. Appl. Crystallogr., 1981, v.14, p.203-207.
40. Habblutzel J. // Helv. phys. acta., 1939, v.12, p.489.
41. Forsch K., Muser H.E. // Z. Naturforsch., 1968, a.23, p.1231.
42. Мэзон И. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке // Изд. "ИЛ Москва, 1952, с.447.
43. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков // Изд. "Наука Москва, 1968, с.463.
44. Valasek J. // Phys. Rev., 1922, v.19, p.478.
45. Jona F., Elastizität von piezoelektrischen und seignetteelektrischen

- kristallen // Helv. phys. acta., 1950, v.23, p.795-844.
46. Schmidt H. // Ferroelectrics, 1976, v.14, p.575.
47. Kalisz L., Fugiel B., Ziolo J. Dielectric relaxation in Rochelle salt in non-parallel electric fields // Sol. Stat. Comm., 1994, v.89, pp.393-395.
48. I. Stasyuk, Z. Czaplá, S. Dacko and O. Velychko. Dielectric anomalies and phase transition in glycinium phosphite crystal under the influence of a transverse electric field // J. Phys.: Condens. Matter, 2004, v.16 pp.1963–1979