

Р.Р. Левицький<sup>1</sup>, І.Р. Зачек<sup>2</sup>, А.С. Вдович<sup>1</sup>

## Статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні властивості антисегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

<sup>1</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
бул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна, E-mail: vas@ph.ictp.lviv.ua

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка" вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  з врахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_6$  і  $\varepsilon_4$  внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано і досліджено статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики антисегнетоелектриків типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . При належному виборі мікропараметрів отримано в парафазі добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

**Ключові слова:** антисегнетоелектрики, кластерне наближення, діелектрична проникність, п'єзомодулі, пружна стала.

Стаття поступила до редакції 18.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

### I. Вступ

Сегнетоактивні сполуки типу  $\text{MD}_2\text{XO}_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{ND}_4$ ;  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) у параелектричній фазі кристалізуються в класі 4-т тетрагональної сингонії (просторова група  $\text{I}42\text{d}$  з нецентросиметричною точковою групою  $\text{D}_{2\text{d}}$ ) і тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями. При прикладанні електричних полів та зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати вплив п'єзоелектричних взаємодій на фазовий перехід та фізичні характеристики цих кристалів. Дослідження впливу п'єзоелектричної взаємодії на фазовий перехід та деякі фізичні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  було започатковано в роботі [1], в якій модифіковано теорію Слетера [2] шляхом врахування розщеплення найнижчого сегнетоелектричного рівня протонної системи, яке зумовлене деформацією  $\varepsilon_6$ . Пізніше авторами роботи [3] досліджувався механізм виникнення спонтанної деформації  $\varepsilon_6$  у сегнетоелектриках типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  і вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями ґратки.

Фундаментальні результати для деформованих сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  були отримані в роботах [4-11]. При цьому авторами робіт [4,5] вперше було модифіковано модель протонного впорядкування в кристалах типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  шляхом врахування лінійного за деформацією  $\varepsilon_6$  внеску в

енергію протонної системи. Отриманий у цих роботах гамільтоніан містить деформаційне молекулярне поле і враховує лише розщеплення енергій бічних протонних конфігурацій. Пізніше в роботах [6-8] було враховано всі можливі розщеплення енергій протонних конфігурацій, які зумовлені деформацією  $\varepsilon_6$ . У роботі [6] вперше досліджено фазовий перехід у деформованому кристалі  $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$  і розраховано його термодинамічні, поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики і вивчено вплив на них напруги  $\sigma_6$ . Дослідження термодинамічних, поздовжніх та поперечних діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектриків  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  із врахуванням тунелювання проведено в роботах [7-9]. Отримано добрий кількісний опис запропонованою теорією наявних експериментальних даних для сегнетоелектриків  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  та антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в парафазі. В роботах [10-12] було вивчено вплив поздовжнього електричного поля на фізичні характеристики сегнетоелектриків  $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$  і  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  та отримано задовільний кількісний опис наявних для них експериментальних даних.

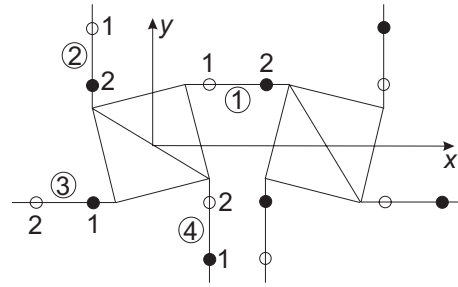
Дослідженню деформованих антисегнетоелектриків типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  не було приділено належної уваги. Лише в роботі [9] з врахуванням тунелювання в парафазі були розраховані деякі фізичні характеристики  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Слід зауважити, що в роботах [6-12] не вивчалися динамічні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Однак такі дослідження є дуже важливими. У зв'язку із встановленим у роботах [13,14] ефектом пригнічення тунелювання в сегнетоактивних сполуках сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , який швидше за все пояснює спостережуваний на експерименті [15,16] релаксаційний характер дисперсії  $\epsilon_{11}^*(\nu, T)$  і  $\epsilon_{33}^*(\nu, T)$  та принциповими труднощами, які виникають при розрахунках динамічних характеристик цих кристалів із врахуванням тунелювання, цю задачу доцільно розв'язувати, нехтуючи тунелюванням. У роботах [17-20] в рамках модифікованих протонних моделей були розраховані теплові, поздовжні і поперечні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Крім того, вивчалися релаксаційні явища в цих кристалах та розраховано для них коефіцієнти поглинання та швидкості ультразвуку. Було показано, що для вибору оптимальних параметрів для цих сполук слід врахувати експериментальні дані для їх поздовжніх динамічних характеристик.

У цій роботі в рамках модифікованої протонної моделі з врахуванням лінійних за деформаціями  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_6$  і  $\epsilon_4$  внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні чотиричастинкового кластера будуть розраховані поздовжні і поперечні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . Буде проведено на основі отриманих теоретичних результатів ґрунтовний аналіз наявних для цих сполук відповідних експериментальних даних.

## II. Гамільтоніан протонної моделі

Будемо розглядати систему дейтронів, які рухаються на О-Д...О зв'язках у дейтерованих антисегнетоелектричних ортофосфатах (ДАСОФ). Примітивна комірка гратки Браве ДАСОФ складається з двох тетраедрів  $\text{PO}_4$  разом з чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. В основному стані, який реалізується в ДАСОФ у площині  $ab$ , має місце наступна конфігурація дейтронів (рис. 1). Спонтанна поляризація у цих кристалах внаслідок антиполярного розміщення дипольних моментів водневих зв'язків дорівнює нулю. Якщо зовнішнє електричне поле прикладено вздовж осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , то виникають відмінні від нуля результуючі індуковані поляризації.



**Рис. 1.** Примітивна комірка гратки Браве ДАСОФ: ①, ②, ③, ④ нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 – можливі положення протонів на зв'язках. Показано одну з числа можливих антисегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Модельний гамільтоніан дейтронної системи ДАСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні до кристалу механічних напруг  $\sigma_6 = \sigma_{xy}$  і  $\sigma_4 = \sigma_{yz}$  та зовнішніх електричних полів  $E_3$  і  $E_1$ , які напрямлені вздовж кристалографічних осей  $c$  і  $a$ , складається із "затравочної" та псевдоспінової частин. "Затравочна" енергія відповідає гратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації дейтронної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує далекосяжні ( $\hat{H}_{long}$ ) і короткосяжні ( $\hat{H}_{short}$ ) взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів  $\text{PO}_4$  та взаємодію з електричними полями  $E_1$  і  $E_3$ . Отже:

$$\hat{H} = N U_{seed} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_{short} - \sum_{qf} (\mu_{f1} E_1 + \mu_{f3} E_3) \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (2.1)$$

де  $N$  – кількість примітивних комірок,  $\sigma_{qf}$  – оператор  $z$ -компоненти псевдоспіна, який описує стан дейтрона, що знаходиться в  $q$ -ій комірці на  $f$ -ому зв'язку. Власні значення оператора  $\sigma_{qf} = \pm 1$  відповідають двом можливим рівноважним положенням дейтрона на зв'язку. Ефективні дипольні моменти примітивної комірки вздовж осей в розрахунку на дейтронний зв'язок мають наступну симетрію:

$$\mu_3 = \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43}, \\ \mu_1 = -\mu_{11} = \mu_{31}, \quad \mu_{21} = \mu_{41} = 0.$$

"Затравочна" енергія  $U_{seed}$  виражається через електричні поля  $E_1$  і  $E_3$  та деформації  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_4$  і  $\epsilon_6$ . Вона складається із пружної, п'єзоелектричної та діелектричної частин:

$$U_{seed} = \nu \left( \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E_0} \epsilon_i \epsilon_j + \frac{1}{2} c_{44}^{E_0} \epsilon_4^2 + \frac{1}{2} c_{66}^{E_0} \epsilon_6^2 - e_{14}^0 \epsilon_4 E_1 - e_{36}^0 \epsilon_6 E_3 - \frac{1}{2} \chi_{11}^{\epsilon_0} E_1^2 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\epsilon_0} E_3^2 \right), \quad (2.2)$$

де  $\nu$  – об'єм примітивної комірки,  $c_{ij}^{E_0}$ ,  $c_{44}^{E_0}$ ,  $c_{66}^{E_0}$ ,  $e_{14}^0$ ,  $e_{36}^0$ ,  $\chi_{11}^{\epsilon_0}$ ,  $\chi_{33}^{\epsilon_0}$  – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості. "Затравочні"

характеристики визначають температурну залежність відповідних фізичних характеристик далеко від температури фазового переходу  $T_c$ .

Гамільтоніан  $\hat{H}_{long}$  включає враховану в наближенні молекулярного поля далекосяжну взаємодію між дейтронами і непрямую взаємодію дейтронів через коливання ґратки та лінійне за деформаціями  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$  середнє поле [4,5], індуковане п'єзоелектричною взаємодією:

$$\hat{H}_{long} = \frac{1}{2} \sum_{qf'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qf'} \rangle}{2} - \sum_{qf} 2\mu F_{qf} \frac{\sigma_{qf}}{2}. \quad (2.3)$$

Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} 2\mu F_{q_3} &= \mp 2\nu_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)} e^{ik^z a_q} \mp 2\nu_a(0) \eta_{13}^{(1)x} + \\ &+ 2\nu_c(0) \eta^{(1)z} \mp 2\psi_4 \varepsilon_4 - 2\psi_6 \varepsilon_6, \\ 2\mu F_{q_4} &= \pm 2\nu_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)} e^{ik^z a_q} \pm 2\nu_a(0) \eta_{24}^{(1)x} + \\ &+ 2\nu_c(0) \eta^{(1)z} - 2\psi_6 \varepsilon_6, \end{aligned} \quad (2.4)$$

де враховано, що унарні функції розподілу дейтронів можна представити у вигляді суми модульованої частини та однорідних доданків, що зумовлені електричними полями:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{q1} \rangle &= -\eta^{(1)} e^{ik^z a_q} - \eta_{13}^{(1)x} + \eta^{(1)z}, \\ \langle \sigma_{q2} \rangle &= \eta^{(1)} e^{ik^z a_q} + \eta_{24}^{(1)x} + \eta^{(1)z}, \\ \langle \sigma_{q3} \rangle &= \eta^{(1)} e^{ik^z a_q} + \eta_{13}^{(1)x} + \eta^{(1)z}, \\ \langle \sigma_{q4} \rangle &= -\eta^{(1)} e^{ik^z a_q} - \eta_{24}^{(1)x} + \eta^{(1)z}. \end{aligned}$$

У (2.4) використані такі позначення:

$$\begin{aligned} \nu_a(\mathbf{k}^z) &= \nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i, \\ \nu_a(0) &= \nu_a^0(0) + \sum_i \psi_{ai}(0) \varepsilon_i, \\ \nu_c(0) &= \nu_c^0(0) + \sum_i \psi_{ci}(0) \varepsilon_i, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} 4\nu_a^0(\mathbf{k}^z) &= J_{11}(\mathbf{k}^z) - J_{13}(\mathbf{k}^z), \\ 4\psi_{ai}(\mathbf{k}^z) &= \psi_{11}(\mathbf{k}^z) - \psi_{13}(\mathbf{k}^z), \\ 4\nu_a^0(0) &= J_{11}(0) - J_{13}(0), \\ 4\nu_c^0(0) &= J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0), \\ J_{ff'}(\mathbf{k}^z) &= \sum_{a_q - a_{q'}} J_{ff'}(qq') e^{-ik^z(a_q - a_{q'})}, \\ \psi_{ff'}(\mathbf{k}^z) &= \sum_{a_q - a_{q'}} \psi_{ff'}(qq') e^{-ik^z(a_q - a_{q'})}, \end{aligned}$$

а  $\mathbf{k}^z = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ ,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  – вектори оберненої ґратки,  $e^{ik^z a_q} = \pm 1$ ,  $\psi_4$ ,  $\psi_6$  – деформаційні потенціали. В (2.4) потенціал взаємодії  $J_{ff'}(qq')$  розкладено в ряд за деформаціями  $\varepsilon_i$ , обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{ff'}(qq') = \tilde{J}_{ff'}^0(qq') + \sum_i \psi_{ff'}(qq') \varepsilon_i.$$

У (2.1)  $\hat{H}_{short}$  – лінійний за деформаціями  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$

гамільтоніан короткосяжних взаємодій між дейтронами біля тетраедра  $PO_4$ . При відсутності напруг і полів гамільтоніан короткосяжних взаємодій між дейтронами у сегнетоактивних сполуках сім'ї  $KD_2PO_4$ , отриманий в [21] (модель типу Слетера-Такагі), в якій енергії верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій  $\varepsilon_s$  двічі вироджені, бічні енергії  $\varepsilon_a$  вироджені чотирикратно, однократно іонізовані енергії  $\varepsilon_l$  8-кратно вироджені і двічі вироджені двократно іонізовані енергії  $\varepsilon_0$ , причому  $\varepsilon_s < \varepsilon_a \ll \varepsilon_l \ll \varepsilon_s$ . При наявності деформацій  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$  внаслідок втрати системою

симетрії дзеркального повороту на кут  $\frac{\pi}{4}$  навколо осі  $c$  відбувається розщеплення енергій верхніх і нижніх, бічних та однократно іонізованих конфігурацій (табл.1). Цей поворот змінює знак деформації  $\varepsilon_j$  ( $j=4, 6$ ) і відповідної їй поляризації  $P_i$  ( $i=1, 3$ ), які перетворюються по одному незвідному представленню.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\hat{H}_{short} = \sum_{i=1}^{16} [\hat{N}_i^A(q) E_i + \hat{N}_i^B(q) E_i],$$

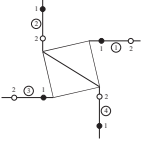
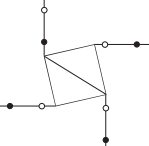
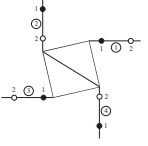
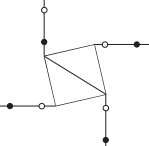
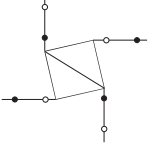
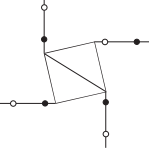
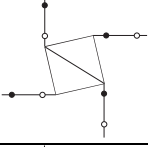
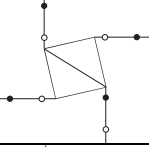
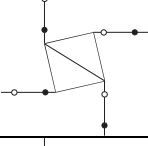
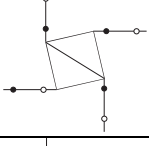
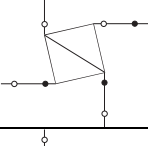
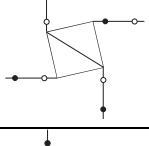
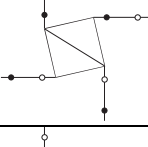
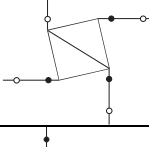
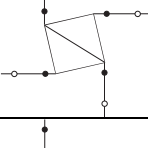
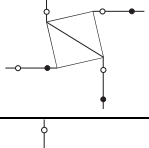
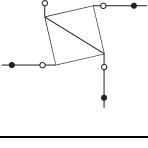
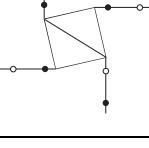
де  $\hat{N}_i(q) = \prod_{f=1}^4 \frac{1}{2} (1 + s_f \frac{\hat{\sigma}_{qf}}{2})$  – оператор чотиричас-тинкової конфігурації “ $s_1 s_2 s_3 s_4$ ” [21], в якому  $s_f$  означає знак власного значення оператора  $\hat{\sigma}_{qf}$  у конкретній конфігурації:  $s_f = “+”$  або “ $-$ ”,  $E_i$  – енергії конфігурацій дейтронів. Внески в конфігураційну енергію примітивної комірки є однаковими для обох тетраедрів [21,22]. В результаті, гамільтоніан  $\hat{H}_{short}$  отримано в такому вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{short} &= \sum_q \left\{ \left( \frac{\delta_{a4}}{2} + \frac{\delta_{14}}{2} \right) \varepsilon_4 \left( -\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) + \right. \\ &+ \left( -\frac{\delta_{s6}}{4} + \frac{\delta_{16}}{2} \right) \varepsilon_6 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ 2(\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ (-\delta_{s6} - 2\delta_{16}) \varepsilon_6 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \right. \\ &+ \left. \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ (V_a + \delta_{a6} \varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ (V_a - \delta_{a6} \varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + \\ &+ U_a \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \left. \right\}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

де використані такі позначення:

Таблиця 1

Енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO<sub>4</sub> кристалу типу ND<sub>4</sub>D<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

<i>i</i>		$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	$E_{i4}$	<i>i</i>		$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	$E_{i4}$
1		++++	$\varepsilon_s + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{si}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{s6}\varepsilon_6$	9		----+	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
2		----	$\varepsilon_s + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{si}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{s6}\varepsilon_6$	10		---+-	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4$
3		+--+	$\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{0i}\varepsilon_i$	11		-+--	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
4		-+-+	$\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{0i}\varepsilon_i$	12		+----	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4 - \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
5		++--	$\varepsilon_a + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{a4}\varepsilon_4 - \bar{\delta}_{a6}\varepsilon_6$	13		++-+	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4 + \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
6		--++	$\varepsilon_a + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{a4}\varepsilon_4 - \bar{\delta}_{a6}\varepsilon_6$	14		+++-	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
7		-++-	$\varepsilon_a + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{a4}\varepsilon_4 + \bar{\delta}_{a6}\varepsilon_6$	15		-+++	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4 + \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
8		+--+	$\varepsilon_a + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{a4}\varepsilon_4 + \bar{\delta}_{a6}\varepsilon_6$	16		+--+	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$

$$V_a = \frac{1}{2}\varepsilon' - \frac{1}{2}w_1, U_a = \frac{1}{2}\varepsilon' + \frac{1}{2}w_1, \Phi_a = 2\varepsilon' - 8w' + 2w_1.$$

Тут

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_s - \varepsilon_a = \varepsilon'^0 + \sum_i \bar{\delta}_{si}\varepsilon_i, & \delta_{si} &= \bar{\delta}_{si} - \bar{\delta}_{ai}; \\ w' &= \varepsilon_1 - \varepsilon_a = w'^0 + \sum_i \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i, & \delta_{1i} &= \bar{\delta}_{1i} - \bar{\delta}_{ai}; \\ w_1 &= \varepsilon_0 - \varepsilon_a = w_1^0 + \sum_i \bar{\delta}_{0i}\varepsilon_i, & \delta_{0i} &= \bar{\delta}_{0i} - \bar{\delta}_{ai}, \end{aligned}$$

де  $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_1, \varepsilon_0$  – конфігураційні енергії дейтронів біля тетраедра PO<sub>4</sub>, а  $\varepsilon', w', w_1$  – антисегнетоелектричні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі.

Діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики ДАСОФ будемо вивчати на основі термодинамічного потенціалу. Враховуючи специфіку кристалічної структури ДАСОФ для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера [21]. У цьому наближенні термодинамічний потенціал ДАСОФ в розрахунку на примітивну комірку має такий вигляд:

$$G = NU_{seed} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle \langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \frac{1}{2} T \sum_q \sum_{f=1}^4 \ln Z_{1f} - \sum_q T \ln Z_4 - N\nu(\sigma_4 \varepsilon_4 + \sigma_6 \varepsilon_6), \quad (2.6)$$

де  $Z_{1f} = Spe^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}$ ,  $Z_4 = Spe^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}$  – одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми. Одночастинкові  $\hat{H}_{qf}^{(1)}$  і чотиричастинковий  $\hat{H}_q^{(4)}$  гамільтоніани дейтронів деформованих ДАСОФ даються виразами:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{q_3}^{(1)} &= \mp \frac{1}{\beta} \bar{x}_q \frac{\sigma_{q_3}}{2} \mp \frac{1}{\beta} \bar{x}_{13} \frac{\sigma_{q_3}}{2} + \frac{1}{\beta} \bar{z} \frac{\sigma_{q_3}}{2}, \quad (2.7) \\ \hat{H}_{q_4}^{(1)} &= \pm \frac{1}{\beta} \bar{x}_q \frac{\sigma_{q_4}}{2} \pm \frac{1}{\beta} \bar{x}_{24} \frac{\sigma_{q_4}}{2} + \frac{1}{\beta} \bar{z} \frac{\sigma_{q_4}}{2}, \\ \hat{H}_q^{(4)} &= \left( \frac{\delta_{a4}}{2} + \frac{\delta_{14}}{2} \right) \varepsilon_4 \left( -\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) + \\ &+ \left( -\frac{\delta_{s6}}{4} + \frac{\delta_{16}}{2} \right) \varepsilon_6 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ 2(\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ (-\delta_{s6} - 2\delta_{16}) \varepsilon_6 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \right. \\ &+ \left. \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ (V_a + \delta_{a6} \varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ (V_a - \delta_{a6} \varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + \\ &+ U_a \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \\ &- \frac{1}{\beta} x_q \left( -\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \\ &- \frac{1}{\beta} x_{13} \left( -\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) - \frac{1}{\beta} x_{24} \left( \frac{\sigma_{q2}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \\ &- \frac{1}{\beta} z \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Тут використані такі позначення:

$$\begin{aligned} x_q &= \beta(-\Delta_a e^{ik^z a_q} + 2V_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)} e^{ik^z a_q}), \\ x_{13} &= \beta(-\Delta_{13} + 2V_a(0) \eta_{13}^{(1)x} + 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_1 E_1), \\ x_{24} &= \beta(-\Delta_{24} + 2V_a(0) \eta_{24}^{(1)x}), \\ z &= \beta(-\Delta_c + 2V_c(0) \eta^{(1)z} - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3), \\ \bar{x}_q &= -\beta \Delta_a e^{ik^z a_q} + x_q, \\ \bar{x}_{13}^{13} &= -\beta \Delta_{13} + \bar{x}_{13}, \quad \bar{z} = -\beta \Delta_c + z, \end{aligned}$$

а  $\Delta_a$ ,  $\Delta_{13}$ ,  $\Delta_{24}$  і  $\Delta_c$  – ефективні поля, які створені

сусідніми поза межами кластера зв'язками.

У кластерному наближенні ефективні поля  $\Delta_a$ ,  $\Delta_{13}$ ,  $\Delta_{24}$  і  $\Delta_c$  визначаються з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна  $\langle \sigma_{qf} \rangle$  не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з чотиричастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано [21]:

$$Sp\{\sigma_{qf} \rho_q^{(4)}\} = Sp\{\sigma_{qf} \rho_{qf}^{(1)}\},$$

де

$$\rho_q^{(4)} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}}{Spe^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}}, \quad \rho_{qf}^{(1)} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}{Spe^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}.$$

Якщо до кристалу прикладено лише поле  $E_1$ , то унарні функції розподілу псевдоспінів, розраховані на основі гамільтоніану (2.9), мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \eta_{q13}^{(1)} &= -\langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \frac{m_{q13}}{D_{q4}} = \\ &= \frac{1}{D_{q4}} \{sh(x_{q13} + x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + \\ &+ sh(x_{q13} - x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + 2bb_1 sh(x_{q13} - \beta \delta_{14} \varepsilon_4)\}, \end{aligned}$$

$$\eta_{q24}^{(1)} = \langle \sigma_{q2} \rangle = -\langle \sigma_{q4} \rangle = \frac{m_{q24}}{D_{q4}} =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{D_{q4}} \{sh(x_{q13} + x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + \\ &+ sh(x_{q13} - x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + 2bb_1 shx_{q24}\}, \quad (2.9) \end{aligned}$$

$$D_{q4} = ch(x_{q13} + x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + ch(x_{q13} - x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + 2bb_1 ch(x_{q13} - \beta \delta_{14} \varepsilon_4) + 2bb_1 chx_{q24} + aa_s + dd_0,$$

При прикладанні до кристалу лише поздовжнього поля  $E_3$  унарна функція розподілу псевдоспінів має вигляд:

$$\eta^{(1)z} = \frac{m_6}{D_6} = \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{D_6} \{aa_s sh(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + 2bb_1 sh(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) chx\},$$

$$D_6 = aa_s ch(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + \frac{1}{a_6} ch2x + a_6 + dd_0 + 2bb_1 [ch(x + z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + ch(x - z + \beta \delta_{16} \varepsilon_6)].$$

В (2.10) і (2.11) використані такі позначення:

$$a = e^{-\beta \varepsilon^0}, \quad a_s = e^{-\beta \sum_i \delta_{si} \varepsilon_i}, \quad b = e^{-\beta w^0}, \quad b_1 = e^{-\beta \sum_i \delta_{1i} \varepsilon_i},$$

$$d = e^{-\beta w_1^0}, \quad d_0 = e^{-\beta \sum_i \delta_{0i} \varepsilon_i}, \quad a_6 = e^{-\beta \delta_{a6} \varepsilon_6},$$

$$x_{q13} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_q^{(1)} + \eta_{13}^{(1)x}}{1 - \eta_q^{(1)} + \eta_{13}^{(1)x}} + \beta V_a(\mathbf{k}^z) \eta_q^{(1)} + \beta V_a(0) \eta_{13}^{(1)x} + \beta \psi_4 \varepsilon_4 + \frac{\beta \mu_1}{2} E_1,$$

$$x_{q24} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_q^{(1)} + \eta_{24}^{(1)x}}{1 - \eta_q^{(1)} + \eta_{24}^{(1)x}} + \beta V_a(\mathbf{k}^z) \eta_q^{(1)} + \beta V_a(0) \eta_{24}^{(1)x}.$$

$$z = \frac{1}{4} \ln \frac{(1 + \eta^{(1)z})^2 - \eta^{(1)z}}{(1 - \eta^{(1)z})^2 - \eta^{(1)z}} +$$

$$+ \beta [V_c^0(0) + \sum_i \psi_{ci}(0) \varepsilon_i] \eta^{(1)z} - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_3}{2} E_3,$$

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta^{(1)}}{1-\eta^{(1)}} + \beta v_a (\mathbf{k}^z) \eta^{(1)},$$

а

$$\eta^{(1)} = -\langle \sigma_1 \rangle = \langle \sigma_2 \rangle = \langle \sigma_3 \rangle = -\langle \sigma_4 \rangle = \frac{1}{D} (ch2x + 2bb_1chx),$$

де

$$D = aa_s + ch2x + dd_0 + 4bb_1chx + 1.$$

### III. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики антисегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$

Розрахувавши власні значення чотиричастинкового та одночастинкових гамільтоніанів, знаходимо чотиричастинкову та одночастинкові статистичні суми. В результаті, термодинамічний потенціал (2.7) на елементарну комірку у випадку прикладання окремо напруг  $\sigma_4$  і  $\sigma_6$  набуває вигляду:

$$\begin{aligned} g(4) = & \frac{\bar{v}}{2} c_{44}^{E_0} \varepsilon_4^2 + \frac{\bar{v}}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E_0} \varepsilon_i \varepsilon_j - \bar{v} e_{24}^0 \varepsilon_4 E_1 + \frac{\bar{v}}{2} \chi_{11}^{E_0} E_1^2 + \\ & + 2T \ln 2 + (\tilde{\varepsilon}' + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i) - 2(\tilde{w}' + \sum_i \tilde{\delta}_{1i} \varepsilon_i) + \\ & + 2[v_a^{(0)}(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i] \eta^{(1)2} + \\ & + [\tilde{v}_a^{(0)}(0) + \sum_i \psi_{ai}(0) \varepsilon_i] [(\eta_{13}^{(1)x})^2 + (\eta_{24}^{(1)x})^2] - \\ & - \frac{1}{2} T \ln [1 - (\eta^{(1)} + \eta_{13}^{(1)x})^2] - \frac{1}{2} T \ln [1 - (-\eta^{(1)} + \eta_{13}^{(1)x})^2] - \\ & - \frac{1}{2} T \ln [1 - (\eta^{(1)} + \eta_{24}^{(1)x})^2] - \frac{1}{2} T \ln [1 - (-\eta^{(1)} + \eta_{24}^{(1)x})^2] - \\ & - 2T \ln D_4 - \bar{v} \sigma_4 \varepsilon_4; \quad D_4 = D_{04}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} g(6) = & \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^{E_0} \varepsilon_6^2 + \frac{\bar{v}}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E_0} \varepsilon_i \varepsilon_j - \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 + \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{E_0} E_3^2 + \\ & + 2T \ln 2 - 2(\tilde{w}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i} \varepsilon_i) + \\ & (\tilde{\varepsilon}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i) + 2v_a (\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} + 2v_c (0) (\eta^{(1)z})^2 - \\ & - T \ln [1 - (\eta^{(1)} - \eta^{(1)z})^2] - T \ln [1 - (\eta^{(1)} + \eta^{(1)z})^2] - \\ & - 2T \ln D_6 - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6, \end{aligned}$$

де  $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$ ,  $k_B$  – стала Больцмана,

З умов термодинамічної рівноваги

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g(4)}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\varepsilon_i=0, \sigma_4=0} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g(4)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g(4)}{\partial E_1} \right)_{\sigma_4} = -P_1 \\ \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g(6)}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_3, P} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g(6)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_3} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g(4)}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = -P_3 \end{aligned}$$

отримуємо рівняння для деформацій  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$  та поляризацій  $P_i$  і  $P_3$  (в границі  $w'_1 \rightarrow \infty$ ):

$$0 = \sum_j c_{ij}^{E_0} \varepsilon_j + \frac{\delta_{si}}{v} \left( 1 + \frac{2aa_s}{D_4} \right) - \frac{2\delta_{1i}}{v} \left( 1 - \frac{\kappa_{s1}^b + \kappa_{s2}^b}{D_4} \right) - \frac{2}{v} \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} - \frac{1}{v} \psi_{ai}(0) [(\eta_{13}^{(1)x})^2 + (\eta_{24}^{(1)x})^2] \quad (3.2)$$

$$0 = \sum_j c_{ij}^{E_0} \varepsilon_j + \frac{\delta_{si}}{v} \left( 1 + \frac{2N_s}{D_6} \right) - \frac{2\delta_{1i}}{v} \left( 1 - \frac{2N_1 chx}{D_6} \right) - \frac{2}{v} \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} - \frac{2}{v} \psi_{ci}(0) (\eta^{(1)z})^2,$$

$$\begin{aligned} \sigma_4 = & c_{44}^{E_0} \varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 - 2 \frac{\psi_4}{v} \frac{m_{13}}{D_4} + \frac{2\delta_{a4}}{v} \frac{\kappa_{s1}}{D_4} + \frac{2\delta_{14}}{v} \frac{\kappa_{s1}^b}{D_4}, \\ \sigma_6 = & c_{66}^{E_0} \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 - \\ & - \frac{2}{v} \delta_{s6} \frac{N_{s6}}{D_6} + \frac{2}{v} \delta_{16} \frac{N_{16} chx}{D_6} + \frac{2}{v} \delta_{a6} \frac{N_{a6}}{D_6} + \frac{4}{v} \psi_{s6} \eta^{(1)z}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$P_1 = e_{14}^0 \varepsilon_4 + \chi_{11}^{E_0} E_1 + \frac{\mu_1}{v} \frac{m_{13}}{D_4}, \quad m_{13} = m_{013},$$

$$P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{E_0} E_3 + 2 \frac{\mu_3}{v} \frac{m_6}{D_6}. \quad (3.4)$$

Тут використані такі позначення:

$$\kappa_{s1}^a = sh(x_{13} + x_{24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) \pm sh(x_{13} - x_{24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4),$$

$$\kappa_{s1}^b = 2bb_1 sh(x_{13} - \beta \delta_{14} \varepsilon_4), \quad \kappa_{s2}^b = 2bb_1 shx_{24},$$

$$x_{13} = x_{013}, \quad x_{24} = x_{024},$$

$$N_s = aa_s ch(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6), \quad N_1 = bb_1 ch(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6),$$

$$N_{s6} = aa_s sh(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6),$$

$$N_{16} = 4bb_1 sh(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6), \quad N_{a6} = a_6 - \frac{ch2x}{a_6}.$$

За початковий стан кристалу виберемо такий стан, який при температурі  $T = T_N + 0$  відповідає нульовій деформації ( $\varepsilon_i = 0$ ,  $\varepsilon_4 = 0$ ,  $\varepsilon_6 = 0$ ) при нульовому тиску і відсутності зовнішнього поля. Тоді з рівнянь (3.2) знаходимо зв'язок між параметрами  $\delta_{si}$  і  $\delta_{1i}$ :

$$\delta_{1i}^+ = \delta_{si}^+ \frac{2 + 3e^{-\frac{\varepsilon_i^0}{T_N}} + 4e^{-\frac{\eta^{(1)0}}{T_N}}}{4 + 2e^{-\frac{\varepsilon_i^0}{T_N}}}.$$

При переході в антисегнетоелектричну фазу в напрямку осей  $a$  і  $b$  виникає деформація розтягу  $\varepsilon_1(T_N) = 2,7 \cdot 10^{-3}$  і  $\varepsilon_2(T_N) = 4 \cdot 10^{-3}$ , а в напрямку осі  $c$  – деформація стиску  $\varepsilon_3(T_N) = -8 \cdot 10^{-3}$  [23]. Тоді із системи рівнянь (3.2) отримуємо рівняння для визначення параметрів  $\delta_{1i}$ ,  $\delta_{si}$ ,  $\psi_{ai}(\mathbf{k}^z)$  при  $T < T_N$ .

Використовуючи співвідношення (3.3) і (3.4) знаходимо вирази для поперечних і поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик ДАСОФ, а саме:

ізотермічні статичні діелектричні  
сприйнятливості механічно діелектричні  
недеформованого кристалу затиснутого

$$\chi_{11}^e = \chi_{11}^{e_0} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{2T} \left[ \frac{\kappa_1^b}{D - 2\kappa_1^b \varphi_a^\eta(0)} + \frac{\kappa_2}{D - 2\kappa_2 \varphi_a^\eta(0)} \right],$$

$$\chi_{33}^{\varepsilon} = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \bar{\nu} \frac{\mu_3^2}{\nu^2} \frac{1}{T} \frac{2\kappa_6}{D - 2\kappa_6 \varphi_c^{\eta}}, \quad (3.5)$$

де

$$\kappa_1^b = 1 + bb_1 chx, \quad \kappa_6 = bb_1 chx + aa_s,$$

$$\kappa_2 = \kappa + \kappa_2^b = ch2x - \eta^{(1)} sh2x + bb_1 chx - \eta^{(1)} 2bb_1 shx,$$

$$\varphi_a^{\eta}(0) = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta \nu_a(0),$$

$$\varphi_c^{\eta} = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta \nu_c(0);$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$e_{14} = e_{14}^0 + \frac{\mu_1}{\nu} \beta \left[ \frac{\psi_4 \kappa_1^b - \delta_{a4} - \delta_{14} \kappa^b}{D - 2\kappa_1^b \varphi_a^{\eta}(0)} + \frac{\psi_4 \kappa_2 - \delta_{a4} \kappa - \delta_{14} \kappa_2^b}{D - 2\kappa_2 \varphi_a^{\eta}(0)} \right],$$

$$e_{36} = e_{36}^0 + 2 \frac{\mu_3}{\nu} \beta \frac{-2\psi_6 \kappa_6 + f_6}{D - 2\kappa_6 \varphi_c^{\eta}}, \quad (3.6)$$

де

$$\kappa^b = bb_1 chx, \quad f_6 = \delta_{s6} aa_s - \delta_{16} 2bb_1 chx;$$

ізотермічні пружні сталі при сталому полі недеформованого кристалу в антисегнетоелектричній фазі в такому вигляді:

$$c_{44}^E = c_{44}^{E0} - \frac{2\psi_4}{\nu} \beta \frac{\psi_4 \kappa_1^b - (\delta_{a4} + \delta_{14} \kappa^b)}{D - 2\kappa_1^b \varphi_a^{\eta}(0)} - \frac{4\varphi_a^{\eta}(0)}{\nu} \beta \frac{(\delta_{a4} + \delta_{14} \kappa^b)(\delta_{a4} \kappa + \delta_{14} \kappa_2^b)}{D[D - 2\kappa_1^b \varphi_a^{\eta}(0)]} - \frac{2\psi_4}{\nu} \beta \frac{\psi_4 \kappa_2 - (\delta_{a4} \kappa + \delta_{14} \kappa_2^b)}{D - 2\kappa_2 \varphi_a^{\eta}(0)} - \frac{4\varphi_a^{\eta}(0)}{\nu} \beta \frac{(\delta_{a4} + \delta_{14} \kappa^b)(\delta_{a4} \kappa + \delta_{14} \kappa_2^b)}{D[D - 2\kappa_2 \varphi_a^{\eta}(0)]} - \frac{2\beta}{\nu D} [\delta_{a4}^2 (ch2x + 1) + \delta_{14}^2 2bb_1 chx] + \frac{2\beta}{\nu D^2} (\delta_{a4} sh2x + \delta_{14} 2bb_1 shx)^2,$$

$$c_{66}^E = c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{\nu} \beta \frac{(-\psi_6 \kappa_6 + f_6)}{D - 2\kappa_6 \varphi_c^{\eta}} - \frac{4\beta \varphi_c^{\eta} f_6^2}{\nu D (D - 2\kappa_6 \varphi_c^{\eta})} - \frac{2\beta}{\nu D} (\delta_{16}^2 4bb_1 chx + \delta_{s6}^2 aa_s + \delta_{a6}^2 2ch^2 x); \quad (3.7)$$

$$c_{ij}^E = c_{ij}^{E0} - \frac{4\beta}{\nu [D - 2\kappa_2 \varphi_a^{\eta}(\mathbf{k}^z)]} \{ \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \psi_{aj}(\mathbf{k}^z) 2\kappa_2 \eta^{(1)2} + \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) (-2\delta_{1j} r_1 + \delta_{sj} r_s) \eta^{(1)} + \psi_{aj}(\mathbf{k}^z) (-2\delta_{1i} r_1 + \delta_{si} r_s) \eta^{(1)} \} - \frac{4\varphi_a^{\eta}(\mathbf{k}^z) \beta}{\nu D [D - 2\kappa_2 \varphi_a^{\eta}(\mathbf{k}^z)]} (-2\delta_{1i} r_1 + \delta_{si} r_s) (-2\delta_{1j} r_1 + \delta_{sj} r_s) - \frac{2\beta}{\nu D^2} (\delta_{1i} 4bb_1 chx + \delta_{si} aa_s) (\delta_{1j} 4bb_1 chx + \delta_{sj} aa_s) + \frac{2}{\nu D} (\delta_{1i} \delta_{1j} 4bb_1 chx + \delta_{si} \delta_{sj} aa_s),$$

де

$$\varphi_a^{\eta}(\mathbf{k}^z) = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta [v_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i],$$

$$r_1 = bb_1 (shx - 2\eta^{(1)} chx), \quad r_s = \eta^{(1)} aa_s;$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної напруги

$$h_{14} = \frac{e_{14}}{\chi_{11}^{\varepsilon}}, \quad h_{36} = \frac{e_{36}}{\chi_{33}^{\varepsilon}}; \quad (3.8)$$

ізотермічні пружні сталі при сталій поляризації

$$c_{44}^P = c_{44}^E + e_{14} h_{14}, \quad c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36} h_{36}; \quad (3.9)$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{14} = \frac{e_{14}}{c_{44}^E}, \quad d_{36} = \frac{e_{36}}{c_{66}^E}; \quad (3.10)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{14} = \frac{h_{14}}{c_{44}^P}, \quad g_{36} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P}; \quad (3.11)$$

ізотермічні статичні діелектричні сприйнятливості вільного кристалу

$$\chi_{11}^{\sigma} = \chi_{11}^{\varepsilon} + e_{14} d_{14}, \quad \chi_{33}^{\sigma} = \chi_{33}^{\varepsilon} + e_{36} d_{36}. \quad (3.12)$$

#### IV. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових розрахунків діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  та  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними. Відзначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . Приймаючи до уваги встановлений в роботах [13,14] ефект пригнічення тунелювання в сегнетоактивних сполуках сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , будемо вважати, що запропонована в цій роботі теорія справедлива і для  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Оскільки більшість експериментальних даних для розрахованих нами фізичних характеристик антисегнетоелектриків типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  наявні лише у випадку параелектричної фази, то і числові розрахунки цих характеристик проведемо лише для температури  $T > T_N$ .

Для розрахунку в параелектричній фазі температурних залежностей фізичних характеристик кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ , отриманих в рамках розвиненої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- енергій протонних і дейтронних конфігурацій  $\varepsilon_H^0$ ,  $w_H^0$ ,  $\varepsilon_D^0$ ,  $w_D^0$ ;
- параметрів далекоюсяжної взаємодії  $v_{ch}^0(0)$ ,  $v_{cd}^0(0)$ ,  $v_{aH}^0(0)$  і  $v_{aD}^0(0)$ ;
- деформаційних потенціалів  $\psi_6$ ,  $\delta_{s6}$ ,  $\delta_{16}$ ,  $\delta_{a6}$ ,  $\delta_{1i}$ ;  $\psi_4$ ,  $\delta_{a4}$ ,  $\delta_{14}$ ;  $\delta_{si}$
- ефективних дипольних моментів  $\mu_{3H}$ ,  $\mu_{3D}$ ,  $\mu_{1H}$  і  $\mu_{1D}$ ;
- “затравочних” статичної діелектричної сприйнятливості  $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ , коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{36}^0$ ,  $e_{14}^0$ , пружних сталей  $c_{66}^{E0}$ ,  $c_{44}^{E0}$ ,  $c_{ij}^0$ .

При розрахунках об'єм примітивної комірки у кристалу  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  взято рівним  $0,211 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$  [23], а  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  –  $0,213 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$  [24].

Таблиця 2.

Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

	$T_N$	$\frac{\varepsilon^0}{k_B}$	$\frac{w^0}{k_B}$	$\frac{v_a^0(0)}{k_B}$	$\frac{v_c^0}{k_B}$	$\mu_1 \cdot 10^{-18}$	$\mu_3 \cdot 10^{-18}$	$\chi_{11}^{0\varepsilon}$	$\chi_{33}^{0\varepsilon}$
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(esu · cm)	(esn · cm)		
ADP	148	20	490,0	-40,00	-10,00	6,45	2,10	0,70	0,23
DADP	240	78,8	715,4	-54,70	-17,35	7,29	2,75	0,58	0,34

	$\frac{\psi_4}{k_B}$	$\frac{\delta_{a4}}{k_B}$	$\frac{\delta_{14}}{k_B}$	$e_{14}^0 \cdot 10^4$	$c_{44}^{E0} \cdot 10^{-10}$	$\frac{\psi_6}{k_B}$	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$	$e_{36}^0 \cdot 10^4$	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$
	(K)	(K)	(K)	(esu/cm <sup>2</sup> )	(dyn/cm <sup>2</sup> )	(K)	(K)	(K)	(K)	(esu/cm <sup>2</sup> )	(dyn/cm <sup>2</sup> )
ADP	120	94	82	0,025	8.9	-160	1400	100	-300	1,0	7.9
DADP	225	100	100	0,3	9.0	-200	2000	200	-100	2,8	7.6

	$\frac{\delta_{s1}}{k_B}$	$\frac{\delta_{s2}}{k_B}$	$\frac{\delta_{s3}}{k_B}$	$c_{11}^0 \cdot 10^{-10}$	$c_{12}^0 \cdot 10^{-10}$	$c_{13}^0 \cdot 10^{-10}$	$c_{33}^0 \cdot 10^{-10}$
	(K)	(K)	(K)	(dyn/cm <sup>2</sup> )	(dyn/cm <sup>2</sup> )	(dyn/cm <sup>2</sup> )	(dyn/cm <sup>2</sup> )
ADP	100	100	100	78	-22	14.5	30.5

Для визначення перерахованих вище параметрів ми використали експериментальні дані для температурних залежностей розрахованих фізичних характеристик кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . Оптимальний набір параметрів, який використано для розрахунку фізичних характеристик досліджуваних кристалів, наведено в табл.2.

Перейдемо тепер до обговорення результатів розрахунку фізичних характеристик кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  в рамках запропонованої теорії і порівняємо отримані результати з відповідними експериментальними даними. На рис.2, 3 разом з наявними експериментальними даними представлені розраховані температурні залежності поперечних і поздовжніх статичних діелектричних проникностей антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (a) і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  (b).

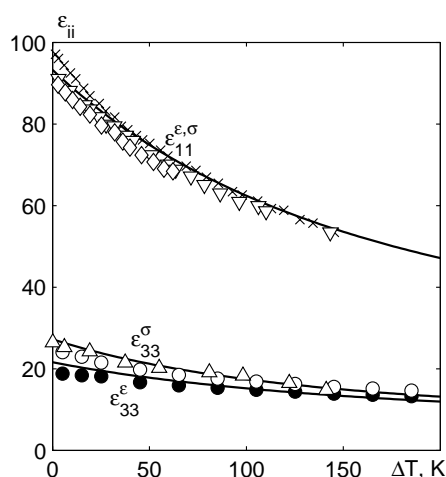


Рис. 2. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ : × – [25]; ◇ – [26]; ▽ – [27]; Δ – [28]; ○, ● – [29].

Видно, що результати розрахунку  $\varepsilon_{11}^\sigma$  і  $\varepsilon_{11}^\varepsilon$  практично співпадають (різниця між ними не більша ніж 0.02%), що узгоджується з експериментальними даними. В той же час  $\varepsilon_{33}^\sigma$  на ~18% більша за  $\varepsilon_{33}^\varepsilon$  і

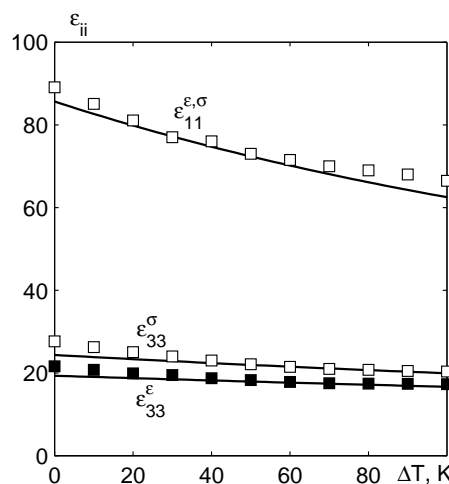


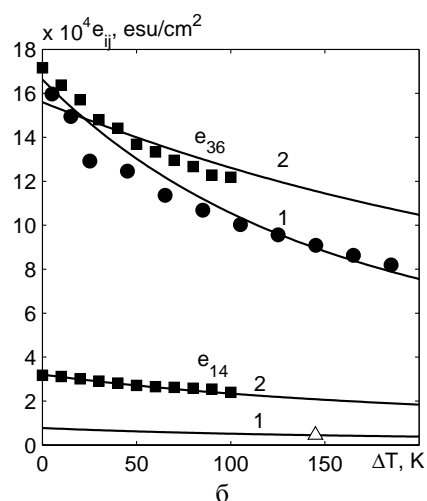
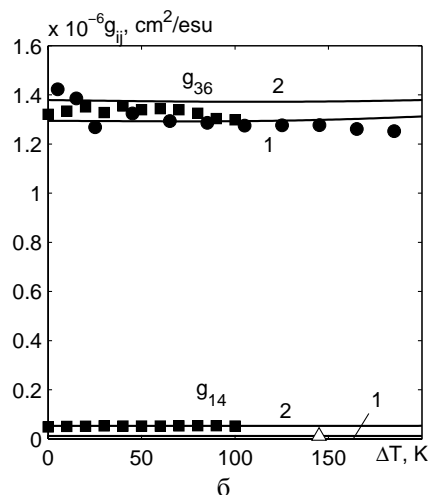
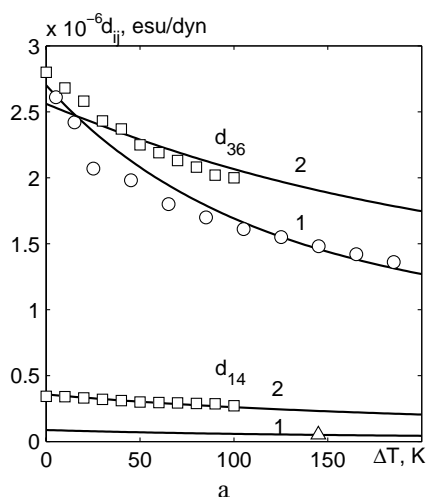
Рис. 3. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ : □, ■ – [30].

різниця між ними практично не змінюється з ростом температури. Результати розрахунку  $\varepsilon_{33}^\sigma$  і  $\varepsilon_{33}^\varepsilon$  добре узгоджується з експериментальними даними.

Відзначимо, що у випадку кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при наближенні в параелектричній фазі до температури фазового переходу величина  $\varepsilon_{33}^\sigma$  зростає за гіперболічним законом, досягаючи при  $T = T_c$  дуже великих значень. Різниця між значеннями  $\varepsilon_{33}^\sigma$  і  $\varepsilon_{33}^\varepsilon$  швидко зменшується при збільшенні температури [17]. Максимальне значення  $\varepsilon_{11}^\sigma$  у кристалах  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при  $T = T_N$  є порядку 95, а в кристалах  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при  $T = T_c$   $\varepsilon_{11}^\sigma \approx 60$  і при збільшенні температури зменшується значно повільніше, ніж проникність  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

На рис.4, 5 разом з наявними експериментальними даними наведені температурні залежності коефіцієнтів і сталих п'єзоелектричної деформації і напруги кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . Видно, що має місце добра кількісна згода теоретичних результатів з експериментальними даними.





**Рис. 4.** Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації (а) і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги (б) кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (1) і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  (2):  $\square, \blacksquare$  – [30];  $\circ, \bullet$  – [29];  $\Delta$  – [31].

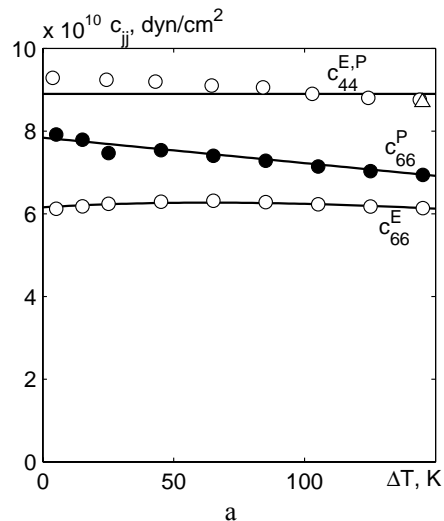
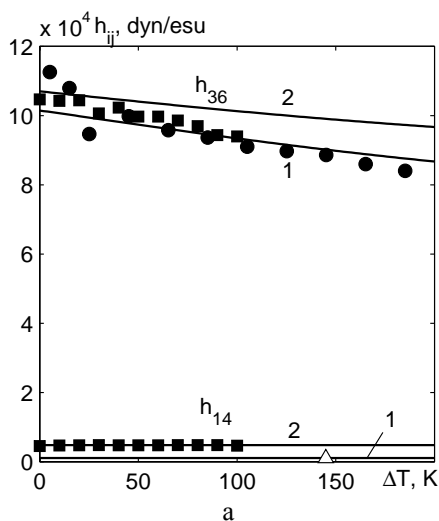
При температурі  $T = T_N$  коефіцієнти  $d_{36}$  і  $e_{36}$  набувають скінчених значень, а при збільшенні температури зменшуються. Слід відзначити, що з ростом температури  $\Delta T$  в межах від 0 до 170K для антисегнетоелектрика  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   $d_{36}$  зменшується в

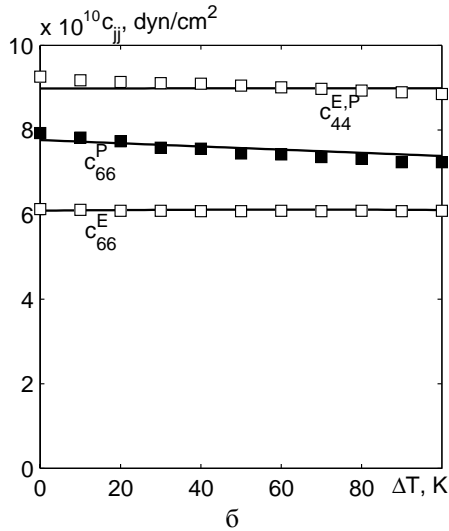
**Рис. 5.** Температурна залежність сталих п'єзоелектричної напруги (а) і деформації (б) кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (1) і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  (2):  $\blacksquare, \bullet$  – [30];  $\bullet$  – [29];  $\Delta$  – [31].

2.1 рази,  $e_{36}$  – в 2.0 рази,  $h_{36}$  – в 1.4 рази,  $g_{36}$  – в 1.1 рази. В той же час в цій же області температур для сегнетоелектрика  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $d_{36}$  зменшується в 88 разів,  $e_{36}$  – в 44.5 рази,  $h_{36}$  – в 1.4 рази,  $g_{36}$  – в 1.2 рази [29].

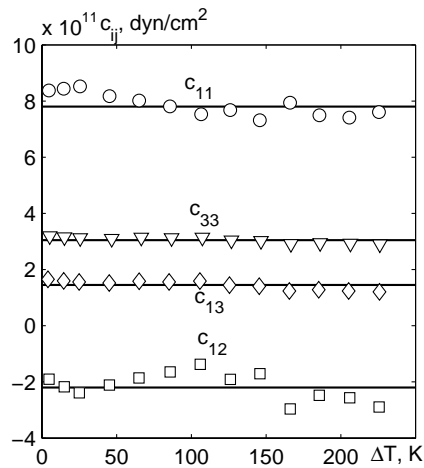
Значення п'єзомодулів  $d_{14}$ ,  $e_{14}$ ,  $h_{36}$  і  $g_{36}$  кристалів  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  є одного порядку із значеннями цих же характеристик кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

Розраховані температурні залежності пружних сталих  $c_{44}^{E,P}$  і  $c_{66}^{E,P}$  кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (а) і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  (б), разом з наявними експериментальними даними, наведено на рис.6. Має місце добра кількісна згода теоретичних результатів з експериментальними даними. В кристалах же  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  пружна стала  $c_{66}^E$  при температурі фазового переходу набуває мінімального значення [17]. На рис.7 наведено розраховані температурні залежності пружних сталих  $c_{ij}^{E,P}$  кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і відповідні експериментальні дані, які, як видно,





**Рис. 6.** Температурна залежність пружних сталей  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (а) і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  (б):  $\square$ ,  $\blacksquare$  – [30];  $\circ$ ,  $\bullet$  – [29];  $\Delta$  – [31].



**Рис. 7.** Температурна залежність пружних сталей  $c_{ij}$  кристалу  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .  $\circ$ ,  $\square$ ,  $\diamond$ ,  $\nabla$  – значення пружних сталей, перерахованих через  $S_{ij}$  [29].

задовільно узгоджуються з теоретичними

результатами.

### Заключні зауваження

У даній статті в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_6$  і  $\varepsilon_4$  внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розраховані відповідні термодинамічні потенціали. Використовуючи відповідні рівняння стану, розраховано поздовжню і поперечну діелектричні проникності механічно затиснутого і механічно вільного кристалів, їх поперечні і поздовжні п'єзоелектричні характеристики і пружні сталі. Отримано оптимальні набори параметрів теорії і “затравочних” характеристик для антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ , які дали можливість отримати добрий кількісний опис наявних для цих кристалів відповідних експериментальних даних. Порівняння отриманих нами результатів для діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  з відповідними результатами робіт [7]-[9] свідчить про те, що тунелювання практично не впливає на їх поведінку. Розрахунки динамічних діелектричних характеристик антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  будуть представлені в окремих роботах.

**Левицький Р.Р.** – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник інституту фізики конденсованих систем НАН України;

**Зачек І.Р.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики національного університету “Львівська політехніка”;

**Вдович А.С.** – інженер I категорії інституту фізики конденсованих систем НАН України.

- [1] Sh. Yomosa, T. Nagamiya. The phase transition and the piezoelectric effect of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *Progr. Theor. Phys.*, **4** (3), pp. 263-274 (1949).
- [2] J.C. Slater. Theory of the transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *J. Chem. Phys.*, **9** (1), pp. 16-33 (1941).
- [3] І.В. Стасюк, Н.М. Камінська. Теорія спонтанної поляризації і деформації сегнетоелектриків типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *УФЖ*, **19**(2), сс. 237-252 (1974).
- [4] І.В. Стасюк, І.Н. Билецкий. Влияние всестороннего и одноосного давления на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах типа  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **47**, с.705 (1983).
- [5] І.В. Стасюк, І.Н. Билецкий, О.Н. Стягар. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // *УФЖ*, **31**(4), сс. 567-571 (1986).
- [6] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. The  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress  $\sigma_6$ . // *Phys. Rev. B*, **62**(10), pp.6198–6207 (2000).
- [7] Р.Р. Левицький, Б.М. Лісний, Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  при деформації  $u_6$ . Фазовий перехід та п'єзоэффект у кристалі  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *Журн. фіз. досл.*, **7**(4), сс. 431-445 (2003).
- [8] R.R. Levitskii, B.M. Lisnii. Theory of related to shear strain  $u_6$  physical properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  family // *Phys. stat. sol. (b)*, **241**(6), pp.1350-1368 (2004).

- [9] B.M. Lisnii, R.R. Levitskii. Theory of physical properties of ferro- and antiferroelectrics of the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  family related to strains  $u_4$  and  $u_5$  // *Ukr. J. Phys.*, **49**(7), pp.701-709 (2004).
- [10] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, A.P. Moina, B.M. Lisnii. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  family ferroelectrics. // *Ferroelectrics*, **254**, pp. 213–227 (2001).
- [11] B.M. Lisnii, R.R. Levitskii, O.R. Baran. Influence of electric field  $E_3$  and mechanical shear stress  $\sigma_6$  on  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystal ferroelectric phase transition. // *Phase Transitions*, **80** (1-2), pp. 25-30 (2007).
- [12] І.В. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, О.В. Величко. Вплив зовнішніх полів на сегнетоелектрики типу лад-безлад // *УФЖ: Огляди*, **1**, сс. 3-6 (2008).
- [13] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. Collective vibrations of protons in compounds of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **91**(2), pp. 541-550 (1979).
- [14] Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // *Теорет. и мат. физика*, **42**(3), сс. 416-429 (1980).
- [15] Р.Р. Левицкий, И.Р. Зачек, Е.В. Миц, А.А. Волков, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев. Продольная и поперечная релаксация в  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . // Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-82-2Р, Киев, 30 с. (1982).
- [16] G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov, A.A. Volkov. Investigation of ferroelectric excitations in hydrogen-bond crystals using the method of submillimeter spectroscopy // *J.Phys.Soc.Japan*, **49** Suppl, pp. 188-190 (1980).
- [17] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-06-08U, Львів, 116 с. (2006).
- [18] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-07-24U, Львів, 80 с. (2007).
- [19] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, електрострикційні та динамічні діелектричні властивості антисегнетоелектриків типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-08-19U, Львів, 61 с. (2008).
- [20] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поперечні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, електрострикційні та динамічні діелектричні властивості антисегнетоелектриків типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-08-20U, Львів, 46 с. (2008).
- [21] Р.Р. Левицкий, Н.А. Кориневский, И.В. Стасюк. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // *УФЖ*, **19** (8), сс.1289-1297 (1974).
- [22] R.R. Levitsky, N.A. Korinevsky, I.V. Stasjuk. Distribution function and thermodynamical properties of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , and  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  type crystals // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **88**(1), pp. 51-63 (1978).
- [23] В. Кенциг. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. ИЛ, М., 234с (1960).
- [24] T. Fukami. X-ray Study of crystal structure of  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  in the antiferroelectric phase // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**(4), pp. 1287-1290 (1988).
- [25] Е.Н. Волкова, А.Н. Израиленко. Некоторые физические свойства твердых растворов ADP - DADP // *Кристаллография*, **28**(6), сс. 1217-1219 (1983).
- [26] Y. Ono, T. Hikita, T. Ikeda. Phase transitions in mixed crystal system  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(2), pp. 577-588 (1987).
- [27] K.S. Lee, K.T. Kim, J.J. Kim. KDP impurity effects on antiferroelectric phase transition of ADP crystal // *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **24**(Suppl. 24-2), pp. 969-971 (1985).
- [28] V. Matthias, W. Merz, P. Scherrer. Das seignetteelektrische Gitter vom  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  -Typus und das Verhalten der  $\text{NH}_4$  - Rotationsumwandlung bei  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen // *Helv. Phys. Acta*, **20**, pp. 273-306 (1947).
- [29] У. Мезон. *Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуку*. ИЛ, М., 447с. (1952)
- [30] W.P. Mason, B.T. Mattias. The piezoelectric, dielectric and elastic properties at  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  (deuterated ADP) // *Phys. Rev.*, **88**(3), pp. 477-479 (1952).
- [31] И.С. Желудев. *Физика кристаллических диэлектриков*. Наука, М., 463с. (1968).

R.R. Levitsky<sup>1</sup>, I.R. Zachek<sup>2</sup>, A.S. Vdovych<sup>1</sup>

## Static Dielectric, Piezoelectric and Elastic Properties of Antiferroelectrics $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

<sup>1</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,*

*1 Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*National University "Lvivska Politechnika"*

Within modified proton ordering model of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  family ferroactive compounds with taking into account linear on strains  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_6$  and  $\varepsilon_4$  contributions into energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the four-particle cluster approximation static dielectric, piezoelectric and elastic characteristics of  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  type antiferroelectrics are studied and calculated. At the proper set of the parameters in paraelectric phase good quantitative description of the corresponding experimental data for  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  is obtained.

**Key words:** antiferroelectrics, cluster approximation, dielectric permittivity, piezoelectric modules, elastic constant.