PACS 77.22.CH, 77.22.GM, 77.65.-J, 77.84.FA, 77.65.FS

ISSN 1729-4428

Р.Р. Левицький[1], І.Р. Зачек[2], А.С. Вдович[1]

Поперечна релаксація в сегнетоелектриках з водневими зв'язками сім'ї KH_2PO_4

[1]*Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна, E-mail:* vas@ph.icmp.lviv.ua
[2]*Національний університет "Львівська політехніка" вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна*

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням лінійних за деформаціями ε_6 і ε_4 внесків в енергію протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними і середнього поля за далекосяжними взаємодіями розраховано поперечні динамічні діелектричні характеристики для механічно затиснутих і механічно вільних кристалів типу KD_2PO_4. Проведено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів. Знайдено оптимальний набір мікропараметрів, який дав змогу на належному рівні описати наявні експериментальні дані для сегнетоелектриків KH_2PO_4, $K(H_{0,07}D_{0,93})_2PO_4$, KH_2AsO_4 і RbH_2PO_4.

Ключові слова: сегнетоелектрики, кластерне наближення, поперечна динамічна проникність, п'єзоелектричний резонанс.

Стаття поступила до редакції 15.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Сегнетоелектрики типу MD_2XO_4 (M = K, Rb; X = P, As) у параелектричній фазі кристалізуються в класі $\bar{4}\cdot m$ тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2d$ з нецентросиметричною точковою группою D_{2d}) і тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями. При прикладанні відповідних електричних полів і зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати роль п'єзоелектричних взаємодій у фазовому переході та їх вплив на фізичні характеристики цих кристалів. Важливим є також і те, що в цих кристалах при сегнетоелектричному фазовому переході виникає спонтанна деформація $\varepsilon_6 = \varepsilon_{12}$, яка приводить до зміни їх симетрії.

Фундаментальні результати для сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 отримані в роботах [1-8]. При цьому для деформованих кристалів типу KH_2PO_4 вперше було модифіковано [1,2], врахувавши деформацію ε_6, гамільтоніан протонної моделі, який містить деформаційне молекулярне поле і враховує лише розщеплення енергій бічних протонних конфігурацій. Пізніше в роботах [3,4], врахувавши усі можливі розщеплення енергій протонних конфігурацій, які зумовлені деформацією ε_6, було вперше розраховано і досліджено термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоелектриків типу KD_2PO_4. Було досліджено фазовий перехід і вплив напруги σ_6 та поля E_3 на фізичні характеристики кристаллу $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$. Дослідження термодинамічних і поздовжніх п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 з врахуванням тунелювання та п'єзоелектричної взаємодії проведено в роботах [5,6]. Показано, що при належному виборі параметрів теорії має місце добрий кількісний опис запропонованого теорією відповідних експериментальних даних для цих характеристик. Слід також відзначити, що в роботі [7] проведено грунтовне дослідження механізму виникнення спонтанної деформації ε_6 у сегнетоелектриках типу KH_2PO_4 та вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями гратки. Робота [8] присвячена дослідженню в рамках модифікованої протонної моделі теплових і поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів типу $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ без врахування тунелювання. Крім того, вивчено релаксаційні явища в механічно затиснутих і механічно вільних кристалах цього типу, а також розраховано для них поглинання і швидкість ультразвуку. Було встановлено, що п'єзоелектрична взаємодія слабо впливає на величину спонтанної поляризації і молярної теплоємності, але приводить до відмінності між діелектричними проникностями механічно затиснутого і вільного кристалів.

Актуальним є дослідження фізичних характеристик сегнетоелектриків MD_2XO_4 при прикладанні до них поперечних зовнішніх електричних полів E_1 і E_2 та зсувних напруг σ_4 і σ_5, які незалежно індукують відповідні внески в поляризації P_1 і P_2 та деформації ε_4 і ε_5 цих кристалів із врахуванням при цьому наявності в них спонтанної деформації ε_6. Слід відзначити, що в переважній більшості робіт, присвячених дослідженню поперечних діелектричних характеристик кристалів MD_2XO_4, п'єзоелектричні взаємодії не враховувались.

Поперечна релаксація в сегнетоелектриках типу KD_2PO_4 в рамках моделі протонного впорядкування вивчалась в роботах [9-11]. У наближенні чотиричастинкового кластера, нехтуючи далекосяжними взаємодіями, було розраховано поперечні статичну і комплексну діелектричні проникності та часи релаксації KD_2PO_4. Була зроблена спроба обговорення на основі запропонованої теорії експериментальних даних робіт [12,13], але вона не була реалізована на належному рівні. Пізніше поперечна релаксація в сегнетоелектриках типу KD_2PO_4 вивчалась і в роботах [14-18]. У цих роботах у наближенні чотричастинкового кластера з врахуванням короткосяжних та далекосяжних взаємодій було розраховано поперечні статичні та динамічні характеристики сегнетоелектриків типу KD_2PO_4. Було показано, що при належному виборі параметрів теорії має місце задовільний кількісний опис запропонованою теорією наявних експериментальних даних [17-19].

В роботах [20-22] булла розвинена більш послідовна теорія динамічних явищ в сегнетоактивних сполуках сім'ї KH_2PO_4 з врахуванням в рамках кластерного наближення тунелювання. Було вперше встановлено, що динамічні характеристики в цих кристалах визначаються ефективним параметром тунелювання, перенормованим короткодією. Слід відзначити, що ефективне тунелювання є значно меншим від відповідного параметра, який входить в гамільтоніан моделі. Фактично, має місце суттєве пригнічення тунелювання протонів на водневих зв'язках в сегнетоактивних сполуках сім'ї KH_2PO_4.

У роботі [23] вперше було модифіковано протонну модель сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 шляхом врахування лінійних за деформаціями ε_4 і ε_5 внесків в енергію протонної системи. В наближенні чотиричастинкового кластера з врахуванням тунелювання було розраховано діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоелектрика KH_2PO_4 та антисегнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$. Для парафази отримано добре узгодження результатів розрахунку цих характеристик з відповідними експериментальними даними.

У цій роботі в рамках модифікованої моделі з врахуванням лінійних за деформаціями ε_4 і ε_6 внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні чотиричастинкового кластера будуть розраховані поперечні динамічні характеристики механічно вільних та механічно затиснутих сегнетоелектриків типу KD_2PO_4. Буде проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів та їх порівняння з наявними експериментальними даними для цього типу кристалів.

I. Гамільтоніан кристалу

Розглянемо систему дейтронів, які рухаються на O-D...O зв'язках в дейтерованих сегнетоелектричних ортофосфатах (ДСОФ). Примітивна комірка гратки Браве ДСОФ складається з двох тетраедрів PO_4 разом з чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "A"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "B"), належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують (рис. 1). Тут ①, ②, ③ і ④ – водневі зв'язки, 1, 2 – положення дейтронів на цих

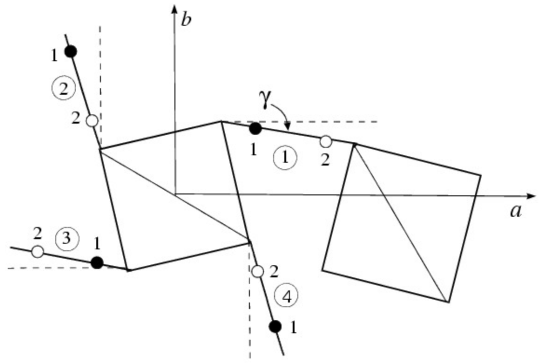

Рис. 1. Примітивна комірка гратки Браве ДСОФ. Показано одну з числа можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій.

зв'язках.

Гамільтоніан дейтронної системи ДСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при наявності одновісної напруги $\sigma_4 = \sigma_{23}$ кристалу в площині (b, c) під кутом $\frac{\pi}{4}$ до осей, коли виникає деформація $\varepsilon_4 = \varepsilon_{23}$ і при прикладанні зовнішнього поля E_1, напрямленого вздовж кристалографічної осі a, складається із "затравочної" та псевдоспінової частин:

$$\hat{H} = NH^0 + \hat{H}_s, \tag{2.1}$$

де N – загальна кількість примітивних комірок. "Затравочна" частина енергії примітивної комірки, яка виражається через деформації ε_j ($j = 4,6$) і електричне поле E_1, включає в себе пружну, п'єзоелектричну та діелектричну складові:

$$H^0 = \frac{\bar{\upsilon}}{2}(c_{44}^{E0}\varepsilon_4^2 + c_{66}^{E0}\varepsilon_6^2) - \bar{\upsilon}e_{14}^0\varepsilon_4 E_1 - \frac{\bar{\upsilon}}{2}\chi_{11}^{\varepsilon 0}E_1^2. \tag{2.2}$$

Перші два доданки в правій частині (2.2) –

пружна енергія, яка не залежить від розміщення дейтронів на водневих зв'язках (c_{66}^{E0}, c_{44}^{E0} – "затравочні" пружні сталі); третій – енергія взаємодій між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного ефекту при деформації ε_4 без врахування водневих зв'язків і полем E_1 (e_{14}^{0} – "затравочний" коефіцієнт п'єзоелектричної напруги); четвертий доданок відповідає енергії, яка зумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурацій дейтронів на водневих зв'язках ($\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ – "затравочна" діелектрична сприйнятливість), $\bar{\upsilon} = \frac{\upsilon}{k_B}$, υ – об'єм примітивної комірки, k_B – стала Больцмана.

Псевдоспінова частина гамільтоніану має вигляд

$$\hat{H}_s = \frac{1}{2}\sum_{qfq'f'} J_{ff'}(qq')\frac{\langle\sigma_{qf}\rangle}{2}\frac{\langle\sigma_{q'f'}\rangle}{2} - \tag{2.3}$$

$$-\sum_{qf} 2\mu F_f \frac{\sigma_{qf}}{2} + \hat{H}_{к.в.} - \sum_{qf}\mu_{f1}E_1\frac{\sigma_{qf}}{2}.$$

Перші два доданки в (2.3) – гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями і непрямими через коливання гратки міждейтронними взаємодіями, а також середнього поля, індукованого п'єзоелектричною взаємодією, причому

$$\mu F_{\substack{1\\3}} = \nu_{\substack{1\\3}}\eta_1^{(1)} + \nu_{\substack{3\\1}}\eta_3^{(1)} + \nu_2\eta_2^{(1)} + \nu_2\eta_4^{(1)} - \psi_6\varepsilon_6 \pm \psi_4\varepsilon_4,$$

$$\mu F_{\substack{2\\4}} = \nu_2\eta_1^{(1)} + \nu_2\eta_3^{(1)} + \nu_{\substack{1\\3}}\eta_2^{(1)} + \nu_{\substack{3\\1}}\eta_4^{(1)} - \psi_6\varepsilon_6,$$

де $\eta_f^{(1)} = \langle\sigma_{qf}\rangle$ – середнє значення ізінгівського псевдоспіна $\sigma_{qf} = \pm 1$, два власні значення якого відповідають двом рівноважним положенням дейтрона на f -ому зв'язку в q -ій комірці;

$$\nu_1 = \frac{J_{11}}{4}, \quad \nu_2 = \frac{J_{12}}{4}, \quad \nu_3 = \frac{J_{13}}{4},$$

а $J_{ff'} = \sum_{R_q - R_{q'}} J_{ff'}(qq')$ – фур'є-образ константи далекосяжних взаємодій між дейтронами; ψ_4 , ψ_6 – т. зв. деформаційні потенціали. В (2.3) μ_{f1} – ефективні дипольні моменти водневих зв'язків, які, як показано в [24], дорівнюють сумі дипольних моментів тетраедрів і водневих зв'язків, причому

$$\mu_{11} = -\mu_{31} = \mu_1\cos\gamma, \qquad \mu_{21} = -\mu_{41} = \mu_2\sin\gamma.$$

$\hat{H}_{к.в.}$ – гамільтоніан короткосяжних конфігураційних взаємодій між дейтронами поблизу тетраедрів PO_4. Враховуючи специфіку кристалічної структури ДСОФ для розрахунку динамічних характеристик використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями. Чотиричастинковий гамільтоніан $\hat{H}_q^{(4)}$ дейтронів має вигляд:

$$\hat{H}_q^{(4)} = (-\delta_{s6}\varepsilon_6 - 2\delta_{16}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) +$$

$$+2(\delta_{a4}\varepsilon_4 - \delta_{14}\varepsilon_4)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + (V + \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + (V - \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\frac{\sigma_{q1}}{2}\right) +$$

$$+U\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \Phi\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{1}{4}(\delta_{s6}\varepsilon_6 - 2\delta_{16}\varepsilon_6)\sum_{f=1}^{4}\frac{\sigma_{qf}}{2} - \frac{1}{2}(\delta_{a4}\varepsilon_4 + \delta_{14}\varepsilon_4)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2}\right) - \sum_{f=1}^{4}\frac{x_{f4}}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2}. \tag{2.4}$$

Тут використані такі позначення:

$$V = -\frac{w_1}{2}, \quad U = \frac{w_1}{2} - \varepsilon, \quad \Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1,$$

де $\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s$, $w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s$, $w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s$ – т. зв. слетерівські енергії, а ε_s, ε_a, ε_1 і ε_0 – енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO_4; δ_{s6}, δ_{16}, δ_{a6}, δ_{14}, δ_{a4} – деформаційні потенціали;

$$x_{\substack{1\\3}4} = \beta[-\Delta_4 + 2\nu_{\substack{1\\3}}\eta_1^{(1)} + 2\nu_{\substack{3\\1}}\eta_3^{(1)} + 2\nu_2\eta_2^{(1)} + 2\nu_2\eta_4^{(1)} - 2\psi_6\varepsilon_6 \pm 2\psi_4\varepsilon_4 \pm \mu_1\cos\gamma E_1],$$

$$x_{\substack{2\\4}4} = \beta[-\Delta_4 + 2\nu_2\eta_1^{(1)} + 2\nu_2\eta_3^{(1)} + 2\nu_{\substack{1\\3}}\eta_2^{(1)} + 2\nu_{\substack{3\\1}}\eta_4^{(1)} - 2\psi_6\varepsilon_6 \pm \mu_2\sin\gamma E_1], \tag{2.5}$$

де Δ_4 – ефективне поле, яке створене сусідніми поза межами кластера зв'язками. Одночастинкові гамільтоніани дейтронів мають вигляд

$$\hat{H}_{qf}^{(1)}(j) = \frac{\bar{x}_{f4}}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2}, \tag{2.6}$$

де

$$\bar{x}_{f4} = -\beta\Delta_4 + x_{f4}.$$

II. Системи рівнянь для залежних від часу функцій розподілу

Поперечні динамічні властивості MD_2XO_4 будемо вивчати на основі динамічної моделі ДСОФ, яка грунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера [25]. На основі методики, яка розвинута в роботах [14-17], отримуємо наступну систему рівнянь для залежних від часу функцій розподілу дейтронів

$$-\alpha\frac{d}{dt}\left\langle\prod_f\sigma_{qf}\right\rangle=\sum_{f'}\left\langle\prod_f\sigma_{qf}\left[1-\sigma_{qf'}\tanh\frac{1}{2}\beta\varepsilon^{x}_{qf'}(t)\right]\right\rangle, \qquad (3.1)$$

де $\varepsilon^x_{qf'}(t)$ – локальне поле, що діє на f'-ий дейтрон у q-ій комірці.

На основі гамільтоніану (2.5) легко отримати:

$$\tanh\frac{\beta\varepsilon^x_{q1}}{2}=\tanh\frac{\beta}{2}\Big[-\frac{1}{2}(V+\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q2}-\frac{1}{2}(V-\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q4}-\frac{1}{2}U\sigma_{q3}-$$
$$-\frac{1}{8}\Phi\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}-\frac{1}{2}\left(-\frac{\delta_{s6}}{2}-\delta_{16}\right)\varepsilon_6(\sigma_{q2}\sigma_{q3}+\sigma_{q3}\sigma_{q4}+\sigma_{q2}\sigma_{q4})-\frac{1}{2}\left(-\frac{\delta_{s6}}{2}+\delta_{16}\right)\varepsilon_6-$$
$$-\frac{1}{2}(\delta_{a4}-\delta_{14})\varepsilon_4\sigma_{q2}\sigma_{q4}+\frac{1}{2}(\delta_{a4}+\delta_{14})\varepsilon_4+\frac{x_{14}}{\beta}\Big],$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$\tanh\frac{\beta\varepsilon^x_{q4}}{2}=\tanh\frac{\beta}{2}\Big[-\frac{1}{2}(V+\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q3}-\frac{1}{2}(V-\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q1}-\frac{1}{2}U\sigma_{q2}-$$
$$-\frac{1}{8}\Phi\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}-\frac{1}{2}\left(-\frac{\delta_{s6}}{2}-\delta_{16}\right)\varepsilon_6(\sigma_{q1}\sigma_{q2}+\sigma_{q2}\sigma_{q3}+\sigma_{q1}\sigma_{q3})-\frac{1}{2}\left(-\frac{\delta_{s6}}{2}+\delta_{16}\right)\varepsilon_6-$$
$$-\frac{1}{2}(\delta_{a4}-\delta_{14})\varepsilon_4(\sigma_{q1}\sigma_{q2}-\sigma_{q2}\sigma_{q3})+\frac{x_{44}}{\beta}\Big], \qquad (3.2)$$

а x_{f4} задані виразами (2.6). Праві сторони (4.2) можуть бути записані у такому вигляді:

$$\tanh\frac{\beta\varepsilon^x_{q1}}{2}=P^x_1\sigma_{q3}+Q^x_{11}\sigma_{q2}+Q^x_{12}\sigma_{q4}+R^x_1\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}+M^x_{11}\sigma_{q2}\sigma_{q3}+M^x_{12}\sigma_{q3}\sigma_{q4}+N^x_1\sigma_{q2}\sigma_{q4}+L^x_1,$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$\tanh\frac{\beta\varepsilon^x_{q4}}{2}=P^x_4\sigma_{q2}+Q^x_{41}\sigma_{q3}+Q^x_{42}\sigma_{q1}+R^x_4\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}+M^x_{41}\sigma_{q2}\sigma_{q3}+M^x_{42}\sigma_{q1}\sigma_{q2}+N^x_4\sigma_{q1}\sigma_{q3}+L^x_4. \qquad (3.3)$$

Прирівнюючи праві сторони виразів (3.2) і (3.3), враховуючи, що $\sigma_{qf}=\pm1$, знаходимо вирази для коефіцієнтів $P^x_1,\dots,L^x_4$:

$$P^x_f=\frac{1}{8}(l^x_{1f}-l^x_{2f}+n^x_{1f}-n^x_{2f}+m^x_{1f}-m^x_{2f}+m^x_{3f}-m^x_{4f}),\quad Q^x_{f^1_2}=\frac{1}{8}(l^x_{1f}-l^x_{2f}-n^x_{1f}+n^x_{2f}\pm m^x_{1f}\pm m^x_{2f}\mp m^x_{3f}\mp m^x_{4f}),$$
$$R^x_f=\frac{1}{8}(l^x_{1f}-l^x_{2f}+n^x_{1f}-n^x_{2f}-m^x_{1f}+m^x_{2f}-m^x_{3f}+m^x_{4f}),\quad N^x_f=\frac{1}{8}(l^x_{1f}+l^x_{2f}+n^x_{1f}+n^x_{2f}-m^x_{1f}-m^x_{2f}-m^x_{3f}-m^x_{4f}),$$
$$M^x_{f^1_2}=\frac{1}{8}(l^x_{1f}+l^x_{2f}-n^x_{1f}-n^x_{2f}\pm m^x_{1f}\mp m^x_{2f}\mp m^x_{3f}\pm m^x_{4f}),\quad L^x_f=\frac{1}{8}(l^x_{1f}+l^x_{2f}+n^x_{1f}+n^x_{2f}+m^x_{1f}+m^x_{2f}+m^x_{3f}+m^x_{4f}). \qquad (3.4)$$

Тут використані наступні позначення:

$$l^x_{1^1_3}=\tanh\frac{\beta}{2}[w+(\delta_{s6}+\delta_{16})\varepsilon_6\pm\delta_{14}\varepsilon_4+\frac{1}{\beta}x_{{}^1_3 4}],\qquad l^x_{2^1_3}=\tanh\frac{\beta}{2}[-w+(\delta_{s6}+\delta_{16})\varepsilon_6\pm\delta_{14}\varepsilon_4+\frac{1}{\beta}x_{{}^1_3 4}],$$
$$n^x_{1^1_3}=\tanh\frac{\beta}{2}[(w-w_1)-\delta_{16}\varepsilon_6\pm\delta_{14}\varepsilon_4+\frac{1}{\beta}x_{{}^1_3 4}],\qquad n^x_{2^1_3}=\tanh\frac{\beta}{2}[-(w-w_1)-\delta_{16}\varepsilon_6\pm\delta_{14}\varepsilon_4+\frac{1}{\beta}x_{{}^1_3 4}],$$
$$m^x_{1^1_3}=\tanh\frac{\beta}{2}[(\varepsilon-w)-(\delta_{a6}+\delta_{16})\varepsilon_6\pm\delta_{a4}\varepsilon_4+\frac{1}{\beta}x_{{}^1_3 4}],\qquad m^x_{2^1_3}=\tanh\frac{\beta}{2}[-(\varepsilon-w)-(\delta_{a6}+\delta_{16})\varepsilon_6\pm\delta_{a4}\varepsilon_4+\frac{1}{\beta}x_{{}^1_3 4}],$$
$$m^x_{3^1_3}=\tanh\frac{\beta}{2}[(\varepsilon-w)+(\delta_{a6}-\delta_{16})\varepsilon_6\pm\delta_{a4}\varepsilon_4+\frac{1}{\beta}x_{{}^1_3 4}],\qquad m^x_{4^1_3}=\tanh\frac{\beta}{2}[-(\varepsilon-w)+(\delta_{a6}-\delta_{16})\varepsilon_6\pm\delta_{a4}\varepsilon_4+\frac{1}{\beta}x_{{}^1_3 4}],$$
$$l^x_{1^2_4}=\tanh\frac{\beta}{2}[w+(\delta_{s6}+\delta_{16})\varepsilon_6+\frac{1}{\beta}x_{{}^2_4 4}],\qquad l^x_{2^2_4}=\tanh\frac{\beta}{2}[-w+(\delta_{s6}+\delta_{16})\varepsilon_6+\frac{1}{\beta}x_{{}^2_4 4}],$$
$$n^x_{1^2_4}=\tanh\frac{\beta}{2}[(w-w_1)-\delta_{16}\varepsilon_6+\frac{1}{\beta}x_{{}^2_4 4}],\qquad n^x_{2^2_4}=\tanh\frac{\beta}{2}[-(w-w_1)-\delta_{16}\varepsilon_6+\frac{1}{\beta}x_{{}^2_4 4}],$$

$$
\begin{aligned}
&m^x_{1^2_4} = \tanh\frac{\beta}{2}[(\varepsilon - w) - (\delta_{a6} + \delta_{16})\varepsilon_6 \mp (\delta_{a4} - \delta_{14})\varepsilon_4 + \frac{1}{\beta}x_{{}^2_4 4}],\\
&m^x_{2^2_4} = \tanh\frac{\beta}{2}[-(\varepsilon - w) - (\delta_{a6} + \delta_{16})\varepsilon_6 \pm (\delta_{a4} - \delta_{14})\varepsilon_4 + \frac{1}{\beta}x_{{}^2_4 4}],\\
&m^x_{3^2_4} = \tanh\frac{\beta}{2}[(\varepsilon - w) - (\delta_{a6} - \delta_{16})\varepsilon_6 \pm (\delta_{a4} - \delta_{14})\varepsilon_4 + \frac{1}{\beta}x_{{}^2_4 4}],\\
&m^x_{4^2_4} = \tanh\frac{\beta}{2}[-(\varepsilon - w) + (\delta_{a6} - \delta_{16})\varepsilon_6 \mp (\delta_{a4} - \delta_{14})\varepsilon_4 + \frac{1}{\beta}x_{{}^2_4 4}].
\end{aligned}
\tag{3.5}
$$

Враховуючи (3.3) на основі (3.1) отримуємо систему 14 рівнянь для залежних від часу унарних, потрійних і парних функцій розподілу ДСОФ:

$$
\alpha\frac{d}{dt}
\begin{pmatrix}
\eta_1^{(1)x}\\ \eta_3^{(1)x}\\ \eta_2^{(1)x}\\ \eta_4^{(1)x}\\ \eta_1^{(3)x}\\ \eta_3^{(3)x}\\ \eta_2^{(3)x}\\ \eta_4^{(3)x}\\ \eta_{14}^{(2)x}\\ \eta_{23}^{(2)x}\\ \eta_{12}^{(2)x}\\ \eta_{34}^{(2)x}\\ \eta_{13}^{(2)x}\\ \eta_{24}^{(2)x}
\end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
\bar a_{11} & \bar a_{12} & \cdots & \bar a_{114}\\
\bar a_{21} & \bar a_{22} & \cdots & \bar a_{214}\\
\bar a_{31} & \bar a_{32} & \cdots & \bar a_{314}\\
\bar a_{41} & \bar a_{42} & \cdots & \bar a_{414}\\
\bar a_{51} & \bar a_{52} & \cdots & \bar a_{514}\\
\bar a_{61} & \bar a_{62} & \cdots & \bar a_{614}\\
\bar a_{71} & \bar a_{72} & \cdots & \bar a_{714}\\
\bar a_{81} & \bar a_{82} & \cdots & \bar a_{814}\\
\bar a_{91} & \bar a_{92} & \cdots & \bar a_{914}\\
\bar a_{101} & \bar a_{102} & \cdots & \bar a_{1014}\\
\bar a_{111} & \bar a_{112} & \cdots & \bar a_{1114}\\
\bar a_{121} & \bar a_{122} & \cdots & \bar a_{1214}\\
\bar a_{131} & \bar a_{132} & \cdots & \bar a_{1314}\\
\bar a_{141} & \bar a_{142} & \cdots & \bar a_{1414}
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
\eta_1^{(1)x}\\ \eta_3^{(1)x}\\ \eta_2^{(1)x}\\ \eta_4^{(1)x}\\ \eta_1^{(3)x}\\ \eta_3^{(3)x}\\ \eta_2^{(3)x}\\ \eta_4^{(3)x}\\ \eta_{14}^{(2)x}\\ \eta_{23}^{(2)x}\\ \eta_{12}^{(2)x}\\ \eta_{34}^{(2)x}\\ \eta_{13}^{(2)x}\\ \eta_{24}^{(2)x}
\end{pmatrix}
+
\begin{pmatrix}
\bar a_1\\ \bar a_2\\ \bar a_3\\ \bar a_4\\ \bar a_5\\ \bar a_6\\ \bar a_7\\ \bar a_8\\ \bar a_9\\ \bar a_{10}\\ \bar a_{11}\\ \bar a_{12}\\ \bar a_{13}\\ \bar a_{14}
\end{pmatrix}.
\tag{3.6}
$$

де

$\eta_f^{(1)x} = \langle \sigma_{qf} \rangle$,

$\eta^{(3)x}_{\substack{1\\3}} = \langle \sigma_{q^2_1}\sigma_{q^3_2}\sigma_{q^4_4} \rangle$, $\eta^{(3)x}_{\substack{2\\4}} = \langle \sigma_{q^1_1}\sigma_{q^3_2}\sigma_{q^4_3} \rangle$,

$\eta^{(2)x}_{\substack{14\\23}} = \langle \sigma_{q^1_2}\sigma_{q^4_3} \rangle$, $\eta^{(2)x}_{\substack{12\\34}} = \langle \sigma_{q^1_3}\sigma_{q^2_4} \rangle$, $\eta^{(2)x}_{\substack{13\\24}} = \langle \sigma_{q^1_2}\sigma_{q^3_4} \rangle$.

Вирази для коефіцієнтів $\bar a_{ij}$ системи (3.6) наведені в роботі [26].

В одночастинковому наближенні із (3.1) отримуємо:

$$
\frac{d}{dt}\eta_f^{(1)} = -\frac{1}{\alpha}\eta_f^{(1)} + \frac{1}{\alpha}\tanh\frac{1}{2}\bar x_{f4}. \tag{3.7}
$$

III. Поперечні динамічні характеристики механічно вільного кристалу MD_2XO_4

Будемо розглядати коливання тонкої квадратної пластинки кристалу ДСОФ, яка вирізана в площині [1,0,0] зі сторонами завдовжки l під дією зовнішнього змінного електричного поля $E_{1t} = E_1 e^{i\omega t}$. Таке зовнішнє поле, окрім зсувної деформації ε_4, індукує у кристалі ще й діагональні компоненти тензора деформації ε_i. Однак для простоти розгляду динамічних характеристик будемо нехтувати діагональними деформаціями. Спонтанну деформацію ε_6 вважатимемо незалежною від часу.

Динаміку деформаційних процесів у кристалі будемо описувати мовою класичних рівнянь руху елементарного об'єму кристалу, які мають наступний вигляд:

$$
\rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_k \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \tag{4.1}
$$

де ρ – густина кристалу, u_i – зміщення елементарного об'єму вздовж осі x_i, σ_{ik} – механічна напруга. Зсувну деформацію ε_4 визначають зміщення u_2 та u_3:

$$
\varepsilon_4 = \frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial y}. \tag{4.2}
$$

У нашому випадку відмінною від нуля є зсувна напруга $\sigma_4 = \sigma_{23}$, яка має наступний вигляд [26]:

$$
\sigma_4 = c_{44}^{E0}\varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 - \frac{2\tilde\psi_4}{\upsilon}\frac{1}{2}[\eta_1^{(1)} - \eta_3^{(1)}] - \frac{2\tilde\delta_{a4}}{\upsilon D_4}\Omega^a_{s14} - \frac{2\tilde\delta_{14}}{\upsilon D_4}\Omega^b_{s24}. \tag{4.3}
$$

Із рівнянь (4.1) знаходимо, що

$$
\begin{aligned}
&\rho\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c_{44}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_4}{\partial z} - \frac{\tilde\psi_4}{\upsilon}\left[\frac{\partial\eta_1^{(1)}}{\partial z} - \frac{\partial\eta_3^{(1)}}{\partial z}\right] -\\
&-\frac{2\tilde\delta_{a4}}{\upsilon}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Omega^a_{s14}}{D_4}\right) - \frac{2\tilde\delta_{14}}{\upsilon}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Omega^b_{s24}}{D_4}\right),\\
&\rho\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = c_{44}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_4}{\partial y} - \frac{2\tilde\psi_4}{\upsilon}\left[\frac{\partial\eta_1^{(1)}}{\partial y} - \frac{\partial\eta_3^{(1)}}{\partial y}\right] -\\
&-\frac{2\tilde\delta_{a4}}{\upsilon D_4}\frac{\partial\Omega^a_{s14}}{\partial y} - \frac{2\tilde\delta_{14}}{\upsilon D_4}\frac{\partial\Omega^b_{s24}}{\partial y}.
\end{aligned}
\tag{4.4}
$$

При малих відхиленнях від стану рівноваги виділимо в системах (3.6), (3.7), (4.4) статичну і часозалежну частини, записавши функції розподілу, ефективні поля, зміщення u_2 і u_3 і деформацію ε_4 у вигляді двох доданків – рівноважних функцій і їх відхилень від стану рівноваги:

$$
\eta_f^{(1)x} = \eta^{(1)} + \eta_{ft}^{(1)x},\quad \eta_f^{(3)x} = \eta^{(3)} + \eta_{ft}^{(3)x},
$$

$$\eta^{(2)x}_{\substack{14\\23}} = \eta^{(2)}_1 + \eta^{(2)x}_{\substack{14t\\23t}},\ \eta^{(2)x}_{\substack{12\\34}} = \eta^{(2)}_2 + \eta^{(2)x}_{\substack{12t\\34t}},$$

$$\eta^{(2)x}_{\substack{13\\24}} = \eta^{(2)}_3 + \eta^{(2)x}_{\substack{13t\\24t}},\ u_{2,3} = \tilde{u}_{2,3} + u_{2,3t},$$

$$\varepsilon_4 = \tilde{\varepsilon}_4 + \varepsilon_{4t} = \tilde{\varepsilon}_4 + \frac{\partial u_{2t}}{\partial z} + \frac{\partial u_{3t}}{\partial y},\ \Delta_4 = \tilde{\Delta}_4 + \Delta_{4t}. \quad (4.5)$$

Розкладаючи коефіцієнти $P_1^x,...,L_4^x$ (3.4) у ряд за часозалежними доданками і виключаючи параметри Δ_{4t}, із системи рівнянь (3.6), (3.7) отримуємо дві системи рівнянь відносно змінних $\eta^{(1)x}_{\pm t} = \eta^{(1)x}_{(1-3)t} \pm \eta^{(1)x}_{(2-4)t}$, $\eta^{(3)x}_{\pm t} = \eta^{(3)x}_{(1-3)t} \pm \eta^{(3)x}_{(2-4)t}$, $\eta^{(2)x}_{\substack{1\\2}t}$:

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\eta^{(1)x}_{+t}\\ \eta^{(3)x}_{+t}\\ \eta^{(2)x}_{2t}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a_{11}+a_{12} & a_{13} & 2a_{16}\\ a_{31}+a_{32} & a_{33}+a_{34} & 2a_{36}\\ -a_{61} & -a_{63} & a_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\eta^{(1)x}_{+t}\\ \eta^{(3)x}_{+t}\\ \eta^{(2)x}_{2t}\end{pmatrix} - \beta E_{1t}(\mu_1\cos\gamma + \mu_2\sin\alpha)\begin{pmatrix}a_1\\ a_3+a_4\\ a_6\end{pmatrix} - \beta\psi_4\varepsilon_{4t}\begin{pmatrix}2a_1\\ 2(a_3+a_4)\\ 2a_6\end{pmatrix} -$$

$$-\beta\delta_{14}\varepsilon_{4t}\begin{pmatrix}a_{141}+a_{142}\\ a_{143}+a_{144}\\ a_{146}\end{pmatrix} - \beta\delta_{a4}\varepsilon_{4t}\begin{pmatrix}a_{a41}+a_{a42}\\ a_{a43}+a_{a44}\\ a_{a46}\end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\eta^{(1)x}_{-t}\\ \eta^{(3)x}_{-t}\\ \eta^{(2)}_{1t}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a_{11}-a_{12} & a_{13} & 2a_{15}\\ a_{31}-a_{32} & a_{33}-a_{34} & 2a_{35}\\ -a_{51} & -a_{53} & a_{55}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\eta^{(1)x}_{-t}\\ \eta^{(3)x}_{-t}\\ \eta^{(2)}_{1t}\end{pmatrix} - \beta E_{1t}(\mu_1\cos\gamma - \mu_2\sin\gamma)\begin{pmatrix}a_1\\ a_3-a_4\\ a_5\end{pmatrix} - \beta\psi_4\varepsilon_{4t}\begin{pmatrix}2a_1\\ 2(a_3-a_4)\\ 2a_5\end{pmatrix} -$$

$$\beta\delta_{14}\varepsilon_{4t}\begin{pmatrix}a_{141}-a_{142}\\ a_{143}-a_{144}\\ a_{145}\end{pmatrix} - \beta\delta_{a4}\varepsilon_{4t}\begin{pmatrix}a_{a41}-a_{a42}\\ a_{a43}-a_{a44}\\ a_{a45}\end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Вирази для коефіцієнтів a_{ij}, a_{14f}, a_{a4f} наведені в роботі [26]. Враховуючи співвідношення (4.5), рівняння для зміщень (4.4) запишемо у наступному вигляді:

$$\rho\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial t^2} = c_{14}\frac{\partial\varepsilon_{4t}}{\partial z} + c_{24}\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{2}[\eta^{(1)}_{1t} - \eta^{(1)}_{3t}] + c_{34}\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{2}[\eta^{(1)}_{2t} - \eta^{(1)}_{4t}],$$

$$\rho\frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial t^2} = c_{14}\frac{\partial\varepsilon_{4t}}{\partial e} + c_{24}\frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{2}[\eta^{(1)}_{1t} - \eta^{(1)}_{3t}] + c_{34}\frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{2}[\eta^{(1)}_{2t} - \eta^{(1)}_{4t}]. \quad (4.8)$$

Тут використані наступні позначення:

$$c_{14} = c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\upsilon DT}(\tilde{\delta}_{a4}\Omega_1^a + \tilde{\delta}_{14}2\Omega^b) - \frac{2}{\upsilon DT}(\tilde{\delta}^2_{a4}\Omega_1^a + \tilde{\delta}^2_{14}2\Omega^b),$$

$$c_{24} = -\frac{2\tilde{\psi}_4}{\upsilon} + \frac{2\varphi^\eta_a}{\upsilon D}(\tilde{\delta}_{a4}\Omega_1^a + \tilde{\delta}_{14}2\Omega^b), \quad c_{34} = \frac{2\varphi^\eta_a}{\upsilon D}\tilde{\delta}_{a4}\Omega_2^a.$$

Розв’язуючи системи рівнянь (4.6)-(4.8), отримуємо, що

$$\eta^{(1)x}_{\substack{(1-3)\\(2-4)}E}(4,y,z) = \frac{\beta\mu_1}{2}\cos\gamma[F^{(1)}_+(\omega) \pm F^{(1)}_-(\omega)]E_1 + \frac{\beta\mu_2}{2}\sin\gamma[F^{(1)}_+(\omega) \mp F^{(1)}_-(\omega)]E_1 + \quad (4.9)$$

$$+\left\{\frac{\beta\psi_4}{2}[F^{(1)}_{4+}(\omega) \pm F^{(1)}_{4-}(\omega)] + \frac{\beta\delta_{14}}{2}[F^{(1)}_{14+}(\omega) \pm F^{(1)}_{14-}(\omega)] \mp \frac{\beta\delta_{a4}}{2}[F^{(1)}_{a4+}(\omega) \pm F^{(1)}_{a4-}(\omega)]\right\}\varepsilon_{4E}(y,z),$$

де використані наступні позначення:

$$F^{(1)}_{\pm} = \frac{(i\omega)^2 m^{(2)}_{\pm} + (i\omega)m^{(1)}_{\pm} + m^{(0)}_{\pm}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega)m_{1\pm} + m_{0\pm}},$$

$$F^{(1)}_{4\pm} = \frac{(i\omega)^2 m^{(2)}_{4\pm} + (i\omega)m^{(1)}_{4\pm} + m^{(0)}_{4\pm}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega)m_{1\pm} + m_{0\pm}},$$

$$F^{(1)}_{14\pm} = \frac{(i\omega)^2 m^{(2)}_{14\pm} + (i\omega)m^{(1)}_{14\pm} + m^{(0)}_{14\pm}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega)m_{1\pm} + m_{0\pm}},$$

$$F^{(1)}_{a4\pm} = \frac{(i\omega)^2 m^{(2)}_{a4\pm} + (i\omega)m^{(1)}_{a4\pm} + m^{(0)}_{a4\pm}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega)m_{1\pm} + m_{0\pm}}.$$

Вирази для коефіцієнтів $m_{\pm}^{(2)}$, ..., $m_{a4\pm}^{(0)}$ наведені в [26].

Враховуючи співвідношення (4.9), отримуємо хвильові рівняння для u_2, u_3 в наступному вигляді:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial z^2}+k_4^2 u_2=0,\ \frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2}+k_4^2 u_3=0, \tag{4.10}$$

де хвильове число

$$k_4=\frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{44}^E(\omega)}}, \tag{4.11}$$

а

$$c_{44}^E(\omega)=c_{44}^{E0}+\frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{\upsilon}DT}\left(\tilde{\delta}_{a4}\Omega_1^a+\tilde{\delta}_{14}2\Omega^b\right)-\frac{2}{\bar{\upsilon}DT}\left(\tilde{\delta}_{a4}^2\Omega_1^a+\tilde{\delta}_{14}^2 2\Omega^b\right)-$$
$$\frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{\upsilon}}\frac{1}{4T}\{\tilde{\psi}_4[F_{4+}^{(1)}(\omega)+F_{4-}^{(1)}(\omega)]+\tilde{\delta}_{14}[F_{14+}^{(1)}(\omega)+F_{14-}^{(1)}(\omega)]+\tilde{\delta}_{a4}[F_{a4+}^{(1)}(\omega)+F_{a4-}^{(1)}(\omega)]\}+$$
$$+\frac{4\varphi_a^\eta}{\bar{\upsilon}DT}(\tilde{\delta}_{a4}aa_6+\tilde{\delta}_{14}\Omega^b)\{\tilde{\psi}_4F_{4+}^{(1)}(\omega)+\tilde{\delta}_{a4}F_{a4+}^{(1)}(\omega)+\tilde{\delta}_{14}F_{14+}^{(1)}(\omega)\}+$$
$$+\frac{4\varphi_a^\eta}{\bar{\upsilon}DT}(\tilde{\delta}_{a4}\frac{a}{a_6}+\tilde{\delta}_{14}\Omega^b)\{\tilde{\psi}_4F_{4-}^{(1)}(\omega)+\tilde{\delta}_{a4}F_{a4-}^{(1)}(\omega)+\tilde{\delta}_{14}F_{14-}^{(1)}(\omega)\}. \tag{4.12}$$

Розв'язуючи рівняння (4.10) і враховуючи (4.2), знаходимо, що

$$\varepsilon_{4E}(y,z)=\frac{\varepsilon_{4E}^{(0)}}{2}\left[-\frac{\cos k_4 l-1}{\sin k_4 l}(\sin k_4 z+\sin k_4 y)+(\cos k_4 z+\cos k_4 y)\right], \tag{4.13}$$

а $\varepsilon_{4E}^{(0)}$ – граничне значення $\varepsilon_{4E}(y,z)$.

$$\varepsilon_{4E}^{(0)}=\frac{e_{14}(\omega)}{c_{44}^E(\omega)}E_1, \tag{4.14}$$

де

$$e_{14}(\omega)=e_{14}^0+\frac{\mu_1\cos\gamma+\mu_2\sin\gamma}{\upsilon}\frac{1}{4T}\left[\tilde{\psi}_4F_{4+}^{(1)}(\omega)+\tilde{\delta}_{a4}F_{a4+}^{(1)}(\omega)+\tilde{\delta}_{14}F_{14+}^{(1)}(\omega)\right]+$$
$$+\frac{\mu_1\cos\gamma-\mu_2\sin\gamma}{\upsilon}\frac{1}{4T}\left[\tilde{\psi}_4F_{4-}^{(1)}(\omega)+\tilde{\delta}_{a4}F_{a4-}^{(1)}(\omega)+\tilde{\delta}_{14}F_{14-}^{(1)}(\omega)\right]. \tag{4.15}$$

Використовуючи вираз, що пов'язує поляризацію P_1 із $(\eta_1^{(1)x}-\eta_3^{(1)x})$ та деформацію ε_4 [26], отримуємо, що

$$P_1(y,z,t)=P_{1E}(y,z)e^{i\omega}, \tag{4.16}$$

де

$$P_{1E}(y,z)=e_{14}(\alpha\omega)\varepsilon_{4E}(y,z)+\chi_{11}^\varepsilon(\alpha\omega)E_1,$$

а $\chi_{11}^\varepsilon(\alpha\omega)$ – динамічна сприйнятливість затиснутого ДСОФ

$$\chi_{11}^\varepsilon(\alpha\omega)=\chi_{11}^{\varepsilon0}+\bar{\upsilon}\frac{(\mu_1\cos\gamma+\mu_2\sin\gamma)^2}{\upsilon^2}\frac{1}{4T}F_+^{(1)}(\omega)+$$
$$+\bar{v}\frac{(\mu_1\cos\gamma-\mu_2\sin\gamma)^2}{\upsilon^2}\frac{1}{4T}F_-^{(1)}(\omega). \tag{4.17}$$

Використовуючи співвідношення

$$\chi_{11}^\sigma(\alpha\omega)=\frac{1}{l^2}\frac{\partial}{\partial E_1}\int_0^l\int_0^l P_{1E}(y,z)dydz, \tag{4.18}$$

можна розрахувати діелектричну сприйнятливість вільного кристалу $\chi_{11}^\sigma(\alpha\omega)$.

Беручи до уваги вирази (4.16), на основі співвідношення (4.18), отримуємо, що

$$\chi_{11}^\sigma(\omega)=\chi_{11}^\varepsilon(\omega)+\frac{1}{R_4(\omega)}\frac{e_{14}^2(\omega)}{c_{44}^E(\omega)}, \tag{4.19}$$

де

$$\frac{1}{R_4(\omega)}=\frac{2}{k_4 l}\tanh\frac{k_4 l}{2}.$$

IV. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових розрахунків поперечних діелектричних характеристик кристалів MH_2XO_4, отриманих в рамках запропонованої моделі і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цих сполук. При цьому вважатимемо [8], що розвинена нами для ДСОФ теорія є справедлива і для MH_2XO_4 з усередненими ефективними мікропараметрами. Підставою для цього є суттєве пригнічення тунелювання короткосяжними кореляціями [20-22].

Для числового розрахунку температурних і частотних характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$, які отримані в попередніх розділах, необхідно знайти значення ефективних параметрів. Величини енергій дейтронних конфігурацій ε, w, енергії далекосяжної взаємодії ν_c і деформаційних потенціалів ψ_6, δ_{s6}, δ_{a6} і δ_{16} беремо такими, як і при розгляді поздовжніх характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ [8].

Аналогічно, значення енергії далекосяжної взаємодії $\nu_a = \nu_1$-ν_3, ефективного дипольного моменту μ_1, який приймаємо незначно залежним від температури $\mu_1 = \mu_1^0 + k_\mu (T - T_c)$, "затравочних" діелектричної сприйнятливості χ_{11}^{ε}, пружної сталої c_{44}^{E0}, коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{14}^0, отримані при дослідженні статичних діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик [26].

При розгляді динамічних діелектричних проникностей слід визначити часову шкалу релаксаційних процесів, яка визначається параметром α, який отримується слабо залежним від температури, а сааме:

$$\alpha = [P + R\,|\Delta T\,|]\cdot 10^{-14},\ \Delta T = T\text{-}T_c.$$

Отриманий набір оптимальних параметрів на основі "прив'язки" розрахованих поперечних характеристик кристалів MH_2XO_4 до даних експериментів наведений у табл. 1.

Таблиця 1.

Оптимальні набори параметрів для KH_2PO_4 (KDP), $K(H_{0,07}D_{0,93})_2PO_4$ (DKDP), RbH_2PO_4 (RDP), KH_2AsO_4 (KDA)

	KDP	DKDP	RDP	KDA
$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	56	90,45	60	35,5
$\frac{w}{k_B}$ (K)	422	837,3	440	385
$\frac{\nu_3(0)}{k_B}$ (K)	17,91	35,36	29,13	17,43
$\frac{\psi_6}{k_B}$ (K)	-150	-139,43	-130	-170
$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$ (K)	82	48,18	50	130
$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ (K)	-500	-1028,41	-500	-500
$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	-400	-400	-300	-500
$\frac{\nu_a}{k_B}$ (K)	7	17,57	28	20
μ_1^0 ($CGSq\cdot см$)	4,27	5,59	3,68	4,85
$k_\mu \cdot 10^{-3}$ ($\frac{CGSq\cdot см}{K}$)	5,7	4,2	5,7	6,4
χ_{11}^0	0,8	0,64	1,25	0,7
P (c)	0,46	3,43	0,56	3,2
R (c/K)	0,013	0,0072	0,0107	0,014
$\frac{\psi_4}{k_B}$,(K)	124	191,6	152	370
$\frac{\delta_{a4}}{k_B}$,(K)	92	95,2	80	70
$\frac{\delta_{14}}{k_B}$,(K)	80	312,5	5	30
$c_{44}^0 \cdot 10^{-10}$ ($\frac{дин}{см^2}$)	13	12,84	10,6	10,8
e_{14}^0 ($\frac{CGSq}{см^2}$)	500	500	2000	2000

На рис. 2-5 наведено температурно-частотні залежності $\varepsilon'_{11}(\omega)$ і $\varepsilon''_{11}(\omega)$ для KH_2PO_4, $K(H_{0,07}D_{0,93})_2PO_4$, RbH_2PO_4 і KH_2AsO_4, розрахунки яких проведені в широкому температурному і частотному діапазонах. Отримано добрий кількісний опис наявних експериментальних даних

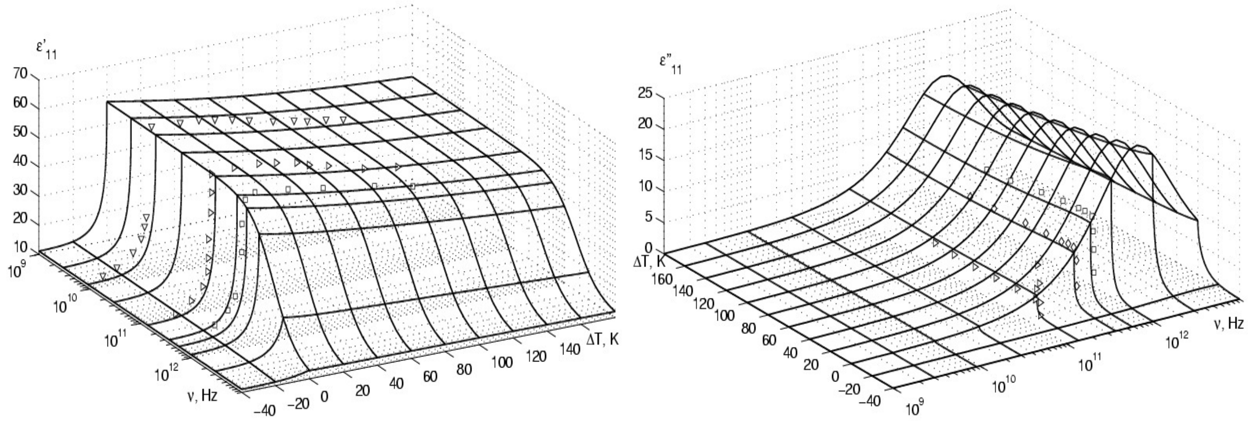

Рис. 2. Частотно-температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} KH_2PO_4. ▽ – [27], ▷ , □ – [19]. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні значення.

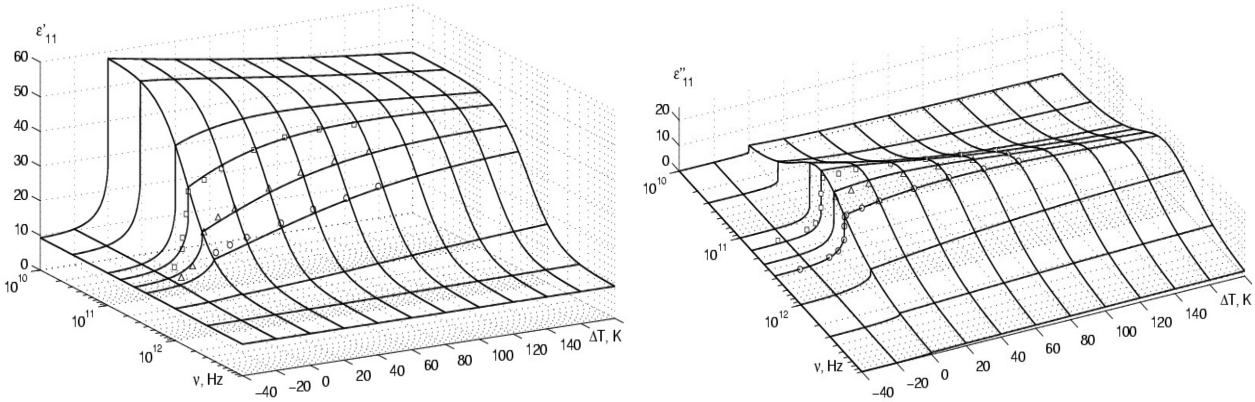

Рис. 3. Частотно-температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $K(H_{0,07}D_{0,93})_2PO_4$. □, ∆, ○ – [19]. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні значення.

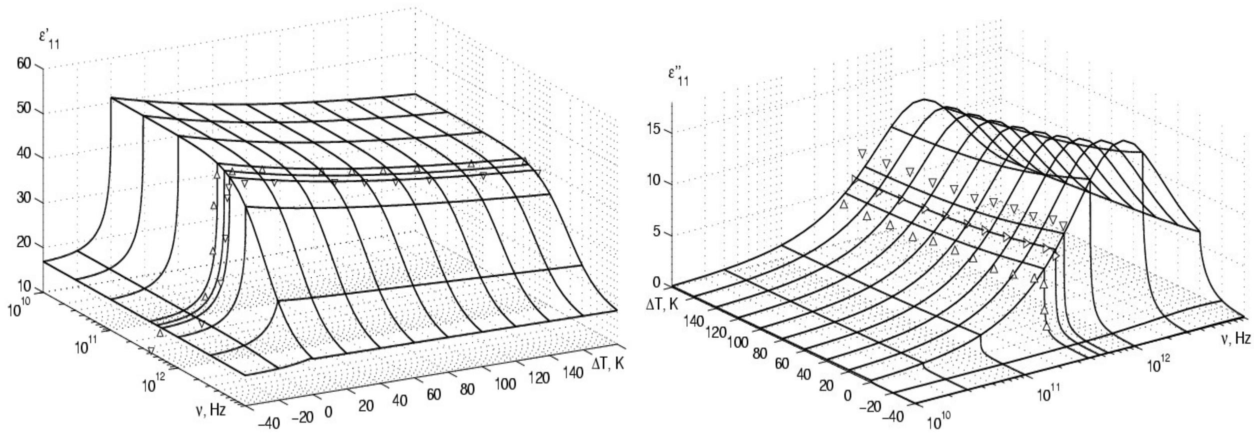

Рис. 4. Частотно-температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} RbH_2PO_4. ∆, ∇ – [28]. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні значення.

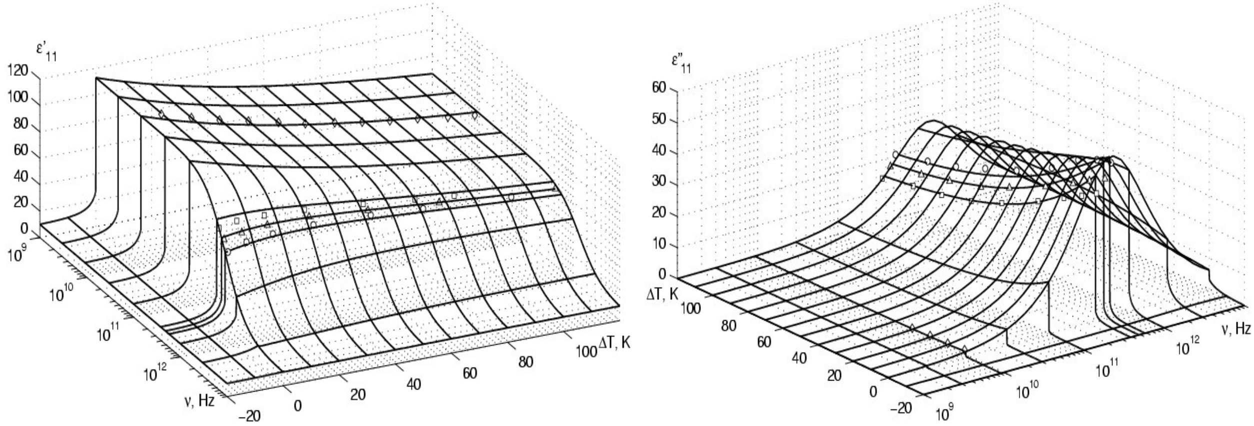

Рис. 5. Частотно-температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} KH_2AsO_4. ◊ – [27]; □, ∆, ○ – [28]. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні значення.

Проаналізуємо тепер температурні і частотні залежності розрахованих динамічних характеристик механічно вільних кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$, які вирізані у вигляді квадратної пластинки зі сторонами $l=1$ мм у площині [1,0,0]. З рівняння для резонансних частот

$$\nu_n = \frac{2n+1}{2l}\sqrt{\frac{c_{44}^E}{\rho}}$$

для KH_2PO_4 і $n=1$, зокрема отримуємо, що $\nu_1 = 1{,}185943424$ МГц, а резонанс ε'_{11} спостерігається в дуже вузькому частотному околі, а саме 1,185943423 – 1,185943425 МГц. Величина ж $\varepsilon'_{11}(\nu_1)$ досягає значення $\approx 10^7$.

На відміну від температурного ходу $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(\omega,T)$ [8], в якому в обох фазах є по кілька резонансних піків, на кривих же $\varepsilon_{11}^{*\sigma}(\omega,T)$ при певній частоті має

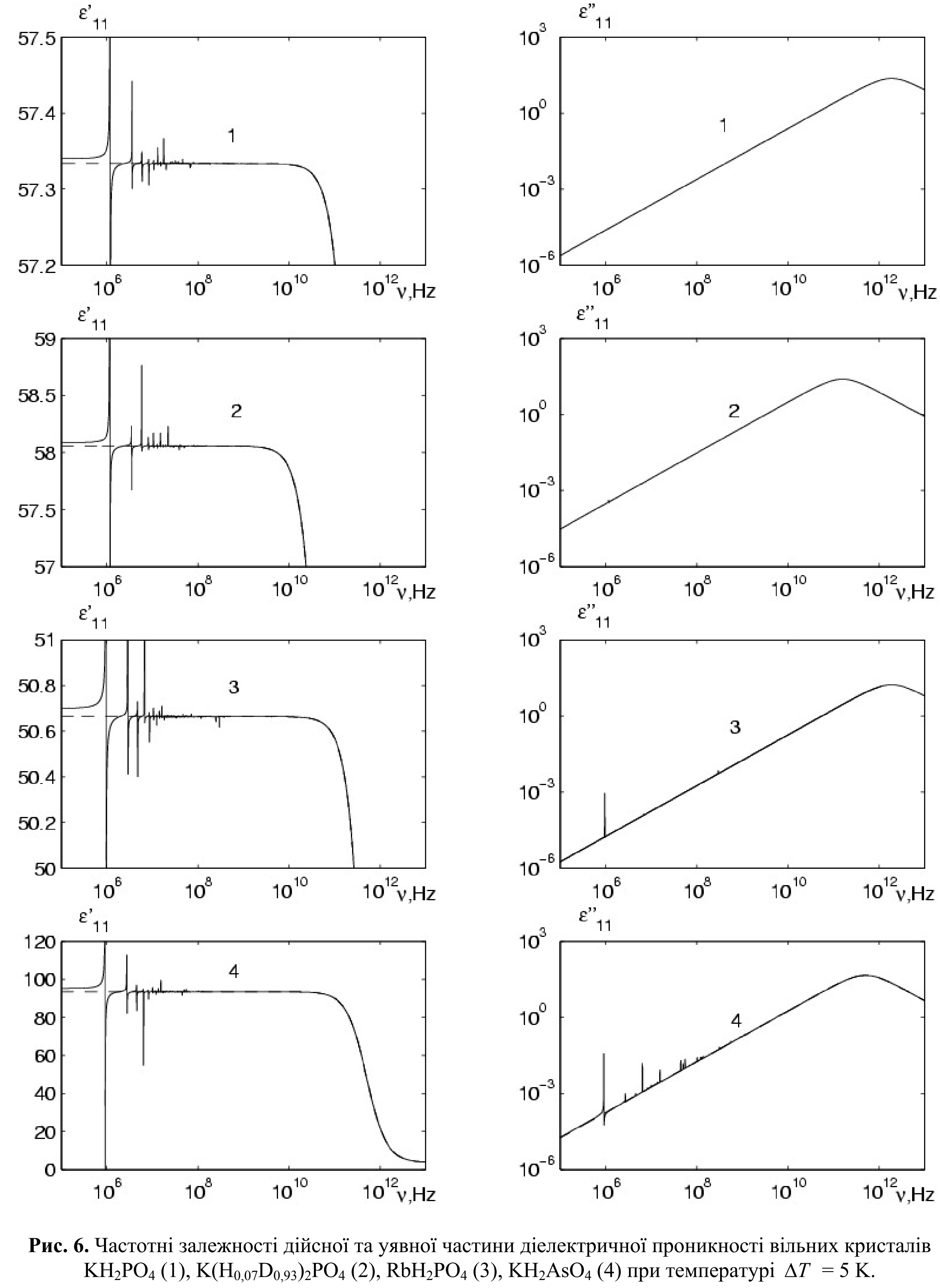

Рис. 6. Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільних кристалів KH_2PO_4 (1), $K(H_{0,07}D_{0,93})_2PO_4$ (2), RbH_2PO_4 (3), KH_2AsO_4 (4) при температурі $\Delta T = 5$ K.

місце один резонансний пік. Це пов'язано з тим, що c_{66}^E є температурно залежною величиною, а c_{44}^E практично сталою в обох фазах. Для кристалів KH_2PO_4, $K(H_{0,07}D_{0,93})_2PO_4$, RbH_2PO_4 і KH_2AsO_4 при однаковому значенні n резонансні піки спостерігаються при різних ΔT .

Частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності $\varepsilon_{11}^{*\sigma}(\omega,T)$ кристалів KH_2PO_4, $K(H_{0,07}D_{0,93})_2PO_4$, RbH_2PO_4 та KH_2AsO_4 при температурі $\Delta T = 5$ K наведені на рис. 6. В області частот $10^6 - 10^8$ Гц має місце дисперсія резонансного типу. При $\omega \to 0$ отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Штрихова лінія відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу. Вище від резонансних частот спостерігається затискання кристалу високочастотним полем і для проникності затиснутого кристалу вище частот 10^9 Гц має місце дисперсія релаксаційного типу. Невеликі значення резонансних піків для $\varepsilon_{11}^{'\sigma}(\omega,T)$ обумовлені тим, що вони не відповідають точно резонансним частотам. Щоб досягнути цього, розрахунок потрібно було б проводити з кроком $\Delta\nu = 10^{-9}$ Гц.

Завершальні зауваження

У даній роботі розглянуто модифіковану протонну модель, у межах якої можна вивчати впливи механічної напруги σ_4 та електричного поля E_1 з врахуванням спонтанної деформації ε_6 на поперечні динамічні проникності механічно затиснутих і механічно вільних кристалів типу KD_2PO_4. Показано, що в певній частотній області спостерігається п'єзоелектричний резонанс. Запропонована теорія задовільно описує експериментальні дані для кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$.

Левицький Р.Р. – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник інституту;
Зачек І.Р. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики ;
Вдович А.С. – інженер І категорії інституту.

[1] И.В. Стасюк, И.Н. Билецкий. *Фазовые переходы в одноосного-деформированых сегнетоэлектриках типа KD_2PO_4*. Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ. ИТФ–83–93Р, Киев, 25 с. (1983).
[2] И.В. Стасюк, И.Н. Билецкий, О.Н. Стягар. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 // *УФЖ*, **31(**4), сс. 567-571 (1986).
[3] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 // *Phys. Rev. B*, **62**(10), pp. 6198-6207 (2000).
[4] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, A.P. Moina, B.M. Lisnii. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics // *Ferroelectrics*, **254**, pp. 213-227 (2001).
[5] R.R. Levitskii, B.M. Lisnii. Theory of related to shear strain u_6 physical properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family // *Phys. stat. sol. (b)*, **241**(6), pp. 1350-1368 (2004).
[6] Р.Р. Левицький, Б.М. Лісний, Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KH_2PO_4 при деформації u_6. Фазовий перехід та п'єзоефект у кристалі KH_2PO_4 // *Журн. фіз. досл.*, **7**(4), сс. 431-445 (2003).
[7] І.В. Стасюк, Н.М. Камінська. Теорія спонтанної поляризації і деформації сегнетоелектриків типу KH_2PO_4. // *УФЖ*, **19**(2), сс. 237-252 (1974).
[8] [8] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. *Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4.* Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-06-08U, Львів, 116 с. (2006).
[9] S. Halvin, E. Litov, H. Sompolinsky. Theoretical and experimental studies of the transverse dielectric properties of KD_2PO_4 // *Phys. Rev. B*, **13**(11), pp. 4999-5006 (1976).
[10] H. Sompolinsky, S. Halvin. Effect of short-range interactions on the transverse dynamics of KD_2PO_4 // *Phys. Rev. B*, **16**(7), pp. 3223-3229 (1977).
[11] S. Halvin. Longitudinal and transverse dielectric constants of KDP-type ferro- and antiferroelectrics // *Ferroelectrics*, **71**, pp. 183-223 (1987).
[12] K.E. Gauss, H. Happ. Millimeter Wave Investigation of the Complex Dielectric Constant in DKDP // *Phys. stat. sol. (b)*, **78**, pp. 133-138 (1976).
[13] K.E. Gauss, H. Happ, G. Rother. Millimeter wave and far-infrared investigation on KDP with assymetric interferometers // *Phys. Stat. Sol. B*, **72**(2), pp. 623-630 (1975).
[14] Р.Р. Левицкий, И.Р. Зачек. *Релаксационная динамика в дейтерированных ортофосфатах вдоль несегнетоэлектрической оси*. Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-80-105Р, Киев, 39 с. (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 KD_2PO_4.* Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-81-94Р, Киев, 36 с. (1981).
[16] Р.Р. Левицкий, И.Р. Зачек, Е.В. Миц. *К теории релаксационных явлений в дейтерированных сегнетоэлектрических ортофосфатах*. Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-82-131Р, Киев, 42 с. (1982).
[17] Р.Р. Левицкий, И.Р. Зачек, Е.В. Миц. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ // Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-87-115Р, Киев, 48 с. (1987).
[18] Р.Р. Левицкий, И.Р. Зачек, Е.В. Миц. *Релаксационная динамика и термодинамические свойства сегнетоэлектриков с водородными связями типа KDP-DKDP*. Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-89-7Р, Киев, 45 с. (1989).

[19] А.А. Волков, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев, И.А. Величко. Диэлектрические спектры смешанных кристаллов KDP-DKDP в субмиллиметровом диапазоне волн // *ФТТ*, **21**(11), сс. 3304-3309 (1979).

[20] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4-type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **91**(2), pp. 541-550 (1979).

[21] R.R. Levitskii, I.V. Stasyuk, H.A. Korinevsky. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // *Ferroelectrics*, **21**, pp. 481-483 (1978).

[22] Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // *Теорет. и мат. физика*, **42**(3), сс. 416-429 (1980).

[23] B.M. Lisnii, R.R. Levitskii. Theory of physical properties of ferro- and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family related to strains u_4 and u_5 // *Ukr. J. Phys.*, **49**(7), pp. 701-709 (2004).

[24] Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, Б.М. Лісний. Вплив поздовжнього електричного поля на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4 // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-00-12U, Львів, 36 с. (2000).

[25] J. Glauber. Time-dependent statistics of the Ising model // *J. Math. Phys.*, **4**(2), pp. 294-307 (1963).

[26] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-07-24U, Львів, 80 с. (2007).

[27] I.P. Kaminov. Microwave dielectric properties of $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4 and partially deuterated KH_2PO_4 // *Phys. Rev.*, **138**(5A), pp. 1539-1543 (1965).

[28] A.A. Volkov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. Proton modes in the crystals of KH_2PO_4 family // Ferroelectrics., **25**(1-4), pp. 531-534 (1980).

R.R. Levitsky[1], I.R. Zachek[2], A.S. Vdovych[1]

Transverse Relaxation in the Ferroelectrics with Hydrogen Bonds of KH_2PO_4 Family

[1]*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,*
1, Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine
[2]*National University 'Lvivska Politechnika'*
12, S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine

Within the modified proton ordering model with taking into account linear in strain ε_6 and ε_4 contributions to the energy of proton system within the four-particle cluster approximation for short-range and the mean-field approximation for long-range interactions we have calculated transverse dynamic dielectric characteristics for the mechanically clamped and the mechanically free KD_2PO_4 type crystals. Numerical analysis of the obtained results is performed. The set of the theory parameters providing the best fit to the available experimental data for KH_2PO_4, $K(H_{0,07}D_{0,93})_2PO_4$, KH_2AsO_4 and RbH_2PO_4 ferroelectrics is found.

Key words: ferroelectrics, cluster approximation, transverse dynamic permittivity, piezoelectric resonance.