PACS numbers: 62.20.D-, 64.60.Cn, 77.22.Ch, 77.22.Ej, 77.80.Bh, 77.84.Fa, 81.30.Hd

Фазові перетворення параелектрик-фероелектрик у нанодисперсних порошках КDP-кристалів

Ан. Д. Золотаренко^{1,2}, Ол. Д. Золотаренко^{1,2}, З. А. Матисіна¹, Н. А. Швачко^{1,3}, Н. Є. Аханова^{4,5}, М. Уалханова⁵, Д. В. Щур^{1,6}, М. Т. Габдулін⁴, Ю. І. Жирко⁶, О. П. Рудакова^{1,2}, Т. В. Мироненко¹, М. В. Чимбай^{1,2}, І. В. Загорулько⁷, О. Д. Золотаренко¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вил. Омеляна Пріцака. 3. 03142 Київ, Україна ²Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна ³Київський національний університет будівництва і архітектури, просп. Повітрофлотський, 31, 03037 Київ, Україна ⁴Казахстансько-Британський технічний університет (КБТУ), вул. Толе бі 59. 050040 Алмати, Казахстан ⁵Національна нанотехнологічна лабораторія відкритого типу, Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі, просп. Аль-Фарабі, 71, 050040 Алмати, Казахстан ⁶Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40000 Суми, Україна ⁷Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

У пропонованій роботі наведено термодинамічну теорію для нанодисперсних порошків фероелектриків різної структури, у тому числі й КDPкристалів як потенційних сорбентів Гідроґену. У роботі представлено статистичну теорію KDP-кристалів, розроблену на основі молекулярнокінетичних уявлень, яка уможливлює визначити, пояснити й обґрунтувати їхні фізичні властивості. Визначено температурну залежність параметра порядку, пропорційного ступеню спонтанної поляризації та деформації, а також з'ясовано умови, за яких фазовий перехід у KDP-

295

кристалах виявляється перетворенням другого роду, близьким до першого. Проведено оцінку температури Кюрі фазового переходу, а також встановлено залежність параметра порядку від напружености зовнішнього електричного поля або зовнішньої орієнтованого механічного напруження. Проведено оцінку конфіґураційної тепломісткости, її температурної залежности та перепадів у точці фазового переходу. Визначено температурні залежності прямої та оберненої діелектричних проникностей (чи то сприйнятливости). Проведено перевірку слушности закону Кюрі-Вейсса для KDP-кристалів.

In the given article, a thermodynamic theory for nanodispersed powders of ferroelectrics of various structures, including KDP crystals as potential hydrogen sorbents, is presented. The article presents the statistical theory of KDP crystals developed on the basis of molecular-kinetic concepts, which allows determining, explaining and substantiating their physical properties. The temperature dependence of the order parameter, which is proportional to the degree of spontaneous polarization and deformation, is determined, and the conditions, under which a phase transition in KDP crystals turns out to be a second-order phase transformation close to a first-order one, are elucidated. The Curie temperature of the phase transition is estimated, and the dependences of the order parameter on the intensity of an external electric field or external oriented mechanical stress are established. The configurational heat capacity, its temperature dependence and jumps at the phase-transition point are estimated. The temperature dependences of the direct and inverse permittivities (or susceptibility) are determined. The validity of the Curie–Weiss law for KDP crystals is verified.

Ключові слова: нанодисперсні порошки, KDP-кристали, впорядкування, температура Кюрі, фазовий перехід, молекулярно-кінетичні уявлення, сеґнетоелектрики, сеґнетоеластики, парафаза, ферофаза.

Key words: nanodispersed powders, KDP crystals, ordering, Curie temperature, phase transition, molecular-kinetic concepts, ferroelectrics, ferroelastics, paraphase, ferrophase.

(Отримано 14 липня 2023 р.)

1. ВСТУП

КDР-сеґнетоелектрики (фероелектрики) — це ізоморфні кристали фосфатів і арсенатів Калію, Рубідію, Цезію (КH₂PO₄, RbH₂PO₄, CsH₂PO₄, KH₂AsO₄, RbH₂AsO₄, CsH₂AsO₄) та їхні дейтеровані (частково або повністю) аналоги. Воднораз заміна протію на дейтерій не змінює їхні фізичні властивості.

На практиці KDP-кристали широко використовуються для створення різноманітних електрооптичних пристроїв, особливо в лазерній техніці. Вони представляють собою змішані одновісні кристали (сеґнетоелектрики, сеґнетоеластики й одночасно піроелектрики та піроеластики). Фізичні властивості КDP-кристалів більш прості порівняно з іншими фероелектриками. Вони зазнають лише одного фазового переходу з пара- у ферофазу, мають лише одну вісь спонтанної поляризації та деформації. Температури фазових переходів у поляризовану та спонтанно деформовану фазу збігаються. Водночас фазовий перехід відбувається за однієї і тієї ж самої температури за її підвищення або пониження, тобто температурна гістереза відсутня.

Нанокристали KDP, як і різноманітні вуглецеві наноструктури [1-15], одержані різними методами [16-25], можуть використовуватися в якості наповнювачів для створення нових композитів [26-29]. Окрім електрооптичного напряму, застосування KDP-структур розглядається у антибактеріяльній біомедичній галузі за умови їхнього нанокристалічного стану [30]. Окрім того, подібні структури можуть відігравати роль сорбенту Гідроґену, як і вуглецеві наноструктури [31-37] та багато інших перспективних металів [38-54] та їхніх стопів [55-63].

Отже, дослідження KDP-кристалів представляє науковий і практичний інтерес.

Фізичні властивості КDP-кристалів зазнають особливих змін [64-85] поблизу температури фазового переходу (рис. 1). Такі зміни проявляються у вигляді появи різких піків, зламів, згинів, стрибків на графіках залежностей відповідних характеристик.

КРD-кристали характеризуються наступними властивостями.

I. Ступінь їхньої спонтанної поляризації P по осі c кристалу зменшується зі збільшенням температури: спочатку поступово, а у безпосередній близькості до температури Кюрі T_0 — різко, але неперервно [68, 74], тобто фазовий перехід є переходом другого роду, близьким до першого (рис. 1, a).

II. Наявність зовнішнього електричного поля або орієнтованого зовнішнього механічного напруження збільшує спонтанну поляризацію або деформацію (рис. 1, б) [74]; воднораз характер зростання залежить від температури кристалу.

III. Питома тепломісткість C в точці Кюрі зазнає типового змінення — різкого пікоподібного росту (рис. 1, s, z) [67, 69, 70, 78].

IV. Діелектрична проникність у напрямку осі $c \varepsilon_c$ різко зростає у точці фазового переходу (рис. 1, ∂) [64, 65]. З пониженням температури для $T \to T_0$ зростання величини ε_c відбувається за гіперболічним законом до значення у 10^5 ; воднораз справедливим є закон Кюрі-Вейсса $\varepsilon_c \propto 1/(T - T_0)$, і обернена діелектрична проникність поблизу критичної точки вище точки Кюрі лінійно зростає з температурою [75]. Діелектрична проникність ε_a в напрямку, перпендикулярному до осі c, також є високою. Вище T_0 величина ε_a слабко зростає з підвищенням температури, а нижче

температури T₀ вона понижується.

V. Коефіцієнт теплопровідности η зазнає зламу у точці фазового переходу (рис. 1, *e*) [76, 77]. Однак слід зазначити, що характер температурної залежности коефіцієнтів теплопровідности KDP-кристалів ще до кінця не вивчено.

VI. Лінійна спонтанна деформація X представляє собою зсув у площині, перпендикулярній осі c (рис. 1, \mathcal{H}) [66]. Верхня частина кривої на рис. 1, \mathcal{H} відповідає електричному полю напруженістю E, паралельному напрямку поляризації, а нижня — полю, яке строго протилежне напрямку спонтанної поляризації. За температури T_0 верхня та нижня частини кривих сходяться, утворюючи одну криву.



Рис. 1. Експериментальні графіки температурних залежностей: спонтанної поляризації P(T) (a); тепломісткости C(T) (e, c); прямої та оберненої діелектричних проникностей $\varepsilon_c(T)$ (d); коефіцієнта теплопровідности $\eta(T)$ (e); спонтанної деформації X(T) (\mathscr{X}); модулів пружности $C_{ij}(T)$ (з); модуля зсуву G(T) (i). Залежності спонтанної поляризації від напружености електричного поля P(E) (б) КDP-кристалів поблизу температури фазового переходу (позначеної трикутничками \blacktriangle на осі абсцис кривих (a)) параелектрик-фероелектрик.¹



Продовження Рис. 1.

VII. Модуль пружности C_{11} у точці Кюрі T_0 зазнає порівняно слабкого змінення: має місце невелике стрибкоподібне збільшення та зменшення для зовнішніх електричних полів, спрямованих відповідно за та проти осі c (рис. 1, 3) [72]. Модуль пружности C_{66} зі зменшенням температури поблизу точки Кюрі падає до нуля [71].

VIII. Модуль зсуву G в точці фазового переходу має аномалію у вигляді V-подібного мінімуму (рис. 1, i) [81].

Фізичні властивості КDP-кристалів було описано в багатьох дослідженнях [82–85]. У цих же дослідженнях представлено

299

термодинамічну теорію фероелектриків різних структур, зокрема KDP-кристалів.

Нижче буде наведено статистичну теорію KDP-кристалів, розроблену на основі молекулярно-кінетичних уявлень, яка уможливлює визначити, пояснити й обґрунтувати їхні фізичні властивості.

Вже давно було встановлено, що фазові переходи з пара- у ферофазу сегнетоелектриків і сегнетоеластиків є переходами типу впорядкування [66, 81–85]. Викликає певний інтерес визначення температурної залежности параметра порядку $\xi(T)$, пропорційного ступеню спонтанної поляризації та деформації, а також вияснення умов, за яких фазовий перехід KDP-кристалів виявиться перетворенням другого роду, близьким до першого, оцінка температури Кюрі (Т₀) фазового переходу, встановлення залежностей параметра порядку від напружености зовнішнього електричного поля $\xi(E)$ або зовнішнього орієнтованого механічного напруження та можливостей прояву особливостей на останніх залежностях, оцінка конфіґураційної тепломісткости, її температурної залежности C(T) та стрибка в точці фазового переходу, визначення температурних залежностей прямої та оберненої діелектричних проникностей ε або чутливости χ ($\chi = 1 + \varepsilon$), перевірка правильности закону Кюрі-Вейсса для величини 1/х [86-88]. Відповіді на ці питання розкриваються нижче в тексті статті.

2. СТРУКТУРА КДР-КРИСТАЛІВ. ПАРАМЕТРИ ПОРЯДКУ

Структуру H_{22} кристалу дигідрофосфату Калію KH₂PO₄ (KDP) було вперше досліджено Вестом [89] і в подальшому уточнено в роботах [90, 91]. Елементарна комірка кристалу в парафазі за Вестом [89] є тетрагональною з параметрами ґратниці a = 7,434 Å, c = 6,945 Å (рис. 2, a).

Фразер увів до розгляду орторомбічну елементарну комірку, в якій вектори \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 є діягоналями Вестової комірки (рис. 2, δ). Параметри ґратниці за Фразером a_1 , a_2 у парафазі є однаковими $(a_1 = a_2)$; у ферофазі за температури у 116 К вони становлять: $a_1 = 10,53$ Å, $a_2 = 10,44$ Å, c = 6,90 Å.

Термооброблення в електричному полі дає змогу одержати однодоменний кристал [92].

Як видно з рисунку 2, у вузлах кристалічної ґратниці розташовуються атоми Калію (К) та Фосфору (Р). Кожен з атомів Фосфору оточений чотирма атомами Оксиґену (О); групи PO_4 утворюють майже правильні тетраедри, центрами яких є атоми Фосфору (Р).

Кожна група РО₄ пов'язана з чотирма сусідніми групами гідроґеновими зв'язками довжиною близько 2,4 Å. Гідроґеновий



Рис. 2. Елементарна комірка дигідрофосфату Калію KH_2PO_4 . (a) Тетрагональна структура параелектричної модифікації за Вестом [89]. (б) Орторомбічна структура фероелектричної модифікації за Фразером (атоми Оксиґену та Гідроґену не показано). Стрілки вказують напрями зміщень атомів Калію (К) і Фосфору (Р). Пунктирними прямими зазначено міжвузлові віддалі, взаємодія між атомами К і Р на яких береться до уваги в розрахунках. К — атоми Калію (К); (Р) — атоми Фосфору (Р), • — атоми Оксиґену (О); • — атоми Гідроґену (Н).²

зв'язок направлений перпендикулярно до осі c і завжди пов'язує «верхній» Оксиґен однієї групи PO_4 з «нижнім» Оксиґеном сусідньої групи, як показано на рис. 2, a.

На кожному такому зв'язку є два положення рівноваги атомів Гідроґену на віддалі близько 0,5 Å один від одного, які в парафазі розподіляються статистично невпорядковано; водночас спонтанна поляризація та деформація речовини відсутні. З пониженням температури при T = -150°C = 123 К відбувається впорядкування атомів Гідроґену, які переважно починають розміщуватися в одному з вищезгаданих рівноважних положень [93–96], наприклад поблизу «верхніх» або «нижніх» атомів Оксиґену, і здійснюється фазовий перехід у ферофазу. У такому стані біля кожної групи PO₄ завжди знаходяться лише два атоми Гідроґену. Атоми Калію К оточено вісьмома атомами Оксиґену різних тетраедричних груп PO₄, з яких чотири (у площині, перпендикулярній осі *с*) знаходяться ближче, а чотири (два вище і два нижче) — далі щодо атомів Калію.

Упорядкування атомів Гідроґену змінює структуру кристалу: ґратниця стає ромбічною; воднораз квадратна основа ґратниці за Вестом витягується вздовж однієї з діягоналей і скорочується вздовж іншої. Упорядкування атомів Гідроґену викликає значне зміщення атомів Калію (К) та Фосфору (Р) у протилежних напрямках по осі c (рис. 2, δ) відносно Оксиґенового каркасу, який практично не зміщується. Зміщення атомів Калію та Фосфору зумовлює спонтанну поляризацію та деформацію кристалу, які направлені по осі c. Водночас зміщення атомів Гідроґену є перпендикулярними до осі c і не дають внеску у спонтанну поляризацію. Зі зміною знаку спонтанної поляризації атоми Гідроґену зміщуються з одного положення рівноваги в інше [95].

Під час розробки статистичної теорії спонтанної поляризації КDP-кристалів будемо розглядати ґратницю за Фразером і враховувати взаємодії пар атомів К-К, Р-Р, К-Р (під Р маємо на увазі атом Фосфору з його найближчими чотирма атомами Гідроґену) на віддалях

$$r_{1}' = a_{1} / 2, r_{1}'' = a_{2} / 2, r_{2} = c / 2,$$

$$r_{3} = \frac{1}{4} \sqrt{a_{1}^{2} + a_{2}^{2} + c^{2}}, r_{4}' = \frac{1}{2} \sqrt{a_{1}^{2} + c^{2}}, r_{4}'' = \frac{1}{2} \sqrt{a_{2}^{2} + c^{2}},$$
(1)

яких зазначено пунктирними прямими зі стрілками на рис. 2, б. Взаємодії інших атомів не дають внески у спонтанну поляризацію та деформацію; тому їх можна не враховувати.

У парафазі $a_1 = a_2 = a$, і віддалі (1), відповідно, дорівнюють

$$r_{1}^{0} = r_{1}' = r_{1}'' = a / 2 , r_{2}^{0} = c / 2,$$

$$r_{3}^{0} = \frac{1}{4} \sqrt{2a^{2} + c^{2}}, r_{4}^{0} = r_{4}' = r_{4}'' = \frac{1}{2} \sqrt{a^{2} + c^{2}}.$$
(2)

Для гідрофосфату Калію їхні чисельні значення (в [Å]) наступні:

$$r_1' = 5,22, r_1'' = 5,265, r_2 = 3,45, r_3 = 4,1, r_4' = 6,26, r_4'' = 6,29.$$
 (3)

Оскільки віддалі r'_1 , r''_1 і r'_4 , r''_4 відрізняються одна від одної лише другим знаком після коми, у розрахунках будемо припускати, що $r'_1 \approx r''_1$ і $r'_4 \approx r''_4$.

Через упорядкування та зміщення атомів Калію та Фосфору віддалі (1) змінюються (зменшуються або збільшуються) у порівнянні з їхніми значеннями (2) за невпорядкованого розташування. Наближено можна покласти:

$$r_1 \approx r_1' \approx r_1'' = r_1^0 \pm \Delta_1, \ r_2 = r_2^0 \pm \Delta_2, \ r_3 = r_3^0 \pm \Delta_3, \ r_4 \approx r_4' \approx r_4'' = r_4^0 \pm \Delta_4,$$
(4)

де величини Δ_i (i = 1, 2, 3, 4) беруться зі знаком «+» чи «-» залежно від збільшення чи зменшення міжатомової віддалі.

Із зміщенням атомів Калію та Фосфору деякі міжатомові віддалі (у площинах, перпендикулярних до осі *c*) залишаються незмінними.

Кристалічну ґратницю КРД-кристалу зручно розбити на дві підґратниці для атомів калію К і фосфору Р відповідно, які у ферофазі зміщуються у протилежних напрямках. За впорядкування атоми Калію зміщуються угору (рис. 2, б; назвемо ці зсуви правими (r)), а атоми Фосфору — униз (їх називатимемо лівими (l)). У невпорядкованому стані та на перших стадіях упорядкування зміщення атомів К та Р можуть бути правими та лівими. Зсунення атомів Калію та Фосфору вважатимемо колінеарними. Ймовірності правих і лівих зміщень атомів К та Р у підґратницях позначатимемо так:

$$P_r^{(1)} = \frac{N_r^{(1)}}{N_1}, \ P_l^{(1)} = \frac{N_l^{(1)}}{N_1}, \ P_r^{(2)} = \frac{N_r^{(2)}}{N_2}, \ P_l^{(2)} = \frac{N_l^{(2)}}{N_2},$$
(5)

де $N = N_1 = N_2$ — числа вузлів (атомів К та Р сумарно) у підґратницях; воднораз число всіх вузлів ґратниці дорівнює 2N; $N_r^{(1)}$, $N_l^{(1)}$, $N_r^{(2)}$, $N_l^{(2)}$ — числа атомів К і Р відповідно у підґратницях (першій і другій) з правим (r) і лівим (l) зміщеннями.

Ймовірності (5) пов'язані співвідношеннями:

$$P_r^{(1)} + P_l^{(1)} = 1, \ P_r^{(2)} + P_l^{(2)} = 1.$$
 (6)

Вводимо до розгляду параметри порядку для кожної з підґратниць:

$$\xi_1 = P_r^{(1)} - P_l^{(1)}, \ \xi_2 = P_r^{(2)} - P_l^{(2)}.$$
(7)

За повного розупорядкування, коли ймовірності правих і лівих зміщень всіх атомів К та Р однакові, параметри порядку дорівнюють нулю $\xi_1 = \xi_2 = 0$. За повного порядку всі атоми Калію мають праві зміщення $P_r^{(1)} = 1$, $P_l^{(1)} = 0$, а всі атоми Фосфору — ліві зміщення $P_r^{(2)} = 0$, $P_l^{(2)} = 1$; у цьому випадку параметри порядку максимальні, за абсолютним значенням дорівнюють одиниці $|\xi_1| = |\xi_2| = 1$ та протилежні за знаком $\xi_1 = -\xi_2$. Зміна знаків параметрів порядку на протилежні означає, що перша та друга підґратниці помінялися ролями. Отже, маємо можливі зміни параметрів порядку в межах

$$-1 \le \xi_1 \le +1$$
 i, відповідно, $+1 \ge \xi_2 \ge -1$. (8)

Рівняння (5), (6) уможливлюють виразити $P_r^{(1)}$, $P_l^{(1)}$, $P_r^{(2)}$, $P_l^{(2)}$, через параметри порядку:

$$P_r^{(1)} = \frac{1+\xi_1}{2}, \ P_l^{(1)} = \frac{1-\xi_1}{2}, \ P_r^{(2)} = \frac{1+\xi_2}{2}, \ P_l^{(2)} = \frac{1-\xi_2}{2}.$$
 (9)

3. ВІЛЬНА ТА ВНУТРІШНЯ КОНФІҐУРАЦІЙНІ ЕНЕРГІЇ. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ З УРАХУВАННЯМ ТЕМПЕРАТУРИ КЮРІ

Для вирішення поставлених завдань слід розрахувати та дослідити вільну енергію та термодинамічний потенціял кристалу [97].

Вільну енергію системи визначаємо за формулою

(1.0)

$$F = U - kT \ln G, \qquad (10)$$

де U — внутрішня конфіґураційна енергія, G — термодинамічна ймовірність, *k* — Больцманнова стала, *T* — абсолютна температура.

Внутрішня конфіґураційна енергія визначається сумою енергій парних взаємодій атомів К-Р, К-К, Р-Р на віддалях (1). З урахуванням взаємодій всіх пар атомів Калію та Фосфору на віддалях, прийнятих у (2) та (4), внутрішню енергію можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} U &= -N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{1}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{1}\right) - N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{1} - \Delta_{1}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{1} - \Delta_{1}\right) - N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{2}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{2}\right) - \\ &- N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{2} - \Delta_{2}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{2} - \Delta_{2}\right) - - N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{2} + \Delta_{2}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{2} + \Delta_{2}\right) - \\ &- N_{\rm KK}^{(11)} \left(r_{3}\right) \upsilon_{\rm KK} \left(r_{3}\right) - N_{\rm KK}^{(11)} \left(r_{3} - \Delta_{3}\right) \upsilon_{\rm KK} \left(r_{3} - \Delta_{3}\right) - \\ &- N_{\rm KK}^{(11)} \left(r_{3} + \Delta_{3}\right) \upsilon_{\rm KK} \left(r_{3} + \Delta_{3}\right) - N_{\rm PP}^{(22)} \left(r_{3}\right) \upsilon_{\rm PP} \left(r_{3}\right) - \\ &- N_{\rm PP}^{(22)} \left(r_{3} - \Delta_{3}\right) \upsilon_{\rm PP} \left(r_{3} - \Delta_{3}\right) - N_{\rm PP}^{(22)} \left(r_{3} + \Delta_{3}\right) \upsilon_{\rm PP} \left(r_{3} + \Delta_{3}\right) - \\ &- N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{3}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{3}\right) - N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{3} - \Delta_{3}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{3} - \Delta_{3}\right) - \\ &- N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{3} + \Delta_{3}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{3} + \Delta_{3}\right) - N_{\rm KK}^{(11)} \left(r_{4}\right) \upsilon_{\rm KK} \left(r_{4}\right) - \\ &- N_{\rm KP}^{(12)} \left(r_{3} + \Delta_{3}\right) \upsilon_{\rm KP} \left(r_{3} + \Delta_{3}\right) - N_{\rm KK}^{(11)} \left(r_{4} + \Delta_{4}\right) \upsilon_{\rm KK} \left(r_{4} + \Delta_{4}\right) - \\ &- N_{\rm KP}^{(22)} \left(r_{4}\right) \upsilon_{\rm PP} \left(r_{4}\right) - N_{\rm PP}^{(22)} \left(r_{4} - \Delta_{4}\right) \upsilon_{\rm PP} \left(r_{4} - \Delta_{4}\right) - \\ &- N_{\rm PP}^{(22)} \left(r_{4} + \Delta_{4}\right) \upsilon_{\rm PP} \left(r_{4} + \Delta_{4}\right), \end{aligned}$$

де $N_{\alpha\beta}^{(ij)}(r_n)$, $N_{\alpha\beta}^{(ij)}(r_n \pm \Delta_n)$ — числа пар атомів сорту α , $\beta = \mathbf{K}$, P, які знаходяться у вузлах типу *i*, *j* = 1, 2 на віддалях r_n або $r_n \pm \Delta_n$ (n = 1, 2, 3, 4), вказаних у дужках, а величини $\upsilon_{\alpha\beta}(r_n)$, $\upsilon_{\alpha\beta}(r_n \pm \Delta_n)$ є енергіями взаємодії пар атомів α , $\beta = \mathbf{K}$, P, взятими з оберненим знаком, на віддалях r_n і $r_n \pm \Delta_n$ відповідно. В формулі (11) верхні індекси «0» у величин r_n випущено.

Нижче енергії міжатомової взаємодії записуватимемо так:

$$\upsilon_{\rm KP}(r_1) = \upsilon_{\rm KP}^{(1)}, \ \upsilon_{\rm KP}(r_1 + \Delta_1) = \upsilon_{\rm KP}^{(1)} \pm \delta_{\rm KP}^{(1)}, \upsilon_{\rm KP}(r_2) = \upsilon_{\rm KP}^{(2)}, \ \upsilon_{\rm KP}(r_2 \pm \Delta_2) = \upsilon_{\rm KP}^{(2)} \pm \delta_{\rm KP}^{(2)},$$

$$\begin{aligned}
\upsilon_{\rm KK}(r_3) &= \upsilon_{\rm KK}^{(3)}, \ \upsilon_{\rm KK}(r_3 \pm \Delta_3) = \upsilon_{\rm KK}^{(3)} \pm \delta_{\rm KK}^{(3)}, \\
\upsilon_{\rm PP}(r_3) &= \upsilon_{\rm PP}^{(3)}, \ \upsilon_{\rm PP}(r_3 \pm \Delta_3) = \upsilon_{\rm PP}^{(3)} \pm \delta_{\rm PP}^{(3)}, \\
\upsilon_{\rm KP}(r_3) &= \upsilon_{\rm KP}^{(3)}, \ \upsilon_{\rm KP}(r_3 \pm \Delta_3) = \upsilon_{\rm KP}^{(3)} \pm \delta_{\rm KP}^{(3)}, \\
\upsilon_{\rm KK}(r_4) &= \upsilon_{\rm KK}^{(4)}, \ \upsilon_{\rm KK}(r_4 \pm \Delta_4) = \upsilon_{\rm KK}^{(4)} \pm \delta_{\rm KK}^{(4)}, \\
\upsilon_{\rm PP}(r_4) &= \upsilon_{\rm PP}^{(4)}, \ \upsilon_{\rm PP}(r_4 \pm \Delta_4) = \upsilon_{\rm PP}^{(4)} \pm \delta_{\rm PP}^{(4)}.
\end{aligned}$$
(12)

Розрахунок чисел пар $N^{(ij)}_{\alpha\beta}(r_n)$, $N^{(ij)}_{\alpha\beta}(r_n \pm \Delta_n)$ для досліджуваної структури (рис. 2, б) дає наступні вирази:

$$N_{\rm KP}^{(12)}(r_{1}) = 4N\left(P_{r}^{(1)}P_{r}^{(2)} + P_{l}^{(1)}P_{l}^{(2)}\right) = 0,$$

$$N_{\rm KP}^{(12)}(r_{2}) = 2N\left(P_{r}^{(1)}P_{r}^{(2)} + P_{l}^{(1)}P_{l}^{(2)}\right) = 0,$$

$$N_{\rm KK}^{(11)}(r_{3}) = 2N\left(P_{r}^{(1)^{2}} + P_{l}^{(1)^{2}}\right) = 2N,$$

$$N_{\rm PP}^{(22)}(r_{3}) = 2N\left(P_{r}^{(2)^{2}} + P_{l}^{(2)^{2}}\right) = 2N,$$

$$N_{\rm KP}^{(12)}(r_{3}) = 4N\left(P_{r}^{(1)}P_{r}^{(2)} + P_{l}^{(1)}P_{l}^{(2)}\right) = 0,$$

$$N_{\rm KK}^{(11)}(r_{4}) = 4N\left(P_{r}^{(1)^{2}} + P_{l}^{(1)^{2}}\right) = 4N,$$

$$N_{\rm PP}^{(22)}(r_{4}) = 4N\left(P_{r}^{(2)^{2}} + P_{l}^{(2)^{2}}\right) = 4N,$$
(13)
$$P_{\rm PP}^{(12)}(r_{1} + \Delta_{1}) = 4N\left(P_{r}^{(1)}P_{l}^{(2)} + P_{r}^{(2)}P_{l}^{(1)}\right) = 4N,$$

$$egin{aligned} &N_{ ext{KP}}^{(12)}\left(r_{1}+\Delta_{1}
ight)=4N\left(P_{r}^{(1)}P_{l}^{(2)}+P_{r}^{(2)}P_{l}^{(1)}
ight)=4N,\ &N_{ ext{KP}}^{(12)}\left(r_{2}\pm\Delta_{2}
ight)=N\left(P_{r}^{(1)}P_{l}^{(2)}+P_{r}^{(2)}P_{l}^{(1)}
ight)=N,\ &N_{ ext{KK}}^{(11)}\left(r_{3}\pm\Delta_{3}
ight)=2NP_{r}^{(1)}P_{l}^{(1)}=0,\ &N_{ ext{PP}}^{(22)}\left(r_{3}\pm\Delta_{3}
ight)=2NP_{r}^{(2)}P_{l}^{(2)}=0,\ &N_{ ext{KP}}^{(12)}\left(r_{3}\pm\Delta_{3}
ight)=2N\left(P_{r}^{(1)}P_{l}^{(2)}+P_{r}^{(2)}P_{l}^{(1)}
ight)=2N,\ &N_{ ext{KK}}^{(11)}\left(r_{4}\pm\Delta_{4}
ight)=4NP_{r}^{(1)}P_{l}^{(1)}=0,\ &N_{ ext{PP}}^{(22)}\left(r_{4}\pm\Delta_{4}
ight)=4NP_{r}^{(2)}P_{l}^{(2)}=0. \end{aligned}$$

Праворуч у формулах (13) виписано значення чисел пар, що розглядаються, за повного впорядкування, коли $P_r^{(1)} = 1$, $P_l^{(1)} = 0$, $P_r^{(2)} = 1$, $P_l^{(2)} = 1$. Підставляючи числа атомових пар (13) у формулу (11) для ене-

Підставляючи числа атомових пар (13) у формулу (11) для енергії U, з урахуванням співвідношень (6) знаходимо внутрішню енергію кристалу, виражену через ймовірності (5), у вигляді

$$U = -2N \Big[2\upsilon_{\rm KP}^{(1)} + \upsilon_{\rm KP}^{(2)} + \left(\upsilon_{\rm KK}^{(3)} + \upsilon_{\rm PP}^{(3)} + 2\upsilon_{\rm KP}^{(3)}\right) + \\ + 2 \Big(\upsilon_{\rm KK}^{(4)} + \upsilon_{\rm PP}^{(4)}\Big) + 2 \Big(P_r^{(1)}P_1^{(2)} + P_r^{(2)}P_1^{(1)}\Big)\delta \Big],$$
(14)

де $\delta = \delta_{\mathrm{KP}}^{(1)}$.

Підставляючи в одержану формулу (14) ймовірності (9), знаходимо конфіґураційну енергію

$$U = -2N(\upsilon - \xi_1 \xi_2 \delta) \tag{15}$$

як функцію параметрів порядку ξ_1 , ξ_2 й енергетичних констант υ і δ . У (15) введено наступне позначення:

$$\upsilon = 2\upsilon_{\rm KP}^{(1)} + \upsilon_{\rm KP}^{(2)} + \left(\upsilon_{\rm KK}^{(3)} + \upsilon_{\rm PP}^{(3)} + 2\upsilon_{\rm KP}^{(3)}\right) + 2\left(\upsilon_{\rm KK}^{(4)} + \upsilon_{\rm PP}^{(4)}\right) - \delta.$$
(16)

Термодинамічна ймовірність G визначається правилами комбінаторики:

$$G = N_1! / \left(N_r^{(1)}! N_l^{(1)}! \right) \cdot N_2! / \left(N_r^{(2)}! N_l^{(2)}! \right).$$
(17)

Беручи до уваги Стирлінґову формулу $\ln X! \cong X(\ln X - 1)$, слушну для великих чисел X, з урахуванням формул (5) для ймовірностей $P_r^{(1)}$, $P_l^{(1)}$, $P_r^{(2)}$, $P_l^{(2)}$ знаходимо натуральний логаритм термодинамічної ймовірности G у вигляді

$$\ln G = -N \left(P_r^{(1)} \ln P_r^{(1)} + P_l^{(1)} \ln P_l^{(1)} + P_r^{(2)} \ln P_r^{(2)} + P_l^{(2)} \ln P_l^{(2)} \right),$$
(18)

який, з урахуванням формул (9), набуває вигляду

$$\ln G = -\frac{1}{2} N \left[(1+\xi_1) \ln \frac{1+\xi_1}{2} + (1-\xi_1) \ln \frac{1-\xi_1}{2} + (1+\xi_2) \ln \frac{1+\xi_2}{2} + (1-\xi_2) \ln \frac{1-\xi_2}{2} \right].$$
(19)

Підставляючи у формулу (10) для вільної енергії F співвідношення (14), (18) або (15), (19) для величин U і lnG, знаходимо вільну енергію кристалу, виражену через ймовірності $P_r^{(1)}$, $P_l^{(1)}$, $P_r^{(2)}$, $P_l^{(2)}$ або через параметри порядку ξ_1 , ξ_2 відповідно, у вигляді

$$F = -2N \Big[\upsilon - \delta + 2 \Big(P_r^{(1)} P_l^{(2)} + P_r^{(2)} P_l^{(1)} \Big) \delta \Big] + kTN \Big[P_r^{(1)} \ln P_r^{(1)} + P_l^{(1)} \ln P_l^{(1)} + P_r^{(2)} \ln P_r^{(2)} + P_l^{(2)} \ln P_l^{(2)} \Big],$$
(20)

або

$$F = -2N(\upsilon - \xi_{1}\xi_{2}\delta) + \frac{1}{2}kTN\bigg[(1+\xi_{1})\ln\frac{1+\xi_{1}}{2} + (1-\xi_{1})\ln\frac{1-\xi_{1}}{2} + (1-\xi_{2})\ln\frac{1-\xi_{2}}{2} + (1-\xi_{2})\ln\frac{1-\xi_{2}}{2}\bigg].$$
(21)

Остання формула визначає залежність вільної енергії кристалу від температури T, параметрів порядку ξ_1 , ξ_2 й енергетичних констант υ , δ .

Зміна вільної енергії системи зі зміною параметрів порядку від значень ξ_1 , ξ_2 до нуля в розрахунку на один вузол кристалічної ґратниці дорівнює

$$f = \frac{F(\xi_1, \xi_2) - F(0, 0)}{2N} = -\upsilon + \xi_1 \xi_2 \delta + \frac{kT}{4} \bigg[(1 + \xi_1) \ln \frac{1 + \xi_1}{2} + (1 - \xi_1) \ln \frac{1 - \xi_1}{2} + (1 + \xi_2) \ln \frac{1 + \xi_2}{2} + (1 - \xi_2) \ln \frac{1 - \xi_2}{2} + 2 \ln 2 \bigg].$$
(22)

Умови термодинамічної рівноваги системи визначаються рівностями:

$$\partial f / \partial \xi_1 = 0, \ \partial f / \partial \xi_2 = 0,$$
 (23)

які з урахуванням формули (22) дають співвідношення:

$$kT\ln\frac{1+\xi_1}{1-\xi_1} = -4\delta\xi_2, \ kT\ln\frac{1+\xi_2}{1-\xi_2} = -4\delta\xi_1.$$
(24)

Одержані рівняння (24) допускають розв'язки $\xi_2 = -\xi_1$ і $\xi_2 = \xi_1$. За таких замін перше рівняння (24) переходить у друге і навпаки. Нас цікавить перший розв'язок

$$\xi = \xi_1 = -\xi_2, \tag{25}$$

яке відповідає зміщенням атомів Калію та Фосфору в протилежних напрямках. В цьому випадку обидва рівняння термодинамічної рівноваги (24) системи перетворюються на одне.

Вільна енергія (22) та рівняння рівноважного стану (24) набувають вигляду:

$$f = -\upsilon - \xi^2 \delta + \frac{kT}{2} \left[\left(1 + \xi \right) \ln \frac{1 + \xi}{2} + \left(1 - \xi \right) \ln \frac{1 - \xi}{2} + 2\ln 2 \right], \quad (26)$$

$$kT\ln\frac{1+\xi}{1-\xi} = 4\delta\xi.$$
(27)

Вважаючи в рівнянні (27), що $\xi \to 0$, знаходимо температуру фазового переходу (точку Кюрі) T_0 :

$$kT_0 = 2\delta = \omega_0; \tag{28}$$

величина ω_0 є енергією впорядкування системи.

308 Ан. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, Ол. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, З. А. МАТИСІНА та ін.

У процесі впорядкування величина енергії впорядкування ω може залежати від міжатомових віддалей, а з урахуванням останніх — від параметра порядку ξ . Розрахунки показують [97], що енергія впорядкування в загальному випадку є дробовораціональною функцією з поліномами в чисельнику та знаменнику четвертого степеня за параметром порядку ξ . У окремих випадках ця залежність спрощується, і величина ω може бути квадратичною функцією параметра ξ . Розглянемо останній випадок, коли

$$\omega \cong \omega_0 + \alpha \xi^2 \,. \tag{29}$$

У такому варіянті температурна залежність параметра порядку $\xi = \xi(T)$ визначається формулою

$$kT\ln\left(\frac{1+\xi}{1-\xi}\right) \cong 2\left(\omega_0 + \alpha\xi^2\right)\xi \tag{30}$$

з температурою упорядкування (28).

На рисунку 3 наведено графіки температурної залежности параметра порядку, побудовані за формулою (30) для різних значень безрозмірного енергетичного параметра α/ω_0 . Експериментально така залежність характеризується графіками температурної залежности ступеня спонтанної поляризації P(T) на рис. 1, *a*.

Як видно з рисунку 3, характер залежности $\xi(T)$ поблизу точки Кюрі сильно залежить від значення енергетичного параметра α/ω_0 . За від'ємних значень величини α графіки $\xi(T)$ навколо T_0



Рис. 3. Розрахункові графіки температурної залежности параметра порядку спонтанної поляризації, побудовані за формулою (30) для значень енергетичного параметра $\alpha/\omega_0 = 0$ (пунктирна крива), ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.6 (криві 1, 2, 3 для знаку «+» і 1', 2', 3' для знаку «-»).³

виявляються пологими. Якщо ж $\alpha > 0$, графіки в розглянутому температурному інтервалі (поблизу T_0) стають крутими, і зі збільшенням числового значення величини α фазовий перехід навіть може виявитися перетворенням першого роду.

З порівняння розрахункових графіків на рис. З з експериментальними на рис. 2, *а* можна зробити висновок про те, що в KDPкристалах, в яких перетворення парафази у ферофазу відбувається за типом переходу другого роду, близьким до першого роду, залежність $\xi = \xi(T)$ має описуватися функцією (30) з додатнім значенням енергетичного параметра α , наприклад $\alpha/\omega_0 = 0,2$. У цьому випадку параметер порядку, так само як і спонтанна поляризація, поблизу температури Кюрі змінюється неперервно, але різко.

3. КОНФІҐУРАЦІЙНА ТЕПЛОМІСТКІСТЬ

Знаючи внутрішню енергію системи, яка з розрахунку на один вузол кристалічної ґратниці для $\xi = \xi_1 = -\xi_2$ з урахуванням формул (15) і (29) дорівнює

$$u = \frac{U}{2N} = -\frac{1}{2} \left(\omega_0 + \alpha \xi^2 \right) \xi^2,$$
 (31)

можна оцінити температурну залежність тепломісткости за формулою

$$C = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial \xi} \frac{d\xi}{dT} = -\left(\omega_0 + 2\alpha\xi^2\right)\xi \frac{d\xi}{dT}.$$
 (32)

Для цього температурні залежності величин ξ та $d\xi/dT$ мають бути визначені з формули (30). Диференціюючи рівність (30) за температурою, знаходимо похідну $d\xi/dT$:

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{k}{2} \ln \frac{1+\xi}{1-\xi} \bigg/ \bigg(\omega_0 + 6\alpha \xi^2 - \frac{kT}{1-\xi^2} \bigg), \tag{33}$$

а далі тепломісткість С в одиницях Больцманнової сталої як

$$\frac{C}{k} = \frac{\left(1 + 2\frac{\alpha}{\omega_o}\xi^2\right)\xi\ln\frac{1+\xi}{1-\xi}}{2\left(\frac{kT/\omega_0}{1-\xi^2} - 1 - 6\frac{\alpha}{\omega_0}\xi^2\right)}.$$
(34)

На рисунку 4 наведено графіки функції C(T) в області фазового переходу, побудовані за формулою (34) для різних значень безро-



Рис. 4. Розрахункові графіки температурної залежности конфіґураційної тепломісткости кристалу в області фазового переходу, побудовані за формулою (34) з урахуванням залежности $\xi(T)$ (30) для значень енергетичного параметра $\alpha/\omega_0 = 0$, 0,05, 0,1 (криві 1, 2, 3).⁴

змірного енергетичного параметра α/ω_0 ; воднораз для кожного значення величини α/ω_0 і певної температури за формулою (30) визначалося значення параметра порядку ξ , яке потім підставлялося у формулу (34).

Як видно з рисунку 4, в точці фазового переходу конфіґураційна тепломісткість зростає та має пік, який є тим гострішим і вищим, чим більше значення величини α/ω_0 . Це означає, що в KDP-кристалах фазовий перехід параелектрик-фероелектрик здійснюється за позитивних значень величини α/ω_0 і має бути близьким до переходу першого роду; водночас зі збільшенням коефіцієнта α/ω_0 зростає стрибок тепломісткости в точці Кюрі T_0 .

Порівняння розрахункового графіка (рис. 4) з експериментальними графіками (рис. 1, *в*, *г*) вказує на якісну відповідність теорії експерименту.

5. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПОТЕНЦІЯЛ. ЗАЛЕЖНІСТЬ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКУ ВІД НАПРУЖЕНОСТИ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ

Якщо досліджуваний кристал перебуває у зовнішньому електричному полі з напруженістю $\bar{\mathbf{E}}$ та під дією зовнішнього механічного орієнтованого напруження $\bar{\sigma}$, то його стан буде визначатися

термодинамічним потенціялом. Воднораз ступінь спонтанної поляризації *P* та деформації *X* будуть пропорційні параметру порядку ξ:

$$P = k'\xi, \ X = k''\xi \,. \tag{35}$$

Тому термодинамічний потенціял може бути визначений за формулою

$$\Phi = F \pm \overline{\mathbf{E}}\overline{\mathbf{P}} \pm \overline{\sigma}\overline{\mathbf{X}} = F \pm 2Nk'E\xi - 2Nk''\sigma\xi, \qquad (36)$$

де знаки «+» і «-» відповідають роботі зовнішніх сил або роботі, яка виконується системою.

З урахуванням формул (26), (35) і (36) змінення термодинамічного потенціялу у розрахунку на один вузол кристалічної ґратниці буде дорівнювати

$$\begin{split} \phi &= \frac{\Phi(\xi) - \Phi(0)}{2N} = -\frac{1}{2} \left(\omega_0 + \alpha \xi^2 \right) \xi^2 + \\ &+ \frac{1}{2} kT \bigg[\left(1 + \xi \right) \ln \frac{1 + \xi}{2} + \left(1 - \xi \right) \ln \frac{1 - \xi}{2} + 2 \ln 2 \bigg] - k' E \xi - k'' \sigma \xi. \end{split}$$
(37)

Рівняння рівноважного стану набуває вигляду:

$$-(\omega_0 + 2\alpha\xi^2)\xi + \frac{1}{2}kT\ln\frac{1+\xi}{1-\xi} - k'E - k''\sigma = 0.$$
 (38)

За відсутности зовнішніх сил ($E = \sigma = 0$), вважаючи у (38) $\xi \to 0$ і враховуючи, що $\omega_0 = kT_0$, знаходимо температурну залежність параметра порядку поблизу точки Кюрі у вигляді

$$\xi \simeq \sqrt{\frac{k(T-T_0)}{2\alpha}} \,. \tag{39}$$

З цього співвідношення випливає, що без порядку за температури $T > T_0$ маємо $\alpha > 0$. Якщо ж $T < T_0$, то для фазового переходу другого роду має бути $\alpha < 0$. Однак за фазових переходів, близьких до першого роду, температура фазового перетворення може дещо перевищувати температуру Кюрі, і, як було з'ясовано вище, можливим є випадок, що упорядкований стані поблизу точки Кюрі матимемо для $T > T_0$ та $\alpha > 0$.

Вважаючи в рівнянні (38) о = 0, знаходимо співвідношення

$$k'E = (2\alpha\xi^{2} + \omega_{0})\xi - \frac{1}{2}kT\ln\frac{1+\xi}{1-\xi},$$
 (40)

яке визначає залежність параметра порядку від напружености

зовнішнього поля $\xi = \xi(E)$. Задаючи в рівнянні (40) різні числові значення параметра порядку ($0 \le |\xi| \le 1$), можна визначити величину k'E для певних температур і побудувати для заданих температур графіки $\xi(E)$.

Зручно ввести у розгляд безрозмірну величину

$$\boldsymbol{x} = \left(\boldsymbol{T} - \boldsymbol{T}_0\right) / \boldsymbol{T}_0 \tag{41}$$

і встановити залежність $\xi(E)$ для різних значень x. У цьому випадку формула (40) набуває вигляду

$$\frac{k'}{\omega_0}E = \left(2\frac{\alpha}{\omega_0}\xi^2 + 1\right)\xi - \frac{1}{2}(1-x)\ln\frac{1+\xi}{1-\xi}.$$
(42)

Поблизу точки Кюрі, де $\xi
ightarrow 0$,з урахуванням, що $\ln rac{1+\xi}{1-\xi}\simeq 2\xi$,

замість формули (42) можна одержати наближену формулу

$$\frac{k'}{\omega_0} E \cong 2\frac{\alpha}{\omega_0} \xi^3 + x\xi.$$
(43)

З формул (42), (43) випливає, що залежність $\xi(E)$ має бути нелінійною.

На рисунку 5 зображено графіки залежности $\xi = \xi(E)$, побудовані за наближеною формулою (43) (неперервні криві) та більш точною формулою (42) (пунктирні криві) для різних значень ве-



Рис. 5. Розрахункові графіки параметра порядку, що характеризує ступінь спонтанної поляризації, для різних температур ($x = (T - T_0)/T_0$), залежно від напружености зовнішнього електричного поля, побудовані за формулами (43) (неперервні криві 1, 2, 3, 4) та (42) (пунктирні криві 2', 4') для $\alpha/\omega_0 = 0,5$ і числових значень величини x = 0, 0,5, 1, 2 (криві 1, 2, 3, 4).⁵

личини x і енергетичного параметра $\alpha/\omega_0 = 0,5$. Як видно з рис. 5, залежність $\xi(E)$ є нелінійною, але зі збільшенням значення x наближається до лінійної. Графіки, що відповідають значенню x = 1і побудовані за формулами (42), (43), збігаються. Для x < 1 пунктирні криві, що відповідають більш точній формулі (42), проходять вище, а для x > 1 — нижче неперервних кривих, побудованих з використанням наближеної формули (43). Крім того, пунктирна крива 2' має особливість у вигляді наявности екстремуму величини Е. Це можна пояснити тим, що додатні значення параметра $\alpha > 0$ відповідають фазовому переходу першого роду. Ділянка АВ кривої 2' (рис. 5) відповідає нестабільному стану та не реалізується. Для значення параметра порядку, що відповідає точці A ($\xi \approx 0.9$), має відбуватися різке за фазових переходів першого роду стрибкоподібне зменшення ступеня поляризації кристалу до нульового значення. Тому особливість, виявлена в розрахунках, не має проявитися експериментально.

Порівняння розрахункових графіків (рис. 5) для $\alpha > 0$ з експериментальними кривими (рис. 1, δ) вказує на їхню якісну відповідність.

6. ДІЕЛЕКТРИЧНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ

Формули (42) або (43) уможливлюють оцінити діелектричну сприйнятливість χ або діелектричну проникність $\varepsilon = 1 + \chi$ кристалу.

Діелектрична сприйнятливість визначається формулою

$$\varepsilon_0 \chi = \partial P / \partial E = k' \partial \xi / \partial E , \qquad (44)$$

де ε_0 — електрична постійна, яку включаємо у коефіцієнт k'.

Для дигідрофосфату Калію діелектрична проникність є тензором з компонентами ε_{11} , ε_{22} , ε_{33} . Розглянемо компоненту вздовж полярної осі $c \varepsilon_c = \varepsilon_{33}$ та відповідну їй діелектричну сприйнятливість χ .

Використовуючи наближену формулу (43), яка є слушною поблизу точки Кюрі, знаходимо співвідношення

$$k'^2 \frac{1}{\chi} = 6\alpha \xi^2 + x$$
, (45)

що з урахуванням формул (39) і (41) дає

$$k'^2 \frac{1}{\chi} = \begin{cases} 2k(T - T_0) & \text{для } \xi \neq 0, \\ -k(T - T_0) & \text{для } \xi = 0. \end{cases}$$
 (46)

Як бачимо з одержаних виразів (46), у цьому випадку викону-

314 Ан. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, Ол. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, З. А. МАТИСІНА та ін.

ється правило неґативної двійки:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{\xi\neq 0} / \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{\xi=0} = -2.$$
(47)

Використовуючи більш точну формулу (42), одержуємо обернену діелектричну сприйнятливість у вигляді

$$\frac{k^{\prime 2}}{\omega_{0}}\frac{1}{\chi} = \begin{cases} -2x \left[1 + \frac{1+x}{2} \left(x - \frac{2\alpha}{\omega_{0}}\right)^{-1}\right], \text{ якщо } \xi \neq 0, \\ x, \text{ якщо } \xi = 0. \end{cases}$$
(48)

Як бачимо із цих співвідношень, залежність оберненої діелектричної сприйнятливости від температури $1/\chi(x)$ за відсутности дипольного впорядкування ($\xi = 0$) є лінійною. Однак за $\xi \neq 0$ ця залежність вже є нелінійною. Та поблизу точки Кюрі ($x \to 0$) залежність $1/\chi(x)$ близька до лінійної; тому слушним є й правило неґативної двійки. Діелектрична ж сприйнятливість для $x \to 0$ ($T \to T_0$) збільшується до нескінченности ($\chi \to 0$).

Порівняння одержаних розрахункових графіків з експериментальними на рис. 1, ∂ для діелектричної проникности знову вка-



Рис. 6. Розрахункові графіки температурної залежности ($x = (T - T_0)/T_0$) оберненої ($1/\chi$ — суцільні криві) та прямої (χ — пунктирні криві) діелектричних сприйнятливостей, побудовані за формулою (48) для чисельного значення енергетичного параметра $2\alpha/\omega_0 = -0.15$.⁶

зує на їхню якісну відповідність. Ці закономірності ілюструються графіками на рис. 6, побудованими для енергетичного параметра $2\alpha/\omega_0 = -0,15$. Залежність $1/\varepsilon_c(T)$ для кристалу $\mathrm{KH}_2\mathrm{PO}_4$ за $T > T_0 = 123$ К є лінійною. Для $T \to T_0$ експериментальний графік $\varepsilon_c(T)$ має гострий пік.

Також варто зазначити, що, оскільки для досліджуваних кристалів параметри порядку спонтанної поляризації та деформації збігаються, то температурні залежності для прямої й оберненої пружніх податливостей можна одержати аналогічними до одержаних для прямої й оберненої діелектричних проникностей. Для цього в рівнянні (38) слід покласти E = 0; в результаті одержуємо залежність $\xi(\sigma)$, аналогічну тій, що випливає з рівняння (40) для $\xi(E)$.

Такі дослідження уможливлюють пояснити й обґрунтувати збільшення спонтанної деформації X з пониженням температури $T \to T_0$ (рис. 1, \mathscr{H}), різке зменшення модуля пружности C_{66} (рис. 1, з) та модуля зсуву G (рис. 1, *i*) в точці Кюрі. Водночас, відповідно до теоретичних розрахунків, залежність G(T) для кристалу КН₂PO₄ поблизу температури Кюрі має бути лінійною, що проявляється й експериментально, а нахили кривої G(T) для $T < T_0$ і $T > T_0$ є такими, що танґенс кута нахилу першого за абсолютною величиною перевищує такий для $T > T_0$.

7. ВИСНОВКИ

Таким чином, розроблена статистична теорія спонтанної поляризації та деформації у нанодисперсних порошків KDP-кристалів з урахуванням інтерпретації фазового переходу параелектрик– фероелектрик як типу впорядкування дала змогу встановити та пояснити температурну залежність параметра порядку, характер цієї залежности, близький до переходу першого роду, залежність параметра порядку від напружености зовнішнього електричного поля, обґрунтувати прояв її нелінійности.

З'ясовано особливість температурної залежности конфіґураційної тепломісткости та показано, що вона близька до експериментальної саме для випадку фазового переходу, близького за родом до першого.

Також показано, що температурні залежності прямої й оберненої сприйнятливостей є такими, що справедливим є закон Кюрі– Вейсса (нелінійна залежність величини 1/χ від температури), а поблизу точки Кюрі виконується правило від'ємної двійки.

Усі виявлені закономірності було порівняно з експериментальними даними й одержано якісну відповідність результатів розрахункової аналізи й експерименту, що свідчить про коректність (адекватність) розробленої статистичної теорії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, F2: 53 (2008); https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_5
- D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, F2: 85 (2008); https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_7
- O. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, M. T. Kartel, H. O. Kaleniuk, A. D. Zolotarenko, D. V. Schur, and Y. O. Tarasenko, *Poverkhnya*, Iss. 12(27): 263 (2020) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/Surface.2020.12.263
- Ol. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, N. E. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, Z. A. Matysina, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrilyuk, O. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 725 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.725
- D. S. Kerimbekov, N. E. Akhanova, M. T. Gabdullin, Kh. A. Abdullin, D. G. Batryshev, A. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotarenko, and D. V. Shchur, *Journal of Problems in the Evolution of Open Systems*, 24, Nos. 3-4: 79 (2023); https://doi.org/10.26577/JPEOS.2022.v24.i2.i6
- V. M. Gun'ko, V. V. Turov, V. I. Zarko, G. P. Prykhod'ko, T. V. Krupska, A. P. Golovan, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas, and M. T. Kartel, *Chemical Physics*, 459: 172 (2015); https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.08.016
- M. M. Nishchenko, S. P. Likhtorovich, A. G. Dubovoy, and T. A. Rashevskaya, *Carbon*, 41, No. 7: 1381 (2003); https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00065-4
- N. Y. Akhanova, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, N. S. Anikina, An. D. Zolotarenko, O. Ya. Krivushchenko, Ol. D. Zolotarenko, B. M. Gorelov, E. Erlanuli, and D. G. Batrishev, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 11, No. 3: 429 (2020); https://doi.org/10.15407/hftp11.03.429
- Z. A. Matysina, Ol. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, A. P. Pomytkin, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Prog. Phys. Met.*, 23, No. 3: 510 (2022); https://doi.org/10.15407/ufm.23.03.510
- N. Ye. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 21: 2435 (2021); https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18970
- O. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, A. D. Zolotarenko, N. Y. Akhanova, M. N. Ualkhanova, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, Yu. O. Tarasenko, and O. O. Havryliuk, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 13, No. 3: 259 (2022); https://doi.org/10.15407/hftp13.03.259
- D. V. Schur, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, O. P. Zolotarenko, M. V. Chimbai, N. Y. Akhanova, M. Sultagazina, and E. P. Zolotarenko,

Physical Sciences and Technology, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019); https://doi.org/10.26577/phst-2019-1-p9

- M. Baibarac, I. Baltog, S. Frunza, A. Magrez, D. Schur, and S. Y. Zaginaichenko, *Diamond and Related Materials*, 32: 72 (2013); https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.12.006
- Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, V. A. Lavrenko, S. Yu. Zaginaichenko, N. A. Shvachko, O. V. Milto, V. B. Molodkin, A. E. Perekos, V. M. Nadutov, and Yu. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials* in Clean Energy Hydrogen Systems-II (Dordrecht: Springer: 2011), p. 127; https://doi.org/10.1007/978-94-007-0899-0_10
- M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, N. Akhanova, and S. Orazbayev, *Journal of Nanoscience* and Nanotechnology Applications, 3, No. 3: 1 (2019); https://doi.org/10.18875/2577-7920.3.302
- V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 56: 504 (2018); https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z
- Ol. D. Zolotarenko, M. N. Ualkhanova, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 13, No. 2: 209 (2022); https://doi.org/10.15407/hftp13.02.209
- Z. A. Matysina, Ol. D. Zolotarenko, M. Ualkhanova, O. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Prog. Phys. Met.*, 23, No. 3: 528 (2022); https://doi.org/10.15407/ufm.23.03.528
- A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, S. Y. Zaginaichenko, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, and Y. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 137; https://doi.org/10.1007/978-94-007-0899-0_11
- D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko, V. M. Adejev, A. V. Kotko, V. A. Bogolepov, A. F. Savenko, A. D. Zolotarenko, S. A. Firstov, and V. V. Skorokhod, NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology (Dordrecht: Springer: 2007), p. 199; doi:10.1007/978-1-4020-5514-0_25
- M. N. Ualkhanova, A. S. Zhakypov, R. R. Nemkayeva, M. B. Aitzhanov, B. Y. Kurbanov, N. Y. Akhanova, Y. Yerlanuly, S. A. Orazbayev, D. Shchur, A. Zolotarenko, and M. T. Gabdullin, *Energies*, 16, No. 3: 1450 (2023); https://doi.org/10.3390/en16031450
- 22. S. Y. Zaginaichenko and Z. A. Matysina, *Carbon*, **41**, No. 7: 1349 (2003); https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00059-9
- V. A. Lavrenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotarenko, and A. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 57, No. 9: 596 (2019); https://doi.org/10.1007/s11106-019-00021-y
- Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, I. V. Zagorulko, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and O. E. Dubrova,

Ukrainian Journal of Physics, 68, No. 1: 57 (2023); https://doi.org/10.15407/ujpe68.1.57

- Ol. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, M. Ualkhanova, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 14, No. 2: 191 (2023); https://doi.org/10.15407/hftp14.02.191
- Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, Yu. O. Tarasenko, I. V. Zagorulko, and A. D. Zolotarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 10: 1417 (2021); https://doi.org/10.15407/mfint.43.10.1417
- Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, M. Sultangazina, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, A. D. Zolotarenko, I. V. Zagorulko, and Yu. O. Tarasenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 3: 343 (2022); https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0343
- Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, T. V. Myronenko, I. V. Zagorulko, A. D. Zolotarenko, and O. O. Havryliuk, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 13, No. 4: 415 (2022); https://doi.org/10.15407/hftp13.04.415
- Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, An. D. Zolotarenko, N. Y. Akhanova, M. Ualkhanova, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 2: 199 (2023); https://doi.org/10.15407/mfint.45.02.019
- 30. Fawzeia Khamis, *Conference NCRTMSA* (Tripoli, Libya: 2023), p. 4; https://uot.edu.ly/publication_item.php?pubid=7609
- D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, and N. S. Anikina, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 36, No. 1: 1143 (2011); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.087
- A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, K. A. Meleshevich, S. Yu. Zaginaichenko, M. V. Lototsky, V. K. Pishuk, L. O. Teslenko, V. V. Skorokhod, NATO Security Through Science Series A: Chemistry and Biology (Dordrecht: Springer: 2007), p. 365; https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0_47
- S. Zaginaichenko and T. Nejat Veziroglu, International Journal of Hydrogen Energy, 33, No. 13: 3330 (2008); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.064
- S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu, M. V. Lototsky, V. A. Bogolepov, and A. F. Savenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, No. 1: 401 (2016); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.087
- D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, International Journal of Hydrogen Energy, 40, No. 6: 2742 (2015); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.092
- Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Shchur, A. Viziroglu, T. N. Viziroglu, M. T. Gabdullin, N. F. Javadov, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Hydrogen in Crystals* (Kiev: 'KIM' Publishing House: 2017).

- 37. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotarenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, N. E. Skryabina, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security (Dordrecht: Springer: 2011), p. 87; doi:10.1007/978-94-007-0899-0_7
- 38. Z. A. Matysina, An. D. Zolonarenko, Al. D. Zolonarenko, N. A. Gavrylyuk, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, and M. T. Gabdullin, Features of the Interaction of Hydrogen with Metals, Alloys and Compounds (Hydrogen Atoms in Crystalline Solids) (Kiev: 'KIM' Publishing House: 2022).
- D. V. Schur, M. T. Gabdullin, V. A. Bogolepov, A. Veziroglu,
 S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, and K. A. Meleshevich, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, No. 3: 1811 (2016); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.011
- Z. A. Matysina, O. S. Pogorelova, and S. Yu. Zaginaichenko, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, No. 1: 9 (1995); https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00106-5
- Z. A. Matysina and S. Yu. Zaginaichenko, International Journal of Hydrogen Energy, 21, Nos. 11-12: 1085 (1996); https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00050-X
- S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, I. Smityukh, and V. K. Pishuk, Journal of Alloys and Compounds, 330-332: 70 (2002); https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01661-9
- Z. A. Matysina and S. Y. Zaginaichenko, Russian Physics Journal, 59, No. 2: 177 (2016); https://doi.org/10.1007/s11182-016-0757-0
- S. Y. Zaginaichenko, D. A. Zaritskii, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, and L. I. Kopylova, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, No. 24: 7644 (2015); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.089
- Z. A. Matysina and S. Y. Zaginaichenko, *Physics of Metals and Metallog*raphy, **114**, No. 4: 308 (2013); https://doi.org/10.1134/S0031918X13010079
- 46. Z. A. Matysina, N. A. Gavrylyuk, M. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, and N. A. Shvachko, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, No. 50: 25520 (2021); doi:10.1016/j.ijhydene.2021.05.069
- 47. D. V. Shchur, S. Y. Zaginaichenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, A. D. Zolotarenko, and A. D. Zolotarenko, *Russian Physics Journal*, 64, No. 1: 89 (2021); doi:10.1007/s11182-021-02304-7
- S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, No. 9: 7565 (2012); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.006
- Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, No. 33: 16092 (2018); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.168
- Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, A. D. Zolotarenko,
 A. D. Zolotarenko, M. T. Gabdulin, L. I. Kopylova, and T. I. Shaposhnikova,

Russian Physics Journal, **61**, No. 12: 2244 (2019); https://doi.org/10.1007/s11182-019-01662-7

- D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, An. D. Zolonarenko, and Al. D. Zolonarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, No. 45: 24810 (2019); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.205
- Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, and M.T. Gabdulin, *Russian Physics Journal*, **61**, No. 2: 253 (2018); https://doi.org/10.1007/s11182-018-1395-5
- Z. A. Matysinaa, An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, M. T. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, N. E. Akhanova, T. S. Ramazanov, M. Ualkhanova, and N. A. Shvachkoa, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, No. 6: 2271; https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.225
- 54. Z. A. Matysina, An. D. Zolotarenko, Ol. D. Zolotarenko, T. V. Myronenko, D. V. Schur, E. P. Rudakova, M. V. Chymbai, A. D. Zolotarenko, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 14, No. 2: 210 (2023); doi:10.15407/hftp14.02.210
- 55. Z. A. Matysina and D. V. Shchur, *Russian Physics Journal*, 44, No. 11: 1237 (2001); https://doi.org/10.1023/A:1015318110874
- 56. V. I. Trefilov, D. V. Shchur, V. K. Pishuk, S. Yu. Zaginaichenko,
 A. V. Choba, and N. R. Nagornaya, *Renewable Energy*, 16, Nos. 1-4: 757 (1999); https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00273-0
- 57. Yu. M. Lytvynenko and D. V. Shchur, *Renewable Energy*, **16**, Nos. 1-4: 753 (1999); https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00272-9
- D. V. Schur, A. A. Lyashenko, V. M. Adejev, V. B. Voitovich, and S. Yu. Zaginaichenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, No. 5: 405 (1995); https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)00077-D
- 59. D. V. Schur, V. A. Lavrenko, V. M. Adejev, and I. E. Kirjakova, International Journal of Hydrogen Energy, 19, No. 3: 265 (1994); https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90096-5
- S. Y. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, L. O. Teslenko, and A. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, No. 1: 1152 (2011); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.088
- S. A. Tikhotskii, I. V. Fokin, and D. V. Schur, *Physics of the Solid Earth*, 47, No. 4: 327 (2011); https://doi.org/10.1134/S1069351311030062
- A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, T. S. Ramazanov, N. Y. Akhanova, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, No. 11: 7310 (2022); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.065
- 63. An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, No. 11: 7281 (2021); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.025
- 64. G. Busch, Helv. Phys. Acta, 11: 269 (1938).
- 65. J. Hablützel, Helv. Phys. Acta, 11: 489 (1938).
- 66. W. P. Mason, Phys. Rev., 55: 775 (1939).

- 67. W. Bantle, Helv. Phys. Acta, 15: 373 (1942).
- 68. A. Arx and W. Bantle, Helv. Phys. Acta, 16: 211 (1943).
- 69. C. C. Stephenson and J. G. Hooly, Am. Chem. Soc., 66: 1397 (1944).
- 70. A. Von Arx and W. Bantle, Helv. Phys. Acta, 17: 298 (1944).
- 71. W. P. Mason, Phys. Rev., 69: 173 (1946).
- 72. B. Zwicker, Helv. Phys. Acta, 19: 523 (1946).
- 73. M. Beck and H. Granicher, Helv. Phys. Acta, 23: 522 (1950).
- 74. H. Baumgartner, Helv. Phys. Acta, 23: 651 (1950).
- 75. H. Baumgartner, Helv. Phys. Acta, 24: 326 (1951).
- 76. Y. Suemune, J. Phys. Soc. Japan, 21, Nos. 3-4: 802 (1966).
- 77. Y. Suemune, J. Phys. Soc. Japan, 22, No. 3: 735 (1967).
- B. A. Strukov, M. Amin, and V. A. Kopzik, phys. stat. sol., 27, No. 2: 741 (1968).
- K. V. Ramanaiah and K. B. P.Varma, Bullettin of Matterials Science, 5, No. 2: 147 (1983).
- 80. B. A. Strukov and A. A. Belov, *Izvestiya AN SSSR. Ser. Fiz.*, 56, No. 10: 40 (1992) (in Russian).
- 81. L. N. Korotkov, S. A. Kravchenko, S.A. Gridnev, R. M. Fedosyuk, *Izvestiya* AN SSSR. Ser. Fiz., 62, No. 8: 1598 (1998) (in Russian).
- 82. W. Känzig, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (New York–London: Academic Press: 1964).
- G. A. Smolensky, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik,
 R. E. Pasynkov, and M. S. Schur, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (Leningrad: Nauka: 1971) (in Russian).
- 84. G. A. Smolensky, *Physics of Ferroelectric Phenomena* (Leningrad: Nauka: 1985) (in Russian).
- 85. V. M. Rudyak, *Physical Properties of Ferroelectric Crystals* (Kalinin: KGU: 1989).
- Z. A. Matysina, Investigation of the Paraelectric-Ferroelectric Phase Transition in KDP Crystals, *Izvestiya VUZov. Fizika* (VINITI, Deposit Manuscript No. 1766-VO: 2000), 9: 23-112 (in Russian).
- 87. Z. A. Matysina, M. Modlinsky, and V. Chumak, *Abstr. 4th Int. Symp. 'New Materials for Electrochemical Systems'* (Montreal, Canada: 2001), p. 11.
- S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and V. A. Chumak, *Proc. VII Int. Conf. 'ICHMS 2001'* (Alushta: Ukraine: 2001), p. 306; <u>http://www.aheu.com.ua/ichms01.html</u>
- 89. J. West, Krist., 74: 306 (1930).
- 90. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., 188A, No. 25: 358 (1947).
- 91. B. C. Frazer and R. Pepinsky, Acta Cryst., 6: 273 (1953).
- 92. H. M. Barkla and D. M. Finlayson, Phil. Mag., 44, No. 7: 109 (1953).
- 93. G. E. Bacon and R. S. Pease, Proc. Roy. Soc., 220A: 397 (1953).
- 94. S. W. Peterson and H. A. Levy, J. Chem. Phys., 21: 2084 (1953).
- H. A. Levy, S. W. Peterson, and S. H. Simonsen, *Phys. Rev.*, 93: 1120 (1954).
- 96. G. E. Bacon and R. S. Pease, Proc. Roy. Soc., 230A: 359 (1955).
- 97. A. A. Smirnov, Molecular-Kinetic Theory of Metals (Moskva: Nauka: 1966) (in Russian).

¹I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3. Omeljan Pritsak Str.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine ²O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 17, General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine ³Kyiv National University of Construction and Architecture, 31, Povitroflots'kyi Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine ⁴Kazakhstan-British Technical University, 59, Tole bi Str., KZ-050000 Almaty, Kazakhstan ⁵National Nanotechnology Open Laboratory (NNOL), al-Farabi Kazakh National University, 71, al-Farabi Ave., KZ-050040 Almaty, Kazakhstan ⁶The Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine, 58, Petropavlivs'ka Str., UA-40000 Sumy, Ukraine ⁷G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Experimental graphs of temperature dependence of spontaneous polarization P(T)(a), heat capacity C(T) (s, z), direct and inverse dielectric constant $\varepsilon_c(T)$ (∂), coefficient of thermal conductivity $\eta(T)$ (e), spontaneous deformation X(T) (\varkappa), elastic constant $C_{ii}(T)$ (β), shear modulus G(T) (i), as well as the dependence of spontaneous polarization on the electric field intensity P(E) (δ) of KDP crystals near the temperature of the paraelectric-ferroelectric phase transition (marked by circles on the abscissa axis of the curves (a)).

² Fig. 2. Unit cell of potassium dihydrogen phosphate KH_2PO_4 . (a) Tetragonal structure of paraelectric modification according to West [89]. (b) Orthorhombic structure of the Fraser ferroelectric modification (oxygen and hydrogen atoms not shown). Arrows indicate the directions of displacements of potassium (K) and phosphorus (P) atoms. Dotted lines indicate the internodal distances; the interaction between the K and P atoms is taken into account in the calculations. (C) – potassium atoms (K), (P) – phosphorus atoms (P), (O) – Oxygen atoms (O), (O) – hydrogen atoms (H).

³ Fig. 3. Calculated graphs of the temperature dependence of the spontaneous-polarization order parameter constructed according to formula (30) for the values of the energy parameter $\alpha/\omega_0 = 0$ (dashed curve), ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.6 (curves 1, 2, 3 for the '+' sign and 1', 2', 3' for the '-' sign).

⁴ Fig. 4. Calculated graphs of the temperature dependence of the configurational heat capacity of the crystal in the phase-transition region constructed according to formula (34) taking into account the dependence $\xi(T)$ (30) for the values of the energy parameter $\alpha/\omega_0 = 0$, 0.05, 0.1 (curves 1, 2, 3). ⁵ Fig. 5. Calculated graphs of the order parameter characterizing the degree of spontaneous

⁵ Fig. 5. Calculated graphs of the order parameter characterizing the degree of spontaneous polarization for different temperatures $(x = (T - T_0)/T_0)$ depending on the intensity of the external electric field constructed according to formulas (43) (continuous curves 1, 2, 3, 4) and (42) (dashed curves 2', 4') for $\alpha/\omega_0 = 0.5$ and numerical values of the quantity x = 0, 0.5, 1,; 2 (curves 1, 2, 3, 4).

⁶ Fig. 6. Calculation graphs of temperature dependence $(x = (T - T_0)/T_0)$ of inverse $1/\chi$ (solid curves) and direct χ (dashed curves) of dielectric susceptibility constructed according to formula (48) for the numerical value of the energy parameter $2\alpha/\omega_0 = -0.15$.