

УДК 538.935

Р. Шопа, І. Гірник, Ю. Климович, О. Кушнір<sup>1</sup>, В. Цюмра

Львівський національний університет ім. Івана Франка

вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна

e-mail: rshopa@yahoo.com

## НЕЛІНІЙНА АПРОКСИМАЦІЯ КРИТИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ ТА ТЕПЛОЄМНОСТІ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ З ФАЗОВИМИ ПЕРЕХОДАМИ ДРУГОГО РОДУ

Запропоновано методику нелінійної апроксимації критичної поведінки при сегнетоелектричних фазових переходах (ФП) другого роду у кристалах. Виявлено незначні відхилення від закону Кюрі–Вейсса у нестехіометричних кристалах германату свинцю  $Pb_{4.95}Ge_3O_{11}$  (НСГС) за даними температурних залежностей діелектричної проникності. Знайдено відмінності в результатах, одержаних з використанням різних програмних пакетів для розрахунків параметрів апроксимації діелектричної проникності кристалів  $CH_3-(NH-CH_2-COOH)_3 \cdot CaCl_2$ . Розглянуто програмну методику розрахунку регулярного ходу теплоємності кристалів  $Rb_3D(SO_4)_2$  із використанням функцій Дебая та Ейнштейна без залучення емпіричних виразів. Застосовність усіх розглянутих моделей перевірено з використанням методики бут-стрепінгу.

**Ключові слова:** нелінійна апроксимація, критичні явища, наближення середнього поля, сегнетоелектрики, фазові переходи, закон Кюрі–Вейсса.

### Вступ

Сфера наукових досліджень матеріалів функціональної електроніки сьогодні охоплює чималу кількість фероїків з ФП 2-го роду, зокрема сегнетоелектриків. Для аналізу впливу ФП на поведінку їхніх фізичних властивостей поблизу точки Кюрі та в області “кросоверу” часто доводиться стикатися з помітними нелінійностями, які можуть мати різну природу [1, 2]. Їхні головні причини – наявність структурних дефектів, флуктуації параметра порядку ФП, нестехіометрія, дейтерування, близькість трикритичної точки тощо [3]. У температурних залежностях деяких фізичних властивостей доцільно також виокремлювати так званий “регулярний” (або нормальний) хід – гіпотетичний випадок відсутності ФП. Згадані нелінійності істотно ускладнюють цю процедуру, зокрема для належного опису нормального ходу теплоємності при сталому

тиску для сегнетоелектричних кристалів, що потребує використання складних функцій [4].

Коректність врахування усіх можливих механізмів, що спричинюють нелінійності, потребує ґрунтовного теоретичного аналізу, а перевірка застосовності таких “поправок” до наближення середнього поля – якісних експериментальних даних. Звичний метод найменших квадратів (НК) в нелінійній апроксимації даних вимірювань модифікованими теоріями є доволі неоднозначним [5]: він сильно залежить від моделей НК-оптимізації, початкових параметрів апроксимації та навіть від обраного програмного пакету [6]. Однак відомий статистичний метод [7], що дає змогу перевірити застосовність теорій опису нелінійних залежностей.

Ми обрали для аналізу модифіковані моделі опису діелектричної проникності та теплоємності: у сегнетоелектриках із ФП 2-го роду: вони включають різні аспекти нелінійної апроксимації.

**Нелінійні поправки до діелектричної проникності**

Оскільки у вузькому околі поблизу ФП існує відмінність від класичної поведінки фізичних властивостей сегнетоелектриків, моделі врахування цієї відмінності часто включають нелінійні поправки до наближення середнього поля [5, 8]. Для аналізу нелінійностей у температурній поведінці діелектричної проникності  $\varepsilon(T)$  сегнетоелектриків в парафазі ми обрали три моделі поправок до закону Кюрі–Вейсса [5], що містять доданки, лінійно,

степенево та логарифмічно залежні від температури  $T$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + \frac{M}{\tau}, \\ \varepsilon &= \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + M\tau^{-\gamma}, \\ \varepsilon &= \varepsilon_0 + \frac{M}{\tau} [\ln(\alpha + \tau_0/\tau)]^{1/3} \end{aligned} \quad (1)$$

де  $\tau = (T - T_C)/T_C$  – відносна температура ( $T_C$  – температура ФП), параметри  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, M, \alpha, \gamma$  не залежать від температури,  $\tau_0 < 1$ .

Таблиця 1

**Параметри нелінійної апроксимації  $\varepsilon_b(T)$  в парафазі для кристалів ТСКХ**

	Дані авторів [5]	Origin 7.0	Origin 9.0	MathCad 14	Matlab 6.5	Mathematica 8.0
		Левенберг–Марквардт	Нелдер–Мід (Simplex)	Левенберг–Марквардт		
$\varepsilon_0$	0,81±0,29	1,83905	1,87445	1,87448	1,7667	1,87445
$\varepsilon_1, \text{K}^{-1}$	0,0125±0,0018	0,00681	0,00662	0,00662	0,0072	0,006621
$M$	0,273±0,002	0,25319	0,25241	0,25241	0,2539	0,25241
$T_C$	130,831±0,005	130,8973	130,9019	130,9019	130,8945	130,902

Автори [5] застосували ці моделі для апроксимації в парафазі температурних залежностей діелектричної проникності (у зріз) кристалів трисаркозин-кальцій-хлориду  $\text{CH}_3\text{-(NH-CH}_2\text{-COOH)}_3\text{CaCl}_2$  (ТСКХ), одновісного сегнетоелектрика із ФП при  $T_C = 130 \text{ K}$  зі зміною симетрії  $Pn2_1a \rightarrow Pnma$ . Для порівняння ми теж провели нелінійну апроксимацію цих даних виразами (1), застосовуючи різні програмні пакети. Варто зазначити, що вибір початкових параметрів і методики НК-оптимізації суттєво впливає на кінцеві результати розрахунків.

У таблиці 1 наведено розраховані параметри нелінійної апроксимації залежностей  $\varepsilon_b(T)$  вздовж осі  $b$  для кристалів ТСКХ із застосуванням найпростішої моделі (1) для різних програмних пакетів та методів оптимізації Левенберга–Марквардта і Нелдера–Міда [9], а також

результати розрахунку авторів [5]. Бачимо непогану кореляцію для усіх використаних засобів, за винятком пакету Matlab 6.5, а також істотну відмінність розрахованих параметрів від отриманих авторами [5]. Очевидно, відсутність сучасних апаратних та програмних можливостей обмежила їх у розрахунках.

Програмний пакет Mathematica 8.0 дає змогу порівняти вплив вибору НК-оптимізації на розрахунок параметрів апроксимації. У таблиці 2 наведено результати їхнього розрахунку для складніших моделей (1) – степеневі з “фоном”, лінійно залежним від температури, а також для моделі з логарифмічною поправкою до наближення середнього поля зі сталим “фоном”. Отримані числа свідчать про те, що модифікації закону Кюрі–Вейсса (1) найкраще застосовувати із використанням саме методик оптимізації Левенберга–Марквардта і Нелдера–Міда.

Параметри нелінійної апроксимації  $\varepsilon_b(T)$  в парафазі для кристалів ТСКХ

Програмний пакет	Дані авторів [5]	Origin 9.0	Mathematica 8.0		
Метод оптимізації		Нелдер–Мід (Simplex)	NMinimize	Спряжений градієнт	Левенберг–Марквардт
Модель $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + M \tau^{-\gamma}$					
$\varepsilon_0$	2,87±0,04	2,9434	3,01883	0,99193	3,01826
$\varepsilon_1, \text{K}^{-1}$	0,0018±0,0002	0,00158	0,001046	0,000826	0,001048
$M$	0,177±0,001	0,16648	0,168815	0,908382	0,16886
$T_C$	130,758±0,0015	130,6828	130,751	129,993	130,752
$\varepsilon$	1,1045±0,0015	1,12336	1,11803	0,777157	1,11794
Модель $\varepsilon = \varepsilon_0 + M/\tau [\ln(\alpha + \tau_0/\tau)]^{1/3}$					
$\varepsilon_0$	3,227±0,006	3,3367		3,0172	3,30319
$M$	0,1877±0,0005	0,19055		0,217844	0,181486
$\tau_0$	0,274±0,006	0,2493		1,16853	0,353374
$\alpha$	1,69±0,07	0,89074		1,12079	0,874091
$T_C$	130,7745±0,0005	130,7274		129,169	130,800

Критерієм застосовності (1) автори [5] вважають нерівномірність, “хаотичність” температурних залежностей залишків – графіку відхилення експериментальних точок від апроксимуючої кривої (також див. [7]). На рис. 1 показано ці залежності для усіх трьох виразів, розраховані нами в Origin 9.0, а також відповідні значення середньоквадратичних відхилень (СКВ)  $\sigma$ .

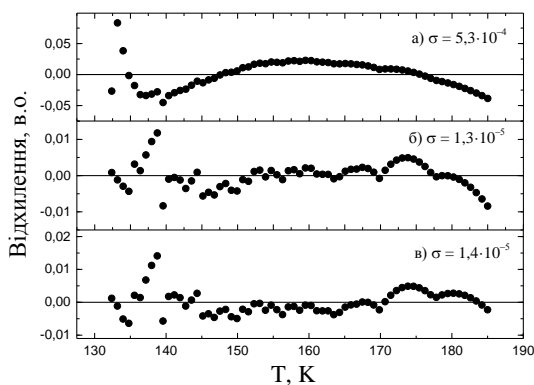


Рис. 1. Температурні залежності залишків відхилення експериментальних точок від розрахованої кривої для різних моделей апроксимації  $\varepsilon_b(T)$  в парафазі у кристалах ТСКХ, а також відповідні значення СКВ  $\sigma$ . (а) – модифікований закон Кюрі–Вейсса з “фоном”, лінійно залежним від температури, (б) – степенева залежність з “фоном”, лінійно залежним від температури, (в) – наближення середнього поля зі сталим “фоном”.

На відміну від авторів [5], які кажуть про найкращу застосовність найскладнішої моделі із логарифмічною поправкою, ми можемо говорити про непогану застосовність другого і третього виразу з (1).

У роботі [7] показано, що для коректного вираження точності розрахованих параметрів апроксимації доцільно застосувати статистичний розподіл (бутстрепінг) замість стандартної форми запису похибки. На рис. 2 показано гістограми та середні значення отриманих в Mathematica 8.0 параметрів апроксимації для першої моделі з (1), де помітно незначну нерівномірність розподілів. Для моделей складніших ця нерівномірність може стати істотною.

Крім літературних даних, доцільно апробувати вирази (1) на температурних залежностях діелектричної проникності власних об’єктів. Ми обрали нестехіометричні кристали германату свинцю (ГС)  $\text{Pb}_{4,95}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (НСГС) – одновісні сегнетоелектрики, що зазнають ФП 2-го роду типу зміщення при температурі  $T_C \approx 450 \text{ K}$  зі зміною точкової симетрії  $\bar{6} \rightarrow 3$  [10]. Нестехіометрія використовується для покращення фоторефрактивних властивостей та збільшення провідності цих матеріалів, однак здатна послаблювати вплив ФП. З

огляду на це температурні залежності діелектричної проникності  $\varepsilon_b(T)$  вздовж осі  $b$  кристалів НСГС було виміряно при високих частотах та прикладених напругах

(Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка).

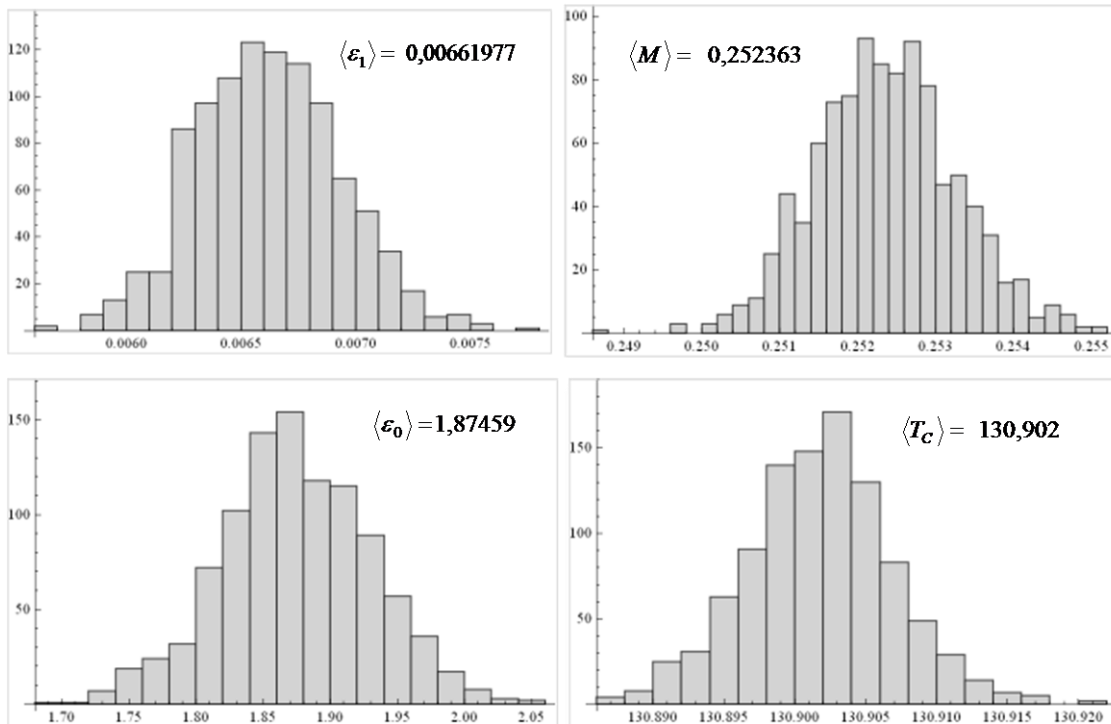


Рис. 2. Гістограми для параметрів апроксимації  $\varepsilon_b(T)$  в парафазі для кристалів ТСКХ (вибірка – 1000) модифікованим законом Кюрі–Вейсса з “фоном”, лінійно залежним від температури.

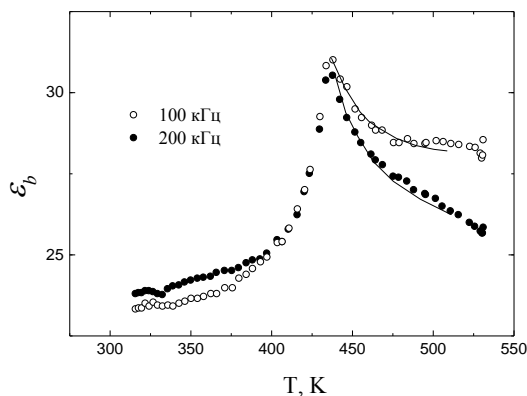


Рис. 3. Температурні залежності  $\varepsilon_b(T)$  для кристалів НСГС, суцільними лініями схематично позначено області апроксимації в парафазі теоретичними моделями (1).

На рис. 3 показано залежності  $\varepsilon_b(T)$  для частот 100 і 200 кГц. Добре помітно істотне “пригнічення” ФП – максимуми в точці Кюрі істотно нижчі порівняно з випадком класичного ГС [10]. Додаткова перевірка “правила двійки” показала, що воно виконується з непоганою точністю.

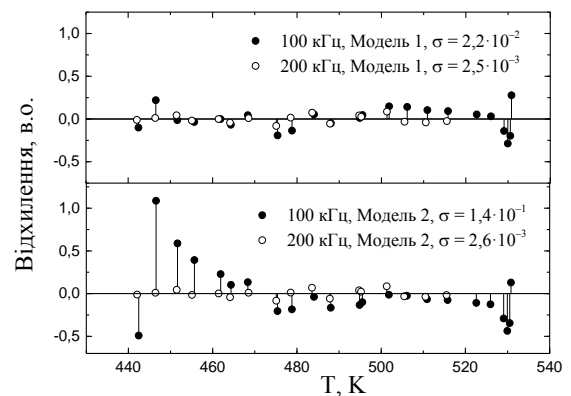


Рис. 4. Температурні залежності залишків відхилення експериментальних точок від розрахованої кривої для різних моделей апроксимації  $\varepsilon_b(T)$  в парафазі у кристалах НСГС для різних частот, а також відповідні значення СКВ  $\sigma$ . (а) – модифікований закон Кюрі–Вейсса з “фоном”, лінійно залежним від температури, (б) – степеневая залежність з “фоном”, лінійно залежним від температури.

У таблиці 3 наведено параметри апроксимації двома першими виразами (1)

залежностей  $\varepsilon_b(T)$  для частот 100 і 200 кГц у пакетах Origin 9.0 та Mathematica 8.0, а на рис. 4 – температурні залежності залишків (для апроксимації в Origin 9.0) і відповідні значення СКВ.

Найоптимальнішим видається найпростіша модель з “фоном”, лінійно залежним від температури. Тобто відхилення від закону Кюри–Вейсса у кристалах НСГС незначне.

Таблиця 3

**Параметри нелінійної апроксимації  $\varepsilon_b(T)$  в парафазі для кристалів НСГС**

Програмний пакет	Origin 9.0		Mathematica 8.0			
Метод оптимізації	Левенберг–Марквардт		Гradientний спуск		Левенберг–Марквардт	
Модель $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + M/\tau$						
Частота, кГц	100	200	100	200	100	200
$\varepsilon_0$	26,1298	37,110	–	–	30,0913	40,9687
$\varepsilon_1, K^{-1}$	0,00309	-0,0219	–	–	0,00378	-0,02905
$M$	0,12596	0,0933	–	–	0,03035	0,03877
$T_C$	424,748	425,370	–	–	439,873	432,137
Модель $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + M\tau^{-\gamma}$						
Частота, кГц	100	200	100	200	100	200
$\varepsilon_0$	29,8189	38,590	0,9979	1,0070	–	–
$\varepsilon_1, K^{-1}$	-0,00293	-0,02429	0,04755	0,04421	–	–
$M$	0,07758	0,01673	0,91053	0,96771	–	–
$T_C$	442,274	418,717	429,995	429,193	–	–
$\gamma$	0,435	1,649	0,7113	0,6605	–	–

**Розрахунок регулярного ходу теплоємності**

Відомо, що поглиблений аналіз у вивченні механізму ФП із застосуванням статистичної механіки доцільно проводити за температурними залежностями теплоємності, зокрема при сталому тиску  $C_p(T)$  [11]. Такий аналіз стає актуальним з огляду на наявність сьогодні високоточних калориметрів (особливо для низькотемпературних вимірювань) та розвиток технології їхнього виробництва, а також потужних програмних засобів, як комерційних, так і вільно доступних [12]. Додамо, що висока точність вимірювань та інструментів моделювання і апроксимації додає актуальності розрахунку критичного індексу теплоємності  $\delta$  [13].

За наявності ФП звичною практикою

є розділення  $C_p(T)$  на дві складові – нормальну (“регулярну”) і зумовлену ФП. Розрахунок нормальної складової потребує використання функцій Дебая та Ейнштейна, а також низькотемпературного доменного внеску [4]. Попередні спроби розрахунків [2, 3] за літературними даними для кристалів ГС [14] обмежувались можливостями програмних пакетів. Програми на зразок Origin, Matlab і Mathematica не могли проводити апроксимацію виразами, що містили інтеграли, які не беруться аналітично. Як альтернативний спосіб було вирішено створити власний алгоритм апроксимації на мові програмування Python 3.3 із використанням відомих математичних розширень *scipy* і *numpy* [15].

У праці [11] запропоновано теоретичну модель, яка описує температурну поведінку вимірюваної з високою точністю  $C_p(T)$

у кристалах три-рубідій дейтерованого дисульфату  $Rb_3D(SO_4)_2$  (ТРДС), де відбувається ФП за температури  $T_C \approx 78,5$  К. Ця модель описується такими виразами:

$$C_{pH}(T) = C_{Ek}(\Theta_{Ek}, T) + C_{Dk}(\Theta_{Dk}, T) + AT(C_{Ek}(\Theta_{Ek}, T) + C_{Dk}(\Theta_{Dk}, T))^2, \quad (2)$$

$$C_{pL}(T) = C_{pH}(T) + R \text{Ising}(T_C, T),$$

де використовується набір з  $k$  функцій Ейнштейна  $C_{Ek}$  і Дебая  $C_{Dk}$ , для високо-температурного та низькотемпературного діапазону залежностей теплоємностей ( $C_{pH}(T)$  та  $C_{pL}(T)$ , відповідно), внесок ФП описується окремою функцією  $\text{Ising}(T_C, T)$  ( $T_C$  – температура Кюрі), а параметрами апроксимації є характеристичні температури  $\Theta_{Ek}$ ,  $\Theta_{Dk}$  та константа  $A$ ,  $R$  – універсальна газова стала. Функції Дебая  $C_D(\Theta_D, T)$  і Ейнштейна  $C_E(\Theta_E, T)$  описуються як

$$C_E(\Theta_E, T) = \frac{(\Theta_E/T)^2 \exp(-\Theta_E/T)}{(1 - \exp(-\Theta_E/T))^2}, \quad (3)$$

$$C_D(\Theta_D, T) = 9Rs(T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} dx,$$

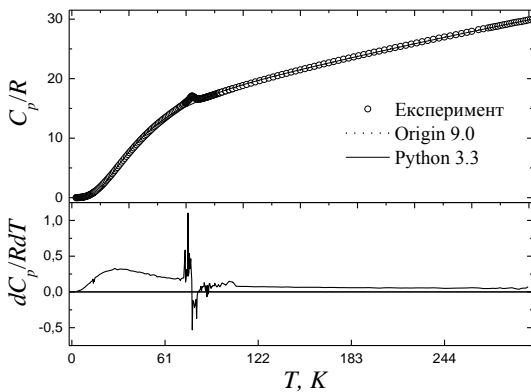


Рис. 5. Залежності  $C_p(T)/R$  та її температурної похідної  $dC_p(T)/RdT$  для кристалів ТРДС [11], а також розраховані двома методами за виразом (2) апроксимаційні криві.

де  $s$  – кількість атомів на одну формульну одиницю  $Rb_3D(SO_4)_2$  ( $s = 14$ ).

Автори [11] не використовували в (2) безпосередній вираз функції  $C_D(\Theta_D, T)$  з (3), а користувались власною громіздкою емпіричною формулою. Слід зауважити, що усі функції, присутні в (2), потребують коректного вибору ваги, пов'язаного зі структурою ґратки та її коливних ступенів вільності [4].

Ми провели власну апроксимацію для знаходження нормального ходу теплоємності  $C_p(T)$  за даними авторів [11] із використанням двох моделей на основі (2). Функція  $\text{Ising}(T_C, T)$  як внесок ФП при цьому опускалась. Перша модель відповідала повністю запропонованій у [11] – три функції Ейнштейна та одна Дебая, з тим самим зважуванням та емпіричним виразом для  $C_D(\Theta_D, T)$ , із застосуванням програмного пакету Origin 9.0 (метод оптимізації – Левенберг–Марквардт). Друга модель була нашою власною, із застосуванням програмного коду, написаного на Python 3.3, де усі параметри апроксимації були вільними (характеристичні температури  $\Theta_{E1}, \Theta_{E2}, \Theta_{E3}, \Theta_D$ , константа  $A$  і коефіцієнти зважування). При цьому використано метод Нелдера–Міда для НК-оптимізації. Для зручності масштабу усі значення теплоємності нормувалися діленням на універсальну газову сталу  $R$ .

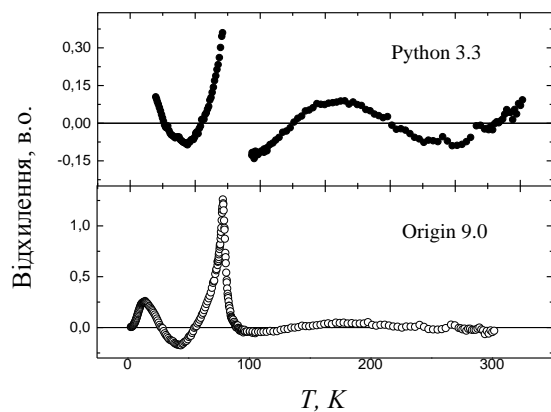


Рис. 6. Температурні залежності залишків відхилення експериментальних точок від розрахованої кривої для різних моделей апроксимації  $C_p(T)/R$  кристалів ТРДС [11].

На рис. 5 показано залежність  $C_p(T)/R$  для кристалів ТРДС і розраховані двома методами за виразом (2) апроксимаційні криві. Додатково наведено графік температурної похідної  $dC_p(T)/RdT$ , який було використано для коректного визначення області нормального ходу, у якій проводилась апроксимація. На рис. 6 наве-

дено відповідні залежності залишків, а в таблиці 4 – зведені результати параметрів апроксимації. Варто зауважити, що при такій великій кількості параметрів вибір їхніх початкових значень суттєво впливає на кінцевий результат, тому ми задавали їх згідно отриманих в [11] розрахунків. З цих же міркувань немає змісту говорити про стандартну форму запису похибки.

Таблиця 4

**Параметри апроксимації нормального ходу теплоємності  $C_p(T)/R$  за даними [11]**

Апаратний засіб	Дані авторів [11]		Origin 9.0		Python 3.3	
			Левенберг–Марквардт		Нелдер–Мід	
Метод оптимізації	Значення	Вага	Значення	Вага	Значення	Коефіцієнт ваги
$\Theta_{E1}, K$	164,9±1,4	7	88,56	7	92,52	7,28
$\Theta_{E2}, K$	234,6±5,7	5	152,68	5	157,41	7,97
$\Theta_{E3}, K$	861,0±16	3	764,57	3	861,91	2,85
$\Theta_D, K$	130,3±0,4	9	166,13	9	220,30	$9,69 \cdot 10^{-2}$
A	$(4,14 \pm 0,17) \cdot 10^{-7}$	–	$9,14 \cdot 10^{-5}$	–	$9,17 \cdot 10^{-5}$	–

Використання бутстреппінгу для побудови статистичних розподілів вимагає значних затрат машинного часу, тому його слід проводити лише для добре апробованих моделей. Із плавного характеру кривих залишків на рис. 6 припускаємо, що вирази (2) потребують уточнення. З іншого боку, узгодження наших параметрів нелінійної апроксимації за двома методиками і даних [11] підтверджує виправданість програмного підходу із використанням математичних розширень мови Python для коректного моделювання термодинамічних властивостей фероїків із ФП 2-го роду.

### Висновки

Запропоновані методи нелінійної

апроксимації для вивчення критичної поведінки при сегнетоелектричних ФП можуть слугувати потужним інструментом у дослідженні властивостей перспективних матеріалів функціональної електроніки. Розглянуті в роботі теоретичні моделі загалом годяться для теоретичного опису. Існує потреба глибшого аналізу, уточнення та апробації запропонованих методик, зокрема із застосуванням бутстреппінгу.

*Автори висловлюють подяку за допомогу в розрахунках і корисне обговорення результатів Н. Фтомину і В. Вістовському (Львівський національний університет імені Івана Франка), а також Р. Романишину (Фізико-механічний інститут НАН України).*

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kushnir O.S., Shopa R.Y., Polovynko I.I. Optical studies of ferroelectric phase transition in deuterated triglycine sulfate crystals // Phase Transitions, 2007 - 80, P. 89–94.
2. Кушнір О.С., Гірник І.С., Шопа Р.Я., Дзюбанський В.С., Єрмаков О.С. Особливості термічного розширення сегнетоелектричних кристалів германату свинцю з нестехіометрією // Наук. вісн.

- Ужг. ун-ту. Сер. Фізика, 2011. – V. 30, P. 91–97.
3. Kushnir O., Dzyubanski O., Shopa R., Girnyk I., Romanyshyn R. Analysis for the thermal expansion of lead germanate crystals using Pippard relationship // Twelfth Internat. Young Scientists Conf. on Optics and High Technology Material Science. – Scientific works. - Kyiv, 2011. 26.
  4. Буш А.А., Попова Е.А. Теплоемкость сегнетоэлектрических кристаллов системы  $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$  // ФТТ, 2004. – Т. 46, Вып. 5. – С. 875–880.
  5. Sandvold E., Courtens E. Logarithmic correction of the electric susceptibility in paraelectric tris-sarcosine calcium chloride // Phys. Rev. B, 1983. – 27. – 5660–5668.
  6. White B.D. Application of high-resolution dilatometry to the study of critical phenomena in antiferromagnetic systems. Ph D Thesis (Bozeman: Montana State University, November 2010). 341 p.
  7. Johnson M.L. Nonlinear least-squares fitting methods // Methods in Cell Biology, 2008. - Vol. 84, Ch. 24, P. 781–805.
  8. Molnar A.A., Vysochanskii Yu.M., Horvat A.A., Nakonechnii Yu.S. Critical phenomena in ferroelectric semiconductor crystals  $Sn_2P_2S_6$ : dielectric investigation // Ferroelectrics, 1997. - 192, P. 137–148.
  9. Lawson C.L., Hanson R.J. Solving Least Squares Problems (SIAM, Philadelphia, 1995). 337 p.
  10. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. - 736 с.
  11. Matsuo T., Tanaka N., Fukai M., Yamamuro A., Inaba A., Ichikawa M. Extended least-squares analysis of heat capacities incorporating the effect of phase transitions and its application to the deuteration-induced phase transition in  $Rb_3D(SO_4)_2$  // Thermochimica Acta 403, 2003. – P. 137–151.
  12. Perez R.E. pyOpt: a Python-based object-oriented framework for nonlinear constrained optimization // Struct. and Multidisc. Optimiz., 2012. - 45, P. 101–118.
  13. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
  14. Wu X., Xu J., Jin W. Thermal properties of lead germanate single crystals grown by the vertical Bridgman method // J. Cryst. Growth 2005, 282, 160–164.
  15. Newmann M. Computational Physics (CreateSpace Independent Publishing Platform, Ann Arbor, 2012). 562 p.

Стаття надійшла до редакції 10.05.2013

R. Shopa, I. Girnyk, Y. Klymovych, O. Kushnir, V. Tsiumra

Ivan Franko Lviv National University

8 Kyrylo and Mefodiy Street, UA-79005 Lviv, Ukraine

## NONLINEAR FITTING OF CRITICAL BEHAVIOUR OF THE DIELECTRIC SUSCEPTIBILITY AND REGULAR PART OF HEAT CAPACITY IN FERROELECTRICS WITH SECOND ORDER PHASE TRANSITIONS

Nonlinear fitting of the critical behavior of ferroelectric crystals with the second-order phase transitions is developed. A slight deviation from the Curie–Weiss law is detected in non-stoichiometric  $Pb_{4.95}Ge_3O_{11}$  crystals for the temperature dependences of dielectric susceptibility. Notable differences of calculated results are noticed for different software packages used for nonlinear fitting of the dielectric susceptibility of  $CH_3-(NH-CH_2-COOH)_3 \cdot CaCl_2$  crystals. For  $Rb_3D(SO_4)_2$  crystals, a programming approach using the Debye and Einstein functions with no empirical expressions is discussed for calculations of a regular part of heat capacity. Applicability of all of the models is verified using a bootstrapping technique.

**Keywords:** nonlinear fitting, critical phenomena, mean-field behavior, ferroelectrics, phase transitions, Curie–Weiss law.



Р. Шопа, И. Гирнык, Ю. Климович, О. Кушнир, В. Цюмра  
Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 г. Львов, Украина  
e-mail: rshopa@yahoo.com

## НЕЛИНЕЙНАЯ АПРОКСИМАЦИЯ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ВТОРОГО РОДА

Предложен метод нелинейной аппроксимации критического поведения в кристаллах при сегнетоэлектрических фазовых переходах второго рода. Продемонстрировано незначительное отклонение от закона Кюри–Вейсса для нестехиометрических кристаллов германата свинца  $Pb_{4.95}Ge_3O_{11}$  данных для температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. Обнаружены отличия результатов, полученных с использованием различных программных пакетов для расчета параметров аппроксимации диэлектрической проницаемости кристаллов  $CH_3-(NH-CH_2-COOH)_3 \cdot CaCl_2$ . Рассмотрена программная методика расчета регулярного хода теплоемкости кристаллов  $Rb_3D(SO_4)_2$  с использованием функций Дебая и Эйнштейна без привлечения эмпирических выражений. Применимость всех рассмотренных моделей проверена с использованием методики бутстреппинга.

**Ключевые слова:** нелинейная аппроксимация, критические явления, приближение среднего поля, сегнетоэлектрики, фазовые переходы, закон Кюри–Вейсса.