

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-01-11U

Р.Р.Левицький, Т.М.Верхоляк, І.В.Кутний*, І.Г.Гіль†

ДОСЛІДЖЕННЯ СЕГНЕТОАКТИВНИХ СПЛУК
ТИПУ ЛАД-БЕЗЛАД З АСИМЕТРИЧНИМ
ОДНОЧАСТИНКОВИМ ПОТЕНЦІАЛОМ
З ДВОМА МІНІМУМАМИ

*Львівська комерційна академія, 79005 Львів,
вул. Туган-Барановського 10

†Львівський національний університет ім. І.Я.Франка, 79000 Львів,
вул. Університетська 1

УДК: 537.226; 537.311.33

PACS: 64.60.Cn

Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами

Р.Р.Левицький, Т.М.Верхоляк, І.В.Кутний, І.Г.Гіль

Анотація. Модель Міцуї для сегнетоелектриків типу лад-безлад розглянута в наближенні молекулярного поля. Отримана фазова діаграма для такої моделі і встановлено, як її змінює включення поперечного поля. Виявлено, що при ненульовому тунелюванні система може зазнавати такої ж послідовності фазових переходів як в NH_4HSO_4 . Запропоновано спосіб підбору параметрів теорії, що дозволяє описати діелектричні властивості сегнетової солі. Досліджено сегнетоелектрики типу RbHSO_4 на основі моделі Міцуї. Знайдено новий набір параметрів теорії, який дозволяє описати, як діелектричні, так і термодинамічні властивості цих сполук.

Investigation of ferroelectric compounds of order-disorder type with the asymmetric one-particle interaction with two minima

R.R.Levitskii, T.M.Verkholyak, I.V.Kutnii, I.G.Hil

Abstract. The Mitsui model for the order-disorder type ferroelectrics is studied within the mean field approximation. The phase diagram of the model is obtained, its dependence on the transverse field is studied. It is revealed that at non-zero tunneling, the system can undergo the same sequence of phase transitions as in NH_4HSO_4 . A scheme of setting the values of the model parameters is proposed; all the dielectric characteristics of Rochelle salt are calculated with the found parameters. Within the Mitsui model we study the physical characteristics of RbHSO_4 type crystals; the found values of the model parameters provides a good description of both dielectric and thermodynamic properties of these compounds.

Подається в Журналу фізичних досліджень
Submitted to Journal of Physical Studies

© Інститут фізики конденсованих систем 2001
Institute for Condensed Matter Physics 2001

1. Вступ

Модель Міцуї, запропонована в роботі [1] для пояснення незвичайних властивостей сегнетової солі [2], виявилась придатною для опису діелектричних властивостей і інших сегнетоелектричних кристалів, наприклад, типу RbHSO_4 [3]. Дана модель виходить з уявлень, що елементи структури, що впорядковуються, в деяких сегнетоелектриках рухаються в двомінімумних потенціальних ямах. Внаслідок існування внутрішнього електричного поля, яке на сусідніх вузлах спрямоване в протилежні сторони, цей потенціал буде асиметричним. У випадку сегнетової солі за виникнення спонтанної поляризації відповідає швидше всього гідроксильна група $(\text{OH})_5$ [2], а у кристалах NH_4HSO_4 та RbHSO_4 спонтанний дипольний момент пов'язаний з впорядкуванням сульфатних груп [3].

Псевдоспіновий формалізм до моделі Міцуї було вперше застосовано у роботі [4]. Там знайдено значення параметрів ефективних взаємодій, які дозволяють описати в наближенні молекулярного поля певні властивості сегнетової солі. Слід зауважити, що модель Міцуї, може мати різну поведінку в залежності від значень параметрів і дослідження такої залежності проводилось в роботі [5]. Там проаналізовано вплив параметрів на термодинамічні властивості моделі, отримано фазову діаграму та знайдено область можливих значень параметрів для сегнетової солі. Дослідження діелектричних властивостей сегнетової солі в наближенні молекулярного поля проводилось ще і в роботах [6–9]. На жаль, в рамках даного наближення не вдалося добре описати діелектричну сприйнятливості та сталу Кюрі-Вейса. В роботах [10,11] модель Міцуї розглянута в наближенні двочастинкового кластера і отримано задовільні результати при описі деяких властивостей сегнетової солі. З іншого боку, в роботах [12–14] були запропоновані наближення взаємодіючих ланцюжків для моделі Міцуї.

До опису кристалів NH_4HSO_4 , RbHSO_4 модель Міцуї було використано в роботах [3,15,16]. Релаксаційна динаміка цих матеріалів досліджувалась в роботах [7,17–20]. В роботі [15] було встановлено, що в рамках наближення молекулярного поля неможливо підібрати параметри моделі, щоб отримати низькотемпературний фазовий перехід першого роду з параелектричного стану у сегнетоелектричний в кристалах NH_4HSO_4 . В той же час в роботі [16] температурна залежність поляризації була описана за допомогою припущення, що параметри взаємодії моделі є залежні від температури. Більш строга теорія побудована в роботі [14], де точно врахування взаємодії

між сусідніми ланцюжками дозволило відтворити правильну температурну залежність поляризації в кристалах NH_4HSO_4 .

Модель Міцуї може бути також застосовано до вивчення деяких властивостей високотемпературних надпровідників типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [21]. В роботі [21] було розглянуто модель Міцуї у випадковому поздовжньому полі, зумовленому вакансіями атомів кисню. В роботі [22] досліджено рівноважні стани псевдоспін-електронної моделі з псевдоспіновою частиною гамільтоніана, яку можна звести до моделі Міцуї, та отримано набір фазових діаграм, зокрема, і для випадку відсутньої псевдоспін-електронної взаємодії.

Важливою проблемою є врахування тунелювання елементів, що впорядковуються, крізь потенціальний бар'єр, що приводить до виникнення поперечного поля в гамільтоніані моделі Міцуї [4]. Цій проблемі присвячено декілька робіт [5,6,23–25]. В роботі [6] ізотопічний ефект у дейтерованій сегнетовій солі було пояснено лише зміною тунелювання. В статті [23] спонтанна поляризація і статична діелектрична сприйнятливості моделі Міцуї обчислені для декількох значень інтегралів тунелювання, отримано також динамічну сприйнятливості з рівняння типу Блоха.

Слід зауважити, що у сегнетовій солі присутній сильний п'єзоефект і для коректного опису всіх їх властивостей потрібно врахувати взаємодію елементів структури, що впорядковуються з фонною підсистемою. Врахування псевдоспін-фононної взаємодії було проведено в роботах [26,27].

Метою даної роботи є розробка схеми пошуку мікропараметрів для сегнетоактивних кристалів, які описуються моделлю Міцуї, щоб вияснити можливість опису їх фізичних характеристик в наближенні молекулярного поля.

2. Термодинаміка моделі Міцуї в наближенні молекулярного поля

Розглянемо гамільтоніан сегнетоелектрика у зовнішньому електричному полі, який описується моделлю Міцуї [4–6]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_f \sum_{ij} J_{ij} S_i^z(f) S_j^z(f) - \sum_{ij} K_{ij} S_i^z(1) S_j^z(2) - \Delta \sum_i (S_i^z(1) - S_i^z(2)) - \mu E \sum_f \sum_i S_i^z(f) - \Omega \sum_f \sum_i S_i^x(f), \quad (2.1)$$

де $S_i^\alpha(f) = \frac{1}{2}\sigma_i^\alpha(f)$ - α -компонента оператора псевдоспіна, J_{ij} та K_{ij} - взаємодії між спінами однієї і різних підґраток, μ - ефективний дипольний момент, елементів структури, що впорядковуються, Δ відповідає величині асиметрії двомінімального потенціалу, а поперечне поле Ω характеризує скінчену висоту його потенціального бар'єру.

Нехтуючи квадратичними за флуктуаціями доданками, отримаємо відповідний гамільтоніан в наближенні молекулярного поля [5]:

$$H = \sum_i \left\{ \frac{J+K}{4}\xi^2 + \frac{J-K}{4}\sigma^2 - \sum_f \left[E(f)\frac{\sigma_i^z(f)}{2} - \Omega\frac{\sigma_i^x(f)}{2} \right] \right\}, \quad (2.2)$$

$$E(1,2) = \frac{J+K}{2}\xi + \mu E \mp \left(\frac{K-J}{2}\sigma - \Delta \right).$$

Тут $\xi = \langle S_i^z(1) \rangle + \langle S_i^z(2) \rangle$ - параметром сегнетоелектричного впорядкування моделі, а $\sigma = \langle S_i^z(1) \rangle - \langle S_i^z(2) \rangle$ - параметр антисегнетоелектричного впорядкування, J, K - фур'є-зображення констант взаємодій при $\mathbf{q} = 0$.

Щоб знайти статистичну суму необхідно позбутись в гамільтоніані доданків, які містять оператори $\sigma_i^x(f)$, за допомогою перетворення повороту для спінових операторів:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_i^z(f) &= \sigma_i^z(f) \cos \phi_f + \sigma_i^x(f) \sin \phi_f, \\ \tilde{\sigma}_i^x(f) &= -\sigma_i^z(f) \sin \phi_f + \sigma_i^x(f) \cos \phi_f, \end{aligned} \quad (2.3)$$

де $\sin \phi_f = \frac{\Omega}{\sqrt{E^2(f)+\Omega^2}}$, $\cos \phi_f = \frac{E(f)}{\sqrt{E^2(f)+\Omega^2}}$. Перетворений гамільтоніан матиме такий вигляд:

$$H = \sum_i \left\{ \frac{J+K}{4}\xi^2 + \frac{J-K}{4}\sigma^2 - \sum_f \sqrt{E^2(f)+\Omega^2} \frac{\tilde{\sigma}_i^z(f)}{2} \right\}. \quad (2.4)$$

Тепер можна легко отримати вільну енергію, нормовану на один вузол:

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} &= -\frac{1}{N\beta} \ln \text{Sp} e^{-\beta H} \\ &= \frac{J+K}{4}\xi^2 + \frac{J-K}{4}\sigma^2 - \frac{1}{\beta} \sum_f \ln 2 \text{ch} \frac{\beta \sqrt{E^2(f)+\Omega^2}}{2}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

де $\beta = \frac{1}{k_B T}$ - обернена температура. Для подальших обчислень зручно використовувати вільну енергію нормовану на $\frac{J+K}{4}$:

$$f = \frac{4}{J+K} \frac{F}{N} = \xi^2 - a\sigma^2 - t \left[\ln \left(2 \text{ch} \frac{K_1}{t} \right) + \ln \left(2 \text{ch} \frac{K_2}{t} \right) \right]. \quad (2.6)$$

Тут введено такі позначення: $K_1 = \sqrt{(\xi - a\sigma + \gamma + e)^2 + \omega^2}$, $K_2 = \sqrt{(\xi + a\sigma - \gamma + e)^2 + \omega^2}$, $a = \frac{K-J}{K+J}$, $\gamma = \frac{2\Delta}{K+J}$, $t = \frac{4T}{K+J}$, $e = \frac{2\mu E}{K+J}$, $\omega = \frac{2\Omega}{K+J}$; позначення параметрів з тільдами, наприклад $\tilde{J} = J/k_B$, означає їх значення в температурних одиницях К.

Невідомі параметри ξ, σ визначаються з умови екстремуму вільної енергії як функції ξ, σ , що приводить до такої системи рівнянь:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2} \left[\frac{\xi - a\sigma + \gamma + e}{K_1} \text{th} \frac{K_1}{t} + \frac{\xi + a\sigma - \gamma + e}{K_2} \text{th} \frac{K_2}{t} \right], \\ \sigma &= \frac{1}{2} \left[\frac{\xi - a\sigma + \gamma + e}{K_1} \text{th} \frac{K_1}{t} - \frac{\xi + a\sigma - \gamma + e}{K_2} \text{th} \frac{K_2}{t} \right]. \end{aligned} \quad (2.7)$$

При цьому необхідно, щоб її розв'язок (ξ_0, σ_0) був сідловою точкою функції f , тобто, вона повинна мати максимум за параметром антисегнетоелектричного впорядкування σ ($\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} < 0$) та мінімум за параметром сегнетоелектричного впорядкування ξ ($\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} < 0$) [28].

Скориставшись відомими термодинамічними співвідношеннями, можна обчислити всі інші термодинамічні функції: ентропію

$$\begin{aligned} s &= \frac{S}{N} = -\frac{1}{N} \frac{dF}{dT} = -k_B \frac{df}{dt} \\ &= \ln \left(2 \text{ch} \frac{K_1}{t} \right) + \ln \left(2 \text{ch} \frac{K_2}{t} \right) - \frac{1}{t} \left(K_1 \text{th} \frac{K_1}{t} + K_2 \text{th} \frac{K_2}{t} \right), \end{aligned} \quad (2.8)$$

внутрішню енергію

$$u = \frac{4}{\tilde{J} + \tilde{K}} \frac{U}{N} = f + ts = \xi^2 - a\sigma^2 - \sum_f K_f \text{th} \frac{K_f}{t}. \quad (2.9)$$

Для обчислення теплоємності

$$c_v = t \frac{ds}{dt} = t \left\{ \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right\}$$

необхідно розв'язати систему рівнянь для $\frac{\partial \xi}{\partial t}$ і $\frac{\partial \sigma}{\partial t}$:

$$\begin{aligned} 2 \frac{\partial \xi}{\partial t} &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} - a \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right) M_1 - N_1 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} + a \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right) M_2 - N_2, \\ 2 \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} - a \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right) M_1 - N_1 - \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} + a \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right) M_2 + N_2, \end{aligned}$$

де $M_i = \frac{1}{K_i^2} \left(\frac{K_i^2 - \omega^2}{t \operatorname{ch}^2 \frac{K_i}{t}} + \frac{\omega^2}{K_i^2} \operatorname{th} \frac{K_i}{t} \right)$, $N_i = \frac{\sqrt{K_i^2 - \omega^2}}{t^2 \operatorname{ch}^2 \frac{K_i}{t}}$. Розв'язок цієї системи рівнянь має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= \frac{N_2(M_1 - 1) - N_1(M_2 - 1)}{(M_1 - 1)(1 + aM_2) + (M_2 - 1)(1 + M_1)}, \\ \frac{\partial \xi}{\partial t} &= \frac{N_2(1 + aM_1) + N_1(1 + aM_2)}{(M_1 - 1)(1 + aM_2) + (M_2 - 1)(1 + M_1)}. \end{aligned}$$

Звідси отримуємо наступний вираз для теплоємності:

$$c_v = t \left\{ \frac{1}{t^2} \left(\frac{K_1^2}{\operatorname{ch}^2 \frac{K_1}{t}} + \frac{K_2^2}{\operatorname{ch}^2 \frac{K_2}{t}} \right) - \frac{(1-a)(N_1 + N_2)^2 + 2a(M_2 N_1^2 + M_1 N_2^2)}{(M_1 - 1)(aM_2 + 1) + (M_2 - 1)(aM_1 + 1)} \right\}. \quad (2.10)$$

Поляризація кристалу обчислюється згідно термодинамічних співвідношень:

$$P = \frac{\partial F}{\partial E} = \mu N \xi.$$

Експериментально вимірюють поляризацію на одиницю об'єму:

$$p = \frac{P}{V} = \frac{\mu \xi}{v}, \quad (2.11)$$

де v - об'єм елементарної комірки. В результаті статичну сприйнятливість отримаємо в наступному вигляді:

$$\chi = \frac{dp}{dE} = \frac{2\mu^2}{v} \frac{1}{k_B(\tilde{K} + \tilde{J})} \frac{d\xi}{de}, \quad (2.12)$$

де $\frac{d\xi}{de} = \frac{M_2(1+aM_1) + M_1(1+aM_2)}{(1-M_1)(1+aM_2) + (1-M_2)(1+aM_1)}$.

У випадку, коли ми знехтуємо тунелюванням частинок крізь потенціальний бар'єр ($\Omega = 0$), вирази для термодинамічних величин і система рівнянь для параметрів ξ , σ дещо спрощуються. Система рівнянь для параметра порядку матиме тепер вигляд:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2} \left[\operatorname{th} \frac{K'_1}{t} + \operatorname{th} \frac{K'_2}{t} \right], \\ \sigma &= \frac{1}{2} \left[\operatorname{th} \frac{K'_1}{t} - \operatorname{th} \frac{K'_2}{t} \right], \end{aligned} \quad (2.13)$$

де $K'_1 = \xi - a\sigma + \gamma + e$, $K'_2 = \xi + a\sigma - \gamma + e$.

Вирази для деяких термодинамічних функцій теж спрощуються. Ентропія:

$$s = \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{K'_1}{t} \right) + \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{K'_2}{t} \right) - \frac{1}{t} [2(\xi + e)\xi - 2(a\sigma - \gamma)\sigma], \quad (2.14)$$

внутрішня енергія:

$$u = -(\xi + 2e)\xi + (a\sigma - 2\gamma)\sigma. \quad (2.15)$$

3. Фазова діаграма моделі Міцці

Легко переконатись, що гамільтоніан та термодинамічні функції моделі Міцці виражаються через безрозмірні параметри a , γ , t , e , ω . В залежності від значень цих параметрів моделі притаманні різні типи температурної поведінки.

а) випадок $\Omega = 0$ ($\omega = 0$).

Для дослідження фазової діаграми в цьому випадку скористаємось схемою, запропонованою Ваксом [5]. Щоб знайти можливі фазові переходи II роду, розкладемо систему рівнянь (2.13) в ряд з точністю до лінійних ξ :

$$\begin{aligned} \xi &= \left(1 - \operatorname{th}^2 \frac{-a\sigma + \gamma}{t} \right) \frac{\xi}{t}, \\ \sigma &= \operatorname{th} \frac{-a\sigma + \gamma}{t}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

В результаті отримаємо систему рівнянь для визначення температури фазового переходу II роду. Знайшовши з другого рівняння $t = \frac{-a\sigma + \gamma}{\operatorname{arctg} \sigma}$, зведемо систему (3.1) до рівняння для σ :

$$\frac{-a\sigma + \gamma}{\operatorname{arctg} \sigma} = 1 - \sigma^2. \quad (3.2)$$

Введемо позначення $\sigma = \operatorname{th} \alpha$ і перепишемо це рівняння в такому вигляді:

$$f(\alpha) = -\gamma + a \operatorname{th} \alpha + \alpha(1 - \operatorname{th}^2 \alpha) = 0, \quad (3.3)$$

α змінюється від 0 до ∞ ; значення функції $f(\alpha)$ в граничних точках буде таким: $f(\alpha = 0) = -\gamma$, $f(\alpha \rightarrow \infty) = -\gamma + a$. Оскільки

$$f'(\alpha) = \frac{\partial f}{\partial \alpha} = (a + 1 - 2\alpha \operatorname{th} \alpha)(1 - \operatorname{th}^2 \alpha) \quad (3.4)$$

монотонна функція, то вона обертається в нуль лише в одній точці α_0 і має в цій точці екстремум.

Розглянемо випадок $\gamma > a$ ($f(\alpha \rightarrow \infty) < 0$). При малих α $f(\alpha)$ - зростаюча функція, а при великих α - спадає. Отже, вона має в т. α_0 максимум і, якщо $f(\alpha_0) < 0$, то в моделі неможливі жодні фазові переходи II роду. При умові $f(\alpha_0) > 0$, в системі можуть з'явитись два фазові переходи II роду, а лінія на фазовій діаграмі (a, γ) , яка буде розділяти ці дві характерні поведінки, визначатиметься з такої системи рівнянь:

$$\begin{aligned} f(\alpha_0) &= -\gamma + a \operatorname{th} \alpha_0 + \alpha_0(1 - \operatorname{th}^2 \alpha_0) = 0, \\ f'(\alpha_0) &= (a + 1 - 2\alpha_0 \operatorname{th} \alpha_0)(1 - \operatorname{th}^2 \alpha_0) = 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Рівняння для цієї лінії можна зобразити в неявному вигляді:

$$\frac{\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 1 - a^2}}{2} \operatorname{th} \frac{\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 1 - a^2}}{2} = \frac{a + 1}{2}. \quad (3.6)$$

При збільшенні a , коли $a = \gamma$, один з фазових переходів II роду зникає і система переходить в область з одним фазовим переходом II роду.

При $T = 0$ система може перебувати в двох станах: впорядкованому ($\xi = 1, \sigma = 0$) або антивпорядкованому ($\xi = 0, \sigma = 1$); те, який саме стан реалізується залежатиме від відповідних їм енергій:

$$U(\xi = 1, \sigma = 0) = 1, \quad U(\xi = 0, \sigma = 1) = a - 2\gamma. \quad (3.7)$$

В області

$$a - 2\gamma > 1 \quad (3.8)$$

для системи характерним є впорядкований основний стан, оскільки його енергія менша, а в області

$$a - 2\gamma < 1$$

- невпорядкований.

Результати розрахунку фазової діаграми зображено на рис.3.1. Лінія AB відповідає $a = \gamma$, CED - рівнянню (3.6), CEB - умовам (3.7) і (3.8). Згідно з результатами, отриманими вище, в області значень параметрів V в системі відсутній сегнетоелектричний порядок на всьому проміжку температур. В області IV основний стан системи не буде впорядкованим $\xi = 0$, проте тут можливі два фазові

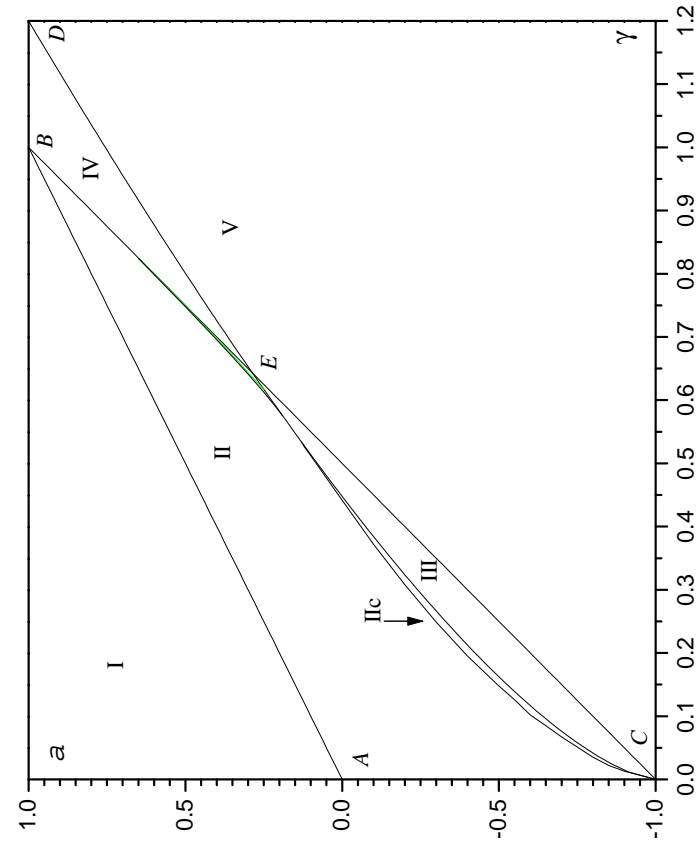


Рис. 3.1. (а) Фазова діаграма моделі Мічуї.

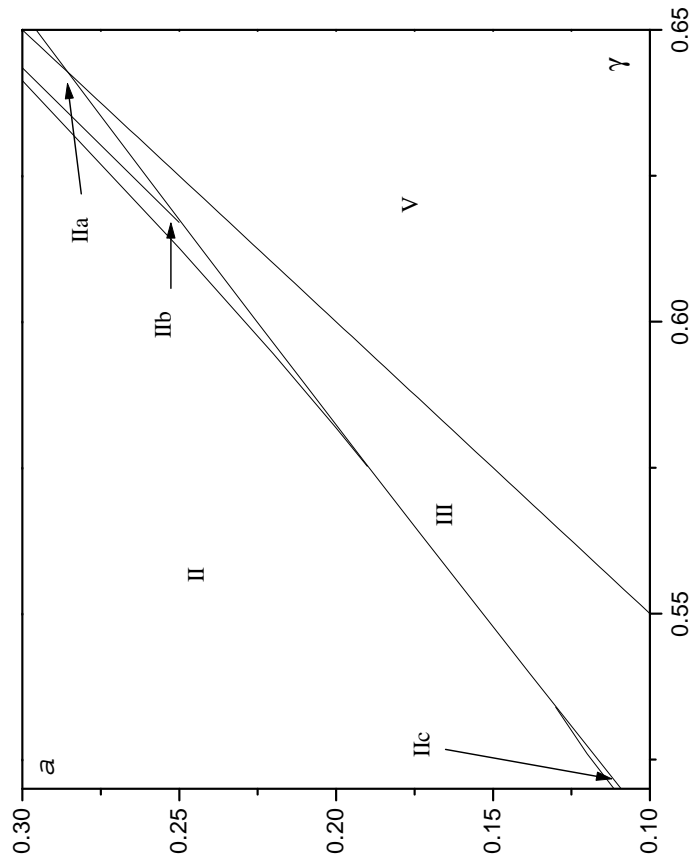
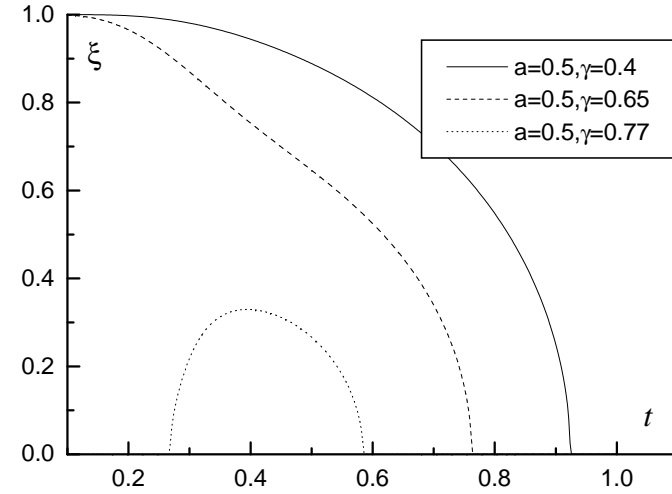


Рис. 3.1. (в) Фазова діаграма моделі Мінуї.

Рис. 3.2. Температурна залежність ξ для $a = 0.5$ та різних значень γ .

переходи з параметром порядку ξ . Це означає, що $\xi \neq 0$ має місце в обмеженому інтервалі температур, як це зображено на рис.3.2 для значень параметрів $a = 0.5$, $\gamma = 0.77$. В області II система може далі зазнавати двох фазових переходів II роду, проте її основний стан буде впорядкованим. В цій області можливі декілька різних типів поведінки, які ми розглянемо нижче. В області I система зазнає лише одного фазового переходу I роду. Для температур цих переходів не вдається отримати простих результатів, тому ми обмежились числовим аналізом температурної залежності ξ , щоб встановити нові типи температурної поведінки моделі. Результати деяких з цих обчислень при різних значеннях a , γ (вздовж ліній $a = const$ на фазовій діаграмі) зображено на рис.3.2-3.8. Знайдено, що в тонкому шарі IIa області II виникає додатковий фазовий перехід I роду при низьких температурах. Температурну залежність ξ та інших термодинамічних функцій, характерних для цієї області, можна побачити на рис.3.4, 3.5 для кривих, що відповідають $a = 0.3$, $\gamma = 0.642$. В області IIb виникає фазовий перехід I роду близько до температури фазового переходу II роду, який при зменшенні γ швидко зникає. Якісній поведінці моделі в цій області відповідають лінії $a = 0.3$, $\gamma = 0.643$ та $\gamma = 0.645$ на рис.3.4, 3.5. І коли ми рухаємось в глибину

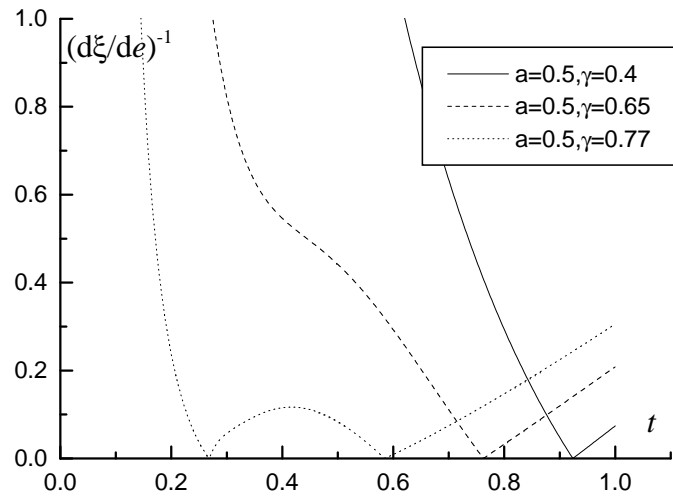


Рис. 3.3. Температурна залежність $(d\xi/de)^{-1}$ для $a = 0.5$ та різних значень γ .

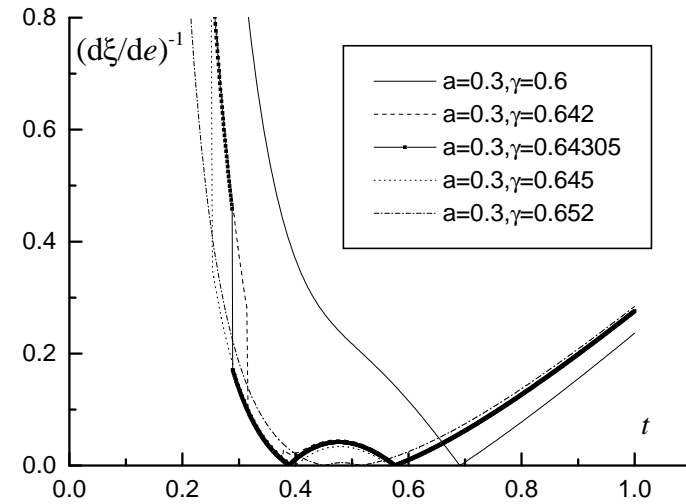


Рис. 3.5. Температурна залежність $(d\xi/de)^{-1}$ для $a = 0.3$ та різних значень γ .

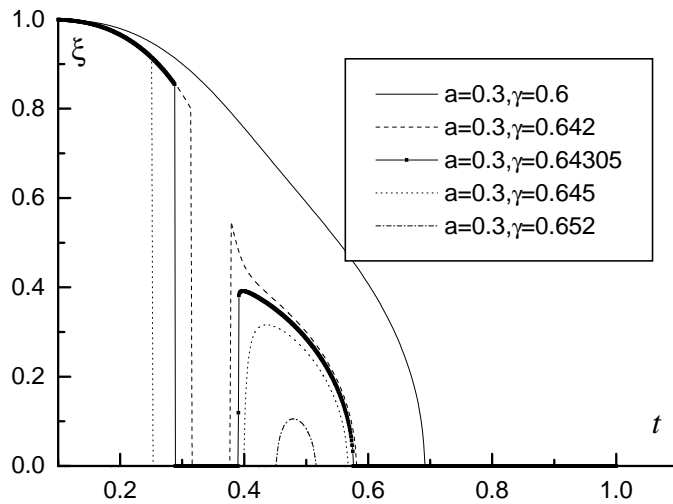


Рис. 3.4. Температурна залежність ξ для $a = 0.3$ та різних значень γ .

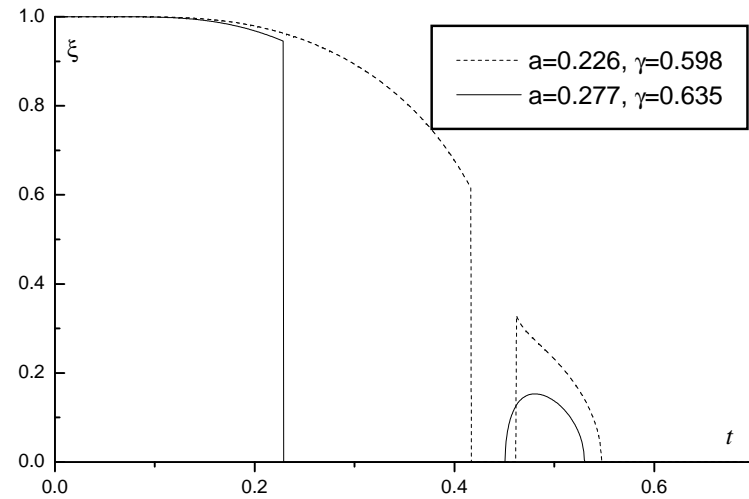


Рис. 3.6. Температурна залежність ξ .

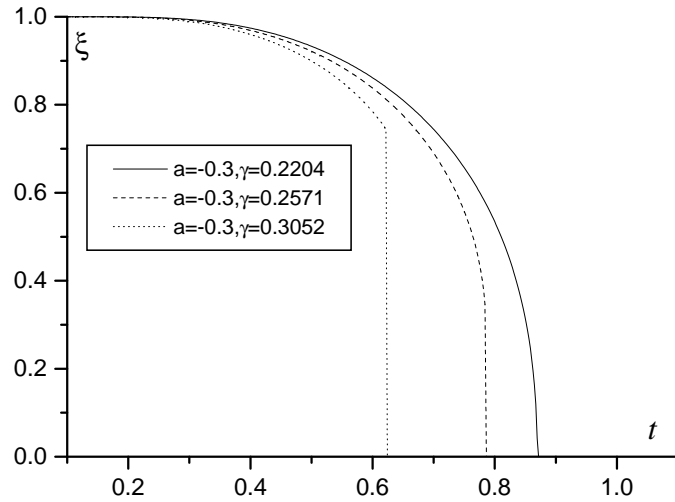


Рис. 3.7. Температурна залежність ξ для $a = -0.3$ та різних значень γ .

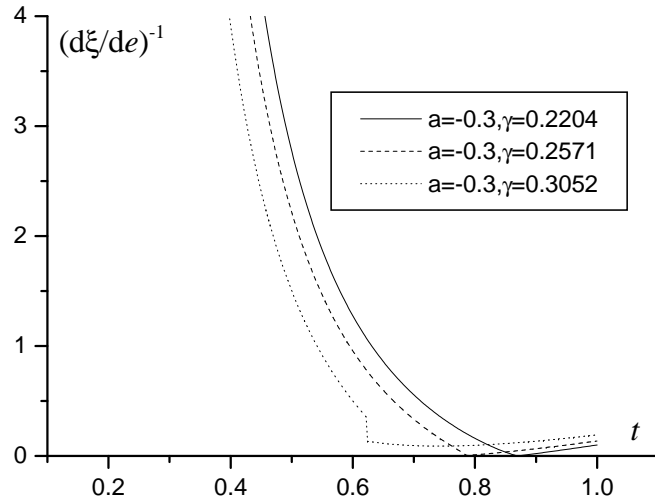


Рис. 3.8. Температурна залежність $(d\xi/de)^{-1}$ для $a = -0.3$ та різних значень γ .

області II фазові переходи I роду зникають, бо температури, які їм відповідають стають однаковими ($a = 0.3$, $\gamma = 0.652$ на рис.3.4, 3.5). При переході з області III в область II фазовий перехід I роду не відразу зникає, а зберігається до межі області IIc. При цьому стрибок параметра порядку падає до нуля на цій межі. В усіх інших точках фазової діаграми система зазнає лише одного фазового переходу II роду. Слід зауважити, що нещодавно отримано аналітичні результати для ліній, які обмежують області з фазовими переходами I роду, та трьома фазовими переходами [29].

б) випадок $\Omega \neq 0$ ($\omega \neq 0$). Аналогічно до випадку $\Omega = 0$, щоб знайти можливі фазові переходи II роду при $\Omega \neq 0$ розкладемо систему рівнянь (2.7) в ряд до лінійних ξ . Після деяких спрощень її можна представити в такому вигляді:

$$\begin{aligned} t &= \frac{\omega^2 t}{[(\gamma - a\sigma)^2 + \omega^2]^{3/2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{(\gamma - a\sigma)^2 + \omega^2}}{t} \\ &+ \frac{(\gamma - a\sigma)^2}{(\gamma - a\sigma)^2 + \omega^2} \left(1 - \operatorname{th}^2 \frac{\sqrt{(\gamma - a\sigma)^2 + \omega^2}}{t} \right), \\ \sigma &= \frac{\gamma - a\sigma}{\sqrt{(\gamma - a\sigma)^2 + \omega^2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{(\gamma - a\sigma)^2 + \omega^2}}{t}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Виключивши t , отримуємо систему (3.9) у вигляді $f(\sigma) = 0$, де

$$\begin{aligned} f(\sigma) &= \frac{\operatorname{arcth}[\sigma\sqrt{1+\tilde{\omega}^2}]}{1+\tilde{\omega}^2} [1 - \sigma^2(1+\tilde{\omega}^2)] \\ &- \sqrt{1+\tilde{\omega}^2} \left[(\gamma - a\sigma) - \frac{\tilde{\omega}^2 \sigma}{1+\tilde{\omega}^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Тут $\tilde{\omega} = \omega/(\gamma - a\sigma)$, σ змінюється від 0 до $1/\sqrt{1+\tilde{\omega}^2}$. Знайдемо значення $f(\sigma)$ в граничних точках:

$$\begin{aligned} f(\sigma = 0) &= -\sqrt{\gamma^2 + \omega^2} < 0, \\ f\left(\sigma = \frac{1}{\sqrt{1+\tilde{\omega}^2}}\right) &= \frac{-\gamma + a\sigma + \sigma(1 - \sigma^2)}{\sigma}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Отже, лінія, яка обмежує область з одним можливим фазовим переходом другого роду, буде розв'язком рівняння $f(\sigma_{max}) = 0$. Звідси отримуємо наступне рівняння для a , γ :

$$-\gamma + a\sigma + \sigma(1 - \sigma^2) = 0, \quad (3.12)$$

при цьому потрібно ще розв'язати рівняння для σ : $\sigma = 1/\sqrt{1 + \tilde{\omega}^2}$. Рівняння лінії, яка обмежує область з двома можливими фазовими переходами II роду отримується з системи двох рівнянь $\frac{\partial f(\sigma)}{\partial \sigma} = 0$, $f(\sigma) = 0$. Через громіздкість вираз для похідної $\frac{\partial f(\sigma)}{\partial \sigma}$ тут не приведено. Рівняння розв'язуються числовим способом і результати цих обчислень зображено на рис.3.9. Лінія яка розділяє області з сегнетовпорядкованим основним станом і невпорядкованим шукається з умови:

$$U(\xi \neq 0) = U(\xi = 0). \quad (3.13)$$

Це рівняння також розв'язано чисельно. Фазова діаграма квантової моделі Міцуї при значенні тунелювання $\omega = 0.4$ зображена на рис.3.9 штрихованими лініями. З цього рисунку видно, що межа існування впорядкованого основного стану піднімається і проходить по лінії $CE'D'$. Лінія двох фазових переходів відповідає $CE'B'$, а лінія одного фазового переходу - $A'B'$. В результаті області III' і IV' квантової моделі Міцуї зміщуються вгору і частково займають область II звичайної моделі Міцуї. Це свідчить про те, що тунелювання може змінювати характер фазових переходів у моделі Міцуї. Вплив тунелювання на параметр впорядкування ξ проілюстровано на рис. 3.10-3.13. На рис. 3.10 видно, що при достатньо великих значеннях ω в системі зникає впорядкування. На рис. 3.11 показано, що врахування тунелювання може змінювати рід фазового переходу з другого на перший. На рис. 3.12 зображено як із збільшенням тунелювання в системі з'являються два нових переходи I роду, далі один з них перетворюється на фазовий перехід II роду, а згодом низькотемпературний фазовий перехід I роду зникає. При подальшому збільшенні тунелювання впорядкування в моделі зникає при будь-яких температурах. На рис.3.13 показано, що включенням тунелювання можна отримати додатковий низькотемпературний перехід I роду і температурна поведінка моделі відповідає сегнетоелектричній сполуці NH_4HSO_4 [3,16].

4. Термодинаміка сегнетової та дейтерованої сегнетової солі.

Впорядкована фаза в кристалах типу сегнетової солі існує лише в обмеженому інтервалі температур: від $T_1 = 255\text{K}$ до $T_2 = 297\text{K}$ для звичайної сегнетової солі та від $T_1 = 251\text{K}$ до $T_2 = 307\text{K}$ для дейтерованої сегнетової солі. При цьому перехід у впорядковану фа-

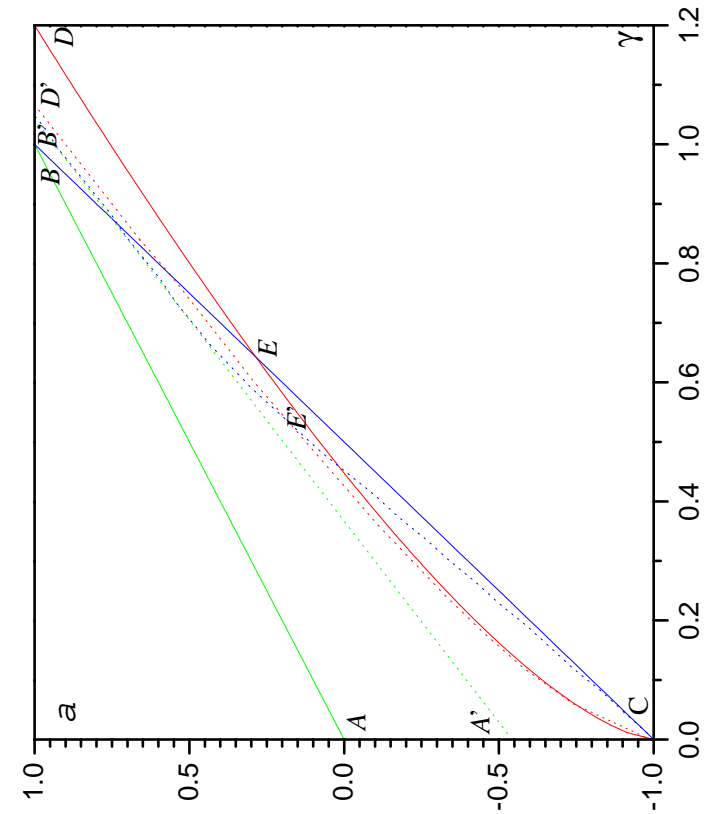


Рис. 3.9. Фазова діаграма квантової моделі Міцуї (суцільні лінії - $\omega = 0$, штриховані - $\omega = 0.4$)

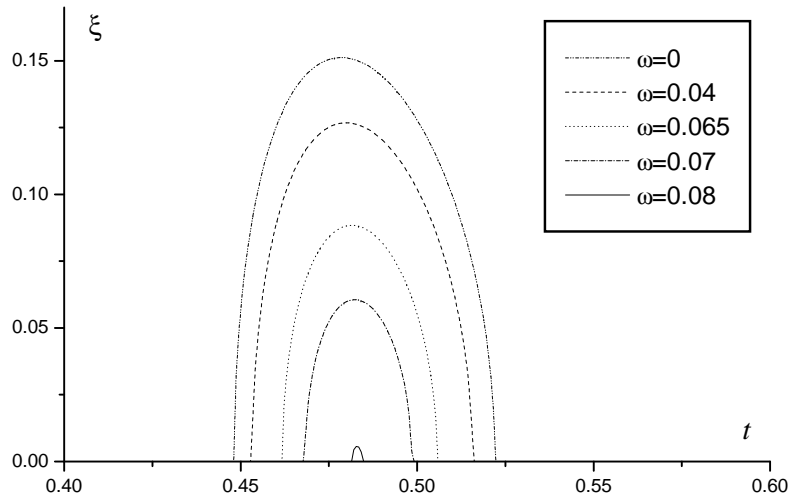


Рис. 3.10. Температурна залежність ξ для $a = 0.295$, $\gamma = 0.648$ та різних значень ω .

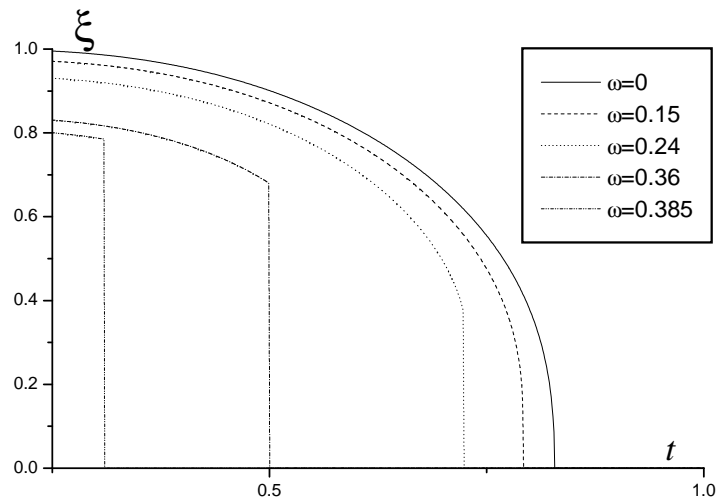


Рис. 3.11. Температурна залежність ξ для $a = 0.6$, $\gamma = 0.48$ та різних значень ω .

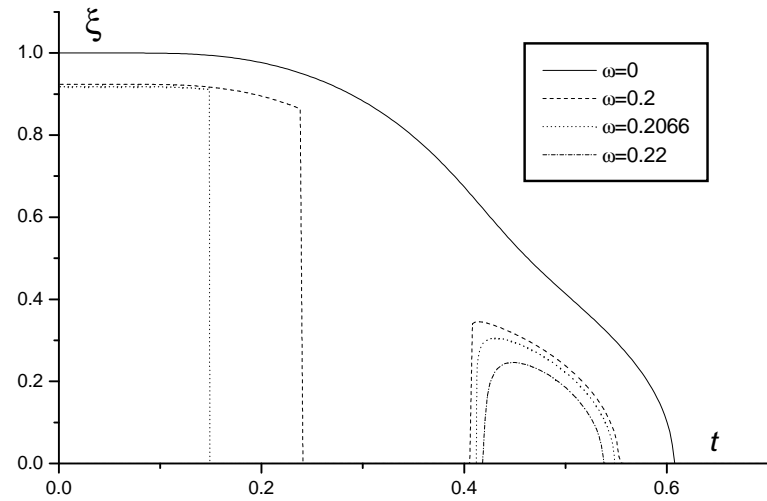


Рис. 3.12. Температурна залежність ξ для $a = 0.26$, $\gamma = 0.61$ та різних значень ω .

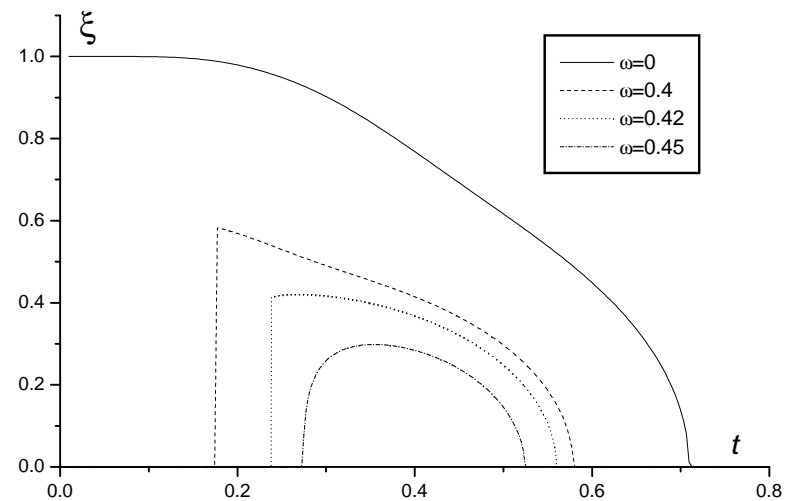


Рис. 3.13. Температурна залежність ξ для $a = 0.32$, $\gamma = 0.6$ та різних значень ω .

зу в обох випадках є переходом II роду. Згідно з аналізом фазової діаграми (рис.3.1) можливі параметри для сегнетової солі слід шукати в області IV [5,9]. Відносна різниця температур переходів $\delta_{Rs} = (T_2 - T_1)/(T_2 + T_1) = 0.076$ є малою величиною, тому імовірні значення параметрів для сегнетової солі лежать близько до лінії ED . На рис.4.1 зображено лінію для наборів параметрів сегнетової солі. Дещо вище за неї проходить лінія для наборів параметрів дейтерованої сегнетової солі, на якій виконується умова $\delta_{dRs} = 0.1$.

Параметри підбираються за таким принципом: для вибраних на фазовій діаграмі значень a , γ , обчислюються K , J , Δ з умови, щоб розраховані температури фазових переходів співпадали з їх експериментальними значеннями; ефективний дипольний момент μ вибирається так, щоб максимальні значення поляризації, отримані експериментально і теоретично, співпадали. На рис.4.2-4.5 наведено приклад обчислення поляризації і оберненої статичної сприйнятливості для звичайної та дейтерованої сегнетової солі. Звідси видно, що найкраще співпадіння з експериментом для сприйнятливості можна досягнути, якщо вибрати якомога менші зі всіх можливих значень a і γ на кривих для Rs та dRs (рис.4.1). Отже, набір параметрів теорії, який найкраще описує температурну поведінку певних характеристик сегнетової солі відповідатиме $a = 0.29506$, $\gamma = 0.648$ ($K = 1473.59$ К, $J = 802.12$ К, $\Delta = 737.33$ К). Значення об'єму елементарної комірки $v = 5.24 \times 10^{-22}$ см³ вибрано в два рази меншим за реальне, оскільки в елементарну комірку сегнетової солі входять чотири елементи, що впорядковуються [30], в той час як модель Міцуї відповідає врахуванню двох елементів структури, що впорядковуються, в елементарній комірці. Ефективний дипольний момент μ для сегнетової солі, підібраний з використанням експериментальних даних для поляризації, буде таким: $\mu = 3.04 \times 10^{-18}$. Для дейтерованої сегнетової солі найкращий набір параметрів теорії наступний: $a = 0.29952$, $\gamma = 0.65$ ($K = 1502.83$ К, $J = 8102.07$ К, $\Delta = 751.69$ К, $\mu = 3.6 \times 10^{-18}$). Слід зазначити, що сегнетова сіль досліджувалась в наближенні молекулярного поля і в інших роботах [5,6,8,9]. Значення параметрів для Rs та dRs , отриманих в цих роботах, наведено в таблиці 4.1.

Щоб з'ясувати характер ізотопічного ефекту в сегнетовій солі, було досліджено вплив поперечного поля на термодинамічні властивості моделі. Ще однією схемою підбору параметрів звичайної сегнетової солі було включення тунелювання для моделі з вибраними параметрами для дейтерованої сегнетової солі, оскільки заміна дейтрона на протон у сегнетовій солі головним чином відбивається на

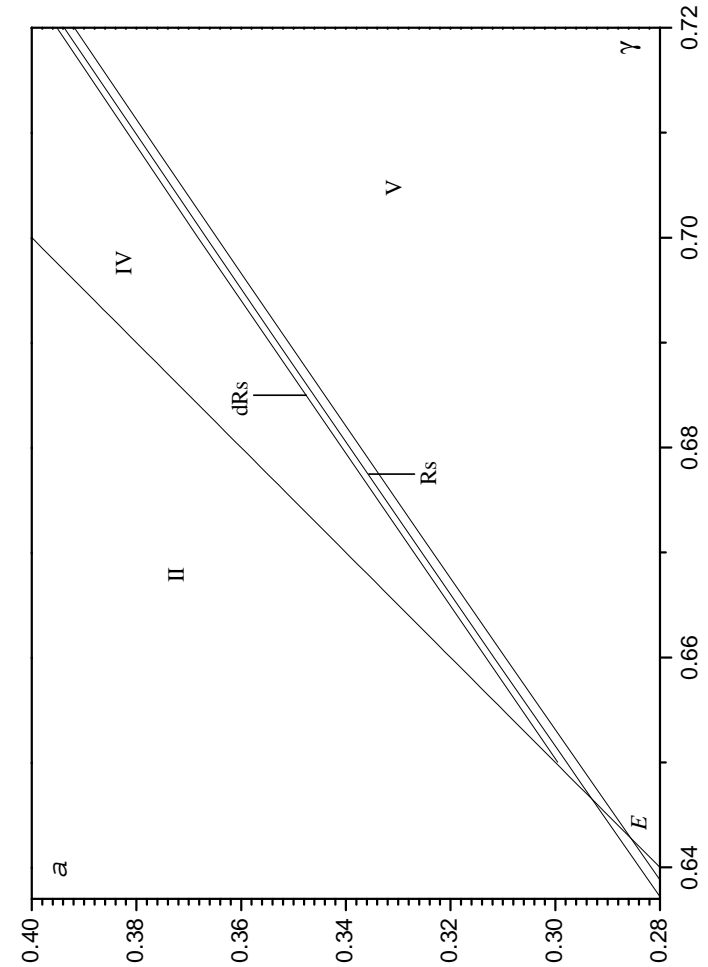


Рис. 4.1. Фазова діаграма моделі Міцуї в області можливих значень параметрів сегнетової солі.

Табл. 4.1. Набори параметрів для звичайної і дейтерованої сегнетової солі, отримані в наближенні молекулярного поля (набори 4 та 5 знайдено в даній роботі).

No	сполука	K , K	J , K	Δ , K	a	γ
1.	Rs [6]	1599.84	764.64	815.9	0.353	0.69
2.	dRs [6]	1563.84	790.85	789.7	0.328	0.671
3.	dRs [5]	1480	800	740	0.298	0.649
4.	Rs	1473.59	802.12	737.3	0.295	0.648
5.	dRs	1502.83	810.07	751.7	0.299	0.65

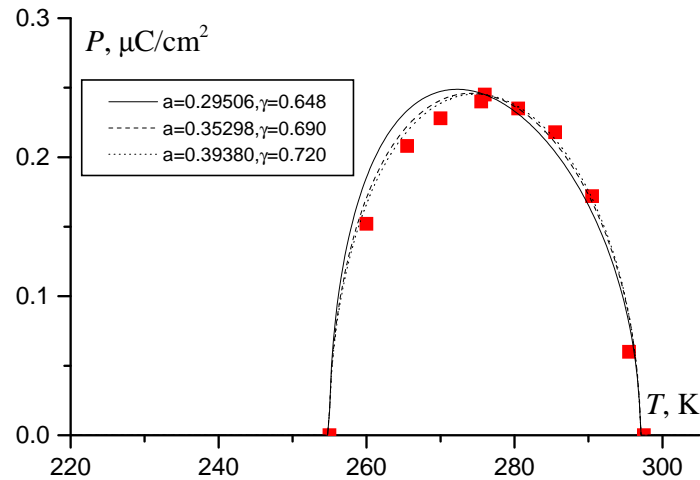


Рис. 4.2. Температурна залежність поляризації сегнетової солі для декількох наборів параметрів (■ - експериментальні дані [2]).

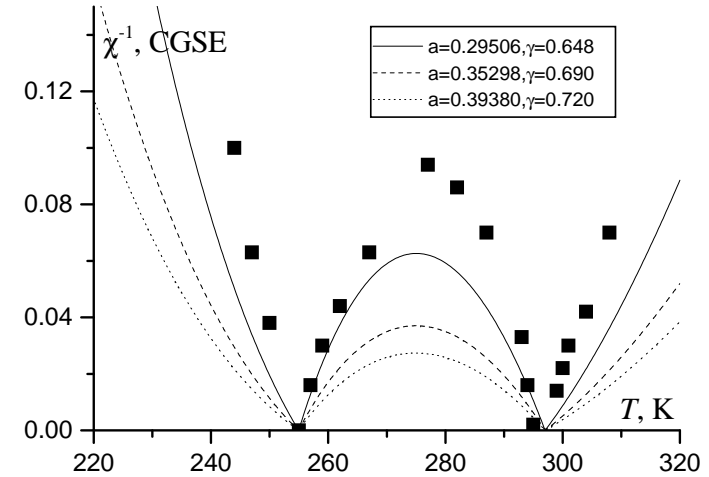


Рис. 4.3. Температурна залежність оберненої статичної діелектричної сприйнятливості сегнетової солі для декількох наборів параметрів (■ - експериментальні дані [2]).

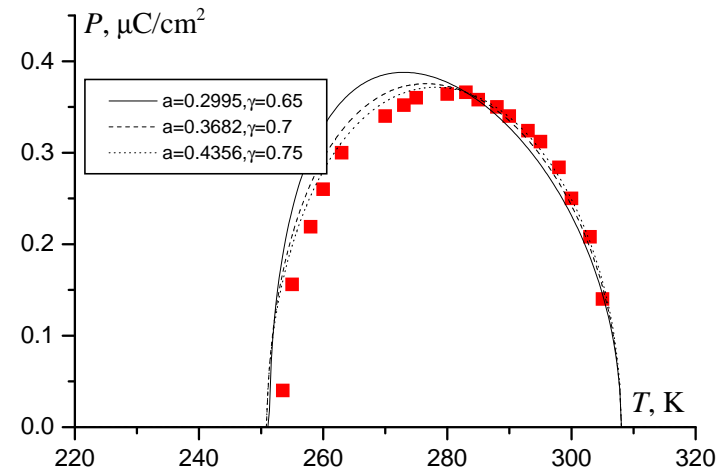


Рис. 4.4. Температурна залежність поляризації дейтерованої сегнетової солі для декількох наборів параметрів (■ - експериментальні дані [2]).

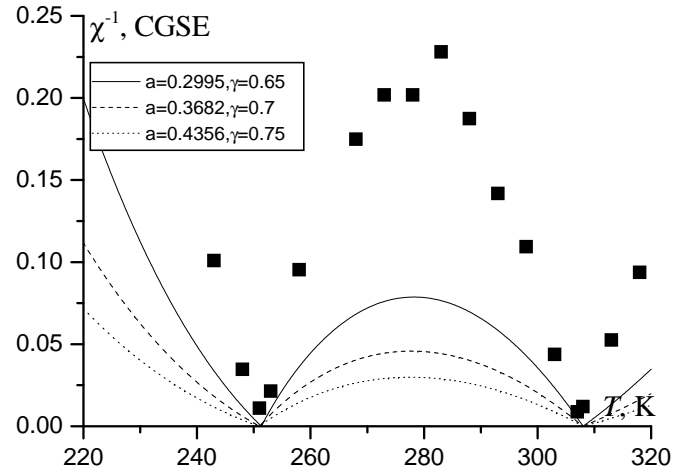


Рис. 4.5. Температурна залежність оберненої статичної діелектричної сприйнятливості дейтерованої сегнетової солі для декількох наборів параметрів (■ - експериментальні дані [31]).

зменшенні тунелювання елементів структури, що впорядковується. Результати обчислень зображено на рис.4.6, 4.7, вони показують, що зміною лише поперечного поля пояснити наявний ізотопічний ефект для кристалів цього типу неможливо. Детальне вивчення впливу поперечного поля на термодинамічні характеристики моделі показало, що включенням тунелювання не вдається покращити співпадіння результатів теоретичного розрахунку з експериментом. Для фіксованого γ включення ω лише збільшує статичну сприйнятливості.

Проведені нами розрахунки спонтанної поляризації та статичної діелектричної сприйнятливості для Rs та dRs показали, що неможливо вибрати такі набори мікропараметрів K , J , Δ та μ , щоб добитись одночасно належної згоди теорії з експериментом для обох згаданих характеристик. Тому твердження авторів різних робіт, що модель Міцуї адекватна Rs чи dRs і належним чином описує фізичні характеристики цих кристалів можливо є помилкові. На основі моделі (2.1) з врахуванням чи без врахування тунелювання цього добитись неможливо. На нашу думку дуже важливим є врахування п'єзоелектричної взаємодії та стрикційних ефектів, що прийнято до уваги в роботі [32].

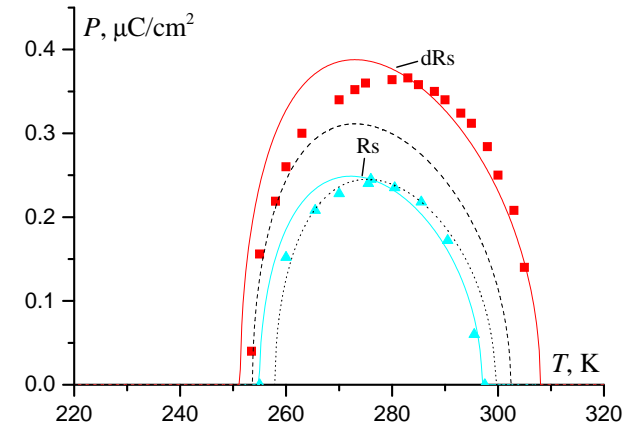


Рис. 4.6. Температурна залежність поляризації звичайної і дейтерованої сегнетової солі для декількох наборів параметрів: лінія для Rs та dRs відповідає наборам параметрів 4, 5 (табл. 4.1), штрихована лінія - модель з набором параметрів 5 у поперечному полі $\Omega = 85$ К. Довгі штрихи відповідають $RS_{0.5}dRS_{0.5}$.

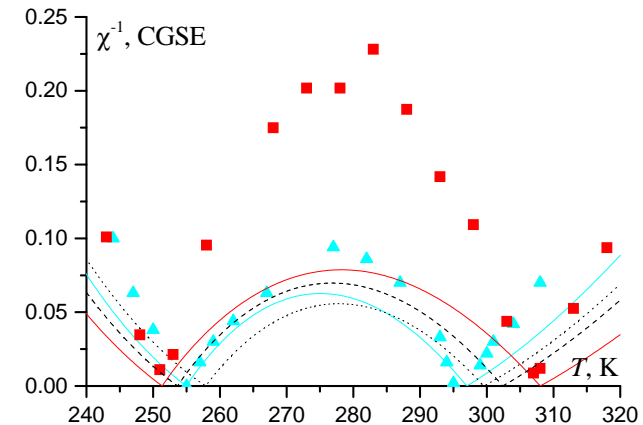


Рис. 4.7. Температурна залежність оберненої статичної сприйнятливості звичайної і дейтерованої сегнетової солі для таких же наборів параметрів, як на попередньому рисунку.

5. Релаксаційна динаміка Rs та dRs.

Як зауважено в багатьох роботах [33,34] ефекти тунелювання не відіграють помітної ролі в сегнетовій солі згідно з результатами дослідження діелектричної сталої. Тому вважають, що часові кореляції зумовлені взаємодією з фононною підсистемою. Для феноменологічного опису цієї взаємодії використовують метод Глаубера [35]. Кінетичне рівняння для ξ , σ в цьому підході можна представити в такому вигляді [9]:

$$\begin{aligned} -\alpha \frac{d}{dt} \xi &= \xi - \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{K'_1}{t} + \text{th} \frac{K'_2}{t} \right], \\ -\alpha \frac{d}{dt} \sigma &= \sigma - \frac{1}{2} \left[\text{th} \frac{K'_1}{t} - \text{th} \frac{K'_2}{t} \right], \end{aligned} \quad (5.1)$$

де α - параметр спин-фононної релаксації.

Розглядаючи слабонерівноважний випадок розкладемо ξ , σ навколо рівноважних значень $\bar{\xi}$, $\bar{\sigma}$: $\xi = \bar{\xi} + \xi(t)$, $\sigma = \bar{\sigma} + \sigma(t)$. З рівняння (5.1) отримаємо, що $\bar{\xi}$, $\bar{\sigma}$ задовольнятимуть рівняння (2.13), а $\xi(t)$, $\sigma(t)$ таку систему рівнянь:

$$\begin{aligned} -\alpha \frac{d}{dt} \xi(t) &= M_{11} \xi(t) + M_{12} \sigma(t) - M_1 e(t), \\ -\alpha \frac{d}{dt} \sigma(t) &= M_{21} \xi(t) + M_{22} \sigma(t) - M_2 e(t), \end{aligned} \quad (5.2)$$

де $M_{11} = 1 - \frac{1}{t}(1 - \xi^2 - \sigma^2)$, $M_{12} = -\frac{2a}{t} \xi \sigma$, $M_{21} = \frac{2\xi \sigma}{t}$, $M_{22} = 1 + \frac{a}{t}(1 - \xi^2 - \sigma^2)$, $M_1 = \frac{1}{t}(1 - \xi^2 - \sigma^2)$, $M_2 = -\frac{2\xi \sigma}{t}$.

Шукаючи лінійний відгук $\xi(t)$ на мале поле $e(t)$, отримаємо в частотному представленні такий результат:

$$\xi(\omega) = \chi_0(\omega) e(\omega), \quad (5.3)$$

$$\chi_0(\omega) = \frac{w_1 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{w_2 \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + i\omega \left[\frac{w_1 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{w_2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \right], \quad (5.4)$$

$$w_1 = \frac{M_1(M_{11} - \frac{\alpha}{\tau_2}) + M_2 M_{12}}{\alpha^2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})}$$

$$w_2 = \frac{M_1(M_{11} - \frac{\alpha}{\tau_1}) + M_2 M_{12}}{\alpha^2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})},$$

де $\tau_{1,2}^{-1} = \frac{M_{11} + M_{22} \pm \sqrt{(M_{11} - M_{22})^2 + 4M_{12}M_{21}}}{2\alpha}$ - обернені часи релаксації моделі, $\omega = 2\pi\nu$ - циклічна частота. Співвідношення (5.3), (5.4) для

поляризації P та електричного поля E матимуть такий вигляд:

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \chi(\omega) E(\omega), \\ \chi(\omega) &= \frac{2\mu^2}{v} \frac{1}{(K + J)} \chi_0(\omega). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Діелектрична проникність пов'язана із відповідною сприйнятливістю наступним співвідношенням:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (5.6)$$

де $\varepsilon'(\omega)$ та $\varepsilon''(\omega)$ - дійсна та уявна частини діелектричної проникності.

На рис.5.1-5.6 наведено результати розрахунку динамічної діелектричної проникності для сегнетової солі. При розрахунку було використано параметри, знайдені вище: $K = 1473$, $J = 802.12$, $\Delta = 737.33$ для сегнетової солі та $K = 1502$, $J = 810.07$, $\Delta = 751.69$ для дейтерованої сегнетової солі. На жаль, при знайдених нами раніше μ підібрати релаксаційний параметр α так, щоб задовільно описати експеримент не вдається. Тому для опису експериментальних даних для діелектричної проникності було вибрано інші значення: $\mu = 1.8427 \times 10^{-18}$ для сегнетової солі та $\mu = 2.0 \times 10^{-18}$ для дейтерованої сегнетової солі. Поляризацію та статичну сприйнятливість при цих нових значеннях μ зображено на рис. 5.7, 5.8. Як видно з рис. 5.1-5.6 наближення молекулярного поля майже всюди добре описує температурну залежність діелектричної проникності за винятком околів фазових переходів, де дійсна частина прямує до ε_∞ . Це зумовлено тим, що час релаксації в точках фазового переходу для даної моделі розбігається (рис.5.9). В той же час на експерименті розбіжності немає.

6. Термодинаміка та релаксаційна динаміка RbHSO₄.

Сегнетоелектричні властивості RbHSO₄ було відкрито в 1960р. [46]. Для цього кристалу має місце один фазовий перехід другого роду ($T_c = 265$ K). Мікроскопічна теорія RbHSO₄ вперше була запропонована в роботах [16,3]. Модель, яка досліджувалась авторами цих робіт ґрунтувалась на уявленнях, що фазовий перехід в RbHSO₄ пов'язаний з впорядкуванням сульфатних груп, які у високотемпературній фазі рухаються в асиметричному двомінімумному потенціалі. Таким чином, RbHSO₄ також описується моделлю Міцуї

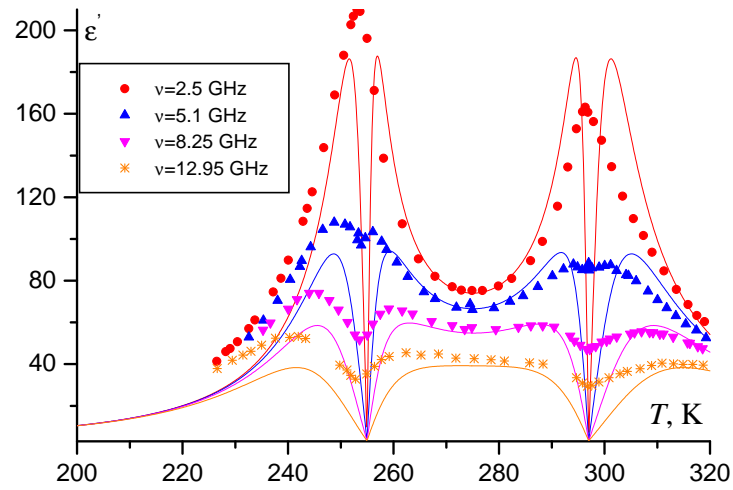


Рис. 5.1. Температурна залежність ε' сегнетової солі: лінії - результати теоретичних розрахунків для $\alpha = 0.9 \times 10^{-13}$, $\mu = 1.8487 \times 10^{-18}$, символи - дані [33].

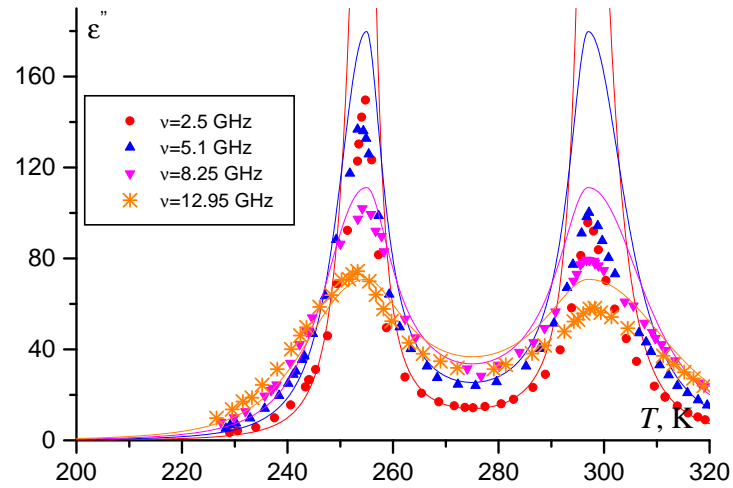


Рис. 5.2. Температурна залежність ε'' сегнетової солі.

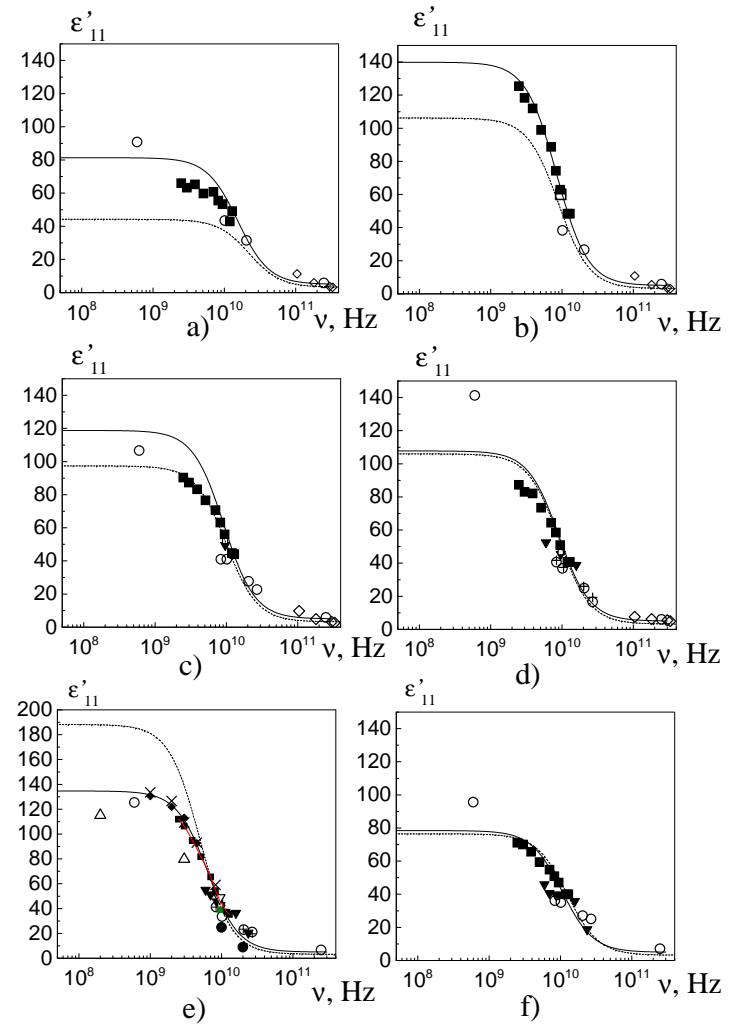


Рис. 5.3. Частотна залежність ε' сегнетової солі при різних температурах: а) - 235 К, б) - 245 К, в) - 265 К, г) - 285 К, е) - 305 К, ф) - 315 К. Суцільні лінії - результати роботи [32], штриховані - результати даної роботи, експериментальні дані взято з робіт: ■ - [33], ○ - [36,37], ▼ - [38], + - [39], ◇ - [40], ● - [41], × - [42], △ - [43], ◇ - [44].

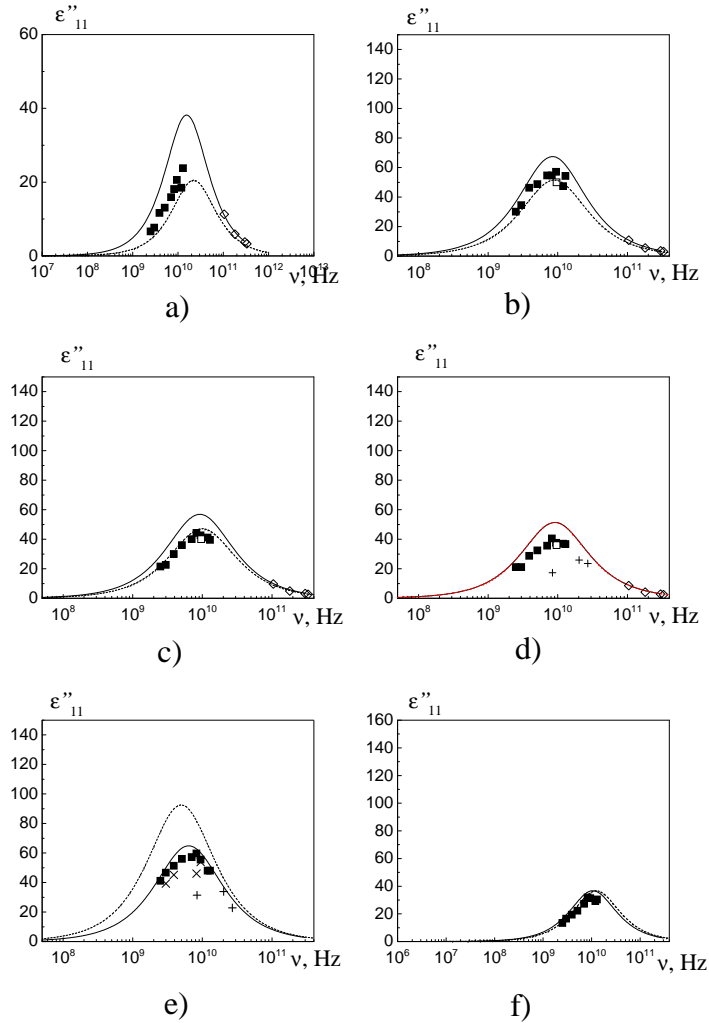


Рис. 5.4. Частотна залежність ε'' сегнетової солі при різних температурах: а) - 235 К, б) - 245 К, в) - 265 К, г) - 285 К, е) - 305 К, ф) - 315 К. Суцільні лінії - результати роботи [32], штриховані - результати даної роботи, експериментальні дані взято з робіт: ■ - [33], ○ - [36,37], ▼ - [38], + - [39], ◇ - [40], × - [42], □ - [45].

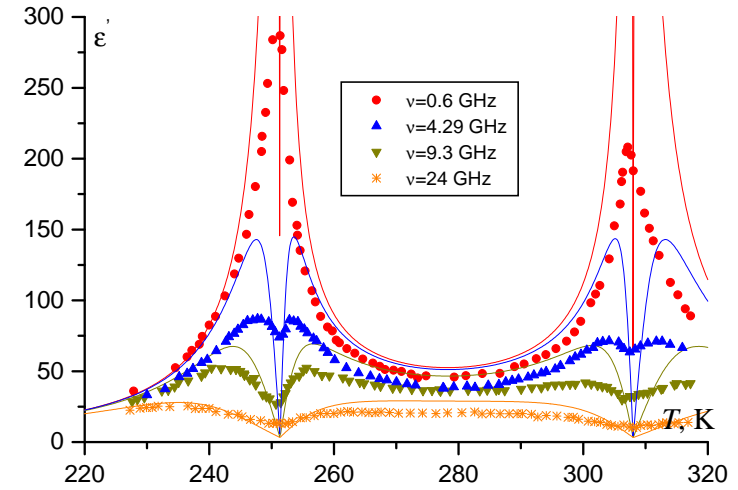


Рис. 5.5. Температурна залежність ε' дейтерованої сегнетової солі: лінії - результати теоретичних розрахунків для $\alpha = 0.8 \times 10^{-13}$, $\mu = 2.00457 \times 10^{-18}$, символи - дані [34].

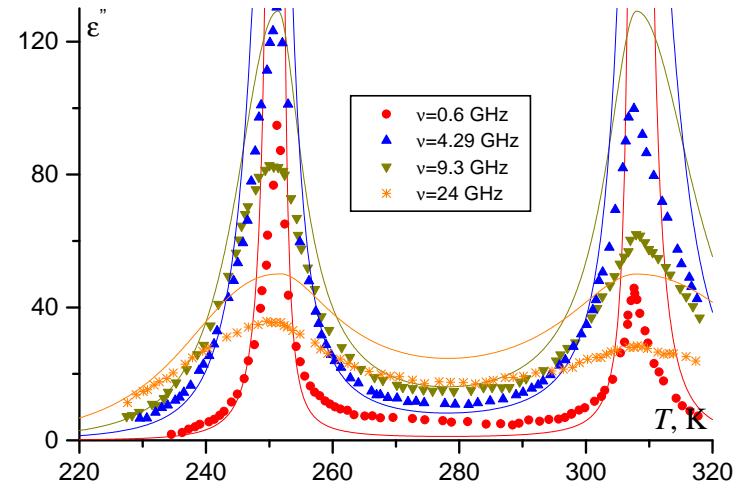


Рис. 5.6. Температурна залежність ε'' дейтерованої сегнетової солі.

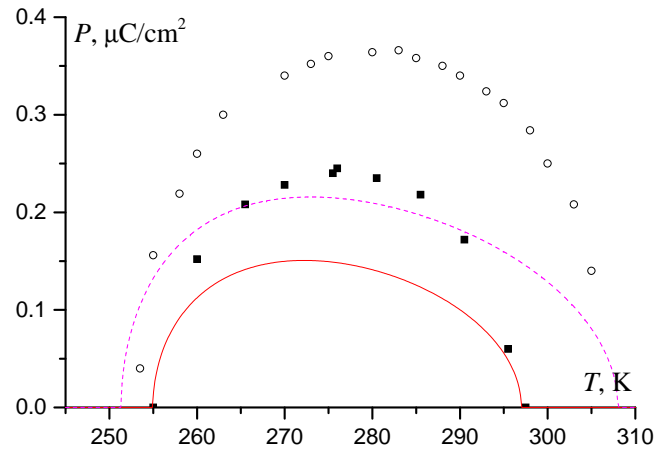


Рис. 5.7. Температурна залежність поляризації звичайної (суцільна лінія) та дейтерованої (штрихи) сегнетової солі для наборів параметрів 4, 5 з табл. 4.1; $\mu_{R_s} = 1.8487 \times 10^{-18}$, $\mu_{dR_s} = 2.0046 \times 10^{-18}$.

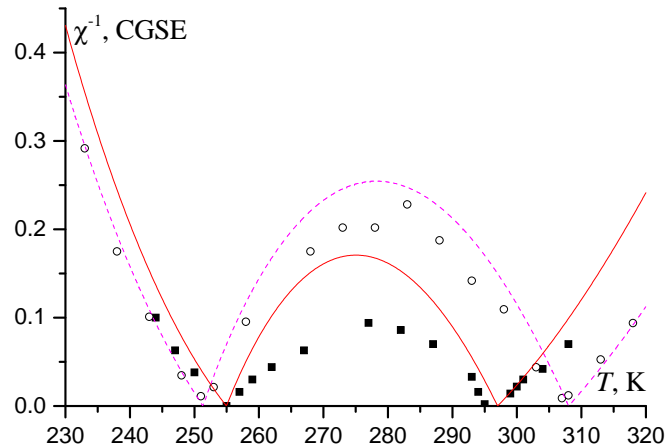


Рис. 5.8. Температурна залежність оберненої статичної сприйнятливості звичайної (суцільна лінія) та дейтерованої (штрихи) сегнетової солі для таких же наборів параметрів, як на попередньому рисунку.

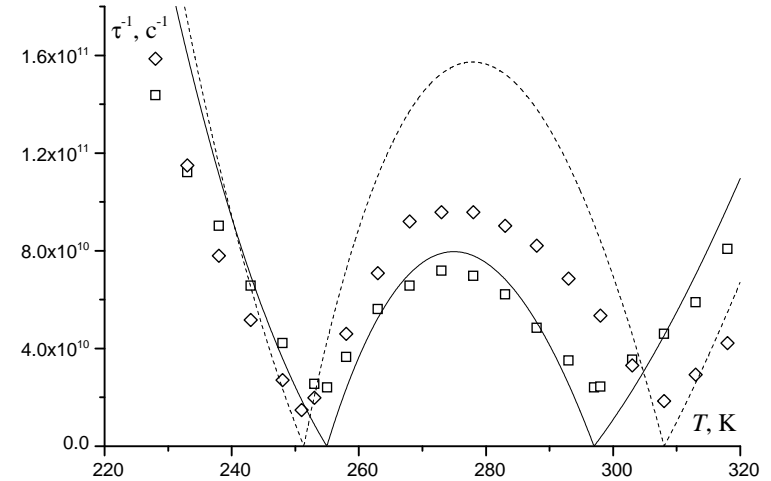


Рис. 5.9. Температурна залежність оберненої часу релаксації звичайної (суцільна лінія і \square) та дейтерованої (штрихи і \diamond) сегнетової солі (символи - [34]).

[1] (див. (2.1)). В роботах [3,10,16–19] було досліджено термодинамічні та діелектричні властивості RbHSO_4 , RbDSO_4 та непорядкованих матеріалів $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$. На жаль отримані авторами цих робіт мікропараметри не дають належного опису спостережуваного на експерименті стрибка теплоємності в точці фазового переходу ($\Delta c = 9.02 \text{ J/Mol K}$).

Оскільки в RbHSO_4 та в непорядкованих матеріалах на його основі має місце лише один фазовий перехід другого роду, можливі значення мікропараметрів для цих сполук знаходяться в областях I, II фазової діаграми. Оскільки теплоємність моделі, яка досліджується, залежить лише від безрозмірних параметрів a і γ , їх значення були знайдені таким чином, щоб розрахований стрибок теплоємності співпадав з експериментально спостережуваним. Далі параметри K , J , Δ визначались на основі результатів для a і γ з умови, щоб розрахована температура фазового переходу співпадала із спостережуваною на експерименті. В результаті для RbHSO_4 було отримано набір мікропараметрів: $K = 880.64 \text{ K}$, $J = 780.9 \text{ K}$, $\Delta = 398.8 \text{ K}$, $\mu = 0.425276 \times 10^{-18}$. При цьому було враховано, що для RbHSO_4 $v = 2.105 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$.

Табл. 6.1. Набори параметрів для RbHSO_4 та RbDSO_4 , отримані в наближенні молекулярного поля (набори 5 та 6 знайдено в даній роботі).

No	сполука	K , К	J , К	Δ , К	a	γ
1.	RbHSO_4 [3]	616	784	245	-0.12	0.35
2.	RbHSO_4 [16]	1040	228	468	0.64	0.738
3.	RbHSO_4 [17]	616	777.2	244	-0.116	0.35
4.	RbHSO_4 [18]	616	784	244	-0.12	0.348
5.	RbHSO_4	880.64	780.9	398.8	0.06	0.48
6.	RbDSO_4	842.4	747.1	381.5	0.06	0.48

Розрахунки термодинамічних та діелектричних характеристик неупорядкованих матеріалів $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$ проводились в наближенні середнього кристалу, приймаючи до уваги, що їм відповідають мікропараметри

$$\begin{aligned} K_x &= K_H(1-x) + K_D x, \\ J_x &= J_H(1-x) + J_D x, \\ \Delta_x &= \Delta_H(1-x) + \Delta_D x. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Тут K_H , J_H , Δ_H і K_D , J_D , Δ_D мікропараметри, відповідно, для RbHSO_4 та RbDSO_4 . При цьому приймалось до уваги, що для RbDSO_4 $T_c = 252$ К. По аналогії з RbHSO_4 ми отримали мікропараметри для $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$, а потім на основі (6.1) знайшли параметри для RbDSO_4 . В таблиці 6.1 представлено мікропараметри для RbHSO_4 та RbDSO_4 , отримані в даній та авторами інших робіт [3,16–18]. На основі отриманих нами мікропараметрів для RbHSO_4 та RbDSO_4 із таблиці 6.1 ми проводили розрахунки фізичних характеристик матеріалів $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$, використовуючи (6.1). Результати розрахунків поляризації, оберненої діелектричної сприйнятливості та вкладу елементів структури, що впорядковуються, в теплоємність для $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$ разом з наявними для них експериментальними даними наведено на рис. 6.1–6.3. Окремо на рис.6.4 представлено результати розрахунку теплоємності та відповідні експериментальні дані для RbHSO_4 . На рис.6.5–6.9 разом з наявними експериментальними даними результати розрахунку $\varepsilon'(\nu, T)$, $\varepsilon''(\nu, T)$ для RbHSO_4 та оберненого часу релаксації для $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$. Має місце добра кількісна згода результатів розрахунку з даними експерименту для досліджуваних фізичних характеристик RbHSO_4 . На рис.6.10–6.13 показано, що має місце добрий опис даних роботи

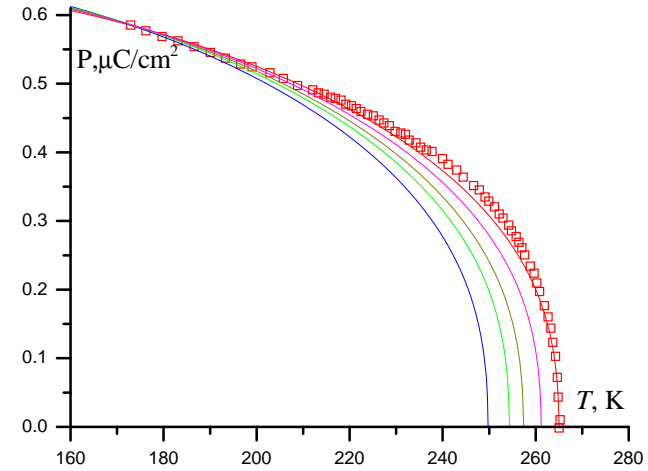


Рис. 6.1. Температурна залежність поляризації $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$ для $x = 1, 0.7, 0.5, 0.25, 0$; \square - результати роботи [50].

[17] запропонованою теорією температурних та частотних залежностей $\varepsilon'(\nu, T)$, $\varepsilon''(\nu, T)$ для $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$. Таким чином, ми отримали добру кількісну згоду результатів теоретичного розрахунку з даними експерименту для термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоелектриків RbHSO_4 та $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$. Це дає нам можливість стверджувати, що модель Міцуї (2.1) повністю адекватна даним сегнетоелектрикам.

7. Заключні зауваження

В даній роботі представлені результати розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоактивних матеріалів типу лад-безлад, які описуються псевдоспіновою моделлю з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. Вперше детально виявлено роль ефектів тунелювання для матеріалів, які описуються даною моделлю, показано його вплив на фазову діаграму. Детально проаналізовано можливі фазові переходи для даної моделі в залежності від мікропараметрів і представлено результати розрахунків відповідних фізичних характеристик для різних матеріалів. Цікавим є результат дослідження матеріалів з трьома фазовими пе-

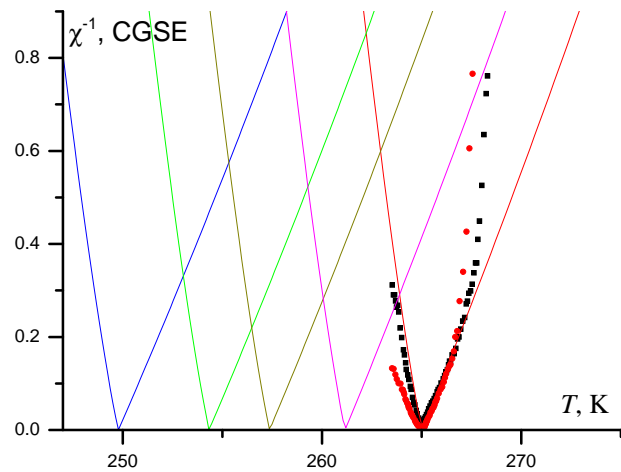


Рис. 6.2. Температурна залежність оберненої статичної сприйнятливості $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$ для $x = 1, 0.7, 0.5, 0.25, 0$; символи - результати роботи [50].

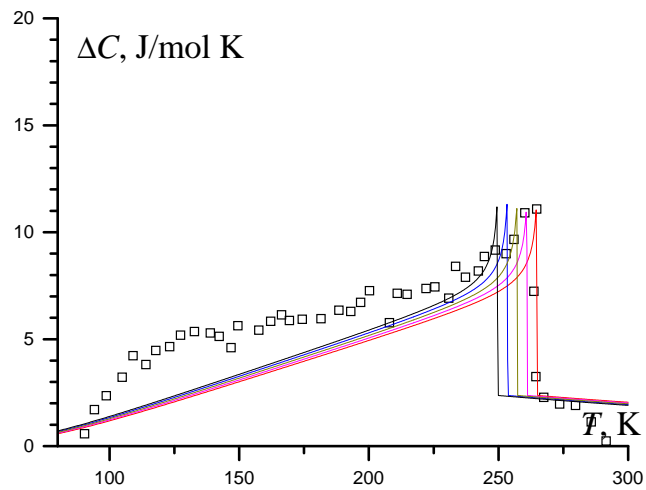


Рис. 6.3. Вклад елементів впорядкування у теплоємність як функція температури для $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$ для $x = 1, 0.7, 0.5, 0.25, 0$.

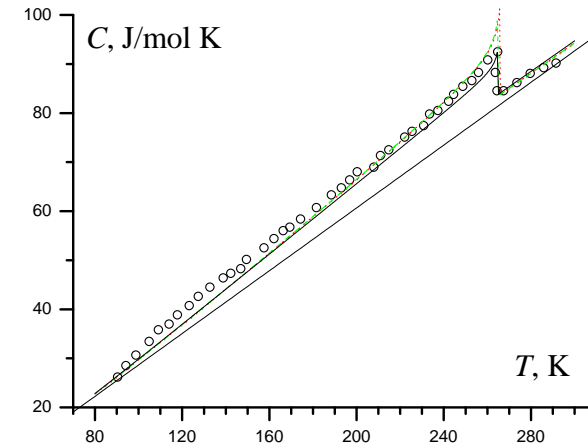


Рис. 6.4. Температурна залежність теплоємності RbHSO_4 (суцільна лінія - результати обчислень з набором параметрів 5 табл. 6.1, штрихи відповідають наборам параметрів 1 та 2, символи - експериментальні дані [3]).

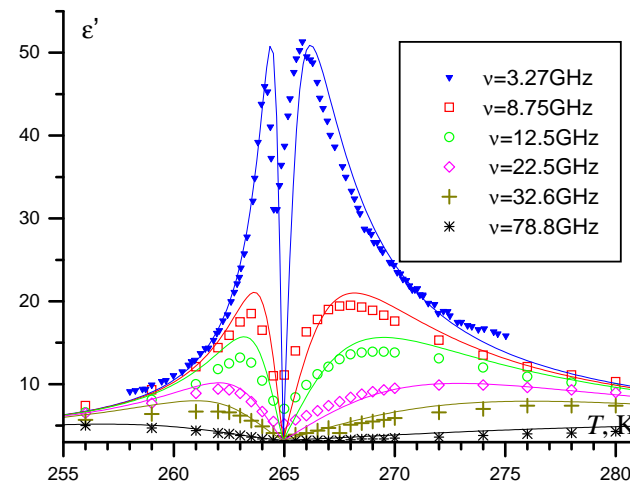


Рис. 6.5. Температурна залежність ε' RbHSO_4 ($\alpha = 0.48 \times 10^{-13}$): суцільні лінії - результати розрахунків, символи - [17].

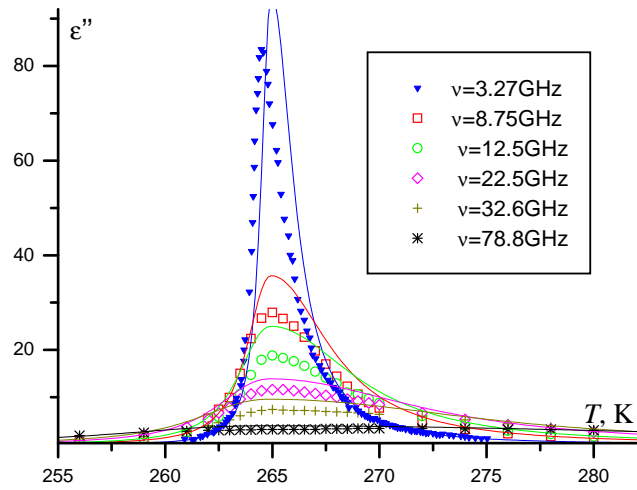


Рис. 6.6. Температурна залежність ε'' RbHSO_4 ($\alpha = 0.48 \times 10^{-13}$): суцільні лінії - результати розрахунків, символи - [17].

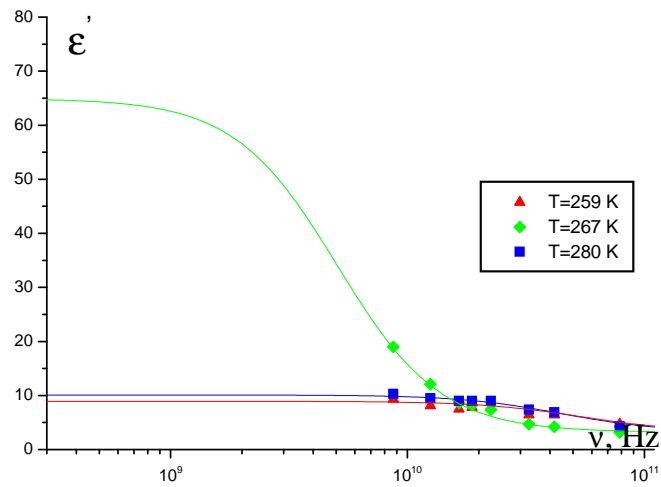


Рис. 6.7. ε' RbHSO_4 як функція частоти: суцільні лінії - результати розрахунків, символи - [17].

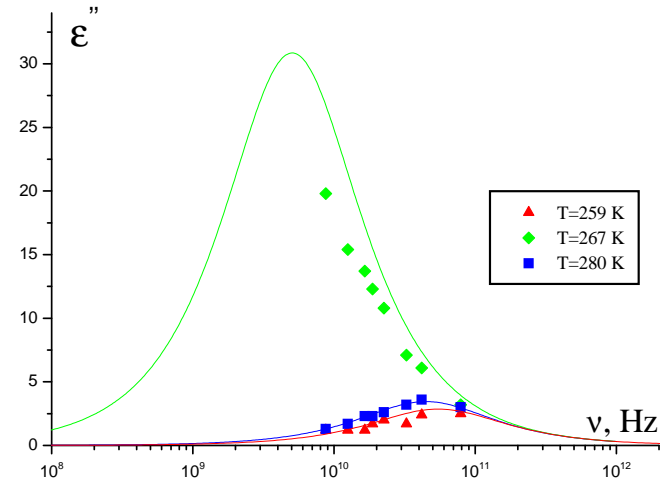


Рис. 6.8. ε'' RbHSO_4 як функція частоти: суцільні лінії - результати розрахунків, символи - [17].

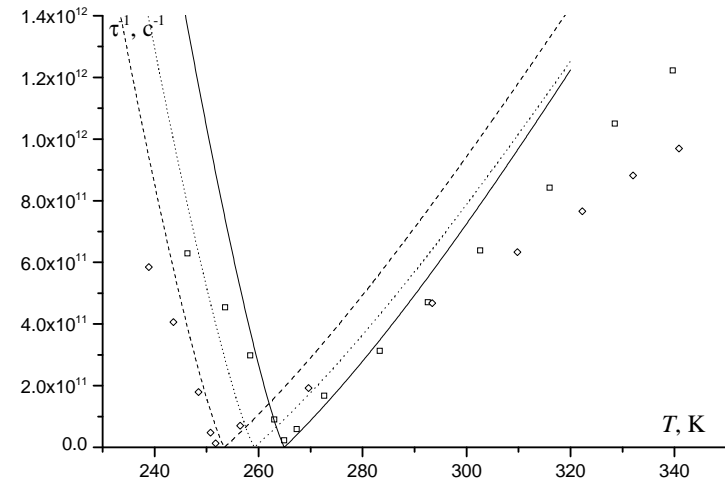


Рис. 6.9. Температурна залежність оберненого часу релаксації RbHSO_4 (суцільна лінія) та RbDSO_4 (нтрихи), $\text{RbH}_{0.5}\text{D}_{0.5}\text{SO}_4$ (...) \square - [17], \diamond - [20].

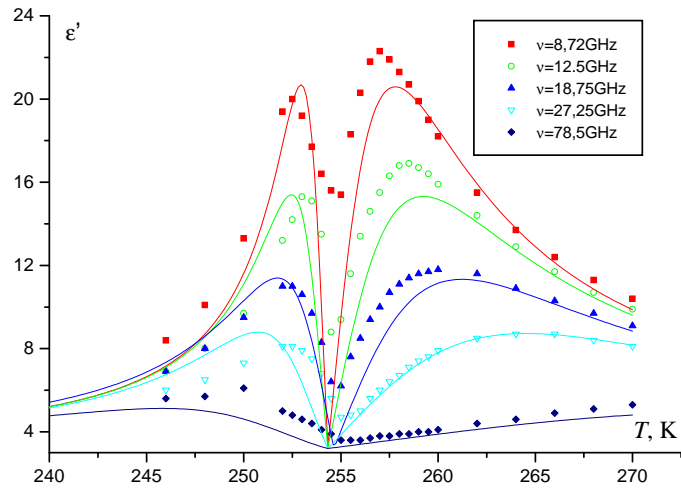


Рис. 6.10. Температурна залежність ϵ' $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$ ($\alpha = 0.54 \times 10^{-13}$): суцільні лінії - результати розрахунків, символи - [17].

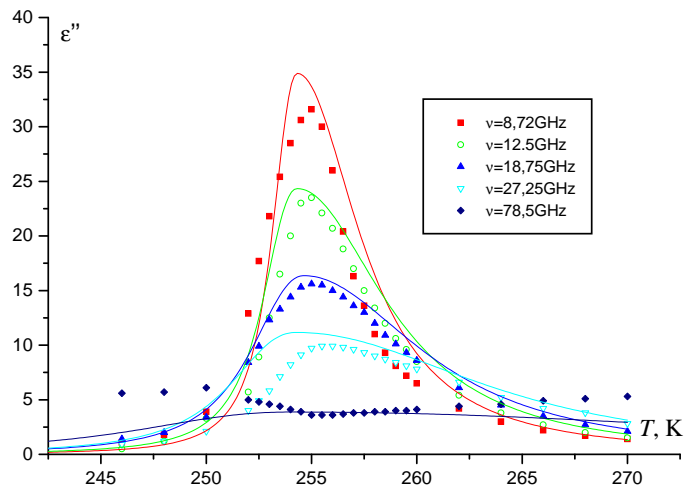


Рис. 6.11. Температурна залежність ϵ'' $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$ ($\alpha = 0.54 \times 10^{-13}$): суцільні лінії - результати розрахунків, символи - [17].

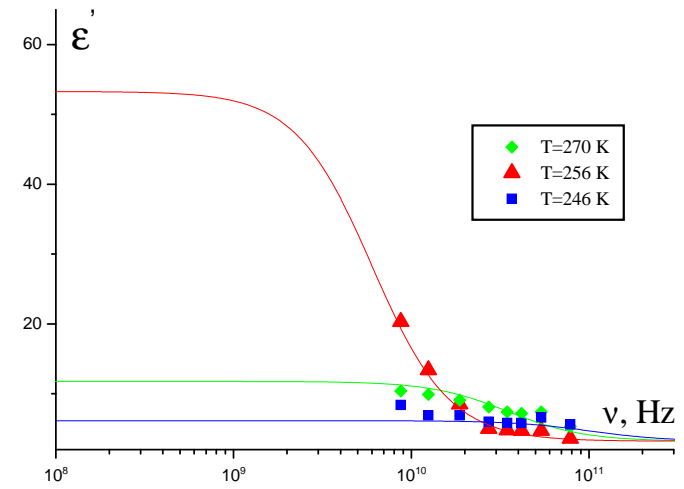


Рис. 6.12. ϵ' $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$ як функція частоти: суцільні лінії - результати розрахунків, символи - [17].

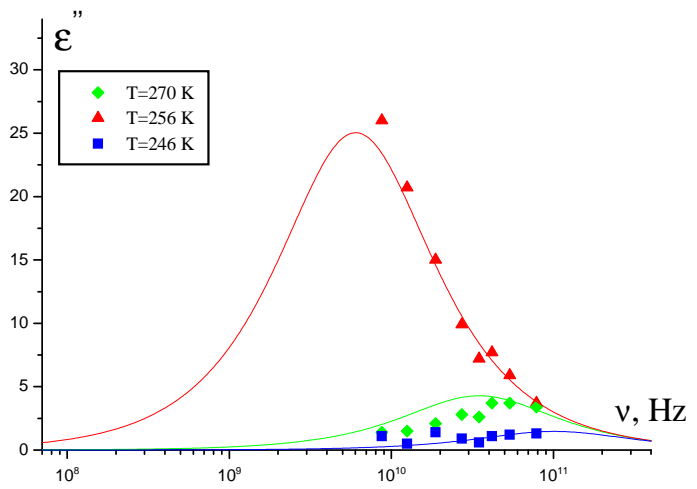


Рис. 6.13. ϵ'' $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$ як функція частоти: суцільні лінії - результати розрахунків, символи - [17].

реходами, зокрема $\{(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2\}_{1-x}\{(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2\}_x$ [51]. Але, на жаль ми володіємо обмеженим набором експериментальних даних для цих кристалів і тому ми можемо остаточно стверджувати, що дана модель є їм адекватна. Конкретні результати приведено для сегнетоелектриків $(dRs)_xRs_{1-x}$ та $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$.

Важливо відзначити, що наше дослідження показало, що в рамках моделі, яка досліджується, врахування тунелювання дозволяє встановити такий набір параметрів, при якому система зазнає крім фазового переходу II роду ще додаткового низькотемпературного фазового переходу I роду, як це є для NH_4HSO_4 . Детальне дослідження можливості опису діелектричних властивостей NH_4HSO_4 на основі моделі Міцуї з тунелюванням буде здійснено в наступній роботі.

Цікавими є результати дослідження сегнетоелектриків типу RbHSO_4 та Rs . Перший з них не є п'єзоелектриком, а другий належить до кристалів, в яких п'єзоефект суттєво визначає фізичні характеристики цього типу матеріалів [32]. В моделі, яка вивчається нами, не враховано п'єзоелектричну взаємодію.

Слід зауважити, що у згаданих сегнетоактивних матеріалах дуже важливою є взаємодія елементів структури, що впорядковуються, з фононами. Відповідні дослідження для цього типу матеріалів проводились в роботах [25–27].

Таким чином, незважаючи на велику увагу дослідників до матеріалів, які описуються моделлю Міцуї, зокрема до кристалів типу сегнетової солі та типу RbHSO_4 , до цього часу остаточно не з'ясована можливість кількісного опису на її основі фізичних характеристик згаданих матеріалів. Адже, практично автори всіх згаданих вище робіт, підбирали мікропараметри з метою опису експериментальних даних лише для окремих фізичних характеристик цих кристалів. Інші фізичні характеристики із отриманими таким чином мікропараметрами не розраховувались. Метою даної роботи був розрахунок фізичних характеристик моделі Міцуї, дослідження їх залежності від мікропараметрів, вивчення впливу ефектів тунелювання на ці характеристики. Дуже важливим нашим завданням була розробка схеми пошуку мікропараметрів для звичайної і дейтерованої сегнетової солі та сегнетоелектриків типу RbHSO_4 , які дозволили б описати відповідні експериментальні дані для цих кристалів і допомогли б виявити адекватність їм досліджуваної моделі.

Слід звернути увагу ще на один важливий момент, пов'язаний з процедурою вибору мікропараметрів кристалів. В попередніх роботах різні автори, як згадувалось вище, мікропараметри K , J , Δ

визначали, використовуючи ті чи інші експериментальні дані і проводили відповідні теоретичні розрахунки цих характеристик. І досить часто розрахунки інших фізичних характеристик цих кристалів не проводились. Звичайно, що непослідовний вибір параметрів K , J , Δ приводив в цих роботах до небажаної зміни параметрів μ та α .

В роботі [52] показано, що дуже важливою величиною при виборі мікропараметрів сегнетоактивних матеріалів є теплоємність. В даній роботі при виборі мікропараметрів K , J , Δ ми використовували дані для теплоємності кристалів, які досліджувались. Зазначимо, що для кристалів Rs та dRs немає швидше всього надійних результатів для теплоємності.

В результаті проведених розрахунків нами були отримані мікропараметри для кристалів типу RbHSO_4 , на основі яких було розраховано фізичні характеристики неупорядкованих сегнетоелектриків $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$. Показано, що на основі запропонованого нами послідовного підбору мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів і представлено результати розрахунків для неупорядкованих кристалів $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$, які прогнозують їх поведінку і можуть бути перевірені на експерименті.

У випадку кристалів Rs та dRs неможливо знайти мікропараметри, які дозволили б досягти одночасно доброї згоди теорії з експериментом для $P_s(T)$ та $\varepsilon(0, T)$. Причина тут очевидно в нехтуванні п'єзоелектричною взаємодією. Цей висновок підтверджується нашими розрахунками динамічних характеристик, для яких отримується задовільна згода теорії з експериментом. Отже, очевидно, що з ростом частоти ефекти п'єзоелектричної взаємодії в кристалах типу Rs нівелюються. Має місце ефект затискання і ми досягаємо доброї згоди теорії з експериментом для $\varepsilon'(\nu, T)$ та $\varepsilon''(\nu, T)$.

Ще одна важлива деталь: якщо вибрати мікропараметри K , J , Δ такими (див. фазову діаграму), що лежать на одній лінії, але отримується, ще третій низькотемпературний фазовий перехід в Rs , то згода теорії з експериментом для $P_s(T)$ та $\varepsilon(0, T)$ може покращитись. Але досі не доведено, що в Rs є низькотемпературний перехід, хоча ряд авторів про це стверджували.

Література

1. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt. // *Phys. Rev.*, 1958, **111**, No.5, p.1529-1567.

2. Иона Ф., Широне Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965, 555с.
3. Alexandrov K.S., Anistratov A.T. *et al.* Properties of NH_4HSO_4 and RbHSO_4 single crystals near their Curie points. // *Ferroelectrics*, 1976, **12**, p.191-193.
4. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, p.2305-2311.
5. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973, 328с.
6. Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation. // *Acta Phys. Pol.*, 1975, **A48**, No. 3, p.387-395.
7. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные явления в соединениях типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. // Киев, 1979, 47с. (Препринт/ИТФ-79-78Р).
8. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. // *УФЖ*, 1980, **25**, No. 11, с.1766-1774.
9. Левицкий Р.Р., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли. // *УФЖ*, 1981, **26**, No. 11, с.1835-1838.
10. Соколовський Р.О. Термодинаміка, кореляційні функції і релаксаційна динаміка непорядкованих сегнетоактивних кристалів з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. // Львів, 1979, 23с. (Препринт ІСМР-97-10U).
11. Levitskii R.R., Sokolovskii R.O. Relaxation dynamics of disordered Ising-like models. // *Cond. Matt. Phys.*, 1999, **2**, p.393-400.
12. Торнау Э.Э., Шнейдер В.Е. Новый тип фазовых переходов в модели Изинга с неэквивалентными подрешетками. // *Письма в ЖЭТФ*, 1980, **31**, с.385-388.
13. Белослудов В.Р., Власова А.А., Набутовский В.М., Шнейдер В.Е. Термодинамика взаимодействующих линейных цепочек спинов с асимметричным потенциалом. // *ЖЭТФ*, 1979, **77**, с.270-278.
14. Власова А.А., Стаменкович С., Торнау Э.Э., Шнейдер В.Е. О фазовых переходах в модели взаимодействующих изинговских цепочек спинов. // *ФТТ*, 1981, **23**, с.413-417.
15. Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.Е. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок беспорядок

- в кристаллах. // *УФН*, 1983, **141**, с.629-673.
16. Блат Д.И., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа кислого сульфата аммония. // *ФТТ*, 1976, **18**, с.3599-3604.
17. Григас Й, Зачек И.Р., Красиков В.С., Кутный И.В., Левицкий Р.Р., Папротный В. Изотопический эффект в RbHSO_4 . // *Лит. физ. сборник*, 1984, **24**, с.33-45.
18. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоэлектрика RbHSO_4 . // *ФТТ*, 1980, **22**, с.2750-2755.
19. Левицкий Р.Р., Красиков В.С., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в соединениях типа RbHSO_4 . // Красноярск, 1981, 39с. (Препринт/ИФСО-175Ф).
20. Амбразявичене В.С., Волков А.А., Козлов Г.В., Красиков В.С., Крюкова Е.Б. Сегнетоэлектрическая динамика кристаллов RbHSO_4 . // *ФТТ*, 1983, **25**, с.1605-1611.
21. Стасюк І., Величко О. Спектр псевдоспінних збуджень у моделі Міцуї у симетричному поздовжньому випадковому полі. // *Фізичний збірник НТШ*, 1998, **3**, с.294-315
22. Стасюк І.В., Дубленич Ю.І. Фазові переходи та розділення фаз у псевдоспін-електронній моделі з прямою взаємодією антисегнетоелектричного типу. // Львів, 1999, 26с. (Препринт/ICMP-99-07U).
23. Mori K. Isotope effects in Rochelle salt. // *Ferroelectrics*, 1981, **31**, p.173-178.
24. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // *J.Phys. C*, 1972, **33**, p.67-68.
25. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика частично-дейтерированных сегнетоактивных соединений с водородными связями. I Модели сегнетоэлектриков с асимметричной водородной связью и $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{PO}_4$. // Киев, 1979, 37с. (Препринт/ИТФ-78-152Р).
26. Chaudhuri B.K., Atake T., Ganguli S., Chahara H. Study of Ferroelectric Phase Transitions in the Rochelle Salt with the Pseudo-Spin-Lattice Coupled Mode Model. // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1980, **49**, p.608-618.
27. Консин П.И., Кристофель Н.Н. Динамическая теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с водородными связями. // *Изв. АН СССР сер. физ.*, 1975, **39**, с.650-654.
28. Боголюбов Н.Н.(мл.), Садовников Б.И., Шумовский А.С. Математические методы статистической механики модельных систем. М.:Наука, 1989, 296с.
29. Дубленич Ю., приватне повідомлення.

30. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Ленинград-1971, 476с.
31. Kessenikh G.G., Strajblova J., Shuvalov L.A., Janta J. The effect of mechanical clamping on dielectric properties of deuterated Rochelle salt. // *Czechosl. J. Phys.*, 1973, **B23**, No. 4, p.495-498.
32. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Верхоляк Т.М., Моїна А.П. Дослідження термодинамічних, динамічних, п'єзоелектричних та пружних властивостей сегнетової солі. (неопубліковано)
33. Sandy F., Jones R.V. Dielectric Relaxation of Rochelle salt. // *Phys. Rev.*, 1968, **168**, No. 2, p.481-493.
34. Horioka M., Abe R. Dielectric Relaxation of deuterated Rochelle salt. // *Jap. J. Appl. Phys.*, 1979, **18**, No. 11, p.2065-2071.
35. Glauber R.J. Time-dependent statistics of the Ising model. // *J. Math. Phys.*, 1963, **4**, No. 2, p.294-307.
36. Поплавко Ю.М., Мериакри В.В., Переверзева Л.П., Алешечкин В.Н., Молчанов В.И. Исследование диэлектрических свойств сегнетовой соли на частотах 1Гу - 300 ГГц. ФТТ, 1973, 15, 2515-2518.
37. Поплавко Ю.М., Соломонова Л.П. Частотные характеристики кристаллов триглицин-сульфатов и сегнетовой соли. Изв. АН СССР, сер. физ., 1967, с.1771-1774.
38. Deyda H. Das Temperaturverhalten der Dielectrizitätskonstante von Seignettesalz im Mikrowellengebiet. Z. Naturforschg. 22a, 1967, p.1139-1140.
39. Переверзева Л.П. Проявление динамических свойств в дисперсии диэлектрической проницаемости водородсодержащих сегнетоэлектриков. В сб.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, Каунас, 1974, с.223-227.
40. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Сублимированные диэлектрические спектры сегнетовой соли. Журн. exper. и теор. физики. 1980, 79, с.1430-1436.
41. Akae H., Sasaki T. Dielectric dispersion of Rochelle salt in the microwave region. J. Chem. Phys., 1955, 23, p.2210-2214.
42. Kolodziej H. Dielectric Relaxation in Ferroelectrics of the Order-Disorder Type in Dielectric and Related Molecular Processes. vol.2, London WIVOVN, The Chemical Society Burlington House, 1975, p.249-287.
43. Петров В.М. Диэлектрические и нелинейные свойства сегнетовой соли на сверхвысоких частотах. Кристаллография. 1962, 7, с.403-407.
44. Müser H.E., Pottharat J. Zum dielectrischen Verhalten von

- Seignettesalz im Bereich der Dezimeter- und Zentimeterwellen. Phys. Stat. Sol., 1967, p.109-113.
45. Bäuml P., Blum W., Deyda H. Messung der Komplexen Dielectrizitätskonstanten von Seignette-Salz bei 10 GHz in Abhängigkeit von der Temperatur.
46. Pepinski R., Vedam K. Ferroelectric transition in rubidium bisulphate. // *Phys. Rev.*, 1960, **117**, p.1502-1503.
47. Grigas J. Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials. Gordon and Breach Publishers, 1996.
48. Kasahara M., Tatsuzaki I. Study on the temperature dependence of ^{87}Rb electric field gradient in RbDSO_4 by NMR. // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1974, **36**, p.786-792.
49. Kasahara M., Tatsuzaki I. Study of the ferroelectric phase transition in RbDSO_4 by NMR. I. Deuteron magnetic resonance in paraelectric phase. // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1974, **37**, p.167-170.
50. Kajikawa H., Ozaki T. and Nakamura E. Dielectric phenomena in RbHSO_4 . // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1977, **43**, p.937-941.
51. Osaka T., Makita Y., Gesi K. Dielectric Studies on the Phase Transitions of $\{(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2\}_{1-x}\{(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2\}_x$ System - Ferroelectricity in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ -. // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1980, **49**, p.593-598.
52. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка і діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 . Наближення чотиричастинкового кластера. (подано до друку).

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

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

Роман Романович Левицький
Тарас Михайлович Верхоляк
Іван Васильович Кутний
Іван Геннадійович Гіль

Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами

Роботу отримано 13 липня 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені