

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

ВЕЛИЧКО Олег Володимирович



УДК 537.9, 537.611.2, 53.01

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛЬОВИХ ЕФЕКТІВ
У ЛОКАЛЬНО-АНГАРМОНІЧНИХ
ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ СИСТЕМАХ
З ПЕРЕХОДАМИ ЛАД-БЕЗЛАД**

01.04.02 – теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2005

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України, м. Львів.

- Науковий керівник – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Стасюк Ігор Васильович**, заступник директора і завідувач відділу квантової статистики Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів.
- Офіційні опоненти – доктор фізико-математичних наук **Кориневський Микола Антонович**, провідний науковий співробітник відділу статистичної теорії конденсованих систем Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів;
– кандидат фізико-математичних наук **Бугрій Анатолій Іванович**, старший науковий співробітник відділу астрофізики та елементарних частинок Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України, м. Київ.
- Провідна організація – Інститут фізики НАН України, відділ теоретичної фізики, м. Київ.

Захист відбудеться 2 листопада 2005 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:

79011 Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою:

79026 Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано 23 вересня 2005 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01
кандидат фіз.-мат. наук



Т.Є. Крохмальський

Актуальність теми. Польові ефекти у локально-ангармонічних кристалічних системах та сегнетоелектриках типу лад-безлад віддавна є предметом досліджень як експериментаторів, так і теоретиків. Традиційно цей термін охоплює клас явищ, пов'язаних з дією на систему зовнішнього (електричного) поля, спряженого до параметра порядку (т.зв. “поздовжнього” поля), а також впливом всестороннього тиску [Samara G.A., *Ferroelectrics*, 1991, **117**, 347; 2002, **274**, 183]. До цього слід додати інтенсивні дослідження ролі полів внутрішнього походження типу поля одноіонної анізотропії в псевдоспінових системах чи поля асиметрії локальних ангармонічних потенціалів. Можна також згадати випадкові поля, породжені безладом (наявністю домішок чи вакансій). Останнім часом коло експериментально вивчених польових ефектів розширилося і на поля, не спряжені з параметром порядку (т.зв. “поперечні” поля) [Levitskii R.R. et al., *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 174112].

Граткові нестійкості у таких системах та фазові переходи, пов'язані з впорядкуванням структурних елементів, виявляють високу чутливість до згаданих зовнішніх та внутрішніх чинників. Такі поля здебільшого приводять до зсуву точок фазових переходів та зміни їх роду, і можуть також впливати на умови виникнення структурних нестабільностей та появи сегнетоелектричних (полярних) фаз. Разом з тим, недавні дослідження відкрили ряд нових проявів польових ефектів. Виявлено, зокрема, ефект придушення спонтанної поляризації поперечним полем [Fugiel B., *Physica B*, 2003, **325**, 256]; встановлено, що таке поле може приводити до появи нових фаз і фазових переходів, зміни вигляду фазової діаграми. Експериментально виявлено явище позиційної бістабільності атомів апексного кисню [Röhler J., *Materials and crystallographic aspects of HT_c -superconductivity*. Kluwer Publ., The Netherlands, 1994, 353] при зміні концентрації кисню в ланцюгах у високотемпературному надпровіднику (ВТНП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; це може відповідати фазовому переходу, що реалізується під дією внутрішнього поля вакансій.

Традиційно для опису локально-ангармонічних систем та сегнетоелектриків типу лад-безлад використовуються псевдоспінові двостанові ($S = 1/2$) моделі (Ізинга, де Жена, Міцуї). Вони довели свою ефективність, зокрема, при розгляді локально-ангармонічних явищ у ВТНП та при описі сегнетоелектричних сполук з водневими зв'язками. Якщо ж число станів у базисі зростає, наприклад, через збільшення числа дозволених позицій елементів структури, які переорієнтовуються, або внаслідок сильних кореляцій між певними структурно виділеними групами, то використовують багатостанові моделі; при псевдоспіновому описі це відповідає моделям з $S > 1/2$. У цьому випадку стають можливими принципово нові ефекти: наприклад, біквдратний обмін та одноіонна анізотропія в моделі Блюма-Емері-Гріффітса ведуть до зміни роду фазових переходів з другого на перший, та значного ускладнення фазової діаграми з появою неполярного квадрупольного впорядкування.

Разом з тим, теоретичний розгляд багатостанових систем з фазовими переходами лад-безлад в рамках псевдоспінового формалізму наштовхується на труднощі при врахуванні одновузлових кореляцій. Ефективнішим є підхід на основі операторів Хаббарда, [Hubbard E., Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 1965, **285**, 542], придатний для будь-якого базису локальних станів, між якими можливі довільні переходи. Застосування цього методу до багатостанових систем лад-безлад дозволяє врахувати симетрійні властивості на етапі конструювання гамільтоніана моделі. В представленні операторів Хаббарда гамільтоніан взаємодії є білінійним, що дозволяє застосовувати відомі методи (типу наближення хаотичних фаз) при розщепленнях функцій Гріна вищих порядків. Особливою перевагою методу є ефективність наближення середнього поля (НСП), оскільки сильні кореляції уже включено у базис вихідного гамільтоніана.

У заторкнутому колі задач теорії локально-ангармонічних та сегнетоелектричних систем у дисертаційній роботі виділено проблеми, пов'язані з описом польових ефектів саме в рамках базисного підходу на основі багатостанових моделей: вплив породжених вакансіями полів на властивості локально-ангармонічних систем, що описуються модифікованими моделями де Жена і Міцуї, та їх роль у появі нових фаз; вплив кристалічного поля типу одноіонної анізотропії на послідовність фазових переходів у системах з багатопозиційними елементами структури; зміни температур фазових переходів та діелектричних властивостей багатопідграткових систем зі складною просторовою орієнтацією ефективних диполів під дією поперечного (не спряженого до параметра порядку) електричного поля. З огляду на згадані завдання, дана робота присвячена мікроскопічному опису польових ефектів різноманітного походження шляхом побудови і модифікації мікроскопічних моделей та дослідження їх властивостей у рамках уніфікованого підходу з базисним врахуванням локальних кореляцій, що дозволяє ефективно враховувати ефекти, пов'язані з особливостями структури чи короткосяжним впливом вакансій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана в ІФКС НАН України згідно з планами робіт в рамках держбюджетних тем “Дослідження ефектів зумовлених локальним ангармонізмом та короткодіючою взаємодією квантових полів різної природи, в кристалічних, неупорядкованих і молекулярних системах” (держреєстрація № 1.4.8.8), “Термодинаміка та кінетика псевдоспін-ферміонних моделей локально-ангармонічних кристалічних і молекулярних систем з сильними хаббардівськими кореляціями” (держреєстрація № 0199U000670) і “Дослідження колективних іонних та електрон-іонних процесів у твердих тілах на основі ферміонних граткових моделей” (держреєстрація № 0102U000217) та проектів Державного Фонду Фундаментальних Досліджень Міннауки України “Дослідження мікроскопічних механізмів ефектів, зумовлених впливом зовнішнього тиску в сегнетоактивних кристалах типу порядок-безпорядок” (держреєстрація

№ 2.4/171) і “Ефекти, зумовлені зовнішніми полями та безладом, в сегнето-активних кристалах типу лад-безлад” (держреєстрація № 02.07/310).

Метою даної дисертації є мікроскопічний опис прояву польових ефектів у термодинаміці та динаміці багатостанових квантових систем з фазовими переходами типу лад-безлад в рамках єдиного підходу, а саме:

- дослідження впливу породжених вакансіями полів на термодинаміку та динаміку локально-ангармонічних систем, що описуються модифікованими моделями де Жена та Міцуї;
- вивчення впливу випадкового поля, породженого вакансіями, на системи типу лад-безлад з попарно зв'язаними локально-ангармонічними елементами структури на прикладі підґратки апексних киснів у ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$;
- опис термодинаміки та фазових переходів у кристалах з багатопозиційними елементами структури і кристалічним полем типу одноіонної анізотропії;
- дослідження впорядкувань у багатопідґратковій сегнетоелектричній системі зі складною просторовою орієнтацією локальних ефективних дипольних моментів та пов'язаних з цим фазових переходів при впливі поперечного електричного поля (не спряженого до параметра порядку).

Об'єктом дослідження у цій роботі є явища, зумовлені впливом внутрішніх (що виникають під дією вакансій або за рахунок інших особливостей структури) та зовнішніх полів, в локально-ангармонічних та сегнетоелектричних кристалічних системах. **Предметом дослідження** є термодинаміка та динаміка таких систем при описі на основі квантово-статистичних моделей типу лад-безлад. Для вирішення поставлених задач у роботі **використані такі методи**: техніка операторів Хаббарда, наближення середнього поля (НСП), метод двочасових функцій Гріна, наближення когерентного потенціалу (НКП) та його узагальнення, діаграмна техніка для сумування рядів теорії збурень при розрахунку температурних (мацубарівських) функцій Гріна.

Наукова новизна одержаних результатів

- Вперше встановлено існування внутрішнього асиметричного поля у локально-ангармонічних системах з виділеною просторовою орієнтацією одностинкових потенціалів при наявності у них вакансій; в рамках псевдоспінового опису (шляхом модифікації моделей де Жена та Міцуї) з використанням узагальненої схеми методу когерентного потенціалу показано, що таке поле приводить до розщеплення у спектрі коливних (псевдоспінових) збуджень.
- Вперше досліджено термодинаміку і динаміку моделі Міцуї, модифікованої введенням проміжної підґратки з вакансіями, при базисному вра-

хуванні кореляцій в межах комірки у випадках нерівноважного чи рівноважного безладу. В рамках підходу, де внутрішнє поле за рахунок вакансій має бімодальну структуру, виявлено можливість існування як неполярних, так і полярних фаз та фазових переходів першого або другого роду між ними, а також фазового розшарування в системі при фіксованій концентрації вакансій. На цій основі описано бістабільності у кисневій підсистемі ВТНП типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

- Шляхом симетричного аналізу та побудови мікроскопічних параметрів порядку продемонстровано змішаний характер впорядкувань в кристалах DMAAIS-DMAGaS, GPI та сегнетової солі: вздовж взаємно перпендикулярних осей сегнетоелектрична орієнтація супроводжується впорядкуванням антисегнетоелектричного типу. Це покладено в основу запропонованих мікроскопічних моделей фазових переходів у даних системах.
- Для опису фазових переходів у сегнетоелектриках з локальними потенціалами складної форми вперше запропоновано реорієнтаційну чотиристанову модель типу лад-безлад, сформульовану в представленні операторів Хаббарда для базисного врахування внутрішнього поля типу одноіонної анізотропії, яке пов'язане з енергетичною нееквівалентністю локальних орієнтаційних станів іонних груп.
- На основі чотиристанової мікроскопічної моделі з врахуванням взаємодії між іонними групами DMA у диполь-дипольному наближенні описано фазові переходи та їх послідовності у сегнетоелектричних кристалах DMAAIS-DMAGaS. Встановлено умови зміни роду переходів, виявлено визначальну роль одноіонної анізотропії у появі сегнетоелектричної фази як проміжної. Побудовано фазові діаграми, на основі яких дано, зокрема, пояснення змін температур фазових переходів з тиском.
- Вперше запропоновано узагальнення схеми Онишкевича, яка дозволяє в рамках температурної теорії збурень та діаграмних розкладів самоузгоджено врахувати гаусові флуктуації середнього поля при фазових переходах лад-безлад, на системи з довільним числом локальних станів; на прикладі систем DMAAIS-DMAGaS досліджено роль таких флуктуацій при фазових переходах поблизу потрійної та трикритичної точок.
- На базі моделі протонного впорядкування для сегнетоелектрика сульфату гліцину з квазіодновимірною сіткою водневих зв'язків вперше дано мікроскопічне обґрунтування появи спонтанної поляризації у напрямку, перпендикулярному до ланцюжків; описано діелектричні властивості кристалу при базисному врахуванні поздовжніх протонних кореляцій; передбачено та описано польовий ефект, який полягає у пониженні температури фазового переходу під впливом поля, прикладеного вздовж ланцюжків, та появи стрибків поперечної діелектричної проникливості у точці переходу.

- Вперше запропоновано псевдоспінову чотирипідграткову модель фазових переходів у кристалах типу сегнетової солі, що враховує симетрійні властивості ґратки і просторову орієнтацію ефективних диполів, пов'язаних з елементами структури. Це дозволило, зокрема, встановити, що поперечне електричне поле може привести до придушення спонтанної поляризації, зсуву точок фазових переходів та аномальної поведінки поперечної діелектричної сприйнятливості.

Можна вказати на кілька головних аспектів **практичного і наукового значення одержаних результатів**. Продемонстровано доцільність перенесення методів, що базуються на представленні операторів Хаббарда і розвинені для опису сильноскорельованих фермі-систем, на вивчення локально-ангармонічних та сегнетоелектричних систем типу лад-безлад. Запропоновані розширення моделей де Жена і Міцуї з вакансіями відкривають нові можливості опису кисневої підсистеми ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ та пояснення структурних нестабільностей. Дане в роботі узагальнення підходу Онишкевича може бути використане при вирішенні задач самоузгодженого врахування гаусових флуктуацій при фазових переходах у системах з багатопозиційними елементами ґратки при довільній структурі їх локальних станів. Створена чотирипідграткова модель сегнетової солі дає можливість всестороннього дослідження та розрахунку як поздовжніх, так і поперечних діелектричних характеристик кристалу. Вона може бути також поширена на ізоморфно заміщені системи, де спостерігається складна картина фазових переходів. Запропоновані в роботі моделі можуть також знайти своє застосування при вивченні інших сполук зі сітками водневих зв'язків та систем типу лад-безлад з складною просторовою орієнтацією ефективних дипольних моментів для адекватного пояснення ефектів, пов'язаних з дією полів, не спряжених до параметра порядку.

До **особистого внеску здобувача** можна зарахувати співучасть у створенні узагальнених варіантів моделей де Жена і Міцуї з вакансіями та розвитку методів їх дослідження у застосуванні до ВТНП систем типу YBaCuO , розробці мікроскопічних моделей для кристалів DMAGaS-DMAAIS і фосфіту гліцину, а також формулювання та розробку тривимірної чотирипідграткової моделі для сегнетової солі. Автором отримано вирази для термодинамічних та динамічних характеристик в рамках згаданих моделей, побудовано відповідні фазові діаграми та проведено їх аналіз. Автор здійснив усі наведені в цій роботі числові розрахунки, що ілюструють отримані теоретичні результати.

Апробація роботи здійснена під час доповідей і обговорення основних результатів дисертації на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України. Ці результати також доповідалися, дискутувалися і опубліковані у матеріалах таких конференцій: Українсько-французький симпозіум "Конденсоване середовище: Наука та індустрія" (Львів, 1993); 7-ма Європейська конференція EURODIM94 (Ліон, Франція, 1994); Міжнародна нарада з стат-

фізики та теорії конденсованого середовища (Львів, 1995); XVI конференція RAMIS'95 (Познань, Польща, 1995); Міжнародна школа “Сильно корельовані системи та критичні явища” (Дубна, Росія, 1997); Нарада INTAS-Україна з фізики конденсованих систем (Львів, 1998); IV Українсько-польська нарада з фазових переходів і фізики сегнетоелектриків (Дніпропетровськ, 1998); Нарада НАТО з сучасних проблем сегнетоелектриків (Київ, 2000); XXV Міжнародна школа та IV Польсько-українська нарада з фізики сегнетоелектриків (Краків, Польща, 2000); XIV Польсько-чеська нарада “Структурні та сегнетоелектричні фазові переходи” (Свіноуйсьце, Польща, 2000); VI Українсько-польська та II Східноєвропейська нарада UPEMFP' 2002 (Ужгород-Синяк, 2002); Сегнетоелектричні тонкі плівки'2002 (Дінард, Франція, 2002); Термодинаміка 2003 (Кембридж, Великобританія, 2003); 10-та Європейська нарада з сегнетоелектриків EMF2003 (Кембридж, Великобританія, 2003); Нарада НАТО “Розмірні ефекти та нелінійність у фероїках” (Львів, 2004).

Результати викладені в дисертації, **опубліковано** в дванадцяти статтях у реферованих журналах, зазначених у переліках ВАК України, двох препринтах, а також в матеріалах та тезах п'ятнадцяти міжнародних конференцій.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, додатків і списку використаних джерел. Робота викладена на 153 сторінках (з літературою – 178 сторінок), включає бібліографічний список, що містить 224 найменування у вітчизняних та закордонних виданнях.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **першому розділі** на основі літературних джерел обговорено вплив різноманітних полів на багатостанові системи типу лад-безлад, розглянуто області застосування та розповсюджені методи дослідження відповідних моделей.

Другий розділ присвячено дослідженню в рамках псевдоспінових моделей де Жена і Міцуї впливу породженого вакансіями внутрішнього поля на термодинаміку і динаміку локально-ангармонічних систем.

Показано, що існування вакансій у системах з двома просторово виділеними орієнтаційними станами приводить до появи додаткового внутрішнього поля кореляційної природи, яке не враховується стандартною моделлю де Жена з вакансіями. У псевдоспіновому представленні система частинок з двома симетричними відносно вузла ґратки положеннями рівноваги вздовж осі Z , між якими можливі перескоки тунельного типу, описується гамільтоніаном

$$\hat{H} = \varepsilon \sum_i C_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} W_{ij} C_i C_j + 2\Omega \sum_i C_i S_i^x + \frac{1}{2} \sum_{ij} h_{ij} C_i C_j S_i^z - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} C_i C_j S_i^z S_j^z, \quad (1)$$

де $C_i = 0, 1$ – числа заповнення частинок у вузлі. На доповнення до гамільтоніана де Жена, у гамільтоніані (1) враховано взаємодію з ефективним внутрішнім полем $\sum_j h_{ij} C_j$ ($h_{ij} = -h_{ji}$), рівним нулю при відсутності вакансій або

певній симетрії їх розташування. Конфігураційне усереднення функцій Гріна, розрахованих на основі гамільтоніана (1), в наближенні хаотичних фаз виконано за допомогою розширеного НКП, що в рамках локаторного формалізму враховує конфігурацію найближчого оточення кожного вузла [Стасюк И.В., Коцур С.С., Физическая электроника, 1979, **18**, 6]. У припущенні про незалежність флуктуацій ефективного внутрішнього поля і когерентного потенціалу $\tilde{\sigma}$, для ефективного локатора отримано вираз

$$D(\omega) = 2\Omega \langle S^x \rangle ([c^2 + (1-c)^2][(\hbar\omega)^2 - (2\Omega)^2]^{-1} + 2c(1-c)[(\hbar\omega)^2 - (2\Omega)^2 - h^2]^{-1}),$$

де c – концентрація частинок, $h = \frac{1}{2}h_{i,i+1}$. Система рівнянь для визначення одновузлової усередненої функції Гріна $F = \overline{\langle\langle C_i S_i^z | C_i S_i^z \rangle\rangle_\omega}$ виглядає так

$$F = -\frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\tilde{\sigma}^{-1} - J(\vec{k})}, \quad F = -\frac{\hbar}{2\pi} \frac{c}{D^{-1} - \tilde{\sigma}^{-1} + (-\hbar/2\pi)F^{-1}}.$$

Явний вигляд одновузлової усередненої функції Гріна знайдено з використанням модельної напівеліптичної густини станів. Розраховані густина станів і межі зон псевдоспінових збуджень демонструють розщеплення у спектрі або виникнення додаткової підзони, породженої впливом ефективного поля вакансій, що найчіткіше проявляється при проміжних концентраціях.

Узагальненням дослідженої вище модифікації моделі де Жена є система двох підграток псевдоспінів, які перебувають в поздовжніх полях, рівних за модулем та протилежних за знаком (модель Міцуї), і відчують вплив вакансій, випадково розташованих в третій підгратці, розміщеній симетрично щодо попередніх. Ця модель придатна для опису підсистеми “апексні кисні O(4) – кисні в ланцюгах Cu(1)–O(1)” у ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. В рамках моделі ангармонічні коливання апексних киснів у потенціальних ямах з двома положеннями рівноваги описуються за допомогою псевдоспінів [Galbaatar T., Plakida N.M., Physica C, 1994, **235–240**, 1207], а вакансії кисню в ланцюгах породжують локальне поле, яке діє на псевдоспіни:

$$H = -\sum_i h_i (S_{1i}^z - S_{2i}^z) - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j j_{11}(i, j) (S_{1i}^z S_{1j}^z + S_{2i}^z S_{2j}^z) - \sum_i \sum_j j_{12}(i, j) S_{1i}^z S_{2j}^z.$$

Випадкове поле з бімодальним розподілом $P(h_i) = \sum_n p_n \delta(h_i - h_n)$, $h_1 = h$, $h_2 = h_{\text{vac}}$, $p_1 = c$, $p_2 = 1 - c$ описує вплив вакансій. Суттєва взаємодія між двома сусідніми апексними киснями у комірці врахована точно введенням базису чотирьох станів $|S_{1i}^z S_{2i}^z\rangle$ в комірці (для нерівноважного розподілу частинок). Решта взаємодій розглядаються в НСП. У випадку рівноважного розподілу вакансій проміжна підгратка врахована явно і поздовжнє внутрішнє поле h_i уже залежить від числа заповнення вузла i ($h_i = hn_i + h_{\text{vac}}(1 - n_i)$), а базис станів $|S_{1i}^z S_{2i}^z n_i\rangle$ зростає до восьми. У випадку нерівноважного розподілу вакансій

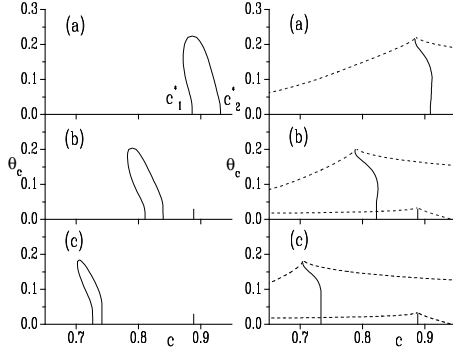


Рис. 1: Фазова діаграма ($\Theta_c - c$) при різних значеннях внутрішньокміркової взаємодії j (зліва $j = -0.03$; справа $j = -0.05$) та випадкового поля h ; (а) $h = 0.04$, (b) $h = 0.08$, (c) $h = 0.12$; $a = -0.9$, $h_{vac} = -0.4$. Суцільні лінії позначають ФП, штрихові – межі областей метастабільних станів.

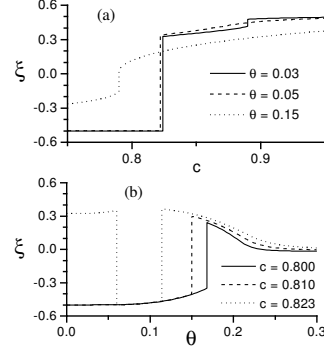


Рис. 2: Залежність параметра антипаралельного впорядкування ξ : (а) від концентрації c при різних температурах Θ та (b) від температури Θ при різних концентраціях c в області ФП. Значення інших параметрів такі: $j = -0.05$, $a = -0.9$, $h = 0.08$, $h_{vac} = -0.4$.

встановлено існування області концентрацій вакансій, де система може зазнавати кількох фазових переходів (ФП) (Рис. 1). Аналіз термодинамічно стійких станів проведено шляхом розрахунку вільної енергії (конфігураційно усередненої при нерівноважному розподілі) та дослідження рівнянь для параметрів впорядкування $\eta = \langle S_1^z + S_2^z \rangle$ і $\eta = \langle S_1^z - S_2^z \rangle$. При посиленні внутрішньокміркової взаємодії, що сприяє антипаралельному впорядкуванню псевдоспінів у комірки, полярна фаза (існує в області концентрацій між c_1^* і c_2^*) придушується і залишаються лише переходи між неполярними фазами (Рис. 2). У ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ці ФП першого роду проявляються як явища бістабільності (пов'язані з колективним перерозподілом апексних киснів між позиціями ближче або далі відносно площин CuO_2) [Saiko A.P. et al., Physica C, 1994, **235–240**, 1073]. У випадку рівноважного розподілу вакансій і $c = \text{const}$ система може розшаруватись при певних значеннях полів і температури. Це явище опосередковано підтверджується мультипиковою структурою спектрів комбінаційного розсіяння (КР) [Piev M.N. et al., J. Raman Spectrosc., 1996, **27**, 333].

Дослідження динаміки псевдоспінових збуджень у такій системі при нерівноважному розподілі вакансій проведено з врахуванням перескоків тунельного типу $2\Omega \sum_i (S_{1i}^x + S_{2i}^x)$. У наближенні хаотичних фаз отримано систему рівнянь для функцій Гріна $G_{\alpha\beta}^{pq}(l, m) = \langle \langle S_\alpha^p(l) | S_\beta^q(m) \rangle \rangle_\omega$ і використано однокоміркове наближення когерентного потенціалу, яке дає систему рівнянь для конфігу-

раційно усередненої однокоміркової функції Гріна $\hat{F} = \overline{\hat{G}(l, l)}$. Розраховано густину станів псевдоспінових збуджень $\rho_\alpha(\omega) = -\Im F_{\alpha\alpha}(\omega)/\pi$. На її вигляд впливають три чинники: давидівське розщеплення, поле вакансій, яке подвоює число підзон, та внутрішнє поле у полярній фазі. У спектрах КР проявлятимуться лише гілки, дозволені правилами симетрійного відбору для повносиметричних мод (мода комбінаційного розсіяння A_g відповідає антифазному руху пари киснів $O(4)$ вздовж осі c).

У **третьому розділі**, присвяченому вивченню ефектів, пов'язаних з впливом поля типу одноіонної анізотропії на фазові переходи в багатостанових системах, запропоновано мікроскопічну чотиристанову модель і з її допомогою досліджено термодинаміку та описано діелектричні властивості сегнетоелектриків сімейства DMAGaS-DMAAlS . З врахуванням даних [Pietraszko A. et al., Polish J. Chem., 1995, **69**, 922], що група NH_2 катіона DMA може перебувати у чотирьох попарно еквівалентних рівноважних позиціях, пов'язаних перетворенням інверсії, побудовано мікроскопічні параметри порядку, що описують змішаний характер впорядкувань двох груп DMA, які входять в елементарну комірку: сегнетоелектричне впорядкування вздовж осі X супроводжується впорядкуванням антисегнетоелектричного типу вздовж осі Y та навпаки.

Опираючись на результати симетрійного аналізу запропоновано простий якісний опис термодинаміки згаданих кристалів за допомогою двопараметричного розкладу Ландау. Отримані результати дозволили інтерпретувати картину фазових переходів під впливом зовнішнього тиску, а також описати діелектричні аномалії в точках фазових переходів, зокрема, температурну залежність χ_{yy} , отриману експериментально [Karpustianik V. et al., Phase Transitions, 1994, **49**, 231], зробити ряд числових оцінок.

З метою повнішого опису проведено розгляд цих кристалів у рамках мікроскопічної моделі. Гамільтоніан, побудований на базисі чотирьох орієнтаційних станів груп DMA, враховує відмінність в енергіях нееквівалентних конфігурацій, можливість реорієнтаційного перескоку з однієї позиції в іншу та взаємодію між групами в диполь-дипольному наближенні:

$$H = - \sum_{nk} \sum_{\alpha} E_{\alpha} D_{nk}^{\alpha} + \sum_{nk} \sum_{ss'} \lambda_k^{ss'} X_{nk}^{ss'} - \frac{1}{2} \sum_{nn'} \sum_{kk'} \sum_{\alpha\beta} \Psi_{\alpha\beta}^{kk'}(nn') D_{nk}^{\alpha} D_{n'k'}^{\alpha'}, \quad (2)$$

де компоненти дипольного моменту комплексу $D_{nk}^x = d_x(X_{nk}^{22} - X_{nk}^{11})$, $D_{nk}^y = d_y(X_{nk}^{44} - X_{nk}^{33})$ виражаються через діагональні оператори Хаббарда (заселеності відповідних станів), E_{α} – компоненти зовнішнього електричного поля, $\hat{\lambda}_k$ – матриці одновузлових вкладів для кожної з підгруп, діагональними елементами яких є енергії груп DMA $\varepsilon_{1,2}$ в позиціях 1, 2 і 3, 4, відповідно, а недиагональними – параметри реорієнтаційного перескоку $\Omega_{1,2}$, $\Psi_{\alpha\beta}^{kk'}(nn')$ – енергія диполь-дипольної взаємодії. Тут різниця енергій між орієнтаційними станами 1, 2 і 3, 4 має зміст поля типу одноіонної анізотропії $\Delta = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2$.

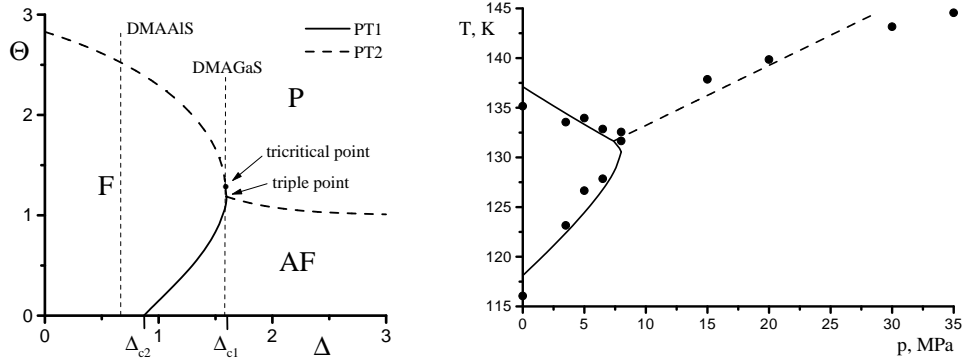


Рис. 3: Фазові діаграми (Θ, Δ) і (T, p) , що демонструють вплив поля одноіонної анізотропії та гідростатичного тиску на кристали DMAAIS-DMAAIS. Значення Θ і Δ подано у відносних одиницях. Суцільні та пунктирні лінії позначають, відповідно, фазові переходи першого та другого роду, а кружечки – експериментальні дані [Yasuda N. et al., *Ferroelectrics*, 1999, **223**, 71].

Шляхом розрахунків, виконаних в НСП з використанням критерію мінімальності вільної енергії при дотриманні певних співвідношень між параметрами взаємодії, встановлено (Рис. 3), що послідовність фаз, характерна для DMAAIS (антисегнетофаза \rightarrow сегнетофаза \rightarrow парафаза при зростанні температури), реалізується при проміжних значеннях поля одноіонної анізотропії (різниці енергій між парами рівнів). В області її великих значень система стає ефективно двостановою через “вимороження” високоенергетичних станів. В околі потрійної точки існує невелика область, в якій обидва переходи є першого роду, як це насправді є у кристалі DMAAIS. Типову поведінку кристалу DMAAIS можна отримати припустивши, що значення параметра Δ менше за Δ_{c2} (Рис. 3). Подібного ефекту зникнення антисегнетофази можна також досягти при збільшенні значення параметра реорієнтаційного перескоку.

Відтворення експериментальної діаграми фазових переходів під дією гідростатичного тиску [Yasuda N. et al., *Ferroelectrics*, 1999, **223**, 71] отримано за умови залежності від тиску і констант взаємодії, і параметра Δ ($\Delta = \Delta_0(1 + s'p)$; $a_1 = a_{10}(1 + sp)$, $b_1 = b_{10}(1 + sp)$, і т.д.). Найточніше співпадіння з експериментом досягнуто при $s = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ і $s' = 7.4 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ (Рис. 3). Таким чином, лише одночасне врахування обох ефектів дозволяє отримати реалістичний опис залежності температур фазових переходів від гідростатичного тиску (особливо в області високих тисків).

Проведено також дослідження ФП між пара- та сегнетофазою на основі моделі (2) у наближенні фіксованих заселеностей орієнтаційних станів, що вважаються незалежними від температури модельними параметрами. При малій заселеності ($N_2 < 0.076$) високоенергетичних позицій 3 і 4 згаданий ФП у цьому підході є другого роду і близький до трикритичної точки, що відповідає поведінці кристалу DMAAIS. У випадку DMAGaS слід брати до уваги зміну заселеностей позицій з температурою.

В рамках запропонованої багатостанової моделі досліджено роль квадратичних флуктуацій параметра порядку (т.зв. гаусове наближення) у ФП поблизу потрійної точки. Розклад виразів для середніх і кореляторів в ряд за степенями флуктуаційної частини гамільтоніану та відповідне усереднення виконано в рамках методики, що базується на теоремі Віка для операторів Хаббарда, за допомогою техніки семіінваріантів з використанням внутрішньоузгодженої процедури Онишкевича [Onyszkiewicz Z., Wierzbicki A., Physica B, 1988, **151**, 462]. Побудовано узагальнений вираз для вільної енергії у наближенні Онишкевича для систем з довільним числом станів базису

$$F/N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{kk' \\ \alpha\alpha'}} \langle D_k^\alpha \rangle \psi_{kk'}^{\alpha\alpha'} \langle D_{k'}^{\alpha'} \rangle - \Theta \sum_k \overline{L_k(y_k^x, y_k^y)} + \frac{1}{2\beta} \sum_{\substack{kk' \\ \alpha_1\alpha_2 \\ \gamma_1\gamma_2}} j_{kk}^{\alpha_1\alpha_2} (\hat{S}^{-1})_{k,k'}^{\alpha_1\alpha_2, \gamma_1\gamma_2} j_{k'k'}^{\gamma_1\gamma_2},$$

де $L_k = \ln Z_k$, $S_{k,k'}^{\alpha_1\alpha_2, \gamma_1\gamma_2} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \psi_{kk'}^{\alpha_1\gamma_1}(\mathbf{q}) \psi_{k'k}^{\gamma_2\alpha_2}(\mathbf{q})$, $S_{k',k}^{\gamma_1\gamma_2, \alpha_1\alpha_2} = S_{k,k'}^{\alpha_1\alpha_2, \gamma_1\gamma_2}$, $\psi_{kk'}^{\alpha\alpha'}$ – матриця фур'є-образів взаємодії, лінія над виразом позначає його усереднення за двокомпонентним гаусовим розподілом, що задається матрицею \hat{j}_{kk} . Показано, що виконуються умови самоузгодження $\partial(F/N)/\partial\langle D_k^\alpha \rangle = 0$ і $\partial(F/N)/\partial j_{kk}^{\alpha_1\alpha_2} = 0$. Розраховані флуктуаційні поправки до отриманої в НСП фазової діаграми показують, що при достатньо далекосяжній взаємодії між частинками діаграма зберігає форму, яка відповідає НСП (Рис. 3). Встановлено, що в околі потрійної точки зростають флуктуації як в сегнето-, так і антисегнетоелектричного параметрів порядку, тому середньоквадратичні відхилення є того ж порядку незалежно від роду ФП.

У **четвертому розділі** вивчено вплив поперечного електричного поля на діелектричні властивості багатопідграткових сегнетоелектриків (GPI, RS) зі складною просторовою орієнтацією ефективних дипольних моментів, пов'язаних зі структурними групами у кристалічній ґратці.

Особливістю структури фосфіту гліцину (GPI) є водневі зв'язки між тетраедрами HPO_3 , що утворюють безмежні ланцюжки вздовж кристалографічної осі c [Averbuch-Pouchot M.-T., Acta Crystallogr. C, 1993, **49**, 815]. Впорядкування протонів на цих зв'язках (ефективні дипольні моменти) викликає перехід у сегнетоелектричний стан зі спонтанною поляризацією вздовж осі b ,

перпендикулярної до ланцюжків водневих зв'язків. Як встановив проведений нами симетрійний аналіз, воно супроводжується антипаралельним (антисегнетоелектричного типу) впорядкуванням диполів сусідніх водневих ланцюжків.

Структурні дані та проведений симетрійний аналіз дозволили описати сегнетоелектричний перехід в сульфаті гліцину $\vec{P}_S \parallel Y$ на базі моделі протонного впорядкування і розглянути ефект дії поперечного поля $\vec{E} \parallel Z$. Гамільтоніан протонної підсистеми розділено на короткосяжну та далекосяжну частини: $\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_L$; \hat{H}_S включає внутрішньоланцюжкові взаємодії між протонами на сусідніх зв'язках

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_{lm} [j (S_{lm1}^z S_{lm2}^z + S_{lm3}^z S_{lm4}^z) + j' (S_{lm2}^z S_{l,m+1,1}^z + S_{lm4}^z S_{l,m+1,3}^z)], \quad (3)$$

де l – індекс ланцюжка заданого типу (a для $k = 1, 2$ та b для $k = 3, 4$), m – індекс комірки в межах даного ланцюжка, а \hat{H}_L містить далекосяжні внутрішньоланцюжкові та міжланцюжкові взаємодії, записані у наближенні середнього поля. За допомогою процедури мінімізації вільної енергії ($\partial F / \partial \eta_i = 0$, $\delta^2 F > 0$) з врахуванням короткосяжних взаємодій методом трансфер-матриці отримано систему рівнянь самоузгодження. З умови появи їх ненульових розв'язків отримано рівняння, що визначає температуру ФП T_c при $\vec{E} \parallel Z$. При малих значеннях поля E_z температура фазового переходу парафаза-сегнетофаза зменшується як E_z^2 . Досліджено поведінку діелектричної сприйнятливості $\chi_{yy} = -\partial^2 F / \partial E_y^2$ вздовж сегнетоелектричної осі: при $E_z \neq 0$ вона розбігається в точці T_c , а при заданій температурі $T > T_c$ спадає пропорційно до E_z^2 (для достатньо слабких полів), що можна трактувати як наслідок зсуву T_c до нижчих температур. Поздовжня компонента сприйнятливості χ_{zz} при $T > T_c$ також зменшується пропорційно до E_z^2 .

Розрахунок компонент χ_{yy} і χ_{zz} виявив суттєву роль короткосяжних взаємодій між протонами у формуванні спостережуваної високої поляризованості кристалу в напрямку ланцюжків водневих зв'язків. Якщо знехтувати далекосяжними взаємодіями, відношення сприйнятливостей в парафазі наростає при низьких температурах: при $\tilde{T} \leq 0.12(j + j')$ (що відповідає умові $T \leq 285$ K), $\chi_{zz} / \chi_{yy} \sim 3.0$, а при високих температурах $\chi_{zz} / \chi_{yy} \sim 0.5$. Для узгодження з експериментом ($\chi_{zz} \approx \varepsilon'_c \approx 200$ при $T = 273$ K [Dacko S. et al., Phys. Lett. A, 1996, **223**, 217]) слід додатково припустити, що внаслідок зміщення протонів на зв'язках під дією поля, відбувається додатковий перенос заряду на суміжних іонах гліцину ($q = 0.17e \rightarrow q^* = (0.85-1.00)e$).

Для оцінки змін діелектричних властивостей системи при дії поля $E_z \equiv E_c$ використано розклад Ландау для вільної енергії:

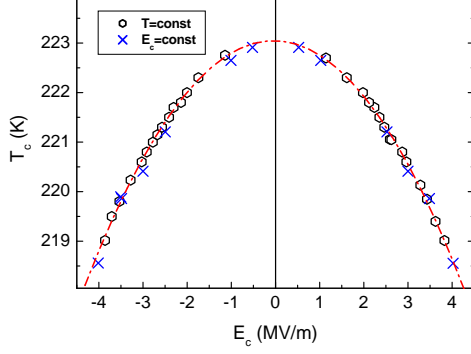


Рис. 4: Вплив поперечного електричного поля на температуру ФП T_c у фосфіті гліцину (дані вимірювань З. Чаплі та С. Дацка: \times – температурна залежність проникливості при $E_c = \text{const}$, \diamond – польова залежність проникливості при $T = \text{const}$) [Stasyuk I., Czaplа Z., Dacko S., Velychko O., J. Phys.: Condens. Matter, 2004, **16**, 1963].

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a\eta_b^2 + \frac{1}{2}b\eta_c^2 + \frac{1}{4}c\eta_b^4 + \frac{1}{4}d\eta_c^4 + \frac{1}{2}f\eta_b^2\eta_c^2 - E_c\eta_c, \quad (4)$$

де $a = a'(T - T_c^0)$, $b = b'(T - T^*)$, $a', b', c, d > 0$ і $T^* < T_c^0$. Температура переходу в сегнетофазу зменшується під дією поля пропорційно до E_c^2 : $T_c = T_c^0 - (f/a'b_0^2)E_c^2$, де $b_0 = b'(T_c^0 - T^*)$. Цей ефект має місце при $f > 0$ і виникає внаслідок білінійної взаємодії між компонентами поляризації вздовж осей b і c . ФП може відбуватися як за рахунок зміни температури, так і під впливом електричного поля E_c (в діапазоні температур $T \leq T_c^0$). При цьому в точці ФП $\tilde{\chi}_{zz}^{-1}$ змінюється стрибком, величина якого пропорційна, відповідно, до E_c^2 або до відхилення даної температури від температури ФП за відсутності поля E_c :

$$\tilde{\Delta}_1 \equiv \tilde{\chi}_{zz}^{-1}|_{T=T_c+0} - \tilde{\chi}_{zz}^{-1}|_{T=T_c-0} = \frac{2f^2}{cb_0^2}E_c^2, \quad \tilde{\Delta}_2 \equiv \tilde{\chi}_{zz}^{-1}|_{E_c^+=0} - \tilde{\chi}_{zz}^{-1}|_{E_c^-=0} = \frac{2a'f}{c}(T_c^0 - T).$$

Порівняння передбаченого польового ефекту з експериментальними даними демонструє добре узгодження (Рис. 4). Виходячи з цього, однозначно встановлено ряд співвідношень між значеннями коефіцієнтів розкладу Ландау (4).

У цьому ж розділі розглянуто аналогічний польовий ефект у сегнетовій солі (RS), де спонтанна поляризація у сегнетофазі ($T_{c2} < T < T_{c1}$) формується дипольними моментами чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів у елементарній комірці. З метою розширення можливостей опису фазових переходів та дослідження як поздовжніх, так і поперечних діелектричних характеристик кристалів RS, запропоновано узагальнення моделі Міцуї [Mitsui T., Phys. Rev., 1958, **111**, 1259]. Враховано, що вектори $\Delta\vec{\mu}_i$ ($\mu_i = 1, \dots, 4$) (які формують спонтанну поляризацію у сегнетоелектричному стані) зорієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей. Сформульовано чотирипідграткову псевдоспінову модель:

$$\begin{aligned}
H_{3D} = & -\frac{1}{2} \sum_{ik,jk} J_{kk}(i,j) S_{ik}^z S_{jk}^z - \frac{1}{2} \sum_{ik,jl} K_{kl}(i,j) S_{ik}^z S_{jl}^z - \Delta \sum_i (S_{i1}^z + S_{i2}^z - S_{i3}^z - S_{i4}^z) \\
& - d_x E_x \sum_{ik} S_{ik}^z - d_y E_y \sum_i (S_{i1}^z - S_{i2}^z - S_{i3}^z + S_{i4}^z) - d_z E_z \sum_i (S_{i1}^z - S_{i2}^z + S_{i3}^z - S_{i4}^z), \quad (5)
\end{aligned}$$

де $J_{kk}(i, j)$ і $K_{kl}(i, j)$ описують між- та внутрішньопідграткові взаємодії. Внутрішнє поле Δ відображає асиметрію заселеностей подвійних позицій атомів; E_α ($\alpha = x, y, z$) – компоненти зовнішнього електричного поля. Окрім параметра порядку η_1 , що описує сегнетоелектричне впорядкування вздовж осі a , та параметра η_4 , що відповідає за протифазне впорядкування виділених елементів структури ($\eta_{1,4} = \frac{1}{2} [(\langle S_1^z \rangle + \langle S_2^z \rangle) \pm (\langle S_3^z \rangle + \langle S_4^z \rangle)]$), існують також параметри порядку η_2 і η_3 , пов'язані з впорядкуванням диполів вздовж осей b і c , відповідно: $\eta_{2,3} = \frac{1}{2} [(\langle S_1^z \rangle - \langle S_2^z \rangle) \mp (\langle S_3^z \rangle - \langle S_4^z \rangle)]$. В рамках НСП отримано рівняння для середніх значень псевдоспінів: $\langle S_k^z \rangle = \frac{1}{2} \tanh(\frac{1}{2} \beta H_k)$, $k = 1, \dots, 4$, H_k – самоузгоджені внутрішні поля. Термодинамічно стійкі розв'язки для параметрів порядку η_k визначено за критерієм мінімальності вільної енергії.

Встановлено, що зсуви критичних температур T_{c1} і T_{c2} під дією поля пропорційні до E_y^2 . Їх знаки та величини залежать також від значень параметрів взаємодії a_2 і a_3 (введено безрозмірні змінні $h = \Delta/S$, $a_1 = [(K_{13} + K_{14}) - (J + K_{12})]/S$, $a_{2,3} = [(K_{13} - K_{14}) \mp (J - K_{12})]/S$, $S = (K_{13} + K_{14}) + (J + K_{12})$). Зі структурних міркувань $K_{12} > J$, з чого слідує $a_2 > a_3$. Якщо покласти $a_1 = 0.284$ і $h = 0.32$ (для найкращого узгодження з критичними температурами кристалу RS за відсутності поля), то при $a_3 \lesssim -0.25$ температурний діапазон існування сегнетофазы звужується при зростанні E_y і значення спонтанної поляризації зменшується. Цей ефект узгоджується з даними досліджень релаксаційних явищ в RS при дії поперечного електричного поля [Fugiel B., Physica B, 2003, **325**, 256]. З розрахунків діелектричної сприйнятливості отримано, що обернена складова χ_{yy}^{-1} має стрибки у точках переходу при $E_y \neq 0$, пропорційні до квадрату напруженості поля, хоча ФП залишаються переходами другого роду.

Основні результати та висновки

1. Для опису динаміки моделі де Жена, модифікованої з метою врахування внутрішнього асиметричного поля вакансійної природи, розвинуто підхід, який в рамках методу функцій Гріна базується на наближенні когерентного потенціалу та узагальненні локального формалізму шляхом врахуванням локальних конфігурацій в оточенні виділеного псевдоспіна у гратці; встановлено, що у випадку нерівноважного безладу поле вакансій приводить до розщеплень у спектрі псевдоспінових збуджень.
2. Для дослідження впливу породженого вакансіями внутрішнього поля на термодинаміку і динаміку систем, що описуються псевдоспіновою моделлю.

лю Міцуї (ангармонічна підсистема іонів кисню у ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), запропоновано її модифікацію, яка впроваджує додаткову підгратку з вакансіями зі збереженням центросиметричності системи.

3. При дослідженні термодинаміки модифікованої моделі Міцуї в рамках кластерного підходу (при точному врахуванні внутрішньокміркових кореляцій псевдоспінів) встановлено, що пов'язане з вакансіями внутрішнє бімодальне поле впливає (поряд зі згаданими кореляціями) на умови появи полярної фази, а також на фазові переходи першого роду між різними неполярними фазами при нерівноважному розподілі вакансій. Згадані фазові переходи (які проявляються як ефекти бістабільності) відбуваються як при зміні температури (нижче критичної точки), так і концентрації вакансій чи параметрів бімодального поля. У випадку рівноважного розподілу вакансій при заданій їх середній концентрації виявлено можливість розшарування системи на області з різним вмістом вакансій та різною неполярною орієнтацією псевдоспінів.
4. Застосування методу функцій Гріна та наближення когерентного потенціалу з використанням двочастинкового кластера як базису для локаторного формалізму показало, що під впливом внутрішнього бімодального поля число гілок у спектрі псевдоспінових збуджень модифікованої моделі Міцуї додатково подвоюється (загальне число гілок визначається ще й ефектом давидівського розщеплення). Це веде до появи розщеплених зон збуджень навіть у неполярних фазах.
5. Отримані на основі запропонованої чотиристанової моделі у наближенні середнього поля за взаємодією фазові діаграми демонструють, що сегнетофаза у кристалах DMAAIS-DMAGaS існує як проміжний стан лише у певному проміжку значень поля одноіонної анізотропії (яке тут відповідає різниці енергій орієнтаційних станів груп DMA) і зникає при його зростанні; подібний вплив на послідовність фаз має величина параметра тунельного реорієнтаційного перескоку. Показано, що переходи до впорядкованих фаз можуть бути як першого, так і другого роду; відповідні критерії встановлено як у підході фіксованих чисел заповнення збуджених орієнтаційних станів, так і при їх рівноважному розгляді.
6. Базуючись на результатах теоретичного дослідження в рамках теорії Ландау, передбачено і описано характер діелектричних аномалій в точках фазових переходів у кристалах DMAAIS і DMAGaS.
7. Мікроскопічний опис впливу гідростатичного тиску на температури фазових переходів у DMAGaS довів, що однаково важливу роль у цьому ефекті відіграють зміни з тиском як констант далекодії, так і одноіонної анізотропії; їх врахування дало можливість кількісно відтворити експериментальну фазову діаграму (T, p) .

8. Розрахунок гаусових флуктуацій поляризації на основі запропонованого узагальнення методу Онишкевича для багатостанових систем типу лад-безлад встановив, що у випадку чотиристанової моделі через близькість області фазових переходів до потрійної точки (кристал DMAGaS) зростають флуктуації параметрів порядку і для поздовжньої, і для поперечної поляризації (відносно полярної осі), тому середньоквадратичні відхилення є одного порядку для фазових переходів першого і другого роду.
9. В рамках запропонованої псевдоспінової моделі кристалу GPI з врахуванням методом трансфер-матриці протонних кореляцій вздовж ланцюжків водневих зв'язків передбачено ефект придушення спонтанної поляризації під дією зовнішнього поперечного електричного поля та пониження температури переходу пропорційно до квадрату напруженості поля. Встановлено, що короткосяжні протонні кореляції у ланцюжках спричиняють суттєве збільшення діелектричної сприйнятливості у цьому напрямку.
10. Встановлено, що поперечна компонента діелектричної сприйнятливості кристала GPI змінюється стрибкоподібно у поперечному електричному полі в точці сегнетоелектричного фазового переходу другого роду; цей ефект, як показано на основі двопараметричного розкладу Ландау, зумовлений взаємодією поздовжнього (сегнетоелектричного) та поперечного (впорядкування антисегнетоелектричного типу вздовж полярної осі) параметрів порядку. Величина стрибка пропорційна до квадрату напруженості поля; на польових залежностях вона наростає при пониженні температури пропорційно до $T_c - T$.
11. Для опису діелектричних властивостей та фазових переходів у сегнетоелектриках типу сегнетової солі запропоновано чотиріпідградкову псевдоспінову модель, яка є узагальненням моделі Міцуї. У рамках середньопольового підходу показано, що прикладання поперечного електричного поля веде до часткового придушення спонтанної поляризації і звуження області її існування та появи стрибків поперечної складової спонтанної поляризації у точках фазових переходів, величина яких пропорційна до квадрату напруженості поля.

Результати дисертації опубліковано в таких роботах:

1. Стасюк І., Величко О. Спектр псевдоспінових збуджень у моделі Міцуї у симетричному поздовжньому випадковому полі // Фізичний збірник НТШ (Львів). — 1998. — Т. 3. — С. 294–314.
2. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Influence of oxygen nonstoichiometry on localization of apex oxygens in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ crystals // Ukrainian J. Phys. — 1999. — Vol. 44, no. 6. — Pp. 772–781.
3. Stasyuk I.V., Velychko O.V. New type phase transitions in the Mitsui model with bimodal random field // Condens. Matter Phys. — 1999. — Vol. 2, no. 4(20). — Pp. 595–602.

4. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Microscopic model of phase transition in the crystals of DMAAIS and DMAGaS type // *Journ. Phys. Studies.* — 2000. — Vol. 4, no. 1. — Pp. 92–99.
5. Stasyuk I.V., Velychko O.V., Czapla Z., Czukwinski R. Thermodynamics and dielectric anomalies of DMAAS and DMAGaS crystals in the phase transitions region (Landau theory approach) // *Condens. Matter Phys.* — 2000. — Vol. 3, no. 1(21). — Pp. 213–222.
6. Kapustianik V., Sveleba S., Stasyuk I., Velychko O., Czapla Z., Tchukvinskyi R. Dielectric and electrooptic properties of the DMAMeS (Me = Al, Ga) crystals in the region of low temperature phases // *Phys. stat sol. (b).* — 2001. — Vol. 228, no. 3. — Pp. 785–798.
7. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Order-disorder model of phase transitions in the DMAGaS-DMAAIS family crystals // *Phase Transitions.* — 2001. — Vol. 73, no. 3. — Pp. 483–501.
8. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Velychko O.V. Microscopic aspects of pressure influence on order-disorder type ferroelectrics // *Ferroelectrics.* — 2003. — Vol. 288. — Pp. 133–145.
9. Stasyuk I., Czapla Z., Dacko S., Velychko O. Proton ordering model of phase transitions in hydrogen bonded ferroelectric type systems: the GPI crystal // *Condens. Matter Phys.* — 2003. — Vol. 6, no. 3(35). — Pp. 483–498.
10. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Gaussian fluctuations of polarization in the region of phase transitions in DMAGaS-DMAAIS ferroelectrics in the framework of the four-state model // *Condens. Matter Phys.* — 2004. — Vol. 7, no. 1(37). — Pp. 141–155.
11. Stasyuk I., Czapla Z., Dacko S., Velychko O. Dielectric anomalies and phase transition in glycinium phosphite crystal under the influence of a transverse electric field // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2004. — Vol. 16, no. 12. — Pp. 1963–1979.
12. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Theory of electric field influence on phase transition in GPI // *Ferroelectrics.* — 2004. — Vol. 300. — Pp. 121–124.
13. Stasyuk I.V., Velychko O.V. The energy spectrum and the damping of the pseudospin excitations in the modified de Gennes model in the CPA: Preprint ICMP-94-8E. — Lviv: ICMP of Natl. Acad. Sci. of Ukraine, 1994. — 22 p.
14. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model: Preprint cond-mat/0412642: arXiv, 2004. — 9 p.
15. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Energy spectrum and pseudospin excitation damping in the modified transverse field Ising model with vacancies // *Ukr.-French Symp. “Condensed Matter: Science & Industry”*, Lviv, 1993. — P. 292.
16. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Vacancy induced internal effective field and dynamics of anharmonic vibrations of oxygen ions subsystem in high- T_c superconductors // *EURODIM94, Lyon, 1994. PFIV10.* — P. 461.

17. Velychko O.V. Anharmonic vibrations of apex oxygens in the vacancy induced field in the oxygen subsystem of high-temperature superconductors // Int. workshop on stat. physics and condens. matter theory, Lviv, 1995. — P. 95.
18. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Influence of oxygen vacancies on anharmonic vibrations of apex oxygen subsystem in high- T_c superconductors // XVI Conf. RAMIS'95, Poznań, Poland, 1995. — P. 35.
19. Velychko O.V. Influence of oxygen nonstoichiometry on localization of apex oxygens in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ type crystals // Abstr. Intern. school "Strongly correlated systems and critical phenomena", Dubna, Russia, 1997. — P. 49.
20. Velychko O.V. Vacancy induced rearrangement phase transitions in apex oxygen subsystem of HTSC with YBaCuO -type structure // INTAS-Ukraine Workshop on Condens. Matter Physics, Lviv, 1998. — P. 126.
21. Stasyuk I.V., Velychko O.V. New type of phase transitions in the Mitsui model with bimodal random field // Abstr. IV Ukr.-Pol. meeting on phase transitions and ferroelectric physics, Dnepropetrovsk, 1998. — P. 52.
22. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Model description of thermodynamics of DMA-GaS and DMAAIS ferroelectrics // NATO ARW on Modern Aspects of Ferroelectricity and Open Ukr.-French Meeting on Ferroelectricity, Kiev, 2000.
23. Stasyuk I.V., Velychko O.V., Czaplá Z., Czukwinski R. Four-state order-disorder model for thermodynamics and dynamics of DMAGaS and DMAAIS crystals // XXV Int. School and IV Pol.-Ukr. Meeting on Ferroelectrics Physics, Kraków, Poland, 2000.
24. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Model description of ionic group in DMAGaS and DMAAIS crystals // XIV Pol.-Czech Seminar "Structural and Ferroelectric Phase Transitions", Swinoujście, Poland, 2000. — Pp. 0–9.
25. Stasyuk I., Velychko O., Czaplá Z., Dacko S. Microscopic model of phase transitions in GPI crystal under influence of external electric field // VI Ukr.-Pol. and II East-European Meeting on Ferroelectrics, Uzhgorod–Synjak, 2002.
26. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Velychko O.V. Microscopic aspects of pressure influence on order-disorder ferroelectrics // Ferroelectric Thin Films 2002 and 2nd Franco-Ukr. Workshop on Ferroelectricity, Dinard, 2002.
27. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Thermodynamics of DMAGaS-DMAAIS ferroelectrics in microscopic description considering Gaussian fluctuations // Thermodynamics 2003, Cambridge UK, 2003. — P. 98.
28. Stasyuk I., Velychko O. Theory of electric field influence on phase transitions in GPI crystal // EMF2003, Cambridge UK, 2003. — P. 320.
29. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model // NATO ARW "Dimensionality effects and non-linearity in ferroics", Lviv, 2004. — P. 101.

Величко О.В. Дослідження польових ефектів у локально-ангармонічних та сегнетоелектричних системах з переходами лад-безлад. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2005.

Метою даної дисертації є розробка мікроскопічної теорії польових ефектів у системах з переходами типу лад-безлад, де структурні елементи можуть перебувати у декількох станах. Шляхом модифікації моделей де Жена і Мицуї та розрахунків в рамках узагальненої схеми методу когерентного потенціалу встановлено, що у локально-ангармонічних системах вплив вакансійних полів веде до появи нових фаз і фазових переходів з можливим виникненням бістабільності або фазового розшарування (апексні кисні у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), а в спектрі колективних збуджень з'являються додаткові підзони. Для систем з співіснуванням впорядкувань сегнето- та антисегнетоелектричного типу вздовж різних осей запропоновано мікроскопічні багатостанові моделі з базисним врахуванням локальних кореляцій у формалізмі операторів Хаббарда і розвинено теорію термодинамічних та діелектричних властивостей кристалів DMAAIS-DMAGaS, GPI і RS. Це дозволило описати вплив кристалічного поля типу одноіонної анізотропії (енергетичної нееквівалентності орієнтаційних станів) на послідовність і рід фазових переходів та їх зміну під тиском у сегнетоелектриках DMAAIS-DMAGaS. Показано, що дія поперечного електричного поля на системи зі складною орієнтацією ефективних диполів (кристали GPI і RS) веде до придушення спонтанної поляризації, стрибків поперечної діелектричної сприйнятливості у точках фазових переходів та зміни їх температур.

Ключові слова: мікроскопічні моделі, фазові переходи лад-безлад, сегнетоелектрики, вакансії, випадкові поля, поперечні поля

Величко О.В. Исследование полевых эффектов в локально-ангармонических и сегнетоэлектрических системах с переходами порядок-беспорядок. – Рукопись.

Дисертація на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2005.

Целью данной диссертации является разработка микроскопической теории полевых эффектов в системах с переходами типа порядок-беспорядок, где структурные элементы могут пребывать в нескольких состояниях. Путем модификации моделей де Жена и Мицуи с проведением расчетов в рамках обобщенной схемы когерентного потенциала установлено, что в локально-ангармонических системах влияние вакансионных полей приводит к возник-

новению новых фаз и фазовых переходов с возможным возникновением бистабильности либо фазового расслоения (подсистема апексного кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), а в спектре коллективных возбуждений появляются дополнительные подзоны. Для систем, в которых упорядочения сегнето- и антисегнетоэлектрического типа вдоль разных осей сосуществуют, предложены микроскопические модели с многими локальными состояниями, учитывающие локальные корреляции в базисном представлении с помощью операторов Хаббарда, и развита теория термодинамических и диэлектрических свойств кристаллов DMAAIS-DMAGaS, GPI и RS. Это позволило описать влияние кристаллического поля типа одноионной анизотропии (энергетической неэквивалентности ориентационных состояний) на последовательность и род фазовых переходов и их изменение под давлением в сегнетоэлектриках DMAAIS-DMAGaS. Показано, что действие поперечного электрического поля на системы со сложной ориентацией эффективных диполей (кристаллы GPI и RS) ведет к подавлению спонтанной поляризации, скачкам поперечной диэлектрической восприимчивости в точках фазовых переходов, а также изменению их температур.

Ключевые слова: микроскопические модели, фазовые переходы порядок-беспорядок, сегнетоэлектрики, вакансии, случайные поля, поперечные поля

Velychko O.V. Study of field effects in locally anharmonic and ferroelectric systems with order-disorder phase transitions. – Manuscript.

Thesis on search of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.02 – theoretical physics, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2005.

The thesis presented is aimed on the theoretical study of field effects in systems with order-disorder transitions where structural elements can occupy several states, namely: a role of vacancy induced internal field in locally anharmonic systems described by the de Gennes and Mitsui models, an influence of the field of the single-ion anisotropy type on thermodynamics of DMAAIS-DMAGaS ferroelectrics and changes of dielectric properties of systems with a complex spatial orientation of effective dipoles (glycinium phosphite, Rochelle salt) caused by external electric field. The theory presented is based on the many-state order-disorder models.

In the modified de Gennes model the existence of vacancies causes an appearance of effective internal field of correlative nature creating an additional energy subband in the quasi-particle spectrum. The influence of this field onto the energy spectrum, the damping and the density of states was studied by means of the coherent potential approximation (CPA). In the framework of the modified Mitsui model the vacancy influence is modelled by random fields with a bimodal distribution. In the case of a nonequilibrium vacancy distribution the system possesses one or two first order phase transitions between nonpolar phases for the certain regions of vacancy concentrations. These transitions correspond to a bistable behaviour and

phase separation in real systems (such as high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$). Investigation of dynamics using the RPA and CPA methods has shown that the random field caused an appearance of two additional bands in the pseudospin excitation density of states.

A four-state microscopic model is proposed for a description of the sequence of phase transitions in complex ferroelectric crystals with orientational ordering of ionic group, e.g. of DMAGaS and DMAAIS type, where a coexistence of ferroelectric and antiferroelectric orderings as well as reorientation of dimethylammonium (DMA) groups are taken into account. An interaction between the groups in their orientational states is taken into account in the dipole-dipole approximation. Thermodynamic characteristics of the model (spontaneous polarization, occupancy of orientational states, dielectric susceptibility, phase diagrams) are derived in the mean field approximation by means of the Hubbard operator representation having regard to the local states. The ferroelectric phase suppression under the hydrostatic pressure is explained taking into account the single-ion anisotropy field (difference between energies of orientational states of DMA groups). The generalization of the Onyszkiewicz approach for description of the Gaussian fluctuations on the many-site models is elaborated. It is shown that in the region of the triple and tricritical points they are of the same order of magnitude for both the first and second order phase transitions. The obtained results coincide well with experimental data.

The proton ordering model for description of thermodynamics and dielectric properties of glycinium phosphite (GPI) crystals as functions of temperature and electric field magnitude is proposed. The developed approach allows one to interpret the field induced shift of the paraelectric-ferroelectric phase transition to lower temperatures with magnitude proportional to E_c^2 (where E_c is the field applied perpendicularly to the ferroelectric b -axis) as the result of coexistence of simultaneous ferroelectric and antiferroelectric orderings along the different axes. An exact consideration of short-range correlations along the chains by means of the transfer-matrix technique proved their important contribution to the abnormally high dielectric susceptibility of the GPI crystal along the direction of chains. A theoretical description of the observed dielectric anomalies, given on the basis of the microscopic model considering the proton ordering as well as the phenomenological Landau free energy approach, is in good agreement with the experiment.

A simple four-sublattice order-disorder model is proposed for description of phase transitions and dielectric properties of the Rochelle salt crystal. Symmetry properties of the lattice and spatial orientations of effective dipoles connected with asymmetric structure units in the elementary cell are taken into account. An effect of the transverse electric field on spontaneous polarization, shifts of the phase transition points and dielectric susceptibility anomalies is studied.

Keywords: microscopic models, order-disorder phase transitions, ferroelectrics, vacancies, random fields, transverse fields