

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

АНДРУСИК Андрій Ярославович

УДК 538.9, 538.956, 53.092, 53.096

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ І ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
СЕГНЕТОАКТИВНИХ СПОЛУК ІЗ ДВОЯМНИМ  
АСИМЕТРИЧНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ**

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 – 2011

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор **Левицький Роман Романович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник відділу теорії модельних спінових систем, м. Львів.

Офіційні опоненти – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України **Височанський Юліан Миронович**, Ужгородський національний університет, завідувач кафедри фізики напівпровідників, м. Ужгород;

– доктор фізико-математичних наук, професор **Кориневський Микола Антонович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник відділу статистичної теорії конденсованих систем, м. Львів.

Захист відбудеться 26 жовтня 2011 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д35.156.01 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 дисертації розіслано 26 вересня 2011 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д35.156.01,  
кандидат фіз.-мат. наук



Т.Є. Крохмальський

**Актуальність теми.** Сегнетоактивні кристали типу лад-безлад вже протягом кількох десятиліть є об'єктами активних досліджень. Їх фізичні властивості (зокрема сегнетоелектричний фазовий перехід) в значній мірі визначаються процесами впорядкування певних елементів структури. Відповідно, моделі, які враховують рух лише цих елементів структури, відображають реальну фізичну картину процесів, що мають місце у відповідних сегнетоактивних кристалах типу лад-безлад. Результати, одержані на основі цих моделей спроможні пояснити поведінку фізичних характеристик досліджуваних сегнетоелектричних сполук.

Такі напівмікроскопічні моделі беруть свій початок від моделі Ізінга. З початку минулого сторіччя було розроблено багато методів для дослідження цієї моделі та її модифікацій. Зокрема було розроблено наближення середнього поля (НСП), яке історично було першим, метод трансфер-матриці, декораційні методи, методи локального поля, ренорм-групи, кластерні методи та інші.

Розвиток дослідження конкретної сегнетоактивної сполуки може відбуватися або шляхом розробки вищих наближень, які застосовуються до конкретної моделі цієї сполуки, або шляхом вдосконалення вже існуючої моделі, яку розглядають у відносно простому наближенні. Дослідження сегнетової солі відбувалося шляхом вдосконалення однієї з модифікацій моделі Ізінга, запропонованої Міцуї [T. Mitsui, *Phys. Rev.*, 1958, vol. 111 (no. 5), 1529]. Двопідграткову модель Ізінга із асиметричним двоямним потенціалом (модель Міцуї) було доповнено врахуванням п'єзоелектричного зв'язку [R. R. Levitskii *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67 (no. 17), 174112]. В рамках даної моделі у НСП авторам вдалося пояснити цілий ряд явищ, які до того були не зрозумілими. Зокрема, було описано сприйнятливості вільного і затиснутого кристалів, п'єзоелектричний резонанс та явище затискання кристала частотою [A. P. Moina *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71 (no. 13), 134108; A. Andrusyk (2011), *Piezoelectric Effect in Rochelle Salt*, M. Lallart (Ed.), InTech]. Вперше вдалося описати діелектричний відгук у широкому діапазоні частот: від статичного випадку до  $10^{10}$  Гц. Також модель Міцуї (без поперечного поля) було узагальнено шляхом врахування реальної просторової напрямленості елементарних дипольних моментів, упорядкування яких відповідає за сегнетоелектричний фазовий перехід у сегнетовій солі [I. V. Stasyuk and O. V. Velychko, *Ferroelectrics*, 2005, vol. 316 (No. 1), 51]. Таке узагальнення дозволило описати поперечні діелектричні властивості сегнетової солі. Також досліджувалася модель, що одночасно врахувала просторову напрямленість елементарних диполів і п'єзоелектричний зв'язок [R. R. Levitskii *et al.*, *Condens. Matter Phys.*, 2009, vol. 12 (no. 2), 295].

Незважаючи на значний прогрес, якого було досягнуто при дослідженні сегнетової солі в рамках двопідграткової моделі із асиметричним двоямним потенціалом, проблема теоретичного опису спостережуваної поведінки ряду фізичних характеристик сегнетової солі досі залишалася не розв'язаною. Так,

розрахована спонтанна поляризація є нижчою за експериментальну при всіх температурах. Крім того розрахована дійсна частина динамічної діелектричної проникності при температурах, нижчих за температуру нижнього фазового переходу є значно вищою за експериментальну в мікрохвильовому частотному діапазоні. Слід також згадати про резонансний діелектричний відгук, який спостерігається при частоті  $6.6 \times 10^{11}$  Гц ( $T = 80$  К) і який досі цілком не пояснено.

Слід зазначити кілька шляхів вирішення існуючих проблем. Наприклад, модель може бути доповнена врахуванням електрострикції, поперечного поля; може бути розширена з типу лад-безлад до змішаного: типу зміщення і лад-безлад (явно враховуючи зчеплення псевдоспінових мод із тими ґратковими модами зміщення, чиї власні вектори пов'язані із виникненням спонтанної поляризації). Крім того, приймаючи до уваги реальну структуру кристала сегнетової солі, слід досліджувати більш послідовну, чотиріпідґраткову [I. V. Stasyuk and O. V. Velychko, *Ferroelectrics*, 2005, vol. 316 (no. 1), 51; R. R. Levitskii *et al.*, *Condens. Matter Phys.*, 2009, vol. 12 (no. 2), 295]. Для вирішення ряду проблем у теорії фізичних властивостей сегнетової солі можна також використати вищі наближення, наприклад, кластерне наближення.

Зрозуміло, що практично дослідити максимально адекватну сегнетовій солі модель (таку, що враховуватиме всі згадані вище узагальнення) на даному етапі неможливо. Тому важливими і актуальними є дослідження моделі лише з одним з можливих узагальнень. Зокрема важливо з'ясувати вплив кожного узагальнення зокрема на фізичні характеристики сегнетоактивних кристалів з двомінімумним асиметричним потенціалом а також з'ясувати, чи можна в такий спосіб вирішити існуючі проблеми у фізиці сегнетоелектриків розглянутого типу.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана в ІФКС НАН України в рамках держбюджетних тем “Дослідження регулярних і неупорядкованих сегнетоактивних матеріалів у базисному підході” (держреєстрація № 0102U000219, 2002–2004р.), “Розробка теорії стрикційних та п'єзоелектричних ефектів в сегнетоактивних матеріалах типу лад-безлад, в тому числі і з водневими зв'язками” (держреєстрація № 0105U002084, 2005–2007р.), “Моделювання фізичних властивостей квантових ґраткових систем з сильними багаточастинковими кореляціями” (держреєстрація № 0108U001154, 2008–2012р.).

**Мета дисертації.** Метою даної дисертаційної роботи є дослідження фізичних властивостей сегнетоактивних матеріалів, які описуються двопідґратковими моделями із двоємним асиметричним потенціалом, а саме:

- з'ясування нових можливостей моделі Міцці, розширеної врахуванням поперечного поля, в описі термодинамічних та динамічних властивостей сегнетоактивних сполук із двоємним асиметричним потенціалом;

- побудова неупорядкованої моделі Міцуї і опис на її основі термодинамічних властивостей частково дейтерованої сегнетової солі;
- дослідження в рамках моделі Міцуї впливу гідростатичного тиску на фізичні характеристики сегнетової солі та гідросульфату рубідію і аналіз на основі отриманих результатів наявних експериментальних даних.

**Об'єктом дослідження** у цій роботі є регулярні та неупорядковані сегнетоактивні сполуки: сегнетова сіль та гідросульфат рубідію. **Предметом дослідження** є термодинамічні (діелектричні, пружні, п'єзоелектричні) та динамічні характеристики сегнетоактивних сполук з двоїмним асиметричним потенціалом. Для вирішення поставлених завдань у роботі **використано такі методи**: наближення середнього поля, наближення середнього кристала, метод рівнянь Блоха.

#### **Наукова новизна одержаних результатів**

- Для вибору оптимального набору параметрів було використано повні фазові діаграми моделі Міцуї, що дозволило належним чином описати термодинамічні характеристики сегнетової солі та гідросульфату рубідію. Показано, що врахування поперечного поперечного поля дозволяє покращити згоду теорії з експериментом для спонтанної поляризації сегнетової солі, не погіршуючи при цьому опис інших термодинамічних характеристик.
- При дослідженні гідросульфату рубідію на основі правильно врахованої структури кристала вдалося єдиним набором параметрів описати спостережувані температурні залежності поляризації, теплоємності і діелектричної проникності. Показано, що найкраща згода теорії з експериментом тут досягається в рамках моделі без поперечного поля.
- На основі наборів параметрів, одержаних із умови найкращої згоди теорії та експерименту для термодинамічних характеристик сегнетової солі та гідросульфату рубідію вдалося описати динамічні характеристики цих сегнетоелектричних кристалів.
- Показано, що врахування поперечного поля у моделі Міцуї приводить до появи двох додаткових резонансних мод у діелектричному спектрі. Для сегнетової солі встановлено, що вклад однієї з цих мод стає домінуючим у інфрачервоному частотному діапазоні за рахунок чого тут має місце резонансний діелектричний відгук. Проте спостережуваний на експерименті резонансний діелектричний відгук у інфрачервоному частотному діапазоні в  $RS$  свідчить про необхідність включати додаткові ступені вільності для коректного опису резонансної динаміки сегнетової солі.
- Запропоновано підхід до опису неупорядкованих систем, що описуються моделлю Міцуї. На його основі розраховано діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики частково дейтерованої сегнетової солі. Прове-

дено дослідження залежності її термодинамічних характеристик від параметрів протон-дейтронної взаємодії (*pd*-параметрів). Показано, що при певних значеннях цих параметрів при проміжних ступенях дейтерування є відсутні сегнетоелектричні фазові переходи (в усьому температурному інтервалі система перебуває у параелектричному стані), незважаючи на те, що при повному і повністю відсутньому дейтеруванні система має два фазових переходи другого роду.

- На основі згоди результатів розрахунків, одержаних в рамках запропонованого підходу до дослідження неупорядкованих систем, що описуються моделлю Міцуї із результатами, одержаними в рамках наближення середнього кристала, обґрунтовано застосовність наближення середнього кристала до дослідження неупорядкованих сегнетоелектричних кристалів даного типу.
- В рамках моделі Міцуї запропоновано підхід до опису впливу гідростатичного тиску на фізичні характеристики сегнетової солі та гідросульфату рубідію.

Можна вказати ряд головних аспектів **практичного і наукового значення одержаних результатів**. Підтверджено важливість врахування поперечного поля для адекватного опису спостережуваних термодинамічних та динамічних характеристик сегнетової солі в рамках моделі Міцуї. Порівняння результатів, одержаних в рамках запропонованого в роботі підходу для термодинамічних характеристик неупорядкованих сегнетоактивних сполук із дво-мінімумним асиметричним потенціалом із відповідними результатами наближення середнього кристала показало застосовність останнього до дослідження неупорядкованих сегнетоактивних сполук. Отриманий результат обґрунтовує можливість опису складних неупорядкованих сполук в рамках моделей і наближень, якими описуються відповідні регулярні сполуки. Запропонований в роботі спрощений підхід до опису впливу гідростатичного тиску на фізичні властивості сегнетової солі та гідросульфату рубідію показав свою ефективність та дозволив розрахувати пружні, діелектричні та п'єзоелектричні характеристики зазначених сегнетоелектриків при різних значеннях гідростатичного тиску.

До **особистого внеску здобувача** можна зарахувати отримання виразів для термодинамічних та динамічних характеристик моделі Міцуї із п'єзоелектричним зв'язком та поперечним полем. Ним запропоновано процедуру для вибору оптимальних параметрів теорії, що забезпечують найкращу згоду теорії з експериментом для термодинамічних та динамічних характеристик сегнетової солі та гідросульфату рубідію.

Значну увагу автор також приділив дослідженню неупорядкованих сегнетоактивних сполук із дво-мінімумним асиметричним потенціалом. Зокрема ним було розраховано термодинамічні характеристики частково дейтерованої сегнетової

солі і проведено аналіз залежності термодинамічних характеристик моделі від параметрів теорії.

Ним також було проведено ґрунтовне дослідження впливу гідростатичного тиску на фізичні характеристики сегнетової солі та гідросульфату рубідію.

Автор брав активну участь в аналізі та обговоренні отриманих теоретичних результатів. Ним було також проведено усі числові розрахунки, які представлені у вигляді наведених в роботі графіків.

**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: Робоча нарада НАТО “Розмірні ефекти і нелінійність у фероїках” (Львів, 2004); Міжнародна конференція “Статистична фізика 2005: сучасні задачі та нові застосування” (Львів, 2005); VIII Українсько-польська та III Східноєвропейська нарада з фізики сегнетоелектриків (Львів, 2006); Семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем” (Ужгород 2007); IX Українсько-польська та XXIX Міжнародна нарада з фізики сегнетоелектриків (Краків, Польща, 2008); Міжнародна конференція “Статистична фізика: сучасні задачі та застосування” (Львів, 2009); Семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем” (Ужгород 2010).

**Результати**, викладені в дисертації, **опубліковано** у шести статтях виданих у реферованих журналах, зазначених у переліках ВАК України, шести препринтах а також в матеріалах та тезах семи міжнародних конференцій.

**Структура та об’єм дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, п’яти розділів, в яких викладені результати оригінальних досліджень, висновків, двох додатків і списку цитованої літератури. Робота викладена на 129 сторінках (разом з літературою та додатками — 170 сторінок), включає бібліографічний список, що містить 159 найменувань.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено стан проблеми, актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи та відзначено її наукову новизну.

У **першому розділі** наведено короткий огляд робіт присвячених дослідженню сегнетоактивних сполук із двоамним асиметричним потенціалом. В рамках цього огляду описано фізичні властивості цих сполук, показано механізми сегнетоелектричного фазового переходу і їх зв’язок із структурою. Обговорено ряд цікавих явищ а також розглянуто методи та моделі, що використовуються для опису таких систем.

**Другий розділ** присвячено дослідженню термодинамічних характеристик кристалів RS та RHS на основі моделі Міцуї із поперечним полем. Зокрема, на основі симетрійного аналізу кристалічної структури кристала RHS було показано застосовність двопідґраткової моделі Міцуї до опису його фізичних влас-

тивостей. У випадку RS було розглянуто модель із п'єзоелектричним зв'язком [R. R. Levitskii *et al.*, Phys. Rev. B, 2003, vol. 67 (no. 17), 174112] яку було доповнено поперечним полем, чим було враховано можливість динамічних перескоків елементів структури, що упорядковуються. Гамільтоніан досліджуваної моделі

$$\begin{aligned}
H &= \sum_q \left[ \frac{1}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - v e_{14}^0 E_{1q} \varepsilon_4 - \frac{1}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_{1q}^2 \right] - \\
&- \sum_{q,q'} \left[ \frac{J_{qq'}}{2} (S_{q1}^z S_{q'1}^z + S_{q2}^z S_{q'2}^z) + K_{qq'} S_{q1}^z S_{q'2}^z \right] - \\
&- \sum_{qf} [\Omega S_{qf}^x + (\Delta_f - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu E_{1q}) S_{qf}^z]
\end{aligned} \tag{1}$$

було розглянуто у наближенні середнього поля. Перша сума у гамільтоніані (1) представляє пружну, п'єзоелектричну і електричну енергії жорсткої ґратки іонів, які не приймають участі у сегнетоелектричному русі. Відповідно величини  $c_{44}^{E0}$ ,  $e_{14}^0$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$  — “затравочні” пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливість. Друга сума описує пряму взаємодію між ЕСУ (елементами структури, що упорядковуються):  $J_{qq'}$  — потенціал взаємодії між ЕСУ, що належать до однакових підґраток, а  $K_{qq'}$  — потенціал взаємодії між ЕСУ, що належать до різних підґраток. У третій сумі перший доданок є поперечним полем, яке описує динамічні перескоки ЕСУ між двома положеннями рівноваги; другий доданок описує енергію, пов'язану з асиметрією потенціалу, яка є протилежною на різних підґратках:  $\Delta_1 = -\Delta_2 = \Delta$ , енергію зв'язку псевдоспінової системи із полем, створеним п'єзоелектричною деформацією та взаємодію із зовнішнім електричним полем  $E_{1q}$ .

В роботі було одержано вираз для вільної енергії, систему рівнянь для знаходження сегнетоелектричного  $\xi^z = \langle S_{q1}^z \rangle_0 + \langle S_{q2}^z \rangle_0$  та антисегнетоелектричного  $\sigma^z = \langle S_{q1}^z \rangle_0 - \langle S_{q2}^z \rangle_0$  параметрів порядку, а також вирази для діелектричних, пружних, п'єзоелектричних та теплових характеристик.

Проведення конкретних розрахунків потребує визначення параметрів теорії, які у випадку RS є наступними:

$$\tilde{\Omega}, \tilde{J}_0, \tilde{K}_0, \tilde{\Delta}, \tilde{\psi}_4, \tilde{\mu}, c_{44}^{E0}, e_{14}^0, \chi_{11}^{\varepsilon 0},$$

де  $\tilde{J}_0 = \sum_{q'} \tilde{J}_{qq'}$ ,  $\tilde{K}_0 = \sum_{q'} \tilde{K}_{qq'}$ . Параметри із тильдою відповідають звичайним параметрам, взятим у температурних одиницях. У випадку RHS маємо меншу кількість параметрів теорії:

$$\tilde{\Omega}, \tilde{J}_0, \tilde{K}_0, \tilde{\Delta}, \tilde{\mu}, \chi_{33}^{\varepsilon 0}.$$

Для вибору параметрів теорії було використано фазову діаграму моделі Міцуні [Yu.I. Dublenych, Condens. Matter Phys., 2011, vol. 14 (No. 2), 23603]. А



са́ме, у випадку RS пошук можливих параметрів теорії проводився в тій області фазової діаграми, в якій відбувається два фазових переходи другого роду (область V). В області же де відбувається один фазовий перехід другого роду (область I) визначаються параметри теорії для RHS. Для кожної сполуки було запропоновано процедуру вибору параметрів теорії. В результаті проведеного дослідження було одержано точки на фазових діаграмах (рис. 1), які відповідають оптимальним наборам параметрів.

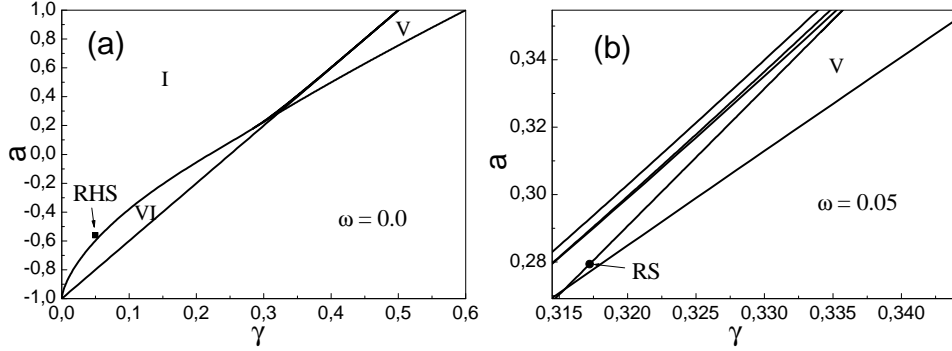


Рис. 1. Побудована у відносних параметрах ( $\gamma = \tilde{\Delta}/(2\tilde{R}^+)$ ,  $a = -\tilde{R}^-/\tilde{R}^+$ ) фазова діаграма моделі Міцуї (а) без поперечного поля; (б) із поперечним полем  $\omega = \tilde{\Omega}/(2\tilde{R}^+) = 0.05$ . На рисунках (а) та (б) зображено точки параметрів теорії, які забезпечують найкращу згоду теорії з експериментом для фізичних характеристик RS та RHS відповідно.

Було встановлено, що для RS найкраща згода теорії з експериментом має місце при  $\tilde{\Omega} = 113.467$  K, тоді як для RHS вона має місце при нульовому поперечному полі.

Грунтуючись на згоді теорії з експериментом для термодинамічних характеристик кристала RS (рис. 2) можна бачити, що врахування поперечного поля є важливе для їх коректного опису. Зокрема, врахування поперечного поля дозволило описати експериментальні дані для спонтанної поляризації. Також, на основі одержаних нами параметрів теорії були розраховані термодинамічні характеристики RHS, які були порівняні із експериментальними даними та результатами розрахунків, одержаними раніше.

У **третьому розділі** проведено дослідження динамічних властивостей сегнетоелектричних сполук RS та RHS. Це дослідження проведено в рамках методу рівнянь Блоха, які у нашому випадку мають вигляд

$$\hbar \frac{d\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_t}{dt} = \langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_t \times \mathcal{H}_{qf}(t) - \frac{\hbar}{T_1} \left[ \langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_{t\parallel} - \overline{\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_t} \right] - \frac{\hbar}{T_2} \langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_{t\perp}, \quad (2)$$

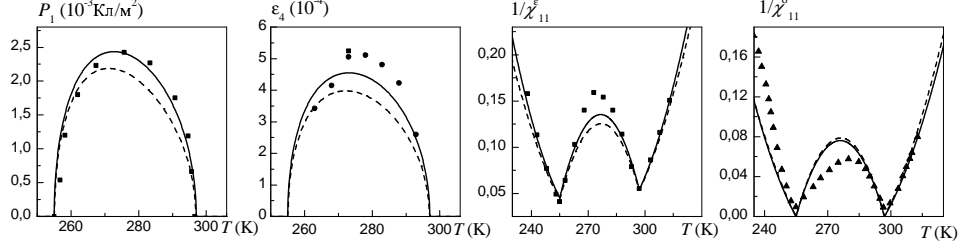


Рис. 2. Розраховані теоретично та експериментальні дані для спонтанних поляризації та деформації а також обернені сприйнятливості вільного та затиснутого кристала RS. Суцільні лінія — результат даної роботи, штрихова лінія — результат розрахунків в рамках моделі без поперечного поля [R. R. Levitskii *et al.*, Phys. Rev. B, 2003, vol. 67 (no. 17), 174112].

де  $\hbar$  позначає сталу Планка, перший доданок у правій частині походить від рівняння руху Гайзенберга, записаному у наближенні хаотичних фаз,<sup>1</sup> другий і третій доданки описують релаксацію псевдоспінів до квазірівноважних значень, які визначаються миттєвими значеннями локальних полів. Зокрема другий доданок описує релаксацію компоненти псевдоспіна  $\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_{t\parallel}$  (паралельної миттєвому значенню локального поля) до свого квазірівноважного значення  $\overline{\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_t}$  за характеристичний час  $T_1$ . Третій доданок описує затухання поперечної компоненти псевдоспіна  $\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_{t\perp}$  за характеристичний час  $T_2$ . Розгляд було обмежено випадком частот вищих за частоти п'єзоелектричного резонансу, при яких спостерігається затискання кристала частотою, що дозволило знехтувати динамікою деформацій.

Розв'язок рівняння (2) дозволив записати аналітичний вираз для динамічної діелектричної сприйнятливості:

$$\chi_{11}^{\epsilon}(\mathbf{k}, \omega) = \chi_{11}^{\epsilon 0}(\mathbf{k}, \infty) + \frac{\tilde{\mu}^2}{\tilde{\nu}} F_1(\mathbf{k}, i\omega), \quad (3)$$

де  $\chi_{11}^{\epsilon 0}(\mathbf{k}, \infty)$  високочастотний внесок у діелектричну сприйнятливість. Аналіз показав, що функцію  $F_1(\mathbf{k}, i\omega)$  можна представити у вигляді суми простих дробів:

$$F_1(\mathbf{k}, i\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{k_i \tau_i}{1 + i\omega \tau_i} + \sum_{j=1}^m \frac{M_j(i\omega) + N_j}{(i\omega)^2 + p_j(i\omega) + q_j}. \quad (4)$$

<sup>1</sup>« $\times$ » позначає векторний добуток, а  $\mathcal{H}_{qf}(t)$  є миттєвими значеннями локальних полів які залежать від миттєвих середніх значень псевдоспінових операторів  $\langle S_{qf}^z \rangle_t$ , спонтанної деформації  $\epsilon_4$  та зовнішнього поля  $E_{1q}(t)$ .

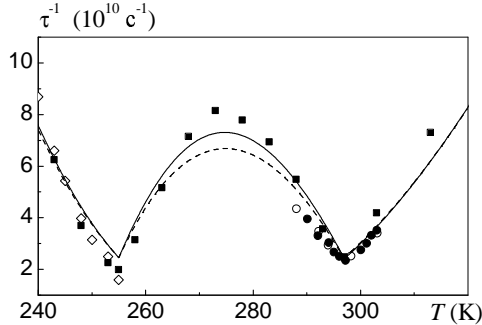


Рис. 3. Залежність оберненого часу релаксації RS від температури. Суцільна крива відповідає результатам розрахунків отриманим нами в рамках моделі з поперечним полем, штрихова крива відповідає результатам розрахунків отриманим в рамках моделі без поперечного поля [R. R. Levitskii *et al.*, Phys. Rev. B, 2003, vol. 67 (no. 17), 174112]. Точки — експериментальні дані.

Перша сума у виразі (4) є вкладом Дебаївських (релаксаційних) мод у динамічну діелектричну проникність, а друга сума є вкладом резонансних мод.

Аналіз показав, що у випадку RS діелектричний відгук в усьому температурному діапазоні складається із двох релаксаційних і двох резонансних мод. Характерні часи одночастинкової релаксації  $T_1$  та  $T_2$  вибиралися із умови найкращої згоди теорії з експериментом для динамічної проникності. Для них були одержані наступні значення:  $T_2 = \infty$ ,  $T_1 = 1.767 \times 10^{-13}$  с. Виявилось, що вклад однієї релаксаційної моди у повну діелектричну проникність є домінуючим (складає  $>0.99$ ) в мікrohвильовому діапазоні. Отже, в цьому частотному діапазоні діелектрична проникність сегнетової солі є Дебаївського типу. Аналогічний результат було отримано раніше в рамках моделі без поперечного поля [R. R. Levitskii *et al.*, Phys. Rev. B, 2003, vol. 67 (no. 17), 174112].

На рис. 3 показано розраховану залежність оберненого часу релаксації від температури поряд із експериментальними даними та результатами розрахунків в рамках моделі без поперечного поля. Як видно з рисунка, згода теорії з експериментом є хорошою і дещо кращою ніж у випадку моделі без поперечного поля. Аналогічно, в рамках моделі з поперечним полем вдалося краще описати діелектричну проникність сегнетової солі в області дисперсії.

Розрахунки, проведені у субміліметровому діапазоні ( $5 \times 10^{12}$  Гц –  $10^{13}$  Гц) показали, що у цьому частотному діапазоні домінуючу роль відіграє одна з резонансних мод і діелектрична проникність набуває резонансного характеру, схоже, як це має місце на експерименті [А. Волков *та ін.*, Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 41 (№1), 16] (рис. 4). Слід зауважити, що модель без поперечного поля не виявляє резонансного діелектричного відгуку. Проте розраховані частоти резонансних піків на уявній частині діелектричної проникності значно вищі за спостережені експериментально. Неспроможність моделі описати резонансний діелектричний відгук у субміліметровому діапазоні свідчить про необхідність більш послідовного опису динамічних характеристик моделі та (або) врахування додаткових ступенів вільності у моделі.

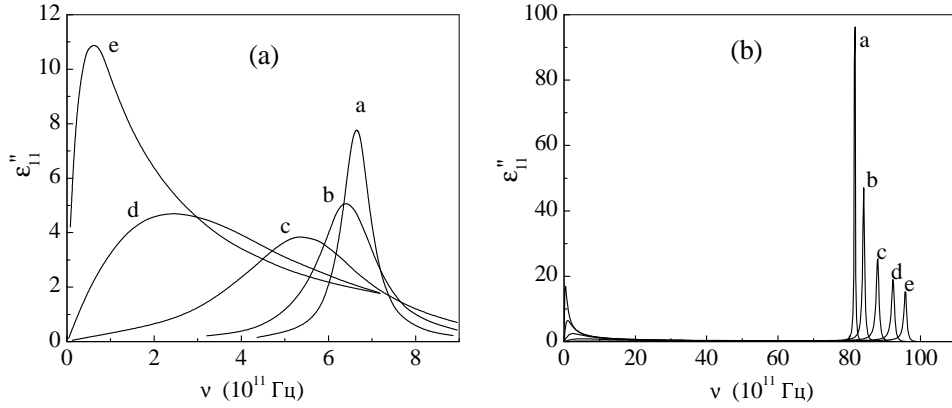


Рис. 4. Частотні залежності уявної частини динамічної діелектричної проникності при різних температурах (К): а – 80, б – 114, с – 150, д – 187, е – 218. На рисунку (а) показано експериментальні дані, на рисунку (б) показано результати розрахунків.

Дослідження динамічних властивостей RHS показало, що динамічний діелектричний відгук з високою точністю описується однією релаксаційною модою. При цьому найкраща згода теорії з експериментом досягається при  $T_1 = 5.04 \times 10^{12}$  с. На рис. 5 приведено результати розрахунку залежності оберненого часу релаксації від температури. Поряд із нашими результатами приведено також результати розрахунків отримані раніше [R. R. Levitskii *et al.*, 2004 (Preprint cond-mat/0106351v1: arXiv)] а також відповідні експериментальні дані. Було досягнуто дуже хорошу згоду теорії з експериментом для динамічних характеристик загалом. Слід також сказати, що нами було вперше отримано набір параметрів теорії, який дозволив одночасно описати термодинамічні і динамічні характеристики RHS.

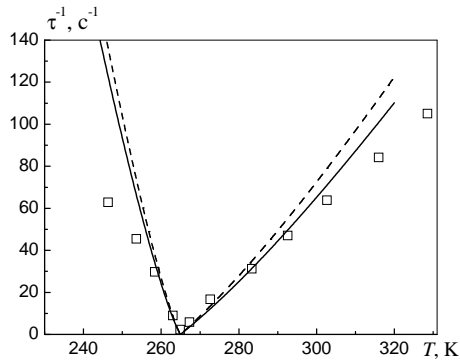


Рис. 5. Залежність оберненого часу релаксації від температури. Точками показано дані експерименту. Суцільні лінії — результат теоретичних розрахунків даної роботи. Штрихові лінії — результати розрахунків, проведених раніше [R. R. Levitskii *et al.*, 2004 (Preprint cond-mat/0106351v1: arXiv)].

У четвертому розділі в рамках моделі Міцуї було побудовано теорію не-впорядкованих сегнетоелектричних систем типу лад-безлад з двоїмним асиметричним потенціалом в яких суттєвим є п'єзоелектричний зв'язок. Ми розглядаємо систему, в якій наявні два типи ЕСУ, які умовно називаємо “протонним” та “дейтронним” з огляду на те, що застосовуємо нашу модель до опису частково дейтерованої сегнетової солі.

Для опису неупорядкованої системи було запропоновано наступний гамільтоніан:

$$\begin{aligned}
H = & \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\substack{q f \alpha \\ q' f' \beta}} R_{qq'} \begin{pmatrix} \alpha \beta \\ f f' \end{pmatrix} S_{qf}^z(\alpha) S_{q'f'}^z(\beta) - \\
& - \sum_{qf\alpha} \Delta_{f\alpha} S_{qf}^z(\alpha) - \sum_{qf\alpha} (\mu_\alpha E_1 - 2\psi_{4\alpha} \varepsilon_4) S_{qf}^z(\alpha),
\end{aligned} \tag{5}$$

де оператор внутрішніх ступенів вільності ЕСУ  $S_{qf}^z(\alpha)$  має наступний вигляд:

$$S_{qf}^z(\alpha) = X_{qf}^{\alpha\alpha} \otimes S_{qf}^z, \quad \text{де} \quad X_{qf}^{pp} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad X_{qf}^{dd} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{6}$$

Тут індекси  $\alpha, \beta = p, d$  позначають який з двох (протонний чи дейтронний) елемент структури приймає участь у взаємодії. Цей гамільтоніан було розглянуто у наближенні середнього поля і було отримано систему рівнянь для визначення параметра порядку, систему рівнянь для визначення температур фазового переходу, а також термодинамічні (діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові) характеристики.

Запропоновану теорію було застосовано до опису термодинамічних властивостей частково дейтерованої сегнетової солі.  $pd$ -параметри взаємодії обчислювалися згідно уявлення про диполь-дипольний характер взаємодії ЕСУ у сегнетовій солі:

$$\tilde{J}_0^{\text{geom}}(pd) = \sqrt{\tilde{J}_0(pp)\tilde{J}_0(dd)}, \quad \tilde{K}_0^{\text{geom}}(pd) = \sqrt{\tilde{K}_0(pp)\tilde{K}_0(dd)}. \tag{7}$$

Розрахунки термодинамічних властивостей частково дейтерованої сегнетової солі проводилися також в рамках регулярної моделі Міцуї із параметрами, що лінійно залежать від ступеня дейтерування. Цей підхід називають наближенням середнього кристала. Порівняння результатів одержаних для поляризації, отриманих в рамках двох підходів приведено на рис. 6. Як видно з рисунка, отримані результати дуже добре узгоджуються між собою. Аналогічна згода має місце і для інших термодинамічних характеристик. Отриманий результат

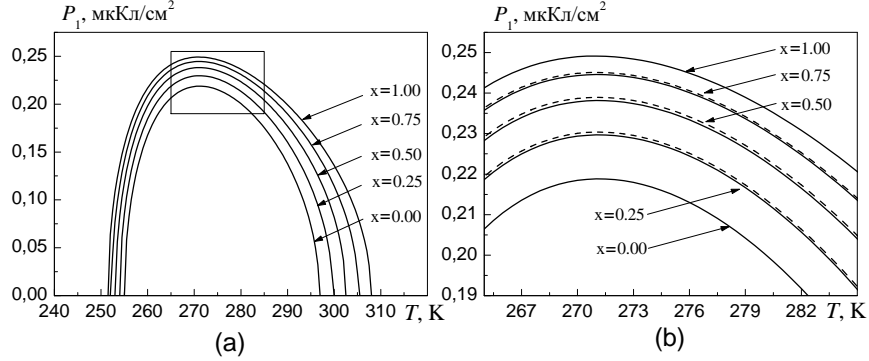


Рис. 6. Спонтанна поляризація  $P_1(T)$  при різних ступенях дейтерування  $x$ . (а): Розрахунки проведено із  $pd$ -параметрами (7). Виділена область детальноше показана на рис. (б). (б): Суцільні лінії позначають результати, одержані із  $pd$ -параметрами (7), штрихові лінії позначають результати, одержані у наближенні середнього кристала.

обґрунтовує застосовність наближення середнього кристала до опису частково дейтерованих сполук.

Також проводилося дослідження поведінки термодинамічних характеристик системи від  $pd$ -параметрів теорії. Дослідження показало, що навіть незначна зміна  $pd$ -параметрів може приводити до суттєвих змін у термодинамічній поведінці. Так, при певних значеннях  $pd$ -параметрів існує область концентрацій, при яких зникає сегнетоелектричний фазовий перехід і сполука залишається параелектричною при всіх  $T$ . Цей результат може представляти інтерес при дослідженні неупорядкованої сполуки  $RS_xARS_{1-x}$ , для якої кожна з граничних регулярних сполук володіє сегнетоелектричним фазовим переходом, проте існує область концентрацій, в якій неупорядкована сполука залишається параелектричною в усьому температурному діапазоні.

У **п'ятому розділі** в рамках моделі Міцуї із п'єзоелектричним зв'язком але без врахування поперечного поля було досліджено вплив гідростатичного тиску на фізичні властивості сполук  $RS$  та  $RHS$ . Параметри теорії вважалися лінійно залежними від гідростатичного тиску

$$\tilde{J}_0 = \tilde{J}_0(0)(1 + \alpha p), \quad \tilde{K}_0 = \tilde{K}_0(0)(1 + \varkappa \alpha p), \quad \tilde{\Delta} = \tilde{\Delta}(0)(1 + \beta p), \quad (8)$$

де  $\tilde{J}_0(0)$ ,  $\tilde{K}_0(0)$ ,  $\tilde{\Delta}(0)$  — параметри моделі у відсутності гідростатичного тиску,  $p$  — гідростатичний тиск,  $\alpha$ ,  $\varkappa$ ,  $\beta$  — невідомі параметри теорії. При дослідженні поперечне поле не враховувалося.

При пошуку можливих залежностей параметрів від тиску було використано експериментальний факт, згідно з яким в сегнетовій солі до тиску 25 кбар

відбувається два фазових переходи другого роду; відповідно в RHS до тиску 7 кбар відбувається один фазовий перехід другого роду.

Для RS було одержано наступні коефіцієнти лінійної залежності:

$$\alpha = 0.019741, \quad \beta = 0.0414245, \quad \varkappa = 2.00. \quad (9)$$

На рис. 7 (а) показано відповідний рух точки мікропараметрів по фазовій діаграмі при зростанні тиску від 0 до 25 кбар. На рис. 7 (b) показано розраховані залежності температур фазових переходів від гідростатичного тиску.

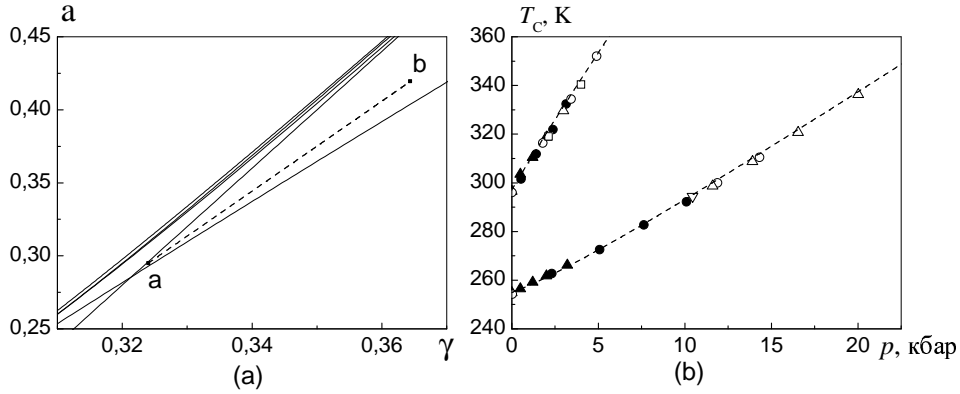


Рис. 7. (а): Штрихова лінія — лінія руху точки мікропараметрів по фазовій діаграмі при зростанні гідростатичного тиску від 0 кбар (точка 'а') до 25 кбар (точка 'b'). (b): Залежність температур фазових переходів від гідростатичного тиску. Точки — експериментальні дані, штрихові лінії — результати розрахунку.

Ефективний дипольний момент визначався із умови згоди теорії з експериментом для залежності спонтанної поляризації від тиску при  $T = 292$  К. На рис. 8 (b) представлено одержану залежність ефективного дипольного моменту від гідростатичного тиску, а на рис. 8 (а) представлено розраховану на його основі залежність спонтанної поляризації від гідростатичного тиску при  $T = 292$  К. Одержаний результат для ефективного дипольного моменту дозволив нам дослідити вплив гідростатичного тиску на всі інші термодинамічні характеристики. Зокрема були розраховані діелектрична проникність (рис. 9) та спонтанна поляризація (рис. 10). Як видно з рис. 10, поляризація насичення зростає із прикладанням гідростатичного тиску незважаючи на те, що ефективний дипольний момент спадає. Перевірка поведінки температурної залежності спонтанної поляризації від гідростатичного тиску на експерименті могла би підтвердити чи спростувати справедливості запропонованого підходу.

Аналогічне дослідження було проведене для кристалу RHS. В рамках цього дослідження було одержано коефіцієнти лінійної залежності які забезпечують

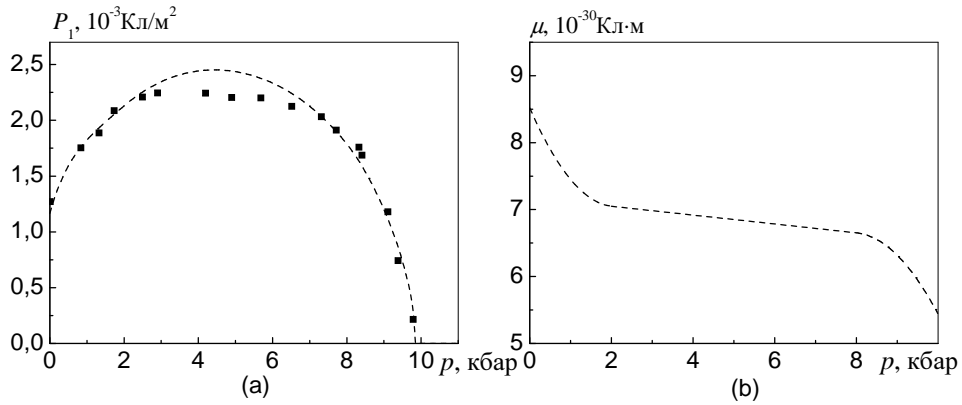


Рис. 8. На рис. (а) представлено залежність спонтанної поляризації від гідростатичного тиску при  $T = 292\text{K}$ . Точки зображають експериментальні дані. Штрихова лінія — результат теоретичного розрахунку із ефективним дипольним моментом представленим на рис. (b).

найкращу згоду теорії з експериментом для залежності температури фазового переходу від гідростатичного тиску. На основі одержаних коефіцієнтів було розраховано  $\varepsilon_{33}^{-1}(T)$  при різних значеннях гідростатичного тиску і було одержано хорошу згоду теорії з експериментом. Для ефективного дипольного моменту RHS, як і у випадку RS, було одержано спадну залежність від прикладеного гідростатичного тиску. Проте на відміну від RS отримана тут залежність виявилася близькою до лінійної.

### Основні результати та висновки

1. В роботі вперше в наближенні середнього поля одержано вирази для термодинамічних і динамічних характеристик моделі Міцуї із поперечним полем та п'єзоелектричною взаємодією. Цю модель було застосовано до дослідження сегнетоелектричних кристалів RS та RHS і з використанням фазової діаграми моделі Міцуї одержано оптимальні набори параметрів теорії, які дозволили належним чином описати термодинамічні та динамічні характеристики цих кристалів.
2. Врахування поперечного поля дозволило покращити згоду теорії з експериментом для термодинамічних (зокрема описати температурну поведінку спонтанної поляризації) так і для динамічних характеристик сегнетової солі. Отримані результати свідчать про те, що динамічні перескоки, які враховано додатком типу поперечного поля у гамільтоніані, мають місце у сегнетовій солі. Врахування поперечного поля при описі гідросу-



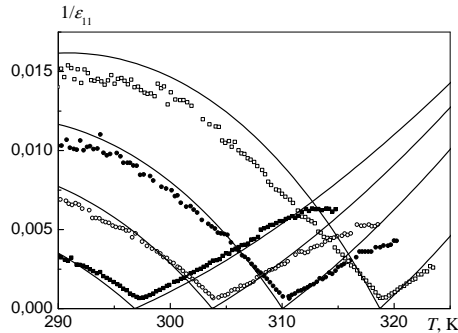


Рис. 9. Експериментальні дані для температурних залежностей оберненої позовжньої діелектричної проникності поряд із відповідними результатами обчислень проведеними для вільного кристала при тисках  $p = 0.00, 0.57, 1.10, 1.85$  кбар.

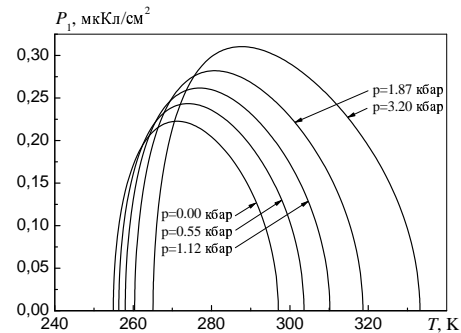


Рис. 10. Розраховані температурні залежності спонтанної поляризації при значеннях гідростатичного тиску  $p = 0.00, 0.55, 1.12, 1.87, 3.20$  кбар.

льфату рубідію не призводить до помітного покращення згоди теорії з експериментом як для термодинамічних так і для динамічних характеристик, що свідчить про відсутність динамічних перескоків структурних елементів, що впорядковуються між положеннями рівноваги у RHS.

3. Врахування поперечного поля в моделі Міцуї призводить до появи двох резонансних мод у діелектричному спектрі, які, проте, у випадку RS не проявляються себе у мікрохвильовому частотному діапазоні. У цьому частотному діапазоні діелектричний відгук в RS та RHS добре описується однією релаксаційною модою. У випадку же RS при зростанні частоти вклад однієї з резонансних мод зростає і в інфрачервоному частотному діапазоні стає домінуючим. Тут має місце резонансний діелектричний відгук, схоже, як це спостерігається на експерименті. Проте згідно з експериментальними даними резонансний діелектричний відгук спостерігається у субміліметровому частотному діапазоні, що свідчить про необхідність враховувати в моделі додаткові ступені вільності для коректного опису резонансної динаміки сегнетової солі.
4. Для опису неупорядкованих сполук із двоамним асиметричним потенціалом побудовано модель (на основі моделі Міцуї із п'єзоелектричним зв'язком без поперечного поля) і в наближенні середнього поля одержано її термодинамічні характеристики. Запропоновану модель використано для опису частково дейтерованої сегнетової солі. Відповідні розрахунки термодинамічних характеристик проведено у припущенні про диполь-дипольний характер взаємодії елементів структури відповідальних за фа-

зовий перехід. Одержані результати порівняно із результатами, отриманими в рамках наближення середнього кристала. Ідентичність одержаних результатів свідчить, що у випадку диполь-дипольної взаємодії структурних елементів немає принципових відмінностей між обома підходами. Це дає підстави вважати наближення середнього кристала надійним інструментом у дослідженні частково дейтерованих сполук певного класу.

5. Застосовність наближення середнього кристала було додатково перевірено розрахунками, проведеними для частково дейтерованих сполук з суттєвими короткосяжними кореляціями XDP та RXDP. Ці розрахунки, проведені у наближенні чотиричастинкового кластера для регулярних сполук та наближенні середнього кристала для частково дейтерованих сполук показали дуже добру згоду теорії з експериментом, що підтверджує застосовність наближення середнього кристала.
6. Проведено дослідження моделі неупорядкованих сполук із двоїмним асиметричним потенціалом від  $pd$ -параметрів теорії. Показано, що незначна зміна цих параметрів може суттєво змінювати фізичні властивості неупорядкованої сполуки. Так, відхилення від уявлення про диполь-дипольний характер взаємодії структурних елементів, що упорядковуються у сегнетовій солі може привести до того, що при певній концентрації дейтерію відповідна частково дейтевана сполука не володітиме фазовими переходами, залишаючись параелектричною в усьому температурному діапазоні. Цей результат може бути корисним при дослідженні сполуки  $RS_{1-x}ARS_x$ , для якої відомо, що при  $0.03 \leq x \leq 0.18$  в усьому температурному діапазоні вона перебуває у параелектричній фазі.
7. Для опису впливу гідростатичного тиску на фізичні властивості сегнетової солі та гідросульфату рубідію запропоновано підхід, в рамках якого параметри теорії вважаються лінійно залежними від гідростатичного тиску. Із умови найкращої згоди теорії з експериментом для баричних залежностей температур фазових переходів було одержано коефіцієнти лінійної залежності параметрів теорії від гідростатичного тиску і на їх основі було розраховано баричні залежності термодинамічних характеристик. В результаті було отримано хорошу згоду теорії з експериментом. Одержана у випадку RS нелінійна барична залежність для ефективного дипольного моменту сегнетової солі може свідчити про складну структуру елементарних диполів, які формуються у цій сполуці.

#### Результати дисертації опубліковано в таких роботах:

- [1] *Levitskii, R. R.* Thermodynamics and dielectric properties of  $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  mixed ferroelectrics / R. R. Levitskii, A. Ya. Andrusyk, B. M. Lisnii // *Ferroelectrics*. — 2004. — Vol. 298. — Pp. 1–8.

- [2] Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of rochelle salt / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. Ya. Andrusyk // *Condens. Matter Phys.* — 2004. — Vol. 7, no. 1(37). — Pp. 111–139.
- [3] *Levitskii, R. R.* Theoretical investigations of thermodynamic properties of partially deuterated  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  ferroelectrics / R. R. Levitskii, B. M. Lisnii, A. Ya. Andrusyk // *Condens. Matter Phys.* — 2007. — Vol. 10, no. 2(50). — Pp. 269–287.
- [4] The study of the hydrostatic pressure effect on the thermodynamic properties of the Rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / R. R. Levitskii, A. P. Moina, A. Ya. Andrusyk et al. // *J. Phys. Stud.* — 2008. — Vol. 12, no. 2. — P. 2603.
- [5] *Levitskii, R. R.* The thermodynamics of the Rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  crystal studied within the Mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. Ya. Andrusyk // *J. Phys. Stud.* — 2010. — Vol. 14, no. 3. — P. 3701.
- [6] *Levitskii, R. R.* Dynamics of the rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  crystal studied within the Mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field / R. R. Levitskii, A. Ya. Andrusyk, I. R. Zachek // *Condens. Matter Phys.* — 2010. — Vol. 13, no. 1. — P. 13705.
- [7] Дослідження частководейтерованої сегнетової солі в рамках моделі Міцуї із врахуванням п'єзоелектричної взаємодії: Препринт ІСМР-01-04U / Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. П. Моїна, А. Я. Андрусик. — Львів: ІФКС НАН України, 2004. — 46 с.
- [8] *Левицький, Р. Р.* Дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ : Препринт ІСМР-06-21U / Р. Р. Левицький, Б. М. Лісний, А. Я. Андрусик. — Львів: ІФКС НАН України, 2006. — 52 с.
- [9] *Андрусик, А. Я.* Дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ : Препринт ІСМР-06-22U / А. Я. Андрусик, Р. Р. Левицький, Б. М. Лісний. — Львів: ІФКС НАН України, 2006. — 30 с.
- [10] Дослідження впливу гідростатичного тиску на термодинамічні властивості сегнетоелектриків  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{RbHSO}_4$ : Препринт ІСМР-07-18U / А. П. Моїна, Р. Р. Левицький, А. Я. Андрусик та ін. — Львів: ІФКС НАН України, 2007. — 34 с.
- [11] *Левицький, Р. Р.* Дослідження термодинамічних та динамічних властивостей кристала сегнетової солі в рамках моделі Міцуї із п'єзоелектричною взаємодією та поперечним полем: Препринт ІСМР-09-01U / Р. Р. Левицький, А. Я. Андрусик, І. Р. Зачек. — Львів: ІФКС НАН України, 2009. — 70 с.
- [12] *Левицький, Р. Р.* Дослідження термодинамічних та динамічних властивостей кристала  $\text{rbhso}_4$  в рамках моделі Міцуї із поперечним полем: Пре-

- принт ІСМР-11-01U / Р. Р. Левицький, А. Я. Андрусик. — Львів: ІФКС НАН України, 2011. — 27 с.
- [13] *Levitskii, R.* Microscopical description of physical properties of Rochelle salt,  $\text{RbHSO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  crystals within the modified Mitsui model with tunnelling / R. Levitskii, A. Andrusyk // Book of Abstracts. NATO Advanced Research Workshop on Dimensionality effects and non-linearity in ferroics. — Lviv, Ukraine: 2004. — October 19–22. — P. 80.
- [14] *Levitskii, R.* Theoretical investigation of the influence of tunneling effects upon physical characteristics of the Rochelle salt,  $\text{RbHSO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  crystals within the Mitsui model / R. Levitskii, A. Andrusyk // Book of Abstracts. Annual Conference in Ukraine “Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications”. — Lviv, Ukraine: 2005. — August 28–30. — P. 146.
- [15] Theoretical investigation of the thermodynamic and dynamic properties of the crystals with asymmetric double-well potential within the framework of the Mitsui model taking into account tunnelling effects and piezoelectric interaction / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. Ya. Andrusyk, I. V. Kutny // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. Book of Abstracts. — Lviv, Ukraine: 2006. — September 4–7. — P. 73.
- [16] Investigation of the hydrostatic pressure influence on the phase transitions and physical properties of the Rochelle salt and  $\text{RbHSO}_4$  crystals / R. R. Levitskii, A. P. Moina, I. R. Zachek et al. // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. Book of Abstracts. — Lviv, Ukraine: 2006. — September 4–7. — P. 74.
- [17] Дослідження впливу гідростатичного тиску на фазові переходи та фізичні характеристики кристала сегнетової солі / Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, А. Я. Андрусик та ін. // Семінар: “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем”. Тези. — Ужгород, Україна: 2007. — Листопад 12–13. — С. 25.
- [18] *Levitskii, R. R.* Piezoelectric resonance in the Mitsui model with transverse field and piezoelectric interaction. Application to the Rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. Ya. Andrusyk // IX Polish-Ukrainian Meeting and XXIX International School on Ferroelectrics Physics. Programme of Abstracts. — Krakow, Poland: 2008. — September 14–18.
- [19] Dynamic properties of the Mitsui model with transverse field. Application to the Rochelle salt crystal / R. Levitskii, I. Stasyuk, A. Andrusyk, I. Zachek // Book of Abstracts. Annual Conference in Ukraine “Statistical Physics 2009: Modern Problems and Applications”. — Lviv, Ukraine: 2009. — June 23–25. — P. 133.
- [20] *Андрусик, А. Я.* Фазові діаграми моделі Міцуї у дослідженнях сегнетоактивних сполук із двоямним асиметричним потенціалом / А. Я. Андрусик,

Р. Р. Левицький // Book of Abstracts. 3<sup>rd</sup> seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. — Uzhgorod, Ukraine: 2010. — November 26–27. — С. 53.

**Андрусик А.Я. Термодинамічні і динамічні властивості сегнетоактивних сполук із двоюмним асиметричним потенціалом. – 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, 2011.**

Досліджуються термодинамічні та динамічні властивості сегнетоактивних сполук із двоюмним асиметричним потенціалом. Увагу зосереджено на двох сполуках з цього класу систем, а саме на сегнетовій солі (RS) та гідросульфаті рубідію (RHS). Для опису фізичних характеристик даних сегнетоелектриків використано модель Міцуї із поперечним полем (у випадку RS враховано також зв'язок псевдоспінової системи із компонентою  $\varepsilon_4$  тензора деформацій). Розрахунки проведено у наближенні середнього поля.

Для дослідження динамічних властивостей RS та RHS використано метод рівнянь Блоха. Показано, що наявність поперечного поля приводить до появи двох додаткових резонансних мод у діелектричному спектрі. Проте у мікрохвильовому частотному діапазоні (область дисперсії) діелектричний відгук RS та RHS є відгуком Дебаївського типу. Показано, що для RS врахування поперечного поля відіграє важливу роль для опису фізичних характеристик, тоді як для RHS поперечне поле рівне нулю.

Також досліджувалася модель неупорядкованого кристала із двоюмним асиметричним потенціалом і вплив гідростатичного тиску на фізичні характеристики RS та RHS.

**Ключові слова:** модель Міцуї, сегнетоелектрики, п'єзоелектричний зв'язок, рівняння Блоха, наближення середнього поля, діелектрична проникність

**Андрусик А.Я. Термодинамические и динамические свойства сегнетоактивных соединений с двухымным асимметричным потенциалом – Рукопись.**

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2011.*

Исследуются термодинамические и динамические свойства сегнетоактивных соединений с двухымным асимметричным потенциалом. Сконцентрировано внимание на двух соединениях из этого класса систем, а именно на сегнетовой соли (RS) и гидросульфате рубидия (RHS). Для описания физических характеристик данных сегнетоэлектриков использовано модель Мицуи с поперечным полем (в случае RS учтена также связь псевдоспиновой системы

с компонентой  $\varepsilon_4$  тензора деформаций). Расчёты проведены в приближении среднего поля.

Для исследования динамических свойств RS и RHS использован метод уравнений Блоха. Показано, что наличие поперечного поля приводит к появлению двух дополнительных резонансных мод в диэлектрическом спектре. Однако в микроволновом частотном диапазоне (область дисперсии) диэлектрический отклик RS и RHS есть откликом Дебаевского типа. Показано, что для RS учёт поперечного поля играет важную роль для описания физических характеристик, тогда как для RHS поперечное поле равно нулю.

Также исследовалась модель неупорядоченного кристалла с двухямным асимметричным потенциалом и влияние гидростатического давления на физические характеристики RS и RHS.

**Ключевые слова:** модель Мицзуи, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрическая связь, уравнение Блоха, приближение среднего поля, диэлектрическая проницаемость

**Andrusyk A. Ya. Thermodynamic and dynamic properties of the ferroelectric compounds with double-well asymmetric potential. – 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, 2011.*

Thermodynamic and dynamic properties of ferroelectric compounds with asymmetric double-well potential are the subject of the study. Attention is focused on two compounds from this class of systems, namely Rochelle salt (RS) and rubidium hydrogen sulphate (RHS). To describe these ferroelectrics Mitsui model with transverse field is used (in case of RS, pseudospin system coupling with  $\varepsilon_4$  component of strain tensor is additionally accounted). The calculations are done in the mean field approximation.

To study the dynamic properties of RS and RHS we used Bloch-equation method. It is shown that transverse field causes emergence of two additional resonant modes in the dielectric spectrum. However, the dielectric response of RS and RHS is Debye relaxation with unique relaxation time in the microwave frequency region (dispersion region) as contribution of others modes (one relaxation and two resonant) is negligible (less than 1.0%). With increasing frequency the contribution of a resonant mode starts growing and at frequencies  $8 \times 10^{12}$  Hz –  $10^{13}$  Hz its contribution becomes dominant. At these frequencies the resonance peak is observed on the imaginary part of dielectric permittivity, as is the case in the experiment. However, the calculated resonance peak frequencies and the change of the peak position with temperature variation do not correspond to the experimental data.

It is shown that in case of RS the accounting of transverse field plays an

important role for description of physical characteristics, while in case of RHS transverse field is equal to zero. In case of both studied crystals generally good agreement between theory and experiment is achieved for thermodynamic and dynamic characteristics in microwave frequency region.

Further, the model of a disordered crystal with asymmetric double-well potential is studied. The mean field approximation is suggested for calculation of thermodynamic characteristics. Specific calculations are made for partially deuterated Rochelle salt with the assumption of dipole-dipole nature of the interaction between structure elements being ordered. The obtained results are compared with the corresponding results obtained within a mean crystal approximation. Good agreement of results obtained within both approaches substantiates the application of mean crystal approximation to description of certain class of partially deuterated crystals.

Another issue covered by the study is the behaviour of disordered Mitsui model with deviation from the idea of the dipole-dipole nature of the interaction between structure elements. It is derived that even a slight deviation of interaction *pd*-parameters from their geometric mean values can lead to emergence of the area of concentrations at which there is no ferroelectric phase transition.

Besides, the impact of hydrostatic pressure on the physical characteristics of RS and RHS is studied. Here, dependencies of theory model parameters on hydrostatic pressure are derived from the condition of the best agreement between theory and experiment for pressure dependencies of phase transition temperatures for RS and RHS. On their basis the pressure dependencies of physical characteristics are examined; in particular, it is obtained that for Rochelle salt the saturation polarization will increase along with the increase of applied hydrostatic pressure. The descending dependence of effective dipole moment on the applied hydrostatic pressure is obtained for both crystals. For RHS crystal this dependence is linear, whereas for RS crystal it is nonlinear. The good agreement between theory and experiment is achieved for both crystals.

**Keywords:** *Mitsui model, ferroelectrics, piezoelectric coupling, Bloch equation method, mean field approximation, dielectric susceptibility*

Підписано до друку 26.09.2011 р.  
Формат 60×90/16. Папір офсетний. Друк різнограф.  
Ум. друк. арк. 0,9.  
Тираж 100 прим. Зам. № 2505

79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 16.  
ПП "Арк-сервіс", тел. 261-13-80