

55591

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FERROELEKTRİK FAZ GEÇİŞİNDE İKİ ALT ÖRGÜ,
DVOŘÁK VE LEVANYUK-SANNIKOV MODELLERİ
İLE MODİFİKASYONLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Müh. Mehmet Metin TOKLUOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Mayıs 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Haziran 1996

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hamit YURTSEVEN 31/7/96 *H. Yurtseven*
Diğer Jüri üyeleri : Prof.Dr. Ayşe ERZAN 31/7/96 *Ayşe Erzan*
: Prof.Dr. Ferid M. SALAEV *Salaev*

MAYIS 1996

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmamı yönlendiren ve büyük katkıları olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hamit YURTSEVEN'e ve tez çalışmam sırasında değerli katkılarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ferid M. SALAEV'e yardımları için teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tez çalışmam sırasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Metin TOKLUOĞLU

Mayıs 1996

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 Ferroelektrik ve İmproper Ferroelektrik Faz geçişleri.....	1
1.2 Ferroelektrik Faz Geçişlerinde Düzen Parametresi.....	2
1.3 Bazı Kristallerde İki Altörgünün Oluşumu.....	3
1.3.1 Amonyum Sülfat Kristali.....	3
1.3.2 $A^3B^3C_6$ Katmanlı Kristaller.....	5
BÖLÜM 2 TEORİ.....	8
2.1 Ferroelektrik Faz Geçişlerinde İki Altörgü Modeli.....	8
2.1.1 Giriş.....	8
2.1.2 İki Eşdeğer Olmayan Altörgü Modeli.....	9
2.1.3 İki Eşdeğer Olmayan Altörgü Modelinin Modifikasyonu.....	15
2.1.4 İki Altörgü Modelinde İzomorfuz Ferroelektrik Faz Geçışı.....	16
2.1.5 İzomorfuz Ferroelektrik Faz Geçişinde İki Altörgü Modelinin Modifikasyonu.....	20
2.2 İmproper Ferroelektrik Faz Geçişlerinde Dvořák ve Levanyuk-Sannikov Modelleri	21
2.2.1.Giriş.....	21
2.2.2.Dvořák Modeli.....	21
2.2.3.Dvořák Modelinin Modifikasyonu.....	24
2.2.4.Levanyuk-Sannikov Modeli.....	27
2.2.5.Levanyuk-Sannikov Modelinin Modifikasyonları.....	29
BÖLÜM.3 HESAPLAMALAR VE SONUÇLAR.....	34
3.1.İki Eşit Olmayan Altörgü Modelinin Modifikasyonuna Göre Hesaplamalar ve Sonuçlar.....	34
3.2.İki Altörgü Modelinde İzomorfuz Ferroelektrik Faz Geçışı ve Bu Geçişin Modifikasyonu İçin Hesaplamalar ve Sonuçlar.....	37
3.3.Dvořák Modelinin Modifikasyonuna Göre Yapılan Hesaplamalar ve Sonuçlar.....	42

3.4.Levanyuk-Sannikov Modeli ve Onun Modifikasyonu İçin Yapılan Hesaplamalar ve Sonuçlar.....	44
BÖLÜM.4.TARTIŞMA VE YORUMLAR.....	56
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	61



ÖZET

Bu çalışmada ferroelektrik faz geçişini betimleyen iki altörgü modeli (Dvořák-Ishibashi modeli) ve improper ferroelektrik faz geçişini betimleyen modeller (Dvořák ve Levanyuk-Sannikov modelleri) incelendi.

Ferroelektrik sistemlerde düzen parametresi olarak polarizasyon cinsinden seriye açılan serbest enerjiye yeni çiftlenim terimlerinin eklenmesiyle bu modeller modifiye edildi. Bu modifikasyonlarla ferroelektrik sistemlerde paraelektrik-ferroelektrik ve izomorfuz faz geçişleri için polarizasyon ve duygunluk sıcaklığın fonksiyonu olarak türetildi. Literatürde verilen bazı ferroelektrik kristaller için ölçülen polarizasyon değerlerine bu modellerin modifikasyonlarıyla türetilen polarizasyon denklemleri uyduruldu.

DeneySEL verilere bu çalışmada modifiye edilen modellerin uydurulması ile çoğu ferroelektrik kristal sistemi için iyi bir uyum elde edilmiştir.

SUMMARY

TWO SUBLATTICE , DVOŘÁK AND LEVVANYUK-SANNÍKOV MODELS AND THEIR MODIFICATIONS FOR FERROELECTRIC PHASE TRANSITIONS

A. Two Sublattice Model of Ferroelectric Phase Transitions

The two sublattice model reveals some new features of a ferroelectric phase transition with no multiple change of the unit cell volume. Curie-Weiss constant is unusually small and this fact directly takes into account for a possible change of the spontaneous polarization by only a slight variation of model parameters with temperature. The model also can describe a para-ferroelectric phase transition followed by an isomorphous phase transition between two ferroelectric phases with no change of symmetry. Temperature dependence of susceptibility is derived with the emphasis on the critical region in which the applied electric field smears out the difference between two isomorphous phases.

1. Introduction

First , we shall find that a strong coupling between sublattice polarizations drastically reduces the value of the Curie-Weiss constant and make the change of the sign of P_s possible. Then we will show that in the two nonequivalent-sublattice model an isomorphous phase transition between two ferroelectric phases with exactly the same symmetry can exist.

2. Two Nonequivalent-Sublattice Model

The two nonequivalent-sublattice model will be described by a thermodynamics potential as follows [5]:

$$\phi = \frac{1}{2}\alpha_1 \cdot P_1^2 + \frac{1}{4}\beta \cdot P_1^4 + \frac{1}{6}\delta \cdot P_1^6 + \frac{1}{2}\alpha_2 \cdot P_2^2 + \delta_1 P_1 P_2 + \delta_2 P_1^3 P_2 \quad (1)$$

where P_i ($i=1,2$) denotes a component of the i -th sublattice polarization . Since the sublattices are nonequivalent , $\alpha_1 \neq \alpha_2$. We shall assume that the sublattice 1 only is responsible for the phase transition , i.e., within the Landau theory $\alpha_1 = a_1(T - T_1)$, while α_2 is temperature independent in the paraelectric phase . Consequently , we consider the higher order terms in P_1 variable only. We assume that no odd power is allowed by the symmetry of the paraelectric phase.

Proceeding the usual way we first find the expression for the spontaneous polarization of the second sublattice P_{2s} , induced by P_{1s} ,

$$P_{2s} = -\frac{1}{\alpha_2}(\delta_1 + \delta_2 P_{1s}^2)P_{1s} \quad (2)$$

we consider a discontinuous phase transition and in this case P_{1s}^2 equals to

$$P_{1s}^2 = \frac{2}{3}P_{1s}^2(T_r) \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{3(T_r - T)}{T_r - T_c}} \right] \quad (3)$$

where the Curie-Weiss temperature T_c and the phase transition temperature T_r respectively read:

$$T_c = T_1 + \frac{\delta_1^2}{\alpha_1 \alpha_2}, \quad T_r = T_c + \frac{3\beta'^2}{16\alpha_1 \delta'}$$

$$\beta' = \beta - \frac{4\delta_1 \delta_2}{\alpha_2}, \quad \delta' = \delta - \frac{3\delta_2^2}{\alpha_2}$$

Using equation (2) we get the total polarization P_s in the form

$$P_s = P_{1s} + P_{2s} = \left(1 - \frac{\delta_1'}{\alpha_2} \right) P_{1s} \quad (4)$$

where $\delta_1' = \delta_1 + \delta_2 P_{1s}^2$. Now the static dielectric susceptibility X_p in the paraelectric phase is given by

$$X_p = \frac{1}{\alpha_2} + \frac{C}{T - T_c} \quad (5)$$

where the Curie-Weiss constant C equals to

$$C = \frac{1}{\alpha_1} \left(1 - \frac{\delta_1}{\alpha_2} \right)^2$$

In the ferroelectric phase susceptibility X is given by

$$X_p = \frac{1}{\alpha_2} + \frac{C'}{4\sqrt{\delta'/\alpha_1} \cdot P_{1s}^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{3}(4T_r - T_c) - T}} \quad (6)$$

where

$$C' = \frac{1}{a_1} \left(1 - \frac{\delta_1 + 3\delta_2 \cdot P_{1s}^2}{\alpha_2} \right)^2$$

By definition the coupling between sublattices is weak if $\delta_1 \ll \alpha_2$ and it is strong if δ_1 is positive and it is comparable with α_2 , $\delta_1 \cong \alpha_2$. In the case of weak coupling C (see Eq(6)) equals approximately to a_1^{-1} just as in the case of a proper ferroelectric phase transition for which the total polarization P_s is a suitable parameter (the coefficient a_1 has of course a slightly different meaning). On the other hand, in the case of strong coupling C might have an unusually small value. The physical meaning of the reduction of the Curie-Weiss constant C is obvious: The external electric field polarises the sublattice 1 which however, creates a strong electric field of an opposite direction ($\delta_1 > 0$) acting on the sublattice two and there for the resulting induced polarisation is small.

In the case of strong coupling it is seen from Eq(4) that by small change α_2 or δ_1' with temperature, we could achieve change of sign of P_s . Actually the temperature dependence of δ_1' is introduced by higher order coupling constant δ_2 and similarly we could make α_2 temperature dependent by considering a term like $\delta_3 P_1^2 P_2^2$. Therefore we come to the following conclusion that a strong coupling between two sublattices (one of them being 'soft') results in unusually small value of C and consequently the change of sign of P_s is quite likely.

3. Modification of The Two Nonequivalent Sublattice Model.

Now we consider the model by adding the $\delta_3 P_1^2 P_2^2$ term to thermodynamic potential which is suggested by Dvořák and Ishibashi [5].

$$\phi = \frac{1}{2} \alpha_1 \cdot P_1^2 + \frac{1}{4} \beta \cdot P_1^4 + \frac{1}{6} \delta \cdot P_1^6 + \frac{1}{2} \alpha_2 \cdot P_2^2 + \delta_1 P_1 P_2 + \delta_2 P_1^3 P_2 + \delta_3 P_1^2 P_2^2 \quad (7)$$

where $\alpha_1 = a_1(T - T_1)$. Minimization of thermodynamics potential (1) with respect to P_1 and P_2 gives that

$$P_{2s} = - \frac{(\delta_1 + \delta_2 P_{1s}^2) \cdot P_{1s}}{\alpha_2 + 2\delta_3 P_{1s}^2} \quad (8)$$

and we have

$$\begin{aligned}
& 9\delta_3 \delta_3^2 \cdot P_{1s}^8 + (9\beta\delta_3^2 + 6\delta_3\delta\alpha_2 - 4\delta_3\delta_2^2)P_{1s}^6 + \\
& (9\alpha_1\delta_3^2 + \alpha_2^2\delta' + 6\beta\delta_3\alpha_2 - 4\delta_1\delta_2\delta_3)P_{1s}^4 \\
& + (6\alpha_2\alpha_1\delta_3 + \beta'\alpha_2^2)P_{1s}^2 + \alpha_1\alpha_2^2 - \alpha_2\delta_1^2 = 0
\end{aligned} \tag{9}$$

We fit Eq(9) the experimental data for P_{1s} at various temperatures. This is given in Fig.1.

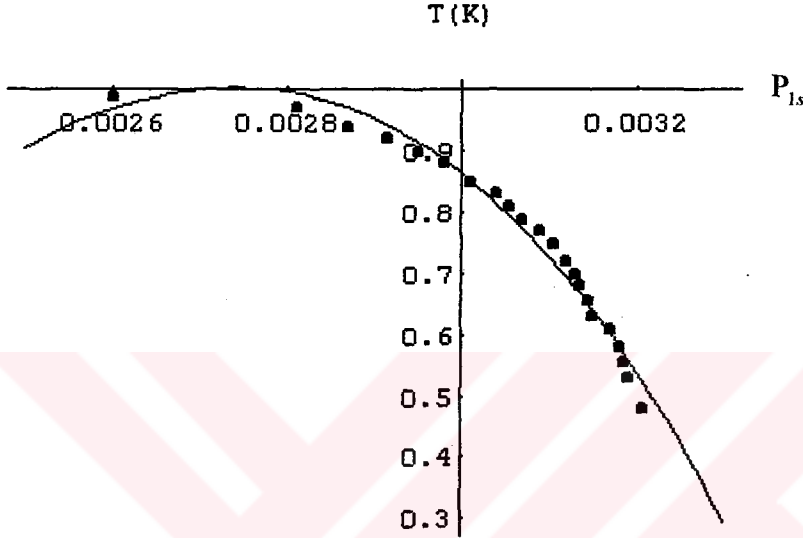


Fig.1. The temperature dependence of P_{1s} . The dots show the experimental data due to Hasebe for ammonium sulphate $(NH_4)_2SO_4$ [9,10]. The solid line is calculated from our fitting of Eq(9) to the experimental data.

B. The Model Of Dvořák And Levanyuk-Sannikov For Ferroelectric Phase Transition

1. Introduction

The two models developed by Dvořák and by Levanyuk-Sannikov choose different primary order parameters of the phase transition .

Dvořák's model takes the polarization to be a second order effect coupled to a primary zone order distortion. The model of Levanyuk and Sannikov considers the polarization to be primary. The polarization induces a secondary phase transition to occur at the same temperature. For this reason , the model of Levanyuk-Sannikov is called a triggered model. These two models produce very different Gibbs potentials.

2. The Dvořák Model

The reduced thermodynamic potential due to Dvořák is given by

$$G = A(T - T_0)\eta^2 / 2 + B\eta^4 / 4 + C\eta^6 / 6 + P^2 / 2x_0 + a_1\eta^2 P + a_2\eta^2 P^2 \quad (10)$$

where η represents the cell doubling phase transition parameter, P is the polarization, X_0 is the high temperature susceptibility (assumed constant), and all the coefficients are temperature independent. T_0 is a temperature below T_c by equating the Gibbs potentials of the two phases at T_c , we get

$$G(P(T_c), \eta(T_c), T_c) = G(0, 0, T_c) \quad (11)$$

Minimization of the potential yields to solution Eq(10). The trivial solution corresponds to the paraelectric phase, while in the nontrivial ferroelectric phase P and η are given by

$$P = -\frac{a_1 x_0 \eta^2}{1 + 2a_2 x_0 \eta^2}$$

and

$$A(T - T_0) + B\eta^2 + c\eta^4 - \frac{2a_1^2 x_0 \eta^2}{1 + 2a_2 x_0 \eta^2} + \frac{2a_2 a_1^2 x_0^2 \eta^4}{(1 + 2a_2 x_0 \eta^2)^2} = 0$$

The second derivatives of the potential are defined as

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \equiv w_p^2 > 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} \equiv w_\eta^2 > 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial \eta} \equiv g > 0$$

In Dvořák's notation, w_p is the frequency of the P-mode, w_η is the frequency of the η -mode, and g is the linearized coupling constant.

The susceptibility is derived by adding a -EP energy term to the potential, by taking the variation of the first derivatives

$$\delta \left(\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \right) = w_\eta^2 \delta \eta + g \delta P$$

$$\delta \left(\frac{\partial G}{\partial P} = 0 \right) = w_p^2 \delta P + g \delta \eta - \delta E$$

and by combining these two equations , we get

$$X = \frac{\delta.P}{\delta.E} = \frac{1}{w_p^2} + \frac{g^2}{w_p^4(w_\eta^2 - g^2/w_p^2)}$$

In the paraelectric phase

$$X = x_0 = \frac{1}{w_p^2}$$

Until now the development has been completely general. For the Dvořák model the susceptibility becomes

$$\frac{X}{x_0} = \frac{1}{1+a_2x_0\eta^2} + \frac{2a_1^2x_0/(1+2a_2x_0\eta^2)}{[(B+2c\eta^2)-2a_1^2x_0/(1+2a_2x_0\eta^2)]} \quad (12)$$

3.Modification of The Dvořák Model

We add $a_3\eta^3P$ energy term to the thermodynamics potential given by Eq(10).

$$G = A(T - T_0)\eta^2 / 2 + B\eta^4 / 4 + C\eta^6 / 6 + P^2 / 2x_0 + a_1\eta^2P + a_2\eta^2P^2 + a_3\eta^3P \quad (13)$$

Minimization of that thermodynamics potential Eq(13) with respect to η and P

$$P = -\frac{x_0\eta^2(a_1 + a_3\eta)}{1 + 2a_2x_0\eta^2} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & A(T - T_0) + (2A(T - T_0)a_2x_0 + B - 2a_1^2x_0)\eta^2 - 5a_1a_3x_0\eta^3 \\ & + (A(T - T_0)a_2^2x_0^2 + c - 3a_3^2x_0 + 2Ba_2x_0)\eta^4 - a_1a_2a_3x_0^2\eta^5 \\ & + (Ba_2^2x_0^2 + 2a_2x_0c - a_2a_3^2x_0^2)\eta^6 + a_2^2x_0^2c\eta^8 = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

We fit Eq(15) to the experimental data of a ferroelectric liquid crystal SCE9 [12].

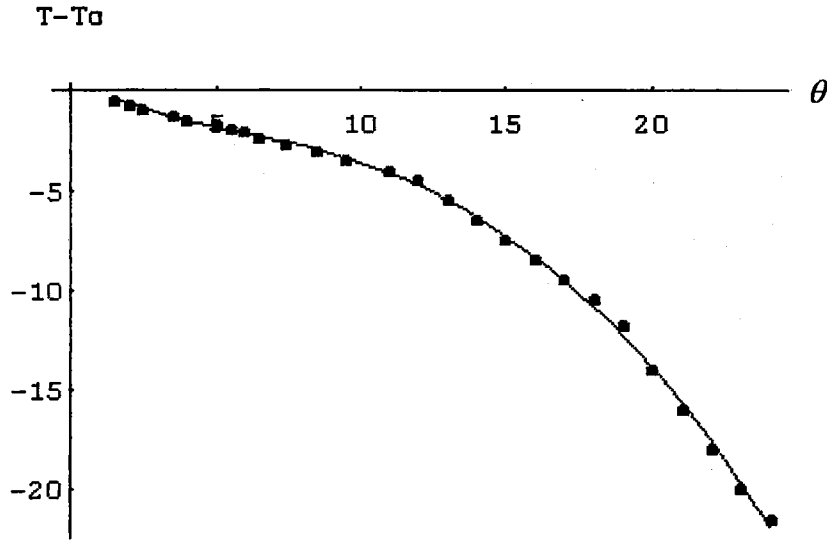


Fig.4. Temperature dependence of tilt angle θ . The dots show the experimental data of a ferroelectric liquid crystal SCE9 [12]. The solid line calculated from fitting of Eq(15) to the experimental data.

4. Levanyuk-Sannikov Model

A simplified reduced thermodynamic expansion of the triggered model is

$$G = A(T - T_0)P^2 / 2 + BP^4 / 4 + CP^6 / 6 + b\eta^4 / 4 - qP\eta^2 \quad (16)$$

Equilibrium in the polar phase of equation (16) has

$$\eta^2 = 2qP / b$$

$$P^2 = \frac{-B}{2C} \left(1 + \left(1 + 4C \left[A(T - T_0) - k \right] / B^2 \right)^{1/2} \right) \quad (17)$$

where $B > 0$, and $k = 2q^2 / b$.

The second derivatives are defined exactly as before, thus the paraelectric susceptibility is

$$X = \frac{1}{w_p^2} = \frac{1}{A(T - T_0)}$$

where $T > T_c$.

The low temperature susceptibility also follows a Curie-Weiss law. Note first that T_c is not T_0 . The critical temperature is found by equating the Gibbs potentials at T_c ,

$$G(P(T_c), \eta(T_c), T_c) = G(0, 0, T_c)$$

We then find that

$$T_c = T_0 + (k + 3B^2 / 16C) / A$$

Next define T_d as the temperature at which the radical of Eq(17) vanishes

$$T_d = T_0 + (k + 3B^2 / 4C) / A$$

Then , the ferroelectric phase susceptibility becomes

$$X = \frac{2C}{B^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[\frac{(T - T_d)}{(T_c - T_d)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \left[\frac{(T - T_d)}{(T_c - T_d)} \right]^{\frac{1}{2}}}$$

where $T < T_c$. For $T_d > T_c > T_0$ the phase transition prevents either phase from having a divergence.

5. Modification of The Levanyuk-Sannikov Model

Now we consider the addition of the $aP^2\eta^2 + \frac{e}{2}\eta^2$ term in thermodynamic potential which is suggested by Levanyuk and Sannikov as given below:

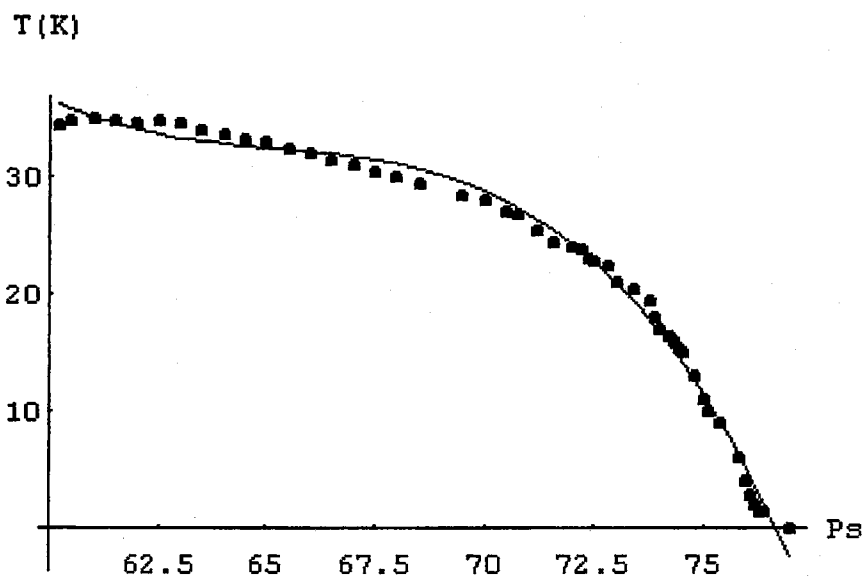
$$G = A(T - T_0)P^2 / 2 + BP^4 / 4 + CP^6 / 6 + b\eta^4 / 4 - qP\eta^2 + aP^2\eta^2 + \frac{e}{2}\eta^2 \quad (18)$$

Minimization of thermodynamics potential Eq(18) with respect to η and P gives that

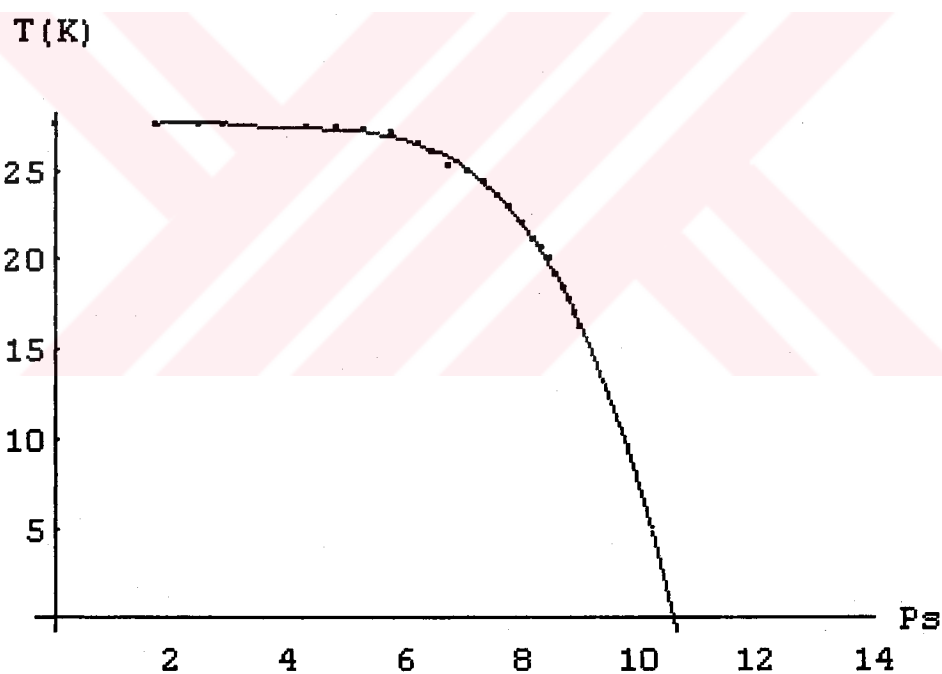
$$\eta^2 = \frac{1}{b}(2qP - 2aP^2 - e) \quad (19)$$

$$A(T - T_0) + \left(B - \frac{4a^2}{b} \right) P^2 + CP^4 + 6\frac{aq}{b}P + \frac{qe}{b} - \frac{2q^2}{b} - \frac{2qe}{b} = 0 \quad (20)$$

We fit Eq(20) to the experimental data of HDDBACEEC [13] crystal and triglycine selenate [14].



(a)



(b)

Fig 5. Temperature dependence of P_s . **a)** The dots show the experimental data of HDDBACEEC crystal. The solid line is calculated from fitting of Eq(20) to the experimental data of HDDBACEEC [13] crystal. **b)** The dots show the experimental data of triglycine selenate [14] crystals. The solid line is calculated from fitting Eq(20) the experimental data of triglycine selenate crystal.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1 Ferroelektrik ve İmproper Ferroelektrik Faz Geçişleri

Faz geçişi sürecinde kristalde kendiliğinden polarizasyon oluşuyorsa bu tür faz geçişlerine ferroelektrik faz geçişi diyebiliriz. Ancak kendiliğinden polarizasyon-mutlaka faz geçişinin düzen parametresi olmak zorunda değildir. Bu tür faz geçişlerinde kendiliğinden polarizasyonun faz geçişinin düzen parametresi olmadığı ilk olarak Indenbom [1] tarafından öne sürülmüştür.

Genelde faz geçişinde kristallerde düzen parametresi dışında bir başka parametrede olabilir. Örneğin $BaTiO_3$ 'de sıcaklık azaldıkça kübik yapılı paraelektrik fazdan tetragonal yapılı ferroelektrik faza geçişte düzen parametresi olmadığı halde kendiliğinden deformasyon oluşmaktadır. Oysaki paraelektrik-ferroelektrik faz geçişinde simetrinin değişimini betimleyen düzen parametresi kendiliğinden polarizasyonda olabilir. Gerçekten $BaTiO_3$ 'ün kübik fazında, kübün bir kenarı boyunca E elektrik alanı uygulandığında ferroelektrik fazda görülen tetragonal faz yapısı kübik fazın içinde tamamıyla aynı simetride oluşmaya başlar. Aynı şekilde kübik faza bir deformasyon uygularsak kübik faz içinde tetragonal faz meydana gelecektir, ancak bu tetragonal fazın simetrisi ferroelektrik fazda oluşan tetragonal simetriden daha yüksek bir simetriye sahip olacaktır. Dolayısıyla ele alınan $BaTiO_3$ örneğinde homojen deformasyon simetri merkezini korumaktadır. Ancak $BaTiO_3$ 'ün tetragonal fazında simetri merkezi yer almayacaktır. Kendiliğinden deformasyon, $BaTiO_3$ 'de kendiliğinden polarizasyon sonucunda oluşur ve ikinci mertebeden bir etkidir (U_{ij} deformasyon tansörünün bileşeni ve P_i polarizasyon vektörü birbiriyle $U_{zz} \propto P_z^2$ şeklinde bağlıdır). Bunun yanısıra kendiliğinden polarizasyonda ikinci mertebeli veya daha yüksek mertebeli olarak kristalde meydana gelebilir ve bu durumdaki kristalin faz geçişindeki değişimi daha karmaşık olmaktadır. Bu tür faz geçişlerinde düzen parametresi polarizasyon değildir ve başka bir fiziksel nicelik

olarak tanımlanır. Bu tür kristalleri biz elektrik alan uygulayarak polarize edersek meydana gelen simetri sıfır elektrik alanda meydana gelen simetriden daha yüksek olacaktır. Diğer deyişle kristalde faz geçişi anında simetrik fazın uzay gurubu daha düşük simetrlili bir kutupsal alt guruba geçecektir. Düzen parametresinin polarizasyon olmadığı , başka fiziksel anlam taşıdığı ve başka dönüşüm özelliklerine sahip olduğu ferroelektrik faz geçişlerine improper ferroelektrik faz geçişi denir. Böyle ferroelektrik kristallerde improper ferroelektrik kristaller denir. İmproper ferroelektriklik ilk kez Dvořák tarafından araştırıldı [2].

İmproper ferroelektrikler gerçektende bir çok fiziksel özelliğe göre (dielektrik özellikler , fonon spektroskopu , domain yapısı vs.) proper ferroelektriklerden ayrılırlar. Gadolinyum molibdat improper ferroelektrik olarak bulunan ilk örnektir. Günümüzde birçok improper ferroelektrik kristal vardır.

1.2 Feroelektrik Faz Geçişlerinde Düzen Parametresi

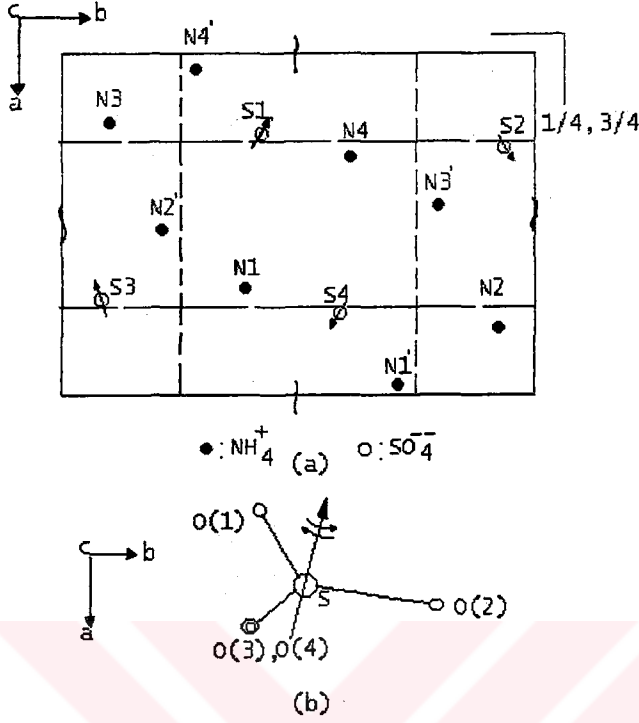
Kristalik yapı yük yoğunluğunun $\rho(\vec{r})$ dağılım fonksiyonunun ile belirlenmektedir. Faz geçişindeki simetri değişiminde $\rho(\vec{r})$ fonksiyonunun simetrisi değişmez. Ancak Landau teorisinde simetri değişimini karakterize eden fonksiyon olarak düzen parametresi yer alır. Alt örgülerin birbirine göre yer değişimini kapsayan faz geçişi veya bir düzenin oluşumuna yol açan düzenli düzensiz faz geçişi ferroelektrik yapılarda ortaya çıkar. Bu durumda alt örgülerin yerdeğişimini veya düzenliliğin oluşumunu karakterize eden fiziksel nicelik düzen parametresi olarak adlandırılır. Ancak faz geçişinin fenomenolojik teorisinde hangi atomların nasıl yer değişimde buldukları sorusu önemli rol oynamaz. Önemli olan düzen parametresinin dönüşüm özellikleridir. Diğer bir deyişle başlangıç fazının simetri işlemi etkisiyle düzen parametresinin nasıl değişeceği veya oluşacağı temel bir sorundur. Başlangıç fazının grup simetrisinin indirgenemez temsiline göre düzen parametresi dönüşümü gerçekleşir. Düzen parametresinin bileşenlerinin sayısı karşılık gelen temsilcinin boyutuna eşittir. İndirgenemez temsil farklı simetriye sahip bir kaç faza uygun olabilir. Bu durumda termodinamik potansiyelin minimumunu sağlayan faz gerçekleşmektedir.

1.3 Bazı Kristallerde İki Alt Örgü Oluşumu

1.3.1 Amonyum Sülfat Kristali

Amonyum sülfat $(NH_4)_2SO_4$ kristalinin yapısı X-ışını yöntemiyle incelenir.

X-ışını [100] , [010] , [001] kristal eksenini doğrultusundadır. $-50\text{ }^{\circ}C$ civarında Bragg yansımalarıyla X-ışını şiddetinde değişimin sonucu olarak faz geçişi sırasında simetride bir değişme olduğu gözlenmiştir. Bu kristalde uzay grup simetrisi faz geçişi ile $D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2v}^9$ şeklinde değişmektedir. Katsuhiko Hasabe ve Sigotusi Tanısaki [3] araştırmalarında faz geçişinin düzenli düzensiz olmadığını saptamışlardır. Bu yüzden X-ışınının saçılması “yumuşak mod” temelinde analiz edilmiştir. “yumuşak mod” modelinde yumuşak modun normal koordinatı D_{2h} nokta grubunun $\beta_{1\mu}$ indirgenemez temsili şeklindedir. Gözlenen saçılma sıcaklığa bağlıdır ve sülfat iyonları bu bağımlılığa neden olur. Sülfat iyonlarının (ve ona bağlı sülfürün) meloküler grubunun librasyon hareketi ele alınmıştır. $\beta_{1\mu}$ simetrisini sağlamış olan librasyon hareket eksenini [001] doğrultusundadır. Bu durumda librasyon hareketi yapan sülfür iyonu [001] doğrultusuna dik olan düzleminde bulunur.



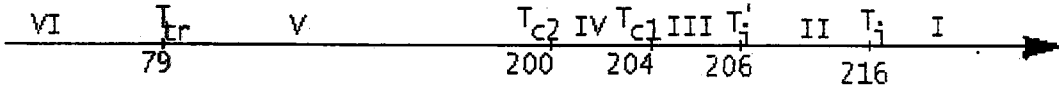
Şekil 1.1 a) NH_4 ve SO_4 iyonlarının çekim merkezinin pozisyonlarını gösteren şematik diyagram. Her bir ok $\beta_{1\mu}$ simetrisindeki SO_4 iyonuna uyandır librazyon eksenini gösterir. **b)** Ayna düzleminde S1 olarak gösterilen SO_4 iyonunun izdüşümüdür. O(1) ve O(2) atomları ayna düzleminde ve O(3) ayna yansımasından dolayı O(4) ile ilgilidir. (Peraelektrik faz)

Şekildende görüldüğü gibi yapıda birbirinden bağımsız amonyum ve sülfür gurupları ayrı ayrı rombik şekillenme göstermektedir. Sülfürden başka rombik şekillenimi kuran , amonyum NH_4 guruplarıdır. Amonyum guruplarında hidrojen olduğundan , ferroelektrik kristallerde çoğunlukla faz geçişinin düzenli düzensiz yapıdadır [4].

Yukarıda belirtildiği gibi sülfür gurplarının bağlı olduğu mod yumuşayan moddur. Böylelikle bu kristalde faz geçişinde yer değiştirme türünden düzenli düzensiz türe geçiş beklenir. Sülfür ve amonyum gurpları farklı bir şekilde davranış gösterdiğine göre bu kristalde iki altörgünün oluşumu göz önüne alınır [5].

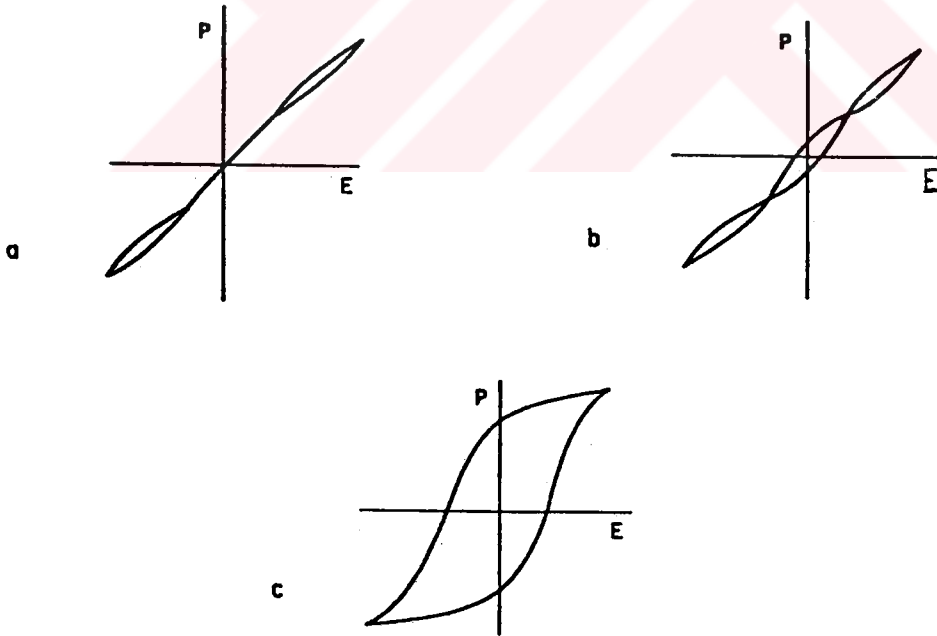
1.3.2 $A^3B^3C_2^6$ Katmanlı Kristaller

$A^3B^3C_2^6$ formülüne sahip $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ kristalleri ferroelektrik faz geçişine sahiptirler. $TlInS_2$ kristalinde sıcaklık aşağıya düştükçe çeşitli faz geçişleri ve çeşitli fazlar ortaya çıkar.



Şekil 1.2 $TlInS_2$ kristali için ardışık olarak gerçekleşen faz geçişlerinin sıcaklık eksenini göstermektedir. Burada I-merkezleşmiş simetrik paraelektrik fazı, II-incommensurate fazı, III-diğer incommensurate fazı, IV-antipolar düzene sahip fazı V-ferroelektrik fazı, VI-zayıf ferroelektrikliğe sahip fazı göstermektedir.

Bu kristallerdeki olaylar çift histerisiz döngüleri gösterir [6]. Sıcaklık düştükçe ferroelektrik fazda (V) çift histerisiz döngüler üç katlı histerisiz döngüye dönüşür.



Şekil.1.3 $TlInS_2$ kristalinin çeşitli sıcaklık aralıklarında gözlenen dielektrik döngüleri: a) $201 \text{ K} \leq T \leq 204 \text{ K}$; b) $175 \text{ K} \leq T \leq 201$; c) $T < 175$. Örneğe uygulanan elektrik alanın değeri a,b ve c de aynı olup $E = 8 \text{ kV/cm}$ değerindedir.

$T_{c1} = 204 \text{ K}$ ve $T_{c2} = 200 \text{ K}$ sıcaklıklarındaki faz geçişlerindeki gerçel ve sanal kısmı dielektrik sabitelerinde maksimumlar gözlenir. Kristalde bu iki faz geçişinin

birbirinden bağımsız kararsızlıkla ilişkisi deneysel verilerin analizi ile gösterilir. Buradan şu sonucu çıkarırız: $TlInS_2$ kristalinde T_{c1} , T_{c2} faz geçişleri farklı atomların yerdeğişimi ile bağlantılıdır. Kristal yapısının analizi kristal örgüsünde merkez konumuna sahip iki atomun (Tl , In) var olduğunu gösterir. Farklı sıcaklıklarda atomlar sıcaklık düştükçe yerdeğişime uğrayarak kristalde iki altörgü oluştururlar (Şekil 1.1). Ferroelektrik fazda iki altörgü birarada bulunacak şekilde oluşur.

Raman saçılmasıyla yapılan araştırmada sıcaklık düştükçe 70 K civarında iki sert optiksel modun etkileşmesi gözlemlenmiştir [7]. Bu kristallerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi 79 K'de hiçbir ani değişime uğramadığı ancak 40 K civarında sıfıra ulaştığını gösterilmiştir [6]. İki sert optiksel modun etkileşmesi, bu sıcaklıklarda ferroelektrik fazda meydana gelen iki alt örgü etkileşmesine neden olmuştur. Bu etkileşme sonucunda kendiliğinden polarizasyon düşük sıcaklıklarda sıfıra düşmektedir.

Ferroelektrik faz geçişini betimleyen iki altörgü modeli ilk olarak Dvořák-Ishibashi tarafından önerildi [5]. Paraelektrik-ferroelektrik faz geçişini betimleyen bu model, kristalik sistemlerde belli koşullar altında izomorfuz faz geçişinde oluşabileceğini önerdi. İmproper ferroelektrik faz geçişi için ise Dvořák ve Levanyuk-Sannikov modelleri literatürde tanıtıldı [8]. Tüm bu modellerde Gibbs potansiyeli düzen parametresi cinsinden seriye açılır.

Bu çalışmada ferroelektrik sistemler için serbest enerjiye eklenen çiftlenim terimleriyle bu modeller modifiye edildi. Bu modifikasyonlar sonucu polarizasyon ve duygunluk sıcaklığın fonksiyonu olarak türetildi. Literatürde verilen deneysel verilere bu modellerin öngördüğü polarizasyon denklemleri uyduruldu. Ferroelektrik geçiş için iki eşit olmayan altörgü modelinin [5] modifikasyonu ile türetilen polarizasyon denklemi amonyum sülfatın ölçülen polarizasyon verisine [9,10] uyduruldu. İzomorfuz faz geçişi için iki eşit olmayan altörgü modeline [5] ve modifikasyonuna göre türetilen polarizasyon $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristalleri için ölçülen deneysel polarizasyon verilerine [11] uyduruldu. Öte yandan improper ferroelektrik faz geçişi için Dvořák modelinin modifikasyonu ile elde edilen yönelim açısı bağıntısı, ferroelektrik sıvı kristal SCE9' un ölçülen [12] deneysel yönelim açısına uyduruldu.

Levanyuk-Sannikov modeli ve modifikasyonları ile türetilen polarizasyon bağıntıları yine bu çalışmada HDDBACEEC [13] ve triglycine selenate [14] kristalleri için ölçülen deneysel verilere uyduruldu.

Bu tez girişle birlikte dört bölümden oluşmaktadır. Bölüm 2’de Dvořák-Ishibashi tarafından önerilen iki altörgü modeli, eşit olmayan iki altörgü modeli ve izomorfuz iki eşit olmayan altörgü modeli ile bu modellerin modifikasyonları incelenmektedir. Ayrıca bu bölümde Dvořák ve Levanyuk-Sannikov modelleri ile bu modellerin modifikasyonları incelenmiştir. 3. bölümde bölüm 2’de sunulan modellerin ve modifikasyonlarının çeşitli kristallerin deneysel verilerine uydurulması ile alınan sonuçlar incelenmiştir. Bölüm 4’de modellerin deneysel verilere uyumluluğu tartışılmıştır.



BÖLÜM 2. TEORİ

2.1.Feroelektrik Faz Geçişlerinde İki Altörgü Modeli

2.1.1.Giriş

İki altörgü modeli Kittel [15], Cross [16] ve Okado [17] tarafından incelendi. Unruh ve Rudiger [18] amonyum sülfat(AS)'ın ferroelektrik özelliklerini açıklamak üzere amonyum iyonlarının iki altörgü modelini ileri sürdüler. Sawada [19] bu modelin gerçekten amonyumun kendiliğinden polarizasyonu P_s 'nin sıcaklık bağımlılığını tanımlayabilir olduğunu gösterdi. Özellikle polarizasyonun işaret değiştirmesini ilk Unruh gözlemlemiştir [20]. Üstelik Sawada kristallografik olarak eşdeğer olmayan iki amonyum iyonunun altörgüsünden yalnızca çok uygun olan birinin amonyum sülfattaki ferroelektriklikten sorumlu olduğunu potasyum karıştırılmış kristalleri inceleyerek göstermiştir. Sonuçta bu varsayım $[(NH_4)_{1-x}K_x]_2SO_4$ 'ün proton spin örgüsü durulma zamanının ölçülmesinden kanıtlandı [21].

Bu tezde iki eşdeğer olmayan altörgü modeli ve bu modelin modifikasyonu ferroelektrik faz geçişleri kapsamı içinde incelenecektir. Öncelikle Curie-Weiss sabitinin bir güçlü çiftlenimle altörgü polarizasyonu arasında değerinin şiddetli bir biçimde azalmasını ve P_s 'in kolayca mümkün işaret değişimini inceleyelim. Sonra gerçekten aynı simetrisinin oluşabildiği iki ferroelektrik faz arasındaki izomorfuz bir faz geçişini iki eşdeğer olmayan altörgü modelinde göreceğiz ve bu izomorfuz geçişin modifiyesiyle faz geçişinin karakterini inceleyeceğiz. İzomorfuz ferroelektrik faz geçişi Gesi [22] tarafındanda incelenmiştir.

2.1.2. İki Eşdeğer Olmayan Altörgü Modeli

İki eşdeğer olmayan altörgü modeli aşağıdaki gibi bir termodinamik potansiyelle tanımlanabilir:

$$\phi = \frac{1}{2}\alpha_1 \cdot P_1^2 + \frac{1}{4}\beta \cdot P_1^4 + \frac{1}{6}\delta \cdot P_1^6 + \frac{1}{2}\alpha_2 \cdot P_2^2 + \delta_1 P_1 P_2 + \delta_2 P_1^3 P_2 \quad (2.1)$$

burada P_i ($i=1,2$) i'inci altörgünün polarizasyonunu işaret eder . Çünkü altörgüler eşdeğer değildir , $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Söz konusu faz geçişinden yalnızca birinci altörgünün sorumlu olduğu varsayılır. Yani Landau teorisinde paraelektrik fazda α_2 sıcaklıktan bağımsız iken α_1 sıcaklıkla $\alpha_1 = \alpha_1(T - T_1)$ bağımlı olarak alınır. Sonuçta P_1 'in daha yüksek dereceden terimlerinin değiştiği düşünülür. Paraelektrik fazdaki simetriden dolayı tek kuvvetli terimler termodinamik potansiyelde düşünülmez.

İlk olarak P_{1s} tarafından etkilenen ikinci altörgünün kendiliğinden polarizasyonu P_{2s} için bir ifade bulalım.

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_2} = 0 \quad , \quad P_{2s} = -\frac{1}{\alpha_2} (\delta_1 + \delta_2 P_{1s}^2) P_{1s} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_1} = 0 \quad , \quad \alpha_1 P_{1s} + \beta \cdot P_{1s}^3 + \delta \cdot P_{1s}^5 + \delta_1 P_{2s} + 3\delta_2 P_{1s}^2 P_{2s} = 0$$

denkleminde P_{2s} 'i yerine koyarak

$$\alpha_1(T - T_1) + \frac{\delta_1^2}{\alpha_2} + \beta' P_{1s}^2 + \delta' P_{1s}^4 = 0 \quad (2.3)$$

bulunur. Burada

$$\beta' = \beta - \frac{4\delta_1 \delta_2}{\alpha_2} \quad , \quad \delta' = \delta - \frac{3\delta_2^2}{\alpha_2}$$

şeklinde dir. Bu dördüncü dereceden denklemde P_{1s}^2 çözümlerse

$$P_{1s}^2 = -\frac{\beta'}{2\delta'} \left(1 + \left(1 - \frac{4\delta'}{\beta'^2} \left(a_1(T - T_1) - \frac{\delta_1^2}{\alpha_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right) \quad (2.4)$$

sonucu bulunur. Ferroelektrik-paraelektrik faz arasında süreklilikten dolayı geçiş sıcaklığı T_r 'de her iki faz içinde termodinamik potansiyelin eşitliğinden

$$\phi(P_{1s}(T_r), P_{2s}(T_r), T_r) = \phi(0, 0, T_r) \quad (2.5)$$

yazılır. (2.5) eşitliğinde $P_{2s}(T_r)$ için (2.2) denklemini kullanarak

$$a_1(T_r - T_1) + \frac{\delta_1^2}{\alpha_2} + \beta' P_{1s}^2(T_r) / 2 + \delta P_{1s}^4(T_r) / 3 = 0 \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten $P_{1s}^2(T_r)$ çözümlerse

$$P_{1s}^2(T_r) = -\frac{3\beta'}{4\delta'} \left(1 + \left(1 - \frac{16\delta'}{3\beta'^2} \left(a_1(T_r - T_1) - \frac{\delta_1^2}{\alpha_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right) \quad (2.7)$$

bulunur. Eş(2.4)'de $T = T_c$ alıp elde edilen $P_{1s}(T_c)$ sonucunu denklem(2.7)'de $P_{1s}(T_r)$ yerine yazarak çözdüğümüzde

$$a_1(T_c - T_1) - \frac{\delta_1^2}{\alpha_2} = \frac{3\beta'^2}{16\delta'} \quad , \quad T_c = T_1 + \frac{\delta_1^2}{a_1\alpha_2} + \frac{3\beta'^2}{16\delta'a_1} \quad (2.8)$$

ve

$$a_1(T_c - T_1) - \frac{\delta_1^2}{\alpha_2} = 0 \quad , \quad T_c = T_1 + \frac{\delta_1^2}{a_1\alpha_1} \quad (2.9)$$

bulunur. Burada ilk çözüm ,faz geçiş noktasına daha uzakta olduğundan dolayı alınmaz. İkinci çözüm ise faz geçiş noktasına daha yakın olduğundan Curie-Weiss sıcaklığı T_c 'nin çözümü olarak alınır.

Eş(2.7)'deki köklü terimin sıfır olmasıyla elde edilen denklem

$$a_1(T_r - T_1) - \frac{\delta_1^2}{\alpha_2} = \frac{3\beta'^2}{16\delta'}$$

dir. Bu denklemde (2.8) eşitliğini kullanarak

$$T_r = T_c + \frac{3}{16} \frac{\beta'^2}{a_1 \cdot \delta'} \quad (2.10)$$

bulunur.Eş(2.7) de $-\frac{\beta'}{2\delta'}$ çekilip Eş(2.4) de yerine konursa

$$P_{1s}^2 = \frac{2}{3} P_{1s}^2(T_r) \frac{\left(1 + \left(1 - \frac{4\delta'}{\beta'^2} \left(a_1(T - T_1) - \frac{\delta_1^2}{\alpha_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right)\right)}{\left(1 + \left(1 - \frac{16\delta'}{3\beta'^2} \left(a_1(T_r - T_1) - \frac{\delta_1^2}{\alpha_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right)\right)} \quad (2.11)$$

denklemini elde edilir. Eş(2.11)'de (2.10) ve (2.9) eşitliklerinin kullanılmasıyla

$$P_{1s}^2 = \frac{2}{3} P_{1s}^2(T_r) \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{3(T_r - T)}{T_r - T_c}}\right] \quad (2.12)$$

bulunur. P_{1s}^2 ile $P_{1s}(T_r)$ arasında bir karşılaştırma yapılabilir. Eş(2.2)'nin yardımıyla toplam polarizasyon P_s

$$P_s = P_{1s} + P_{2s} = \left(1 - \frac{\delta_1'}{\alpha_2}\right) \cdot P_{1s} \quad (2.13)$$

olarak elde edilir. Burada $\delta_1' = \delta_1 + \delta_2 P_{1s}^2$ dir.

Paraelektrik ve ferroelektrik fazda uygunluğun bulunması için termodinamik potansiyele -EP enerji terimi eklenir:

$$\phi = \frac{1}{2}\alpha_1 \cdot P_1^2 + \frac{1}{4}\beta \cdot P_1^4 + \frac{1}{6}\delta \cdot P_1^6 + \frac{1}{2}\alpha_2 \cdot P_2^2 + \delta_1 P_1 P_2 + \delta_2 P_1^3 P_2 - EP \quad (2.14)$$

(2.14) denkleminin P_1 ve P_2 'ye göre minimizasyonundan

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_2} = 0 \quad , \quad \alpha_2 P_{2s} + \delta_1 P_{1s} + \delta_2 P_{1s}^3 - E = 0 \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_1} = 0 \quad , \quad \alpha_1 P_{1s} + \beta P_{1s}^3 + \delta P_{1s}^5 + \delta_1 P_{2s} + 3\delta_2 P_{1s}^2 P_{2s} - E = 0 \quad (2.16)$$

eşitlikleri bulunur.(2.15) ve (2.16) denklemlerinin varyasyonu alındığında

$$(\alpha_1 + 3\beta P_{1s}^2 + 5\delta P_{1s}^4 + 6\delta_2 P_{1s} P_{2s})\delta P_{1s} + \delta P_{2s}(\delta_1 + 3\delta_2 P_{1s}^2) - \delta E = 0 \quad (2.17)$$

$$\delta P_{2s} = -\frac{1}{\alpha_2} ((\delta_1 + \delta_2 P_{1s}^2)\delta P_{1s} - \delta E) \quad (2.18)$$

sonuçları bulunur.(2.18) denkleminde δP_{2s} alınıp (2.17)'de yerine yazıldığında ve

$\frac{\delta P_{1s}}{\delta E}$ hesaplandığında

$$\frac{\delta P_{1s}}{\delta E} = \frac{1 - \frac{\delta_1 + 3\delta_2 P_{1s}^2}{\alpha_2}}{a_1(T - T_c) + 3\beta P_{1s}^2 + 5\delta P_{1s}^4} \quad (2.19)$$

sonucu bulunur.Duygunluk ise

$$X = \frac{\partial P_s}{\partial E} = \frac{\partial P_{1s}}{\partial E} \frac{\partial P_s}{\partial P_{1s}} + \frac{\partial P_{2s}}{\partial E} \frac{\partial P_s}{\partial P_{2s}} = X_1 + X_2 \quad (2.20)$$

olarak elde edilir. Burada X_1 birinci altörgünün X_2 ise ikinci altörgünün uygunluğu olarak tanımlanır. (2.13) denklemini kullanarak

$$\frac{\partial P_s}{\partial P_{1s}} = 1 - \frac{\delta_1 + 3\delta_2 P_{1s}^2}{\alpha_2} \quad (2.21)$$

sonucunu buluruz. Buradan

$$X_1 = \frac{\partial P_{1s}}{\partial E} \frac{\partial P_s}{\partial P_{1s}} = \frac{\left(1 - \frac{\delta_1 + 3\delta_2 P_{1s}^2}{\alpha_2}\right)^2}{a_1(T - T_c) + 3\beta' P_{1s}^2 + 5\delta' P_{1s}^4} \quad (2.22)$$

sonucu elde edilir. X_2 içinse

$$\frac{d^2 \phi}{d P_2^2} = \alpha_2, \quad X_2 = \frac{1}{\frac{d^2 \phi}{d P_2^2}} = \frac{1}{\alpha_2} \quad (2.23)$$

bağıntısı bulunur. X duygunluğunun trivial ($P_{1s} = 0, P_{2s} = 0$) çözümü paraelektrik fazdaki statik dielektrik duygunluğu verir.

$$X_p = \frac{1}{\alpha_2} + \frac{C}{T - T_c} \quad (2.24)$$

Burada Curie-Weiss sabiti C

$$C = \frac{1}{a_1} \left(1 - \frac{\delta_1}{\alpha_2}\right)^2 \quad (2.25)$$

olarak tanımlıdır. (2.4) eşitliğinde $a_1(T - T_c)$ 'yi çekerek

$$a_1(T - T_c) = -\delta' P_{1s}^4 - \beta' P_{1s}^4$$

bulunur ve elde edilen bu denklemi Eş(2.22)'nin paydası için kullanırsak Eş(2.22)'nin paydası

$$2\beta' P_{1s}^2 + 4\delta' P_{1s}^4 \quad (2.26)$$

şeklini alır. (2.26)'da P_{1s}^2 yerine Eş(2.4)'ü kullanırsak

$$4\sqrt{\delta' / a_1} \cdot P_{1s}^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{3}(4T_r - T_c) - T} \quad (2.27)$$

bulunur. Eş(2.22)'nin paydası yeni biçimde oluşur. Trivial olmayan çözüm ($P_{1s} \neq 0, P_{2s} \neq 0$) ferroelektrik fazın duygunluğunu verir. Eş(2.27)'yi de kullanarak

$$X_f = \frac{1}{\alpha_2} + \frac{C'}{4\sqrt{\delta' / a_1} \cdot P_{1s}^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{3}(4T_r - T_c) - T}} \quad (2.28)$$

ferroelektrik fazın duygunluğu bulunur. Burada

$$C' = \frac{1}{a_1} \left(1 - \frac{\delta_1 + 3\delta_2 \cdot P_{1s}^2}{\alpha_2} \right)^2 \quad (2.29)$$

dir.

Alt örgüler arasında çiftlenimin tanımıyla $\delta_1 \ll \alpha_2$ ise zayıf, δ_1 pozitif ve α_2 ile karşılaştırılabilir büyüklükteyse, $\delta_1 \cong \alpha_2$ güçlü çiftlenimi vardır. Çiftlenim zayıf olduğunda toplam polarizasyon P_s 'in uygun parametre olduğu [23] özel bir ferroelektrik faz geçişi halinde C sadece a_1^{-1} 'e eşittir. Diğer bir deyişle güçlü çiftlenim durumunda C, pek rastlanmayacak bir şekilde küçük değere sahip olabilir. Curie-Weiss sabiti C'nin küçük değerde olmasının fiziksel anlamı açıktır. Dış elektrik alan birinci altörgüyü yönlendirir, ancak ters yönde oluşan güçlü bir elektrik alan ikinci altörgüyü etkiler. Böylelikle sonuçta etki eden polarizasyon küçüktür.

Kobayashi'nin teorisindeki [24] Curie-Weiss sabiti C ile Eş(2.24)'de Curie-Weiss sabiti C karşılaştırılırsa Kobayashi'nin teorisinde toplam polarizasyon P_s ikinci altörgü tarafından taşınır ve C;

$$C = \frac{1}{a_1} \left(\frac{\delta_1}{\alpha_2} \right)^2$$

olur. Bu yüzden Curie-Weiss sabiti C'nin azaltılmış değeri için polarizasyon ve faz geçişi arasında zayıf bir çiftlenim ele alınır. Kobayashi'nin teorisinde geçiş parametresinin polarizasyondan tümüyle bağımsız olmasından dolayı bu teoriyle ters düşer. Bir kaç araştırmacıda [23-25] geçiş parametresinin polarizasyonun bir kısmını taşıdığını önerdiler fakat bu modeller sonradan detaylı olarak incelenmedi.

Çiftlenim durumunda (2.13) eşitliğinden görüldüğü gibi, sıcaklıkla α_1 veya δ_1 'ündeki küçük değişimlerle P_s 'in işaretinde bir değişme oluşur. Gerçekten δ_1 'nın sıcaklık bağımlılığı yüksek dereceden çiftlenim sabiti δ_2 ile tanımlanabilir. Buradan şu sonuçları çıkartabiliriz: İki altörgü arasında güçlü bir çiftlenim (biri yumuşak olmalı) Curie-Weiss sabiti C'nin alışılmadık küçük değerini ve oldukça muhtemel P_s 'in işaret değiştirmesi sonucunu verir. Bunlar amonyum sülfattaki ferroelektrik faz geçişinin iki karakteristik özelliğidir. Belirli altörgülerde oluşmuş aynı simetrisinin kristalde ne kadar simetrik koordinatı varsa o kadar çok altörgü polarizasyonu olacağı tam anlamıyla söylenebilir.

2.1.3. İki Eşdeğer Olmayan Altörgü Modelinin Modifikasyonu

Dvořák and Ishibashi modelindeki termodinamik potansiyele Eş(2.1) $\delta_3 P_1^2 P_2^2$ terimi ekleyerek faz geçişini incelersek

$$\phi = \frac{1}{2} \alpha_1 \cdot P_1^2 + \frac{1}{4} \beta \cdot P_1^4 + \frac{1}{6} \delta \cdot P_1^6 + \frac{1}{2} \alpha_2 \cdot P_2^2 + \delta_1 P_1 P_2 + \delta_2 P_1^3 P_2 + \delta_3 P_1^2 P_2^2 \quad (2.30)$$

yazabiliriz. Burada $\alpha_1 = a_1(T - T_1)$ dir. Termodinamik potansiyelin P_1 ve P_2 'ye göre minimizasyonundan

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_2} = 0 \quad , \quad P_{2s} = - \frac{(\delta_1 + \delta_2 P_{1s}^2) \cdot P_{1s}}{\alpha_2 + 2\delta_3 P_{1s}^2} \quad (2.31)$$

ve $\frac{\partial \phi}{\partial P_1} = 0$ türevi hesaplanırken Eş(2.29)'u kullanarak

$$\begin{aligned}
& 9\delta_3 \delta_3^2 \cdot P_{1s}^8 + (9\beta\delta_3^2 + 6\delta_3\delta\alpha_2 - 4\delta_3\delta_2^2)P_{1s}^6 \\
& + (9\alpha_1\delta_3^2 + \alpha_2^2\delta' + 6\beta\delta_3\alpha_2 - 4\delta_1\delta_2\delta_3)P_{1s}^4 \\
& + (6\alpha_2\alpha_1\delta_3 + \beta'\alpha_2^2)P_{1s}^2 + \alpha_1\alpha_2^2 - \alpha_2\delta_1^2 = 0
\end{aligned} \tag{2.32}$$

bulunur.

2.1.4 İki Altörgü Modelinde İzomorfuz Ferroelektrik Faz Geçişi

Sıcaklığın artmasıyla kendiliğinden polarizasyon kendi ferroelektrik doğasını ortaya çıkarır. Kendiliğinden polarizasyon P_s sıfıra gitmeden önce, simetri değişimi olmaksızın diğer bir faz geçişi yani izomorfuz faz geçişi yer alır. Altörgü polarizasyonundaki basıncın nedeni , $\alpha_2 = a_2(T - T_2)$ ile birlikte $T_2 \ll T_1$ durumunda azalan sıcaklık ile α_2 'deki azalmanın gerçekleşmesidir. Bu yüzden birinci altörgü polarizasyonu P_{1s} sıfır değerinden sürekli olarak artar. P_s 'in maksimum değeri , süreksiz faz geçişi durumunda , faz geçiş sıcaklığından oldukça uzak bir sıcaklıkta gözlenir. Gerçekten [26,27] T_0 sıcaklığından önceki bir sıcaklıkta bunu düşünürsek , ikinci altörgü polarizasyonunun eklenmesiyle görülen sistemin enerjisindeki α_2 çok küçük olur. Diğer bir deyişle , başka bir faz geçişi , simetride açıkça gözlenen bir değişme olmaksızın yalnızca fazlardan yer alan kendiliğinden polarizasyonun başlangıcıyla simetrimizde yer alacaktır. Böylelikle iki altörgü modelinde oldukça doğal olarak düşünülebilecek böyle bir izomorfuz faz geçişi olabilir.

Bu yüzden izomorfuz ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı T_i , paraelektrik-ferroelektrik faz geçiş T_c 'ye göre 100°C 'den daha düşük değerdedir. α_1 'in T_c altındaki sıcaklıkta α_1' olduğu düşünülür. Bu yüzden P_1 'in yüksek dereceden terimleri ihmal edilebilir. Öte yandan harmonik olmayan terim P_2 etkin olacaktır. Bir f dış kuvveti (uygun basınç yada elektrik alan terimi) ile termodinamik potansiyel ϕ şöyle olacaktır:

$$\phi = \frac{1}{2}\alpha_2 \cdot P_2^2 - cP_2^3 + d \cdot P_2^4 + \frac{1}{2}\alpha_1 \cdot P_1^2 + \delta_1' P_1 P_2 + \delta_3 P_2^2 P_1 - (k_1 P_1 + k_2 P_2) f \quad (2.33)$$

Burada $c>0, a>0$ dir. Kristal T_i üzerindeki sıcaklıkta zaten çift kutuplu olduğundan polarizasyonun tek terimleri ϕ de oluşacaktır. ϕ içerisindeki sıcaklık bağımlılığı keyfidir , genellikle $\alpha_2 = a_2(T - T_2)$ katsayısıyla belirlenir. Fakat f bağımlılığı ihmal edilmiştir.

P_1 için ϕ yok edilirse P_2 'nin denge değeri için

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_1} = 0 \quad , \quad P_{1s} = -\frac{1}{\alpha_1} \left(\delta_1' P_{2s} + \delta_3 P_{2s}^2 - k_1 f \right) \quad (2.34)$$

ve

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_2} = 0 \quad . \quad 4d'P_{2s}^3 - 3c'P_{2s}^2 + \left(\alpha_2 - \frac{\delta_1^2}{\alpha_1} - \frac{2\delta_3 k_1 f}{\alpha_1} \right) P_{2s} - k_2 f + k_1 f \frac{\delta_1'}{\alpha_1} = 0 \quad (2.35)$$

denklemleri elde edilir. Burada $s = \frac{c'}{4\sqrt{d'}}$, $c' = c + \frac{\delta_1' \delta_3}{\alpha_1}$ ve $d' = d - \frac{\delta_3^2}{2\alpha_1}$ dir.

$$P_2 = \frac{1}{\sqrt{d'}} (x + s) \quad (2.36)$$

tanımıyla (2.31)denklemindeki P^2 'li terim yok edilir.

$$4x^3 + \left(-12s^2 + a_2(T - T_2) - \frac{\delta_1^2}{\alpha_1} - \frac{2\delta_3 k_1 f}{\alpha_1} \right) sx + \left(-k_2 + k_1 \frac{\delta_1'}{\alpha_1} \right) f \sqrt{d'} - 8s^3 + s\alpha_2 - \frac{\delta_1^2}{\alpha_1} s - \frac{2\delta_3 k_1 f}{\alpha_1} s = 0 \quad (2.37)$$

denkleminde katsayılar için

$$T_i = T_{i0} + Kf, \quad T_{i0} = T_2 + \frac{1}{a_2} \left(\frac{\delta_1'^2}{\alpha_1} + 8s^2 \right), \quad K = \frac{4d'}{a_2 c'} \left(k^2 - \frac{\delta_1' + s\delta_3'}{\alpha_1} \cdot k_1 \right)$$

$$\delta_3' = \frac{2\delta_3}{\sqrt{d'}}, \quad T_k = T_{i0} + \frac{4s^2}{a_2}$$

eşitlikleri kullanılarak denklem (2.37) yeniden düzenlenirse (T_k nın f bağımlılığı ihmal edilir)

$$sa_2(T - T_i) + \frac{1}{2}a_2(T - T_k)x + 4x^3 = 0 \quad (2.38)$$

denklemini elde edilir. $\phi = d\phi$ yazılırsa

$$\phi = sbt(T, f) + sa_2(T - T_i)x + \frac{1}{2}a_2(T - T_k)x^2 + x^4 \quad (2.39)$$

sonucu bulunur. Denge durumu için

$$sa_2(T - T_i) + \frac{1}{2}a_2(T - T_k)x_0 + 4x_0^3 = 0 \quad (2.40)$$

denklemini elde edilir. $D \equiv 27s^2(T - T_i)^2 + a_2(T - T_k)^3$ pozitif ise (2.40) denklemini yalnızca ϕ potansiyelinin tek minimumuna uyan bir gerçel köke sahiptir. Eğer $D < 0$ ise (2.40) denklemini ϕ 'de iki minimuma ve üç gerçel köke sahiptir. Açıkça bu son durum yalnızca T_k altındaki sıcaklıklarda oluşur. ϕ potansiyel denkleminde T_i sıcaklığında bu iki minimumun derinliği eşitlenecektir. Bu nedenle $T_i < T_k$ koşuluyla T_i , izomorfuz faz geçişi sıcaklığı anlamındadır. Bu f dış kuvvet olmadığı ve $x_0 = -s$ değeri için düşük değere sahip ϕ potansiyelindeki, $T > T_{i0}$ sıcaklığında, öncelikle tartışıldığı durumda olacaktır. $T = T_{i0}$ da, x_0 dan $+s$ 'e süresiz bir değişme ile karakterize edilmiş yeni bir faz oluşur. $T_i < T_k$ durumundan kısa süre sonra, yavaşça

birbirine yaklaştıkça T_i de iki eşit minimum oluşur. Sonuçta $T_i(f_k) = T_k$ ve f_k kritik kuvveti için, (2.40) denklemini tek minimuma düşecek ve iki izomorfuz faz arasındaki bir ayrıma artık gerek duyulmayacaktır. f_k 'nın kritik değeri (2.39) denkleminde belirlenir. $x_0(f_k, T_k) = 0$ alınarak

$$f_k = \frac{4s^2}{a_2 K} \quad (2.41)$$

bağıntısı bulunur. Eğer, $T_i > T_k$ ise ϕ^3 de oluşan iki minimum dahil bütün sıcaklık aralığında izomorfuz geçiş oluşmayacaktır ve kesinlikle bu iki minimum eşit derinliğe sahip olmayacaktır. Bunun anlamı f-T diyagramında iki izomorfuz faz arasındaki denge çizgisi, kritik nokta (f_k, T_k) 'da yok olacaktır. Bu katıların yalnızca kristal simetrisinin geçiş noktasına doğru değişmediğinde oluşan sıvı-gaz kritik noktasını anımsatır.

İzomorfuz faz geçişi civarında statik dielektrik uygunluğu X bilinen yollar kullanılarak, ((2.33)denklemine -EP terimi ekleyip birinci türevlerinin varyasyonundan hesaplanır.)

$$X_p = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{C(x_0)}{T - T_k + \left(\frac{12x_0^2}{a_2}\right)} \quad (2.42)$$

bulunur. Burada

$$C(x_0) = \frac{1}{a_2} \left(1 - \frac{\delta_1' + 3\delta_3'(x_0 + s)}{a_2} \right)^2$$

olarak tanımlıdır.

İzomorfuz faz geçişinin toplam polarizasyonu (2.34) denkleminde f bağımlılığını ihmal ederek

$$P_s = P_{1s} + P_{2s} = \left(1 - \frac{\delta_1' + \delta_3' P_{2s}}{\alpha_1} \right) P_{2s} \quad (2.43)$$

olarak bulunur.

2.1.5. İzomorfuz Ferroelektrik Faz Geçişinde İki Altörgü Modelinin Modifikasyonu

(2.33) denkleminde termodinamik potansiyele $\delta_2 P_2^3 P_1$ terimini ekleyerek faz geçişini karakterize edelim.

$$\begin{aligned} \phi = & \frac{1}{2} \alpha_2 \cdot P_2^2 - c P_2^3 + d \cdot P_2^4 + \frac{1}{2} \alpha_1 \cdot P_1^2 + \delta_1' P_1 P_2 + \delta_3 P_2^2 P_1 \\ & + \delta_3 P_2^3 P_1 - (k_1 P_1 + k_2 P_2) f \end{aligned} \quad (2.44)$$

olarak yazılabilir. Burada $c > 0, a > 0$, $\alpha_2 = a_2(T - T_2)$ dir. (2.44) denkleminin P_1 ve P_2 'ye göre minimizasyonundan

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_1} = 0 \quad , \quad P_1 = \frac{-1}{\alpha_1} \left(\delta_1' + \delta_3 P_2 + \delta_2 P_2^2 \right) P_2 + k_1 f \quad (2.45)$$

ve (2.43) denklemini $\frac{\partial \phi}{\partial P_2} = 0$ minimizasyonunda kullanarak

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{2\delta_3 \delta_2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2^2}{\alpha_1} \right) \cdot P_2^4 + \left(4d - \frac{\delta_1' \delta_2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2 \delta_3}{\alpha_1} - \frac{2\delta_3^2}{\alpha_1} \right) \cdot P_2^3 \\ & + \left(-3c - \frac{\delta_1'^2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_1' \delta_3}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2 \delta_1'}{\alpha_1} + 3\delta_2 k_1 f \right) \cdot P_2^2 \\ & + (\alpha_2 + 2\delta_3 k_1 f) P_2 + \delta_1' k_1 f - k_2 f = 0 \end{aligned} \quad (2.46)$$

4. derece bir denklem elde edilir.

2.2. İmproper Ferroelektrik Faz Geçişlerinde Dvořák ve Levanyuk-Sannikov Modelleri

2.2.1. Giriş

Borasitlerin iki düzensiz Feroelektrik faz geçişi Dvořák [15] ve Levanyuk-Sannikov [16] modellerinde değişik parametreler seçilerek açıklanabilir. Bu çalışmalar Curie noktası civarında yapılır.

Borasitler düzensiz ferroelektrik faz geçişi gösteren bir mineral ailesidir. Kimyasal formülleri $M_3B_7O_{13}X$ 'dir. M bir metal , X ise çoğunlukla halojendir. Doğal olarak Mg-Cl şeklinde bulunurlar.

Bu bölümde borasitin iki termodinamik modeli incelenecektir. Bunlardan biri olan Dvořák modelinde η düzen parametresi olarak alınmıştır. Levanyuk-Sannikov modelinde ise geçiş parametresi P polarizasyonudur. Her iki modelde de Landau teorisine uygun olarak Gibbs serbest enerjisi bir faz geçişi parametresine göre seriye açılmıştır. Her iki modelinde giriş potansiyeli farklıdır.

2.2.2. Dvořák Modeli

Dvořák [15] ile verilen indirgenmiş termodinamik Gibbs potansiyeli

$$G = A(T - T_0)\eta^2 / 2 + B\eta^4 / 4 + C\eta^6 / 6 + P^2 / 2x_0 + a_1\eta^2P + a_2\eta^2P^2 \quad (2.47)$$

şeklinde verilir. Burada η faz geçiş parametresi , P polarizasyon , X_0 yüksek sıcaklıktaki duygunluk (sabit varsayılıyor) , T_0 ise T_c altındaki sıcaklıktır. T_c iki faz için Gibbs potansiyelerinin eşitliğinden bulunan kritik sıcaklıktır:

$$G(P(T_c), \eta(T_c), T_c) = G(0, 0, T_c) \quad (2.48)$$

T_c kritik sıcaklığında paraelektrik-ferroelektrik faz geçişinde Gibbs potansiyeli her iki faz için birbirine eşittir.

Gibbs potansiyelinin trivial çözümü ($\eta=0, P=0$) paraelektrik , trivial olmayan çözümü ($\eta \neq 0, P \neq 0$) ferroelektrik fazı tanımlar.

(2.47) denkleminde η ve P 'ye göre minimizasyonundan

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0 \quad , \quad P = -\frac{a_1 x_0 \eta^2}{1 + 2a_2 x_0 \eta^2} \quad (2.49)$$

ve

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0 \quad A(T - T_0)\eta + B\eta^3 + c\eta^5 + 2a_1 \eta P + 2a_2 \eta P^2 = 0 \quad (2.50)$$

elde edilir.(2.50)'de P yerine Eş(2.49)'u kullanarak

$$A(T - T_0) + B\eta^2 + c\eta^4 - \frac{2a_1^2 x_0 \eta^2}{1 + 2a_2 x_0 \eta^2} + \frac{2a_2 a_1^2 x_0^2 \eta^4}{(1 + 2a_2 x_0 \eta^2)^2} = 0 \quad (2.51)$$

sonucu bulunur.

Gibbs potansiyelinin ikinci türevleri

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \equiv w_p^2 > 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} \equiv w_\eta^2 > 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial \eta} \equiv g > 0$$

şeklinde tanımlanır , w_p P-modunun frekansı, w_η η -modunun frekansı ve g 'de çizgisel çiftlenim parametresidir.

$$w_p^2 = \frac{1}{x_0} + 2a_2 \eta^2 \quad (2.52)$$

$$w_{\eta}^2 = A(T - T_0) + 3B\eta^2 + 5c\eta^4 + 2a_1P + 2a_2P^2 \quad (2.53)$$

$$g = 2a_1\eta + 4a_2\eta P \quad (2.54)$$

sonuçları elde edilir.

Duygunluk potansiyele -EP enerji teriminin eklenip birinci türevlerin varyasyonundan türetilir. Gibbs potansiyelinin birinci türevlerinin varyasyonundan

$$\begin{aligned} \delta\left(\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0\right) &= (A(T - T_0) + 3B\eta^2 + 5c\eta^4 + 2a_1P + 2a_2P^2)\delta\eta \\ &+ (2a_1\eta + 4a_2\eta P)\delta P = 0 \\ w_{\eta}^2\delta\eta + g\delta P &= 0 \\ \delta\left(\frac{\partial G}{\partial P} = 0\right) &= \left(\frac{1}{x_0} + 2a_2\eta^2\right)\delta P + (2a_1\eta + 4a_2\eta P)\delta\eta - \delta E \\ &= w_p^2\delta P + g\delta\eta - \delta E = 0 \end{aligned} \quad (2.55)$$

bulunur. İlk denklemden $\delta\eta$ bulunup ikinci denkleme yerine yazılırsa

$$w_p^2\delta P - \frac{g^2}{w_{\eta}^2}\delta P - \delta E = 0 \quad (2.56)$$

bulunur. Ve böylece duygunluk için

$$X = \frac{\delta P}{\delta E} = \frac{1}{w_p^2 - g^2/w_{\eta}^2} = \frac{w_{\eta}^2}{w_p^2 w_{\eta}^2 - g^2} \quad (2.57)$$

yazarak yukarıdaki denklemden pay ve paydayı w_p^2 'le çarpıp paya $-g^2 + g^2$ terimini ekleyerek

$$X = \frac{\delta P}{\delta E} = \frac{1}{w_p^2} + \frac{g^2}{w_p^4(w_{\eta}^2 - g^2/w_p^2)} \quad (2.58)$$

bağıntısı elde edilir. Duygunluğun (2.58) denkleminde (2.52) ,(2.53) ve (2.54) denklemleri yerleştirilerek ve denklem (2.49)'dan $a_1(T - T_0)$ çekilip duygunluğu yazarak

$$\frac{X}{x_0} = \frac{1}{1 + 2a_2x_0\eta^2} + \frac{2a_1^2x_0 / (1 + 2a_2x_0\eta^2)}{\left[(B + 2c\eta^2) - 2a_1^2x_0 / (1 + 2a_2x_0\eta^2) \right]} \quad (2.59)$$

bağıntısı bulunur. Eğer bu bağıntının ikinci terimi çok küçükse yani $2a_1^2x_0 \ll 2a_2x_0$ ise ikinci terim birden sıfıra yaklaşabilir ve paraelektrik faza ulaşılır. Böylelikle duygunluk , birinci terimin paydasıyla hesaplanır.

Paraelektrik fazda duygunluk (2.59) bağıntısında $\eta = 0$, $P = 0$ yazarak

$$X = x_0 = \frac{1}{w_p^2} \quad (2.60)$$

şekline indirgenir. Ferroelektrik fazın duygunluğu ise (2.59) denklemdir.

2.2.3. Dvořák Modelinin Modifikasyonu

(2.45) denkleminde Dvořák modeli için Gibbs potansiyeline $a_3\eta^3P$ terimini ekleyerek bu modifikasyon yapılır:

$$G = A(T - T_0)\eta^2 / 2 + B\eta^4 / 4 + C\eta^6 / 6 + P^2 / 2x_0 + a_1\eta^2P + a_2\eta^2P^2 + a_3\eta^3P \quad (2.61)$$

Bu denklemin P ve η 'ye göre minimizasyonundan

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad , \quad P = -\frac{x_0\eta^2(a_1 + a_3\eta)}{1 + 2a_2x_0\eta^2} \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0 \quad , \quad A(T - T_0)\eta + B\eta^3 + c\eta^5 + 2a_1\eta P + 2a_2\eta P^2 + 3a_3\eta^2P = 0 \quad (2.63)$$

denklemini bulunur. (2.63) denkleminde P 'yerine (2.62)'de bulunan sonuç kullanılarak ve payda eşitleyerek

$$\begin{aligned}
& A(T - T_0) + (2A(T - T_0)a_2x_0 + B - 2a_1^2x_0)\eta^2 - 5a_1a_3x_0\eta^3 \\
& + (A(T - T_0)a_2^2x_0^2 + c - 3a_3^2x_0 + 2Ba_2x_0)\eta^4 - a_1a_2a_3x_0^2\eta^5 \\
& + (Ba_2^2x_0^2 + 2a_2x_0c - a_2a_3^2x_0^2)\eta^6 + a_2^2x_0^2c\eta^8 = 0
\end{aligned} \tag{2.64}$$

denklemini elde edilir.

Gibbs potansiyelinin P'ye göre ikinci türevinden P modunun frekansı

$$w_p^2 = \frac{1}{x_0} + 2a_2\eta^2 \tag{2.65}$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin η 'ye göre ikinci türevinden η modunun frekansı

$$w_\eta^2 = A(T - T_0) + 3B\eta^2 + 5c\eta^4 + 2a_1P + 2a_2P^2 + 6a_3\eta.P \tag{2.66}$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin η 'ye ve P'ye göre ikinci türevinden çizgisel çiftlenim parametresi

$$g = 2a_1\eta + 4a_2\eta P + 3a_3\eta^2 \tag{2.67}$$

bağıntısına sahiptir. Duygunluk, potansiyele -EP enerji teriminin eklenip birinci türevlerin varyasyonundan türetilir. Gibbs potansiyelinin (2.61) birinci türevlerin varyasyonundan X duygunluğu Eş(2.58)'te verildiği gibi bulunur.

$$X = \frac{\delta.P}{\delta.E} = \frac{1}{w_p^2} + \frac{g^2}{w_p^4(w_\eta^2 - g^2/w_p^2)}$$

Bu denklemde (2.65), (2.66) ve (2.67) denklemlerini yerleştirerek duygunluk

$$\begin{aligned}
\frac{X}{x_0} &= \frac{1}{1 + 2a_2x_0\eta^2} + \\
& \frac{(2a_1^2 + 4a_2\eta.P + 3a_3\eta^2)x_0 / (1 + 2a_2x_0\eta^2)^2}{\left[(A(T - T_0) + 3B\eta^2 + 5c\eta^4 + 2a_1P + 2a_2P^2 + 6a_3\eta P) - \frac{(2a_1^2 + 4a_2\eta.P + 3a_3\eta^2)x_0}{(1 + 2a_2x_0\eta^2)} \right]}
\end{aligned} \tag{2.68}$$

şeklinde bulunur. Öte yandan denklem (2.63)'den $a_1(T - T_0)$ çekilip (2.68) bağıntısında yerleştirilerek genelleştirilmiş duygunluk

$$\frac{X}{x_0} = \frac{1}{1 + 2a_2 x_0 \eta^2} + \frac{(2a_1^2 + 4a_2 \eta \cdot P + 3a_3 \eta^2) x_0 / (1 + 2a_2 x_0 \eta^2)^2}{\left[(2B \cdot \eta^2 + 4c \eta^4 + 3a_3 \eta \cdot P) - (2a_1^2 + 4a_2 \eta \cdot P + 3a_3 \eta^2) x_0 / (1 + 2a_2 x_0 \eta^2) \right]} \quad (2.69)$$

olarak elde edilir. Eğer bu bağıntının ikinci terimi çok küçükse yani $2a_1^2 x_0 \ll 2a_2 x_0$ ise ikinci terim aniden sıfıra yaklaşabilir ve paraelektrik faza ulaşılır. Böylelikle duygunluk, birinci terimin paydasıyla hesaplanır.

Paraelektrik fazda duygunluk (2.69) bağıntısında $\eta=0, P=0$ yazarak

$$X = x_0 = \frac{1}{w_p^2} \quad (2.70)$$

şekline indirgenir. Ferroelektrik fazın duygunluğu ise (2.69) denklemdir.

2.2.4. Levanyuk-Sannikov Modeli

Bütün ardışık borasit faz geçişleri , Dvořák modelinde T_d^5 fazındaki duygunluğun sıcaklıkla bağımlılığından açıklanabilir. Levanyuk-Sannikov modelinde [16] P'yi birincil düzen parametresi olarak alıp bu soruna yanıt aranmıştır. Levanyuk-Sannikov modelinde termodinamik Gibbs potansiyeli

$$G = A(T - T_0)P^2 / 2 + BP^4 / 4 + CP^6 / 6 + b\eta^4 / 4 - qP\eta^2 \quad (2.71)$$

olarak verilir. Bu denklem kutupsal fazdaki denge durumundan P ve η 'ye göre minimizasyonu yapılarak

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad , \quad \eta^2 = 2qP / b \quad (2.72)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0, \quad A(T - T_0)P + \beta \cdot P^3 + CP^5 - qP\eta^2 = 0 \quad (2.73)$$

olarak bulunur. (2.73)'de (2.72) deklemini kullanarak elde edilen

$$A(T - T_0) + \beta \cdot P^2 + CP^4 - \frac{2q^2}{b} = 0 \quad (2.74)$$

denkleminde P^2 çözümlürse

$$P^2 = \frac{-B}{2C} \left(1 + \left(1 + 4C[A(T - T_0) - k] / B^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.75)$$

bulunur. Burada $B > 0$, ve $k = 2q^2 / b$ dir. Gibbs potansiyelinin η 'ye göre ikinci türevinden η modunun frekansı

$$w_n^2 = 3b\eta^2 - qP \quad (2.76)$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin P 'ye göre ikinci türevinden P modunun frekansı

$$w_p^2 = A(T - T_0) + 3BP^2 + 5cP^4 \quad (2.77)$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin η 'ye ve P 'ye göre ikinci türevinden çizgisel çiftlenim parametresi

$$g = -2q\eta \quad (2.78)$$

bağıntısına sahiptir.

Kritik sıcaklık T_c Gibbs potansiyelinin paraelektrik ve ferroelektrik faz geçişi için

$$G(P(T_c), \eta(T_c), T_c) = G(0, 0, T_c)$$

eşitliğinden bulunur:

$$T_c = T_0 + (k + 3B^2 / 16C) / A \quad (2.79)$$

(2.70) denkleminin kare köklü terimini sıfıra eşitleyerek T_d sıcaklığı türetilirse

$$T_d = T_0 + (k + 3B^2 / 4C) / A \quad (2.80)$$

bulunur.

Duygunluk , potansiyele -EP enerji teriminin eklenip birinci türevlerin varyasyonundan türetilir. Gibbs potansiyelinin (2.71) denkleminde birinci türevlerin varyasyonundan X duygunluğu Eş(2.57)'de verildiği gibi bulunur.

$$X = \frac{\delta.P}{\delta.E} = \frac{1}{w_p^2 - g^2 / w_\eta^2}$$

yazarak bu denklemden w_p^2 , w_η^2 ve g değerleri yerine konursa

$$X = \frac{1}{A(T - T_0)P + 3\beta.P^2 + 5CP^4 - \frac{4q^2\eta^2}{(3b\eta^2 - 2qP)}} \quad (2.81)$$

olarak genelleştirilmiş duygunluk bulunur. Bu denklemden $\eta=0$, $P=0$ yazarak paraelektrik fazda duygunluk

$$X = \frac{1}{w_p^2} = \frac{1}{A(T - T_0)} \quad (2.82)$$

olarak bulunur. P^2 'li terimi için (2.75) bağıntısını , (2.72) , (2.79) , (2.80) bağıntıları yardımıyla (2.82) denklemden

$$X = \frac{2C}{B^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[\frac{(T - T_d)}{(T_c - T_d)} \right]^2 \right\} \left[\frac{(T - T_d)}{(T_c - T_d)} \right]^2} \quad (2.83)$$

ferroelektrik faz için duygunluk bağıntısı elde edilir. Burada $T < T_c$, $T_d > T_c > T_0$ dir.

2.2.5. Levanyuk-Sannikov Modelinin Modifikasyonları

i) $aP^2\eta^2$

(2.71) denkleminde termodinamik potansiyele $aP^2\eta^2$ terimini ekleyerek

$$G = A(T - T_0)P^2 / 2 + BP^4 / 4 + CP^6 / 6 + b\eta^4 / 4 - qP\eta^2 + aP^2\eta^2 \quad (2.84)$$

Levanyuk-Sannikov modelini yeniden inceleyebiliriz. Bu denklemin η ve P 'ye göre minimizasyonundan

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad \eta^2 = \frac{1}{b}(2qP - 2aP^2) \quad (2.85)$$

ve $\frac{\partial G}{\partial P} = 0$ minimizasyonunda (2.85)'i kullanarak

$$A(T - T_0) - \frac{2q^2}{b} + \left(B - \frac{2q^2}{b}\right)P^2 + CP^4 = 0 \quad (2.86)$$

denklemini bulunur. (2.86) denkleminde P^2 çözülürse

$$P^2 = \frac{-(B + 2q^2/b)}{2C} \left(1 + \left(1 - \frac{4C}{(B + 2q^2/b)^2} [A(T - T_0) - k] \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.87)$$

bulunur. Burada $B > 0$, ve $k = 2q^2/b$ dir. Gibbs potansiyelinin η 'ye göre ikinci türevinden η modunun frekansı

$$w_n^2 = 3b\eta^2 - 2qP + 2aP^2 \quad (2.88)$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin P 'ye göre ikinci türevinden P modunun frekansı

$$w_p^2 = A(T - T_0) + 3BP^2 + 5cP^4 + 2a\eta^2 \quad (2.89)$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin η 'ye ve P'ye göre ikinci türevinden çizgisel çiftlenim parametresi ,

$$g = -2q\eta + 4aP\eta \quad (2.90)$$

bağıntısına sahiptir.

Duygunluk , potansiyele -EP enerji teriminin eklenip birinci türevlerin varyasyonundan türetilir. Gibbs potansiyelinin (2.84) denkleminde birinci türevlerin varyasyonundan X duygunluğu Eş(2.57)'de verildiği gibi bulunur:

$$X = \frac{\delta.P}{\delta.E} = \frac{1}{w_p^2 - g^2 / w_\eta^2}$$

Bu denklemde w_p^2 , w_η^2 ve g değerleri yerine yazılırsa

$$X = \frac{1}{A(T - T_0) + 3\beta.P^2 + 5CP^4 + 2a\eta^2 - \frac{(4aq\eta - 2q\eta)^2}{(3b\eta^2 - 2qP + 2aP^2)}} \quad (2.91)$$

genelleştirilmiş duygunluk bulunur. Bu denklemde $\eta=0, P=0$ yazarak paraelektrik fazda duygunluk

$$X = \frac{1}{w_p^2} = \frac{1}{A(T - T_0)} \quad (2.92)$$

olarak bulunur. Ferroelektrik faz için duygunluk bağıntısı denklem (2.91) dir.

ii) $\frac{e}{2}\eta^2$

(2.71) denkleminde termodinamik potansiyele $\frac{e}{2}\eta^2$ terimini ekleyerek faz geçişini incelersek

$$G = A(T - T_0)P^2 / 2 + BP^4 / 4 + CP^6 / 6 + b\eta^4 / 4 - qP\eta^2 + \frac{e}{2}\eta^2 \quad (2.93)$$

bulunur. Bu denklemin η ve P'ye göre minimizasyonundan

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad \eta^2 = \frac{1}{b}(2qP - 2aP^2 - e) \quad (2.94)$$

ve $\frac{\partial G}{\partial P} = 0$ minimizasyonunda (2.94)'u kullanarak

$$A(T - T_0) - \frac{2qe}{b} + \frac{e^2}{bP} + \beta P^2 + CP^4 = 0 \quad (2.95)$$

bulunur. Gibbs potansiyelinin η 'ye göre ikinci türevinden η modunun frekansı

$$w_n^2 = 3b\eta^2 + e - 2qP \quad (2.96)$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin P'ye göre ikinci türevinden P modunun frekansı

$$w_p^2 = A(T - T_0) + 3BP^2 + 5cP^4 \quad (2.97)$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin η 'ye ve P'ye göre ikinci türevinden çizgisel çiftlenim parametresi

$$g = -2q\eta \quad (2.98)$$

bağıntısına sahiptir.

Duygunluk X , potansiyele -EP enerji teriminin eklenip birinci türevlerin varyasyonundan türetilir. Gibbs potansiyelinin (2.93) denkleminde birinci türevlerin varyasyonundan X duygunluğu Eş(2.57)'de verildiği gibi bulunur:

$$X = \frac{\delta P}{\delta E} = \frac{1}{w_p^2 - g^2 / w_n^2}$$

Bu denkleminde w_p^2 , w_n^2 ve g değerleri yerine yazılırsa

$$X = \frac{1}{A(T - T_0) + 3\beta \cdot P^2 + 5CP^4 - \frac{(4aq\eta)^2}{(e + 3b\eta^2 - 2qP)}} \quad (2.99)$$

genelleştirilmiş duygunluk bulunur. Bu denklemde $\eta=0, P=0$ yazarak paraelektrik fazda duygunluk

$$X = \frac{1}{w_p^2} = \frac{1}{A(T - T_0)} \quad (2.100)$$

olarak bulunur. Ferroelektrik faz için duygunluk bağıntısı denklem (2.99) ile verilir.

$$\text{iii) } aP^2\eta^2 + \frac{e}{2}\eta^2$$

(2.71) denkleminde termodinamik potansiyele $aP^2\eta^2 + \frac{e}{2}\eta^2$ terimlerini ekleyerek

$$G = A(T - T_0)P^2 / 2 + BP^4 / 4 + CP^6 / 6 + b\eta^4 / 4 - qP\eta^2 + aP^2\eta^2 + \frac{e}{2}\eta^2 \quad (2.101)$$

ile Levanyuk-Sannikov modelini yeniden inceleyebiliriz. Bu denklemin η ve P'ye göre minimizasyonundan

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad \eta^2 = \frac{1}{b}(2qP - 2aP^2 - e) \quad (2.102)$$

ve $\frac{\partial G}{\partial P} = 0$ minimizasyonunda (2.102)'yi kullanarak

$$A(T - T_0) + \left(B - \frac{4a^2}{b}\right)P^2 + CP^4 + 6\frac{aq}{b}P + \frac{qe}{b} - \frac{2q^2}{b} - \frac{2qe}{b} = 0 \quad (2.103)$$

bulunur. Gibbs potansiyelinin η 'ye göre ikinci türevinden η modunun frekansı

$$w_n^2 = 3b\eta^2 - 2qP + 2aP^2 + e \quad (2.104)$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin P'ye göre ikinci türevinden P modunun frekansı

$$w_p^2 = A(T - T_0) + 3BP^2 + 5cP^4 + 2a\eta^2 \quad (2.105)$$

olarak bulunur. Gibbs potansiyelinin η 'ye ve P'ye göre ikinci türevinden çizgisel çiftlenim parametresi

$$g = -2q\eta + 4aP\eta \quad (2.106)$$

bağıntısıyla elde edilir.

Duygunluk , potansiyele -EP enerji teriminin eklenip birinci türevlerin varyasyonundan türetilir. Gibbs potansiyelinin (2.101) denkleminde birinci türevlerin varyasyonundan X duygunluğu Eş(2.57)'de verildiği gibi bulunur:

$$X = \frac{\delta.P}{\delta.E} = \frac{1}{w_p^2 - g^2 / w_\eta^2}$$

Bu denklemde w_p^2 , w_η^2 ve g değerleri yerine yazılırsa

$$X = \frac{1}{A(T - T_0) + 3\beta.P^2 + 5cP^4 + 2a\eta^2 - \frac{(4aq\eta - 2q\eta)^2}{(3b\eta^2 - 2qP + 2qP^2 + e)}} \quad (2.107)$$

genelleştirilmiş duygunluk bulunur. Bu denklemde $\eta=0$, P=0 yazarak paraelektrik fazda duygunluk

$$X = \frac{1}{w_p^2} = \frac{1}{A(T - T_0)} \quad (2.108)$$

olarak bulunur. Ferroelektrik faz için duygunluk bağıntısı denklem (2.108) olarak bulunur.

BÖLÜM.3.HESAPLAMALAR VE SONUÇLAR

3.1.İki Eşit Olmayan Altörgü Modelinin Modifikasyonuna Göre Hesaplamalar ve Sonuçlar

(2.32) denkleminde $\alpha_1 = a_1(T - T_1)$ 'i denklemin bir tarafında tutarak ve

$\frac{1}{\alpha_1^2 a_1 T_r}$ ile çarparak

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_r} = \frac{T_1}{T_r} - \frac{\left[9\delta_3 \delta_3^2 / \alpha_2^2 \cdot P_{1s}^8 + (9\beta\delta_3^2 + 6\delta_3\delta\alpha_2 - 4\delta_3\delta_2^2) P_{1s}^6 / \alpha_2^2 \right]}{a_1 T_r + \frac{6\delta_3 a_1 T_r}{\alpha_2} P_{1s}^2 - \frac{\delta_3^2 a_1 T_r}{\alpha_2^2} P_{1s}^4} \\ - \frac{\left[(\alpha_2^2 \delta' + 6\beta\delta_3 \alpha_2 - 4\delta_1 \delta_2 \delta_3) P_{1s}^4 / \alpha_2^2 \right]}{a_1 T_r + \frac{6\delta_3 a_1 T_r}{\alpha_2} P_{1s}^2 - \frac{\delta_3^2 a_1 T_r}{\alpha_2^2} P_{1s}^4} \\ - \frac{\left[(\beta' \alpha_2^2) P_{1s}^2 + -\alpha_2 \delta_1^2 \right] / \alpha_2^2}{a_1 T_r + \frac{6\delta_3 a_1 T_r}{\alpha_2} P_{1s}^2 - \frac{\delta_3^2 a_1 T_r}{\alpha_2^2} P_{1s}^4} \end{aligned} \quad (3.1)$$

bulunur. (3.1) denkleminde $\frac{T_1}{T_r} \cong 1$ yazarak

$$\frac{T}{T_r} = \frac{[DP_{1s}^8 + EP_{1s}^6 + FP_{1s}^4 + GP_{1s}^2 + H]}{A + BP_{1s}^2 + CP_{1s}^4} \quad (3.2)$$

bulunur. Burada

$$A = a_1 T_r, B = \frac{6\delta_3 a_1 T_r}{\alpha_2}, C = -\frac{\delta_3^2 a_1 T_r}{\alpha_2^2}, D = 9\delta_3 \delta_3^2 / \alpha_2^2, H = \delta_1^2 / \alpha_2 + a_1 T_r$$

$$E = -(9\beta\delta_3^2 + 6\delta_3\delta\alpha_2 - 4\delta_3\delta_2^2) / \alpha_2^2, \quad F = -[(\alpha_2^2\delta' + 6\beta\delta_3\alpha_2 - 4\delta_1\delta_2\delta_3) / \alpha_2^2] - \delta'$$

$$G = -\delta' - \frac{6\beta\delta_3 T_r}{\alpha_2}, \quad (3.3)$$

olarak tanımlıdır. Bu bölümde kullanacağımız deneysel verileri Daha önceki bir çalışmadan [9] aldık. $\Delta\eta_{21}$ çift kırılma (birefringence) değerlerini ise $\Delta\eta_{21}$ in $\frac{T}{T_r}$ 'ye göre değişimi grafiğinden elde ettik.

$$P_{1s} = 4NM_1\sigma_{1s} \text{ bağıntısına göre } M_1 = 2.11 \cdot 10^8 \text{ (cm}^2 / \text{C)}^2,$$

$$M_2 = 2.11 \cdot 10^8 \text{ (cm}^2 / \text{C)}^2,$$

$\mu_1 = 1.08$, $\mu_2 = 1.09$ değerleri kullanıldı. σ_{1s} ve σ_{2s} için verilen deneysel verileri [9,10] $P_{1s} = 4NM_1\sigma_{1s}$ ve $P_{2s} = 4NM_2\sigma_{2s}$ bağıntılarında kullanarak N değeri bulundu. $\Delta\eta_{21} = M_1P_{1s}^2 + M_2P_{2s}^2$ denkleminde $P_{2s} = -\frac{(\delta_1 + \delta_2 P_{1s}^2) \cdot P_{1s}}{\alpha_2 + 2\delta_3 P_{1s}^2}$ denklemini yerine yazarak her T değerine karşılık birinci ve ikinci altörgüler için polarizasyon (P_{1s}, P_{2s}) değerleri bulunarak (Tablo.3.1)'de verilen deneysel veriler hesaplandı.

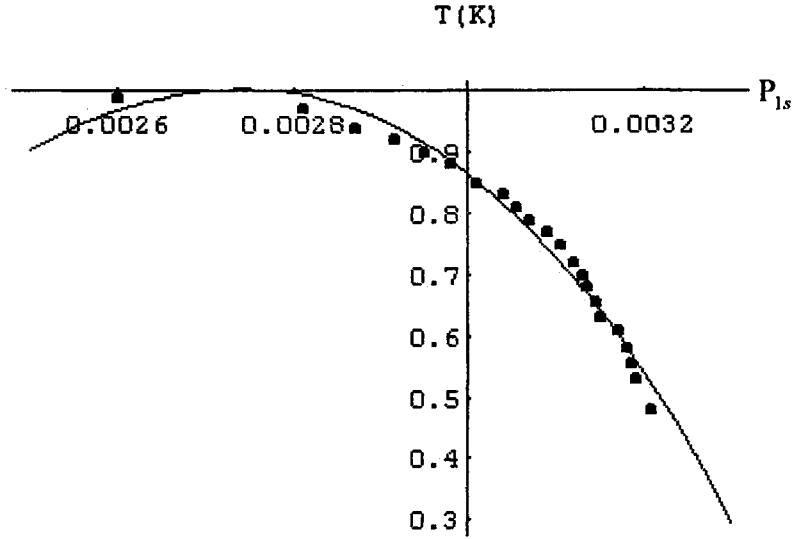
(3.2) denkleminin Tablo (3.1)'de verilen deneysel verilere uydurulmasıyla elde edilen denklem aşağıdaki bağıntıdaki gibidir:

$$\frac{T}{T_r} = \frac{\begin{bmatrix} -25.2344 + 9.38104 \cdot 10^6 P_{1s}^2 - 6.24075 \cdot 10^{11} P_{1s}^4 \\ -1.60821 \cdot 10^7 P_{1s}^6 - 278.247 P_{1s}^8 \end{bmatrix}}{10 + 6P^2 + 0.01P_{1s}^4} \quad (3.4)$$

$$A=10, B=6, C=0.01, D=-278.247, H=-25.2344,$$

$$G = 9.38104 \cdot 10^6, F = -6.24075 \cdot 10^{11}, E = -1.60821 \cdot 10^7$$

değerleri bulunur. Tablo(3.1)'de verilen deneysel verilere fit ederek bulunan grafik Şek(3.1)'de verilmiştir.



Şek.3.1. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar amonyum sülfat için deneysel verileri gösterir. Çizgi ise uydurma ile bulunan denklem (3.3)'ün grafiğidir.

Tablo.3.1. $\Delta\eta_{12}$ çiftkırılma(birefringence) değerleri yardımıyla belirli sıcaklıklar için bulunan P_{1s} ve P_{2s} polarizasyon değerleri.

	(T/T_i)	$\Delta\eta_{12}$	P_{1s}	P_{2s}
1	0.48	5.5	0.003208	0.003113
2	0.53	5.4	0.00319	0.003167
3	0.555	5.35	0.003185	0.003185
4	0.58	5.33	0.00318	0.003204
5	0.61	5.25	0.00317	0.003248
6	0.63	5.1	0.00315	0.003364
7	0.655	5.03	0.003145	0.003401
8	0.68	5	0.003135	0.00349
9	0.70	5.03	0.00313	0.00354
10	0.72	4.95	0.00312	0.00366
11	0.75	4.85	0.003105	0.003923
12	0.77	4.75	0.00309	0.004347
13	0.79	4.65	0.00307	0.0056
14	0.81	4.55	0.003055	0.00873
15	0.83	4.45	0.00304	0.00406
16	0.85	4.3	0.00301	0.00522
17	0.88	4.1	0.00298	0.00080
18	0.9	3.95	0.00295	0.0013
19	0.92	3.75	0.002913	0.0016
20	0.94	3.55	0.00287	0.00173
21	0.97	3.3	0.00283	0.0018
22	0.99	2.9	0.0026	0.00186

3.2. İki Alt Örgü Modelinde İzomorfuz Ferroelektrik Faz Geçişi ve Bu Geçişin Modifikasyonu İçin Hesaplamalar ve Sonuçlar

(2.33) denkleminde termodinamik potansiyele $\delta_2 P_2^3 P_1$ enerji terimini ekleyerek elde edilen (2.46) denkleminde $\alpha_2 = a_2(T - T_2)$ 'yi yerine yazarak çözdüğümüzde

$$T = \frac{1}{a_2} \left(\left(-\frac{2\delta_3\delta_2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2^2}{\alpha_1} \right) P_2^3 + \left(4d - \frac{\delta_1'\delta_2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2\delta_3}{\alpha_1} - \frac{2\delta_3^2}{\alpha_1} \right) P_2^2 + \left(-3c - \frac{\delta_1'^2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_1'\delta_3}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2\delta_1'}{\alpha_1} + 3\delta_2 k_1 f \right) P_2 + (2\delta_3 k_1 f) + (\delta_1' k_1 f - k_2 f) / P_2 \right) - T_2 = 0 \quad (3.5)$$

bulunur.

$$T = AP_2^3 + BP_2^2 + CP_2 + D\frac{1}{P_2} + E \quad (3.6)$$

denklemini

$$A = \frac{1}{a_2} \left(-\frac{2\delta_3\delta_2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2^2}{\alpha_1} \right), B = \frac{1}{a_2} \left(4d - \frac{\delta_1'\delta_2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2\delta_3}{\alpha_1} - \frac{2\delta_3^2}{\alpha_1} \right), E = (2\delta_3 k_1 f) - T_2$$

$$C = \frac{1}{a_2} \left(-3c - \frac{\delta_1'^2}{\alpha_1} - \frac{3\delta_1'\delta_3}{\alpha_1} - \frac{3\delta_2\delta_1'}{\alpha_1} + 3\delta_2 k_1 f \right), D = \frac{1}{a_2} (\delta_1' k_1 f - k_2 f) \quad (3.7)$$

tanımlarıyla elde edilir.

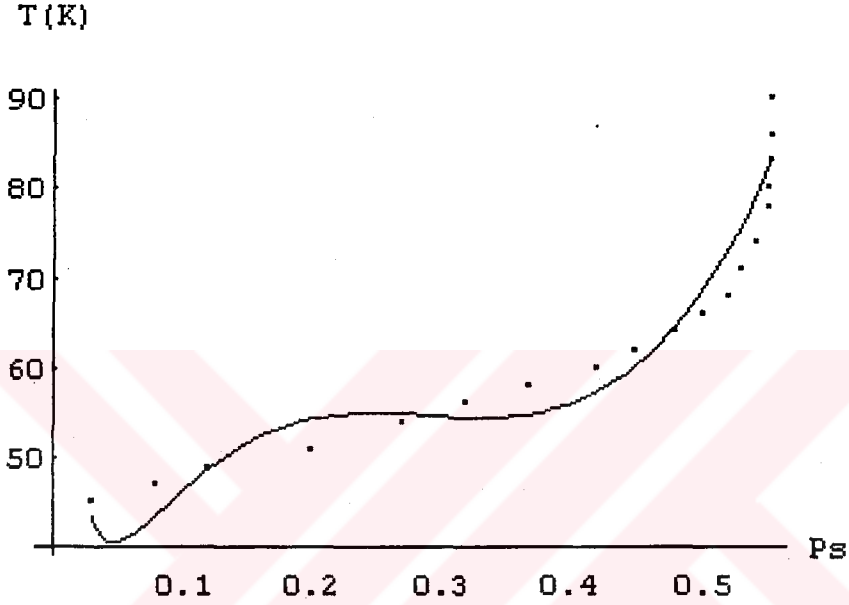
$TlInS_2$ kristalinin polarizasyon-sıcaklık deneysel verileri [11] Tablo(3.2)'de verilmiştir. Denklem (3.5)'i bu deneysel verilere uydurarak

$$T = 6.9895 + \frac{0.717492}{P_2} + 460.857P_2 - 1562.99P_2^2 + 176469P_2^3 \quad (3.8)$$

sonucu bulunur. Burada

$$E=6.9895, D=0.717492, C=460.857, B=-1562.99, A=176469$$

değerlerine sahiptir. Tablo (3.2)'deki deneysel veriler ile (3.8) denkleminin grafiği Şek(3.2)'de verilmiştir.



Şekil.3.2. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar $TlInS_2$ kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem(3.6)'yı temsil eder.

Tablo.3.2. $TlInS_2$ kristali için deneysel polarizasyon verileri gösterir.

	Ps	T(K)		Ps	T(K)
1	0.03	43	11	0.5	66
2	0.08	46	12	0.52	68
3	0.12	49	13	0.53	71
4	0.18	51	14	0.54	74
5	0.26	54	15	0.55	78
6	0.3	56	16	0.551	80
7	0.36	58	17	0.552	83
8	0.41	60	18	0.552	86
9	0.45	62	19	0.552	90
10	0.475	64	20	0.552	95

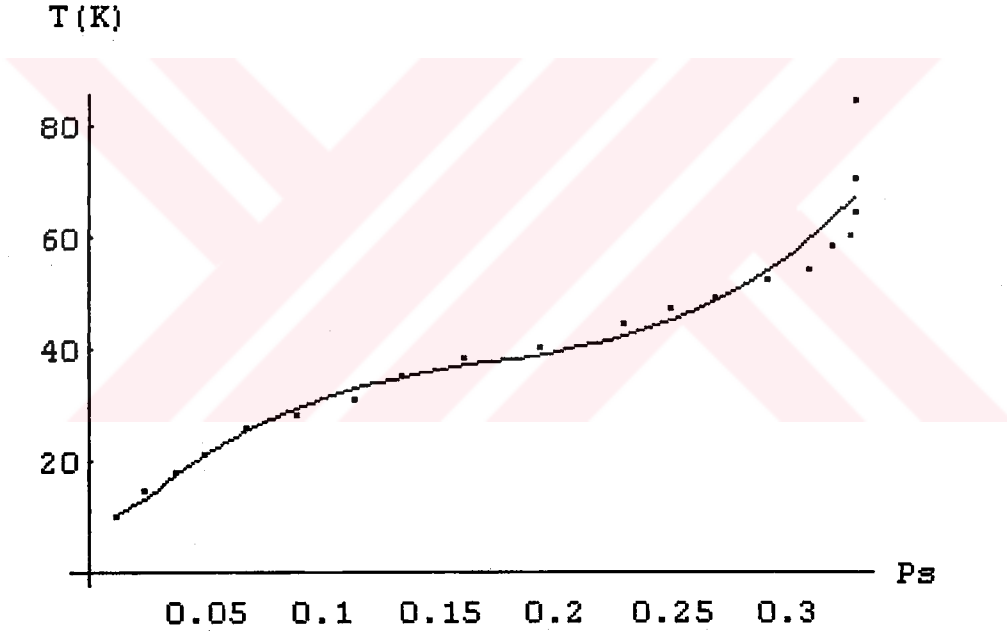
$TlGaSe_2$ kristalinin polarizasyon-sıcaklık deneysel verileri [11] Tablo (3.3)'de verilmiştir. Denklem (3.5)'i bu deneysel verilere uydurarak

$$T = -0.651679 + \frac{0.0620219}{P_2} + 527.576P_2 - 2672.54P_2^2 + 5146.66P_2^3 \quad (3.9)$$

bağıntısı bulunur. Burada

$E=-0.651679$, $D=0.0620219$, $C=527.576$, $B=-2672.54$, $A=5146.66$

değerlerine sahiptir. Tablo (3.3)'deki deneysel veriler ile (3.9) denkleminin grafiği Şek(3.3)'de verilmiştir.



Şekil.3.3. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar $TlGaSe_2$ kristali için deneysel polarizasyon verilerini gösterir. Eğri Dvořák-Ishibashi'nin öngördüğü izomorfuz geçiş için elde edilen modifikasyonun deneysel verilere uydurma ile bulunan denklem (3.7)'yi temsil eder.

Tablo.3.3. $TlGaSe_2$ kristali için deneysel polarizasyon verileri gösterir.

	Ps	T(K)		Ps	T(K)
1	0.012	10	12	0.25	47
2	0.025	14.5	13	0.27	49
3	0.038	18	14	0.292	52
4	0.05	21	15	0.31	54
5	0.068	25.5	16	0.32	58
6	0.09	28	17	0.328	60
7	0.115	31	18	0.33	64
8	0.135	35	19	0.33	67
9	0.162	38	20	0.33	70
10	0.194	40	21	0.33	73
11	0.23	44	22	0.33	76

Dvořák-Ishibashi'nin izomorfuz faz geçişi modelinde (2.35) denkleminde T'yi yalnız bırakarak

$$T = \frac{1}{a_2} (4d'P_2^2 - 3c'P_2 + \left(-\frac{\delta_1^2}{\alpha_1} - \frac{2\delta_3 k_1 f}{\alpha_1} \right) - (k_2 f + k_1 f \frac{\delta_1'}{\alpha_1}) \frac{1}{P_2}) - T_2 \quad (3.10)$$

denklemini elde edilir.

$$T = BP_2^2 + CP_2 + D \frac{1}{P_2} + E \quad (3.11)$$

denkleminde

$$B = \frac{1}{a_2} 4d', E = \frac{1}{a_2} \left(-\frac{\delta_1^2}{\alpha_1} - \frac{2\delta_3 k_1 f}{\alpha_1} \right) - T_2, C = 3 \frac{c'}{a_2}, D = \frac{1}{a_2} (k_2 f + k_1 f \frac{\delta_1'}{\alpha_1}) \quad (3.12)$$

olarak tanımlıdır. $TlInS_2$ kristalinin polarizasyon-sıcaklık deneysel verileri [11]

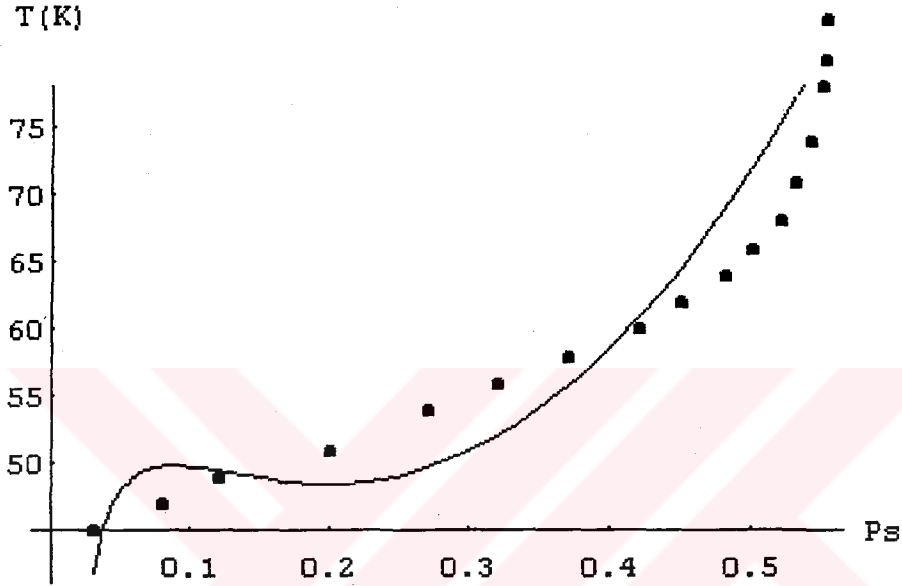
Tablo (3.2)'de verilmiştir. Denklem (3.12)'yi bu deneysel verilere uydurarak

$$T = 66.0805 - \frac{0.613725}{P_2} - 130.704P_2 + 290.394P_2^2 \quad (3.13)$$

denklemini

$$E=66.0805, D=-0.613725, C=-130.704, B=290.394$$

değerleri ile verilir. Tablo(3.2) 'deki deneysel veriler ile (3.13) denkleminin grafiği Şek(3.4)'de verilmiştir.



Şekil.3.4. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar $TlInS_2$ kristali için deneysel polarizasyon verilerini gösterir. Eğri Dvořák-Ishibashi'nin öngördüğü izomorfuz geçiş için elde edilen deneysel verilere uydurma ile bulunan denklem (3.10)'ü temsil eder.

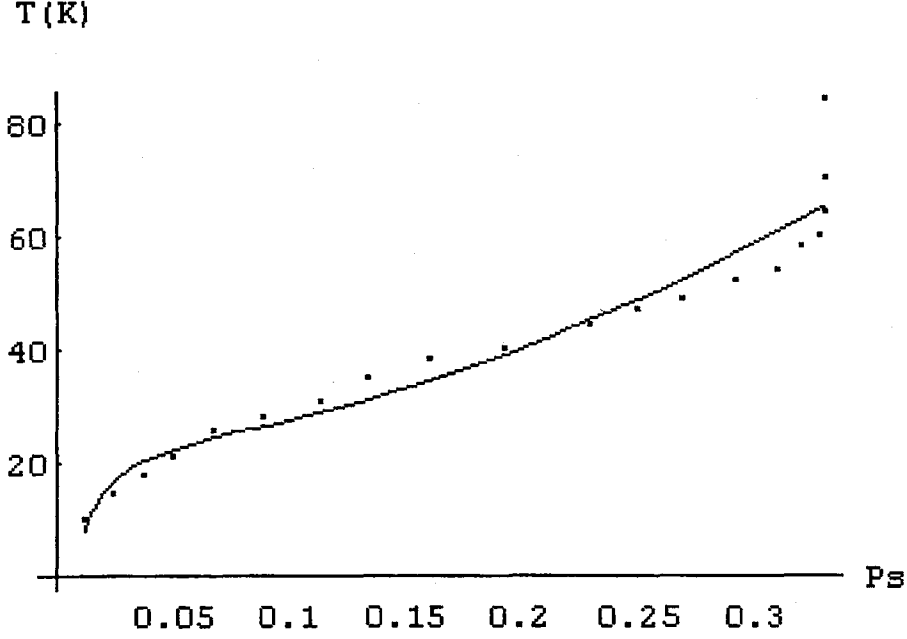
$TlGaSe_2$ kristalinin polarizasyon-sıcaklık deneysel verileri [11] Tablo (3.3)'de verilmiştir. Denklem (3.12)'yi bu deneysel verilere uydurarak

$$T = 24.9629 - \frac{0.203203}{P_2} + 13.801P_2 + 335.981P_2^2 \quad (3.14)$$

$$E=24.9629, D=-0.203203, C=13.801, B=335.981$$

değerleriyle elde edilir.

Tablo (3.3)'deki deneysel veriler ile (3.14) denkleminin grafiği Şek(3.5)'de verilmiştir.



Şekil.3.5. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar $TlGaSe_2$ kristali için deneysel polarizasyon verilerini gösterir. Eğri Dvořák-Ishibashi'nin öngördüğü izomorfuz geçiş için elde edilen deneysel verilere uydurma ile bulunan denklem (3.14)'ü temsil eder.

3.3.Dvořák Modelinin Modifikasyonuna Göre Yapılan Hesaplar ve Sonuçlar

(2.64)denkleminde $T - T_0$ 'i hesaplayarak

$$T - T_0 = \frac{\left[\begin{aligned} &(B - 2a_1^2 x_0) \eta^2 - 5a_1 a_3 x_0 \eta^3 \\ &+ (a_2^2 x_0^2 + c - 3a_3^2 x_0 + 2Ba_2 x_0) \eta^4 - a_1 a_2 a_3 x_0^2 \eta^5 \\ &+ (Ba_2^2 x_0^2 + 2a_2 x_0 c - a_2 a_3^2 x_0^2) \eta^6 + a_2^2 x_0^2 c \eta^8 \end{aligned} \right]}{A + 2a_2 x_0 A \eta^2 + A a_2^2 x_0 \eta^4} \quad (3.15)$$

bağıntısı bulunur. Burandan elde edilen

$$T - T_0 = \frac{[D\eta^8 + E\eta^6 + F\eta^5 + G\eta^4 + H\eta^3 + I\eta^2]}{A + B\eta^2 + C\eta^4} \quad (3.16)$$

bağıntısında

$$B = 2a_2 x_0 A, \quad C = A a_2^2 x_0, \quad D = -a_2^2 x_0^2 c, \quad E = -(Ba_2^2 x_0^2 + 2a_2 x_0 c - a_2 a_3^2 x_0^2)$$

$$F=a_1a_2a_3x_0^2, G=-(a_2^2x_0^2 + c - 3a_3^2x_0 + 2Ba_2x_0), H=5a_1a_3x_0, I=(B - 2a_1^2x_0) \quad (3.17)$$

ile tanımlıdır. Burada , η düzen parametresi , θ yönelim açısı olarak alınır. SCE9 sıvı kristali için literatürde verilen yönelim açısı θ 'nın $(T-T_0)$ sıcaklığına göre ölçülen deneysel verileri Tablo(3.4)'de verilmiştir. Denklem (3.16)'yı Tablo(3.4)'de verilen deneysel verilere fit ederek

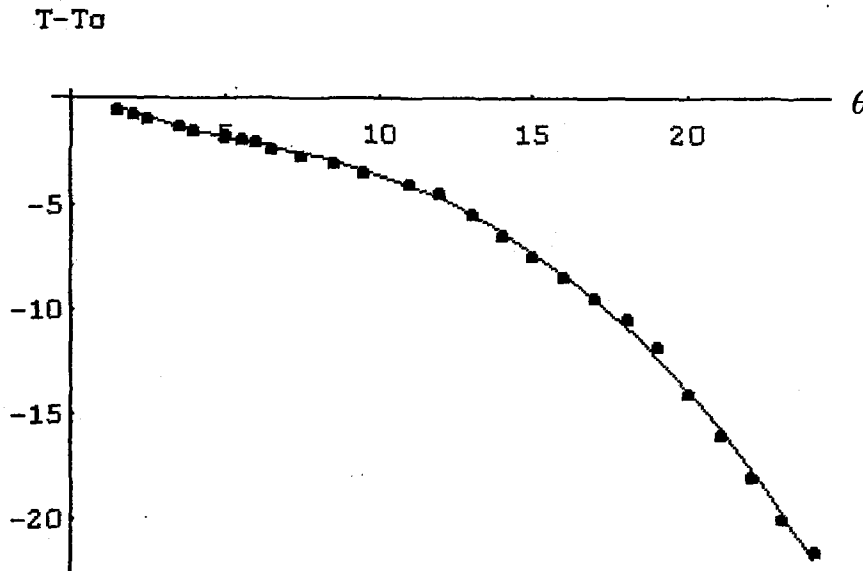
$$T - T_0 = \frac{\left[\begin{array}{l} -12.1475\theta^2 + 14.94\theta^3 - 6.25453\theta^4 + 0.59603\theta^5 \\ + -0.0457179\theta^6 - 12.9728.10^{-6}\theta^8 \end{array} \right]}{1 + \theta + \theta^2} \quad (3.18)$$

denklemini bulunur. Burada

$$\begin{aligned} A=1, B=1, C=1, D=-0.0000129728, E=-0.0457179, F=0.59603, \\ G=-6.25453, H=14.94, I=-12.1475 \end{aligned} \quad (3.19)$$

değerlerine sahiptir.

(3.18) denkleminin ve Tablo (3.4)'de verilen deneysel verilerin diyagramı Şek(3.6)'da verilmiştir.



Şekil.3.6. Yönelim açısı θ 'nın $(T-T_0)$ sıcaklığına göre değişimi. Noktalar Tablo (3.3)'den alınan θ değerleridir. Eğri deneysel veriye uydurulan (3.18) denklemine göre çizilmiştir.

Tablo.3.4. Yönelim açısı θ 'nın $(T-T_0)$ sıcaklığına göre SCE9 sıvı kiristali için deneysel veriler.

	θ (deg)	T-To		θ (deg)	T-To
1	24	-21.5	14	11	-4
2	23	-20	15	9.3	-3.5
3	22	-18	16	8.5	-3
4	21	-16	17	7.5	-2.7
5	20	-14	18	6.3	-2.3
6	19	-11.8	19	6	-2.1
7	18	-10.5	20	5.5	-1.9
8	17	-9.5	21	5	-1.7
9	16	-8.5	22	4	-1.5
10	15	-7.5	23	3.5	-1.3
11	14	-6.5	24	2.5	-0.9
12	13	-5.5	25	2	-0.7
13	12	-4.5	26	1.5	-0.5

3.4. Levanyuk-Sannikov Modeli ve Onun Modifikasyonu İçin Yapılan Hesaplamalar ve Sonuçlar

i. $aP^2\eta^2$

(2.71) Gibbs potansiyeli denkleminde $aP^2\eta^2$ teriminin eklenmesiyle elde edilen (2.84) denkleminde türetilen (2.86) denkleminde T'yi yazarak;

$$T = T_0 - \frac{2q^2}{bA} + \frac{\beta}{4A}P^2 + \frac{C}{4}P^4 \quad (3.20)$$

bulunur. Buradan elde edilen

$$T = B + DP^2 + EP^4 \quad (3.21)$$

denkleminde

$$D=B/4A, B=T_0 - \frac{2q^2}{bA}, E=-C/A \quad (3.22)$$

olarak tanımlıdır.

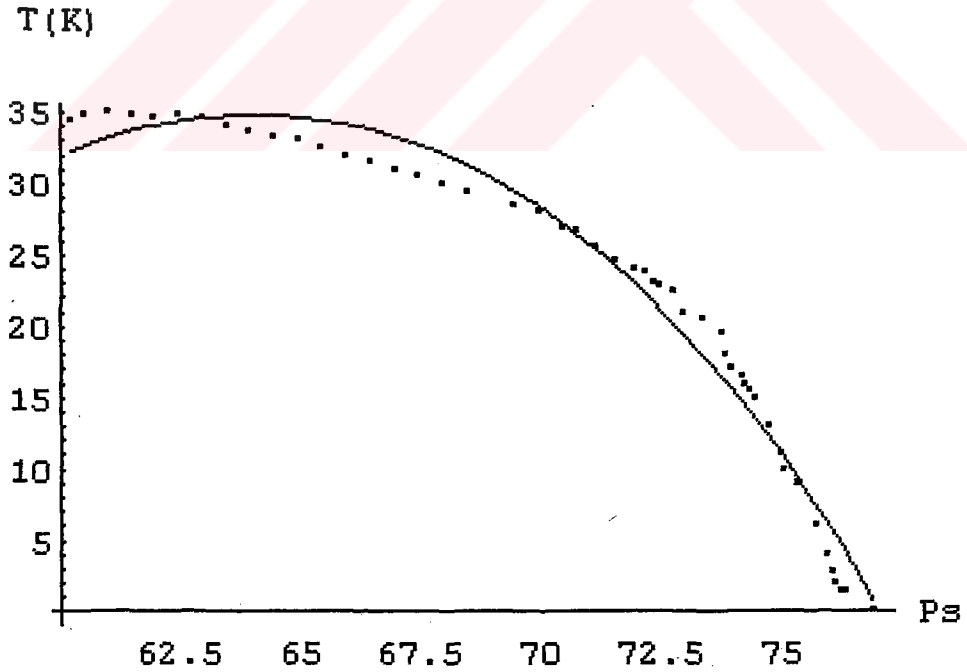
HDDBACEEC sıvı kristalinin değişik sıcaklıklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri [13] Tablo (3.5)'de verilmiştir. Eş(3.21)'i bu deneysel verilere uydurarak

$$T = -139.323 + 0.0841717P^2 - 10.3033.10^{-6}P^4 \quad (3.23)$$

bulunur. Burada

$$B=-139.323, E=-10.3033.10^{-6}, D=0.0841717 \quad (3.24)$$

olarak hesaplanır. Tablo (3.5)'de verilen deneysel veriler ile denklem (3.23)'ün grafiği aşağıda Şek(3.7)'de verilmiştir.



Şek.3.7. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar HDDDBECEEK kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem (3.23)'ü temsil eder.

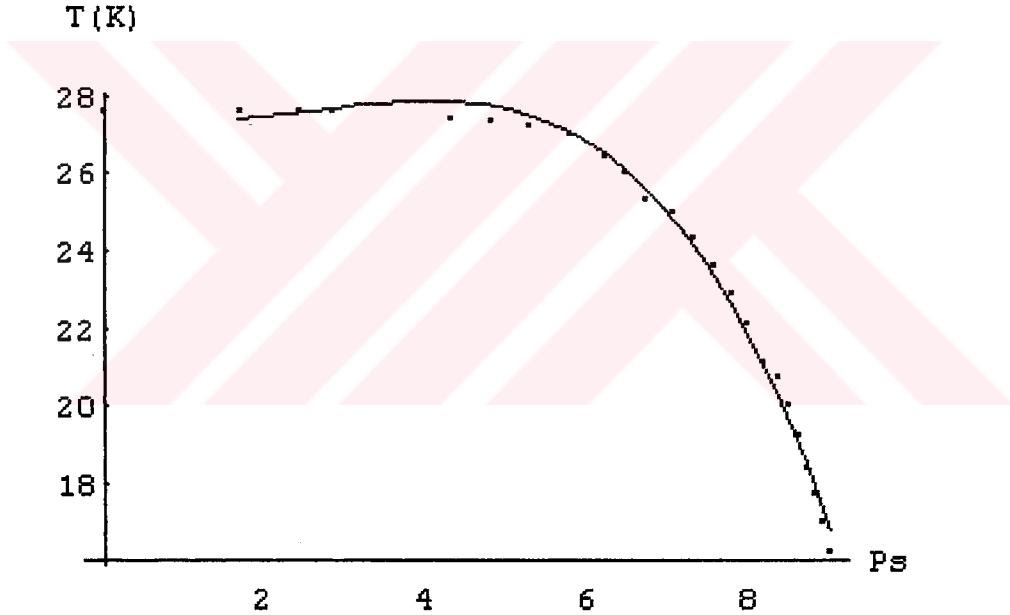
Triglycine selenate kristalinin değişik sıcaklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri [14] Tablo (3.6)'da verilmiştir. Eş(3.21)'i bu deneysel verilere uydurarak

$$T = 27.1243 + 0.0872846P^2 - 0.0265577P^4 \quad (3.25)$$

bulunur. Burada

$$B=-27.1243, E=-0.0265577, D=0.0872846 \quad (3.26)$$

olarak hesaplanır. Tablo(3.6)'da verilen deneysel veriler ile denklem (3.25)'in grafiği aşığıda Şek(3.8)'de verilmiştir.



Şekil.3.8. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar triglycine selenate kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem (3.25)'i temsil eder.

ii. $\frac{e}{2}\eta^2$

(2.71) Gibbs potansiyeli denkleminde $\frac{e}{2}\eta^2$ teriminin eklenmesiyle elde edilen

(2.93) denkleminde türetilen (2.95) denkleminde T'yi yazarak;

$$T = T_0 + \frac{2qe}{bA} - \frac{q^2}{bAP} - \frac{B}{A}P^2 - \frac{C}{A}P^4 \quad (3.27)$$

bulunur. Buradan elde edilen

$$T = B + \frac{F}{P} + DP^2 + EP^4 \quad (3.28)$$

denkleminde

$$D = \frac{-B}{A}, B = T_0 + \frac{2qe}{bA}, E = -C/A, F = \frac{-q^2}{bA} \quad (3.29)$$

olarak tanımlıdır.

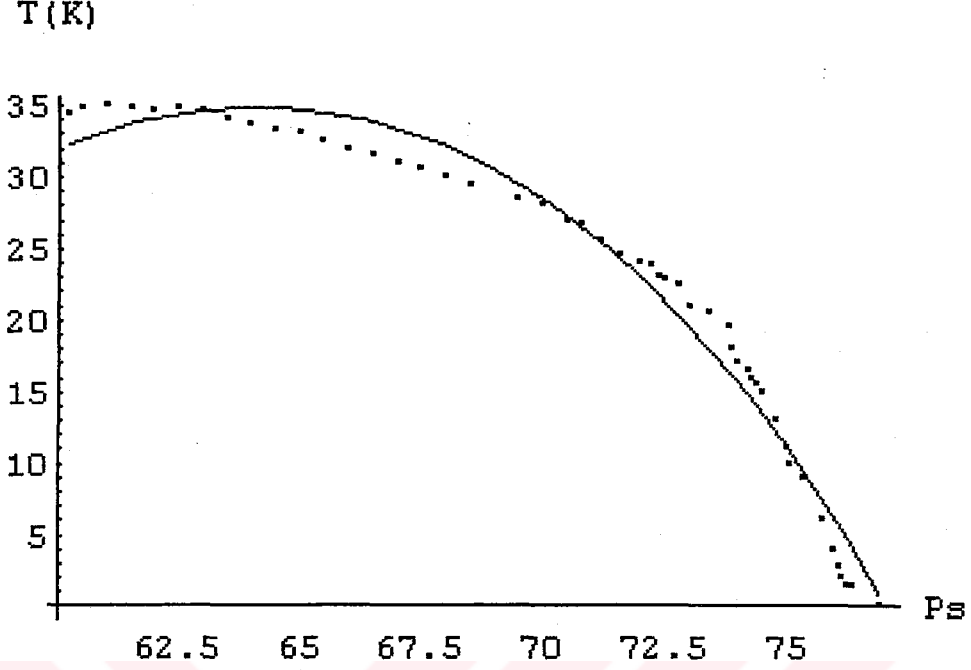
HDDBACEEC sıvı kristalinin polarizasyon sıcaklık deneysel verileri [13] Tablo (3.5)'de verilmiştir. Eş(3.28)'i bu deneysel verilere uydurarak

$$T = -139.216 - \frac{3.82565}{P} + 0.0846962P^2 - 10.3023.10^{-6}P^4 \quad (3.30)$$

bulunur. Burada

$$B = -139.216, E = -10.3023.10^{-6}, D = 0.0846962, F = -3.82565 \quad (3.31)$$

olarak hesaplanır. Tablo (3.5)'de verilen deneysel verileri ile denklem (3.30)'un grafiği aşağıda Şek(3.9)'da verilmiştir.



Şek.3.9. Polarizasyonun sıcaklıkla değişimi grafiği. Burada noktalar HDDDBECEEC kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem (3.30)'u temsil eder.

Triglycine selenate kristalinin sıcaklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri [14] Tablo (3.6)'da verilmiştir. Eş(3.28)'i bu deneysel verilere uydurarak

$$T = 24.5144 + \frac{4.85148}{P} + 0.157825P^2 - 0.002389P^4 \quad (3.32)$$

bulunur. Burada

$$B=-24.5144, E=-0.002389, D=0.157825, F=4.85148 \quad (3.33)$$

olarak hesaplanır. Tablo (3.6)'de verilen deneysel veriler ile denklem (3.33)'ün grafiği aşağıda Şek(3.10)'da verilmiştir.



Şekil.3.10. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar triglycine selenate kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem (3.32)'yi temsil eder.

iii. $\frac{e}{2}\eta^2 + aP^2\eta^2$

(2.71) Gibbs potansiyeli denklemine $\frac{e}{2}\eta^2 + aP^2\eta^2$ teriminin eklenmesiyle

elde edilen (2.101) denkleminde türetilen (2.103) denkleminde T yi yazarak;

$$T = T_0 + \frac{2qe}{bA} + \frac{2q^2}{bA} - \frac{eq}{bAP} - \frac{aq}{A}P - \left(\frac{-4a^2}{bA} + B\right)P^2 - \frac{C}{A}P^4 \quad (3.34)$$

bulunur. Buradan elde edilen

$$T = B + \frac{F}{P} + GP + DP^2 + EP^4 \quad (3.35)$$

denkleminde

$$D = -\left(\frac{-4a^2}{bA} + B\right), B = T_0 + \frac{2q}{bA} + \frac{2q^2}{bA}, E = -C/A, F = \frac{-qe}{bA}, G = -\frac{aq}{A} \quad (3.36)$$

olarak tanımlıdır.

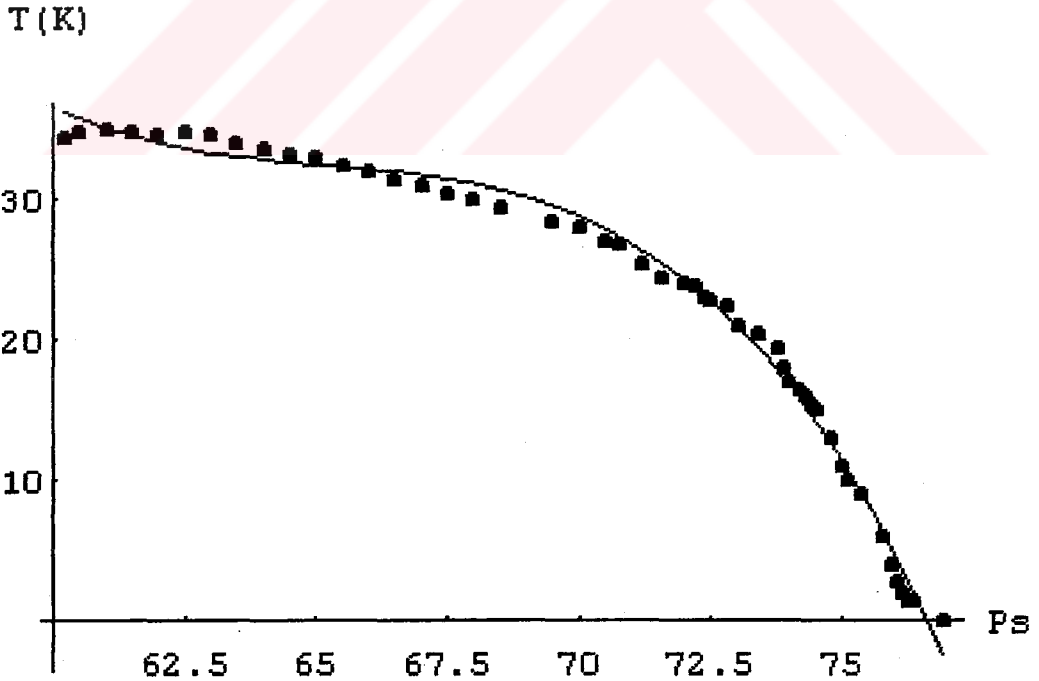
HDDDBACEEC sıvı kristalinin değişik sıcaklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri [13] Tablo (3.5)'de verilmiştir. Eş(3.35)'i bu deneysel verilere uydurarak

$$T = 3751.46 + \frac{206.475}{P} - 151.923P + 1.74609P^2 - 0.00006859P^4 \quad (3.37)$$

bulunur. Burada

$$B=3751.4, E=-0.00006859, D=1.74609, F=-206.475, G=-151.923 \quad (3.38)$$

olarak hesaplanır. Tablo (3.5)'de verilen deneysel veriler ile denklem (3.37)'nin grafiği aşağıda Şek (3.11)'de verilmiştir.



Şek.3.11. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar HDDDBECEEK kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem (3.37)'yi temsil eder.

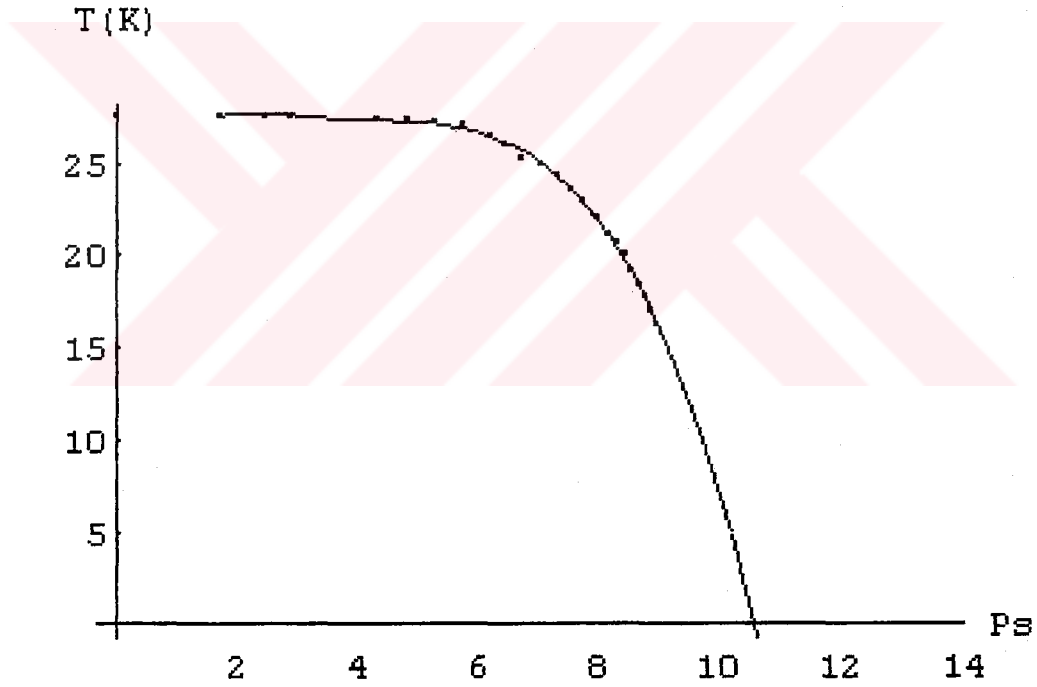
Triglycine selenate kristalinin değişik sıcaklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri [14] Tablo (3.6)'da verilmiştir. Eş(3.37)'i bu deneysel verilere uydurarak

$$T = 3751.46 + \frac{206.475}{P} - 151.923P + 1.74609P^2 - 0.00006859P^4 \quad (3.39)$$

bulunur. Burada

$$B=3751.4, E=-0.00006859, D=1.74609, F=-206.475, G=-151.923 \quad (3.40)$$

olarak hesaplanır. Tablo (3.5)'de verilen deneysel veriler ile denklem (3.37)'nin grafiği aşağıda Şek(3.12)'de verilmiştir.



Şekil.3.12. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar triglycine selenate kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem (3.39)'u temsil eder.

iv. Levanyuk-Sannikov Modelinde Hesaplamalar ve Sonuęlar

(2.71) Gibbs potansiyeli denkleminde bulunan (2.74) denkleminde T'yi yazarak;

$$T = T_0 - \frac{2q^2}{bA} + \frac{\beta}{4A} P^2 + \frac{C}{4} P^4 \quad (3.41)$$

bulunur. Buradan elde edilen

$$T = B + DP^2 + EP^4 \quad (3.42)$$

denkleminde

$$D = \frac{\beta}{4A}, B = T_0 - \frac{2q^2}{bA}, E = -C/A \quad (3.43)$$

olarak tanımlıdır.

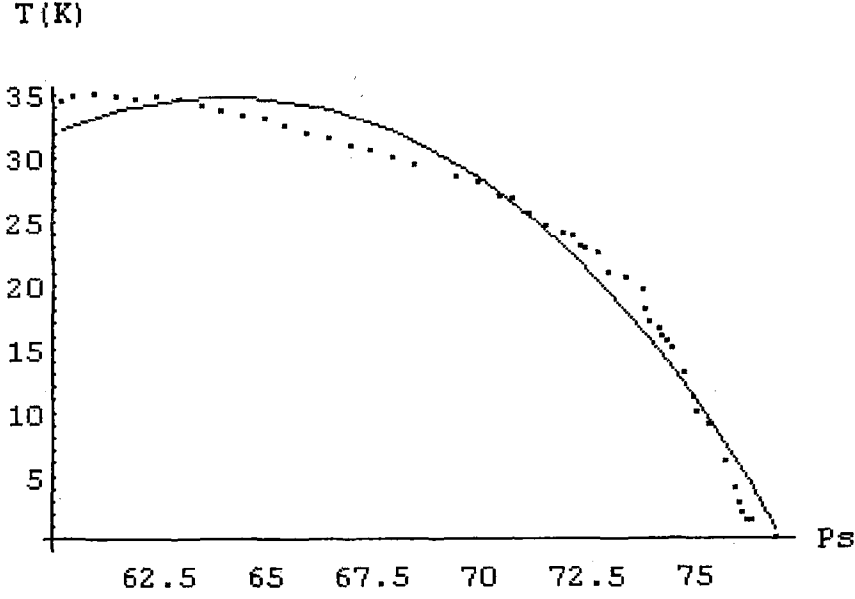
HDDBACEEC sıvı kristalinin değişik sıcaklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri [13] Tablo(3.5)'de verilmiştir. Eş(3.42)'yi bu deneysel verilere uydurarak

$$T = -139.323 + 0.0841717P^2 - 10.3033 \cdot 10^{-6} P^4 \quad (3.44)$$

bulunur. Burada

$$B = -139.323, E = -10.3033 \cdot 10^{-6}, D = 0.0841717 \quad (3.45)$$

olarak hesaplanır. Tablo (3.5)'de verilen deneysel veriler ile denklem (3.44)'ün grafiği aşağıda Şek(3.12)'de verilmiştir.



Şek.3.12. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar HDDDBECEEC kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem (3.44)'ü temsil eder.

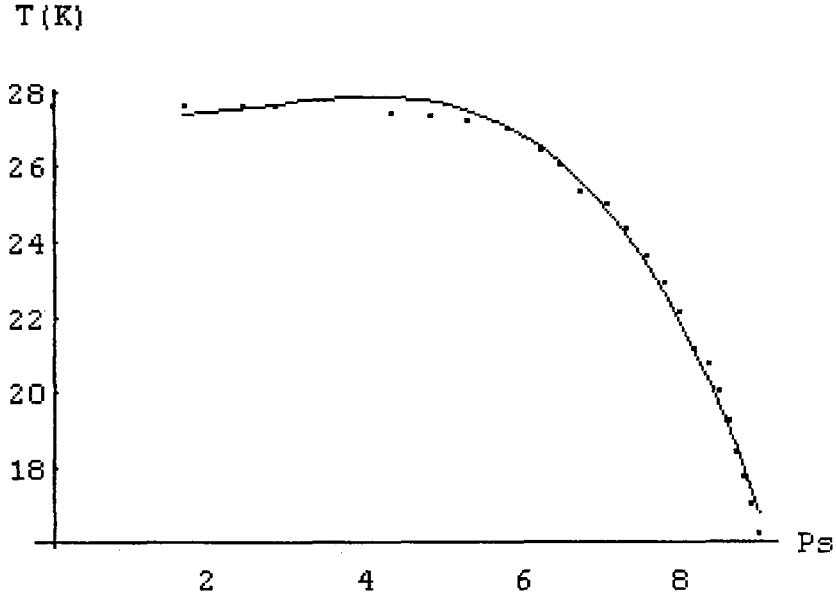
Triglycine selenate kristalinin değişik sıcaklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri [14] Tablo (3.6)'da verilmiştir. Eş(3.42)'yi bu deneysel verilere uydurarak

$$T = 27.1243 + 0.0872846P^2 - 0.0265577P^4 \quad (3.46)$$

bulunur. Burada

$$B=-27.1243, E=-0.0265577, D=0.0872846 \quad (3.47)$$

olarak hesaplanır. Tablo(3.6)'da verilen deneysel veriler ile denklem (3.44)'ün grafiği aşağıda Şek(3.13)'de verilmiştir.



Şekil.3.13. Polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği. Burada noktalar Triglycine - selenate kristali için deneysel verileri gösterir. Eğri ise uydurma ile bulunan denklem (3.46)'yı temsil eder.

Tablo 3.5. HDDBACEEC sıvı kristalinin değişik sıcaklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri.

	P_s	$T(K)$		P_s	$T(K)$		P_s	$T(K)$
1	34.5	60.2	17	30	68	33	17	74
2	34.8	60.5	18	29.5	68.5	34	16.5	74.2
3	35	61	19	28.5	69.5	35	16	74.3
4	34.8	61.5	20	28	70	36	15.5	74.4
5	34.6	62	21	27.3	70.5	37	15	74.5
6	34.8	62.5	22	26.8	70.8	38	13	74.8
7	34.6	63	23	25.5	71.2	39	11	75
8	34	63.5	24	24.5	71.6	40	10	75.1
9	33.7	64	25	23.8	72.2	41	8	75.4
10	33.3	64.5	26	23	72.4	42	6	75.8
11	33	65	27	22.8	72.5	43	4	76
12	32.5	65.5	28	22.5	72.8	44	2.8	76.1
13	32	66	29	21	73	45	2	76.2
14	31.5	66.5	30	20.5	73.4	46	1.5	76.3
15	31	67	31	19.5	73.8	47	1.5	76.4
16	30.5	67.5	32	18	73.9	48	0	77

Tablo.3.6. Triglycine-Selenate kristalinin değişik sıcaklıklarda ölçülen polarizasyon deneysel verileri

	Ps	T(K)		Ps	T(K)
1	9	16.2	13	7.1	25
2	8.9	17	14	6.75	25.3
3	8.8	17.7	15	6.5	26
4	8.7	18.4	16	6.25	26.4
5	8.6	19.2	17	5.8	27
6	8.5	20	18	5.3	27.2
7	8.35	20.7	19	4.85	27.3
8	8.19	21.3	20	4.35	27.4
9	8	22.1	21	2.87	27.55
10	7.8	22.9	22	2.47	27.56
11	7.6	23.6	23	1.72	27.57
12	7.35	24.3	24	0	27.58

BÖLÜM 4 .TARTIŞMA VE YORUMLAR

Dvořák-Ishibashi [5] tarafından önerilen iki altörgü modelinde serbest enerji (Eş(2.1)) bağıntısı bu çalışmada $\delta_3 P_1^2 P_2^2$ enerji teriminin eklenmesi ile modifiye edildi ve deneysel veriler [9,10] kullanılarak analizi gerçekleştirildi. Bu analiz sonucunda birinci altörgü için P_{1s} polarizasyonu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edildi (Şek. (3.1)). Literatürde verilen amonyum sülfat için deneysel verileri (Tablo (3.1)) kullanarak denklem (3.2)'ne yapılan fit sonucu Şek(2.1)'dende görüldüğü gibi bu model deneysel sonuçlarla iyi bir uyum sağlamıştır. Şek(2.1)'in çizilmesinde kullanılan deneysel veriler hesaplamalar ve sonuçlar bölümünde açıklandığı gibi P_{1s} ve P_{2s} bağıntıları aracılığıyla yeniden türetilen deneysel verileride içermektedir. Deneysel verilere P_{1s} 'in sıcaklıkla değişimini veren denklem (3.2)'nin fit edilmesiyle elde edilen bu uyum Dvořák-Ishibashi modelinde $\delta_2 P_1^3 P_2$ quadratik etkileşim teriminin yanısıra simetrisinin öngördüğü $\delta_3 P_1^2 P_2^2$ quadratik etkileşim terimininde , amonyum sülfat'ın iki eşit olmayan altörgü modelinin modifikasyonuna göre ferroelektrik faz geçişinin incelenmesinde etkin bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.

Dvořák-Ishibashi'nin iki altörgü modelinde izomorfuz faz geçişi için verilen serbest enerji denklemi (2.33)'e $\delta_2 P_2^3 P_1$ enerji teriminin eklenmesiyle elde edilen denklem (2.44)'ün ikinci altörgü için P_{2s} polarizasyonu , sıcaklığın bir fonksiyonu olarak türetildi. Bu denklemin literatürde verilen deneysel veriler [10] kullanılarak yapılan analizi Şek.(2.2) ve Şek(2.3) 'de gösterilmiştir. Aynı yolla Dvořák-Ishibashi'nin öngördüğü serbest enerji denklemi (2.33)'nin incelenmesiyle ikinci altörgü için P_{2s} polarizasyonu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizildi (Şek.(3.3),Şek.(3.4)). Literatürde verilen $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinin deneysel verilerinin (Tablo (2.2) , Tablo (2.3)) , $\delta_2 P_2^3 P_1$ etkileşim teriminin eklenmesi ile elde edilen denklem (2.44)'e uydurulması sonucunda elde edilen polarizasyonun sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişim grafikleri sırası ile Şek(2.2) ve Şek.(2.3)'de verilmiştir.

Bu şekillerden de görüldüğü üzere deneysel veriler ile modifikasyon sonucu bulunan denklemin öngördüğü eğri $TlInS_2$ kristali için iyi sonuç vermemiştir. Ancak $TlGaSe_2$ kristali için deneysel verilerle bulunan eğri arasındaki uyum oldukça iyidir. İzomorfuz ferroelektrik faz geçişine sahip $TlGaSe_2$ kristali ve $TlInS_2$ kristali için literatürdeki deneysel verilere , Dvořák-Ishibashi'nin izomorfuz ferroelektrik faz geçişi için önerdiği üçüncü dereceye dek etkileşimi içeren serbest enerji denkleminin uydurulması sonucunda Şek(3.3) ve Şek(3.4) elde edildi. Bu şekillerde görüldüğü üzere $TlInS_2$ kristalinin deneysel verilerine Dvořák-Ishibashi tarafından önerilen denklemin uydurulması tam bir uyumsuzluk vermiştir. Oysaki serbest enerjinin modifikasyonu ile elde ettiğimiz denklem (2.44)'ün aynı deneysel verilere uydurulması daha iyi bir uyum vermiştir. Ancak $TlGaSe_2$ kristalinin izomorfuz ferroelektrik faz geçişi için Dvořák-Ishibashi modeline göre serbest enerji formu ve bizim bu çalışmada gerçekleştirdiğimiz serbest enerji modifiye edilmiş formu deneysel verilere uyum açısından oldukça iyi ve birbirine yakın sonuçlar vermiştir.

Bu çalışmada yapılan bir diğer analiz literatürde Dvořák 'ın serbest enerji denklemi (2.47)'ye $a_3\eta^3P$ teriminin eklenmesi ile elde edilen Eş(2.61)'in analizidir. Bu denklemden elde edilen Eş(2.64)'ün SCE9 ferroelektrik sıvı kristali için literatürde verilen deneysel verilere (Tablo (3.4)) uydurulmasıdır. Burada yönelim açısı θ 'yı düzen parametresi η olarak düşünerek yaptığımız modifikasyonla elde edilen denklem (2.64)'e SCE9 ferroelektrik sıvı kristalinin değişik T sıcaklıklarında ölçülen deneysel θ verilerine uydurulması oldukça iyi sonuç vermiştir. Bu mükemmel uyumdan tüm deneysel verileri içeren bir sonuç çıkarabiliriz .Bu sonucun elde edilmesinde Dvořák modelinde denklem (2.47)'de $a_2\eta^2P^2$ ile verilen dördüncü dereceden etkileşim teriminin yanısıra Dvořák modelinde simetrisinin sağlanması açısından $a_3\eta^3P$ dördüncü dereceden etkileşim teriminde serbest enerji denkleminde yer alması bu etkileşim teriminin faz geçişi mekanizmasında etkin rol oynadığını ortaya koymuştur.

Yukarıda değinilen Dvořák-Ishibashi modeli dışında bu çalışmada Levanyuk-Sannikov modelide değerlendirildi. Levanyuk-Sannikov modelinin Gibbs

potansiyeline (Eş.(2.71)) sırası ile $aP^2\eta^2$, $\frac{a}{2}\eta^2$ ve $\frac{e}{2}\eta^2 + aP^2\eta^2$ terimlerinin ayrı ayrı eklenmesi ile serbest enerji modifiye edilerek Eş(2.84) , Eş(2.93) ve Eş(2.101) elde edildi. HDDBACEEC sıvı kristali ve triglyecine Selenate kristalinin literatürde farklı T sıcaklıklarında deneysel P_s polarizasyon verilerine Levanyuk-Sannikov modelinin Gibbs potansiyelinden türetilen Eş(2.74) uyduruldu ilginç sonuçlar elde edildi. Bu sonuçlar aşağıda üç kısımda incelendi:

i) Serbest enerjiye $aP^2\eta^2$ teriminin eklenmesiyle elde edilen Eş(2.84)'ün analizi ile deneysel verilere uydurulması Şek.(3.6) ve Şek.(3.7)'de verilmiştir. Levanyuk-Sannikov modeline göre elde edilen denklem (2.74)'ün deneysel verilere uydurulması Şek(3.12) ve Şek(3.13)'de aynı sonucu vermiştir.

ii) Serbest enerjide $\frac{a}{2}\eta^2$ teriminin eklenmesiyle elde edilen Eş(2.93)'ün HDDBACEEC sıvı kristalinin deneysel verilerine uydurulması Şek(3.8) ve Şek(3.9)'da verilmiştir. Bu uydurma sonucu ile , aynı element için Levanyuk-Sannikov modelinin öngördüğü Eş(2.74)'ün deneysel verilere uydurulması Şek.(3.12) ve Şek(3.13)'de benzer sonuçlar vermiştir. Ancak triglyecine selenate kristalinde aynı uyum elde edilememiştir. Levanyuk-Sannikov modeli (Eş(2.74)) bu kristal için daha iyi bir uyum vermiştir (Şek.(3.12) ve Şek(3.13)).

iii) Serbest enerjide $\frac{e}{2}\eta^2 + aP^2\eta^2$ terimlerinin yer alması ile türetilen denklemin (Eş(2.101)) her iki kristal için verilen deneysel verilere uydurulması ile yukarıda değinilen analizlere göre en iyi uyum elde edilmiştir (Şek(3.10) ve Şek(3.11)). Bu analiz sonucu Levanyuk-Sannikov modelinde serbest enerjinin $\frac{e}{2}\eta^2 + aP^2\eta^2$ terimlerini içerdiği formu deneysel verileri en iyi açıklayan bir model olarak düşünülebilir. Hatta triglyecine selenate kristalinin deneysel verilerininide tam olarak analiz etmektedir. Buradan da Levanyuk - Sannikov modeline göre gerçekleşen modifikasyonla , incelenen kristalin faz geçişlerinin karakteri için daha kapsamlı sonuçlar çıkarabiliriz.

KAYNAKLAR

- [1] INDENBOM, VI Kristallographia, Vol 5, p 115, (1960)
- [2] DVOŘÁK, V., Proc. of the 2nd Int., Meeting On Ferroelectricity , Kyoto, 1969, J.Phys. Soc. Jpn, Vol 28, p 232, (1970)
- [3] HASABE, K., and TANISAKI, S., X-Ray Diffuse Scattering of Paraelectric Ammonium Sulfate, J.Phys. Soc. Jpn, Vol 42, p 1977, (1975)
- [4] BRUCE, A. D., COWLEY, R. A., and MURREY, A. F., J.Phys. C, Solid state physics, Vol 11, p 359, (1978)
- [5] DVOŘÁK, V., and ISHIBASHI, Y., Two- Sublattice Model of Ferroelectric Phase Transition, J.Phys. Soc. Jpn, Vol 41, p 548, (1976)
- [6] ALLAKHVERDİEV, K. R., TÜRETKEN, N., SALAEV, F. M., MİKAİLOV, F.A., Succession of The Low Temperature Phase Transition In $TlInS_2$ Crystals, Solid state Communications, Vol 96, p 827, (1995)
- [7] ALLAKHVERDİEV, K. R., BABAIEV, S.S., TAGİEV, M. M., and SHİRİOV, M. M., Phys. Stat. Sol. (b), Vol 7, p 151, (1989)
- [8] ARAKELIAN, H. E., and HART, T. R., Ferroelectric Phase Transition of Magnesium Chloride Boracite, Ferroelectrics, Vol 74, p 13, (1987)
- [9] SELEK, İ., Amonyum Sülfat $(NH_4)_2SO_4$ 'ın Faz Geçişinin İncelenmesi, İ.T.Ü Fizik Bölümü Bitirme Ödevi, (1995)
- [10] HASABE, K., Phase Transition of Amonium Sulphate, J.Phys.Soc.Jpn, Vol 50, p 2660, (1981)
- [11] ALLAKHVERDİEV, K. R., SALAEV, F. M., MİKAİLOV, F. A., and MAMEDOV, T. S., Weak Ferroelectricity In Layered $A^3B^3C_2^6$ Ferroelectric-Semiconductor Materials, Pis'ma Zh.Eksp.Toer.Fiz, Vol 56, p 149, (1992)
- [12] ZUBRA, J., CASTRO, M., PUERTOLAS, J. A., ETXBARIA, J., PERES, M. A., JUBINDO, and DE LA FUENTE, Character of The smectic A-chiral smectic C phase transition near A chiral nematic smectic A- chiral smectic C point, M. R., Phys.Rev, (1992)

- [13] DE LA FUENTE, M. R., ECCURRA, A., PERES, M. A., JUBINDO, and ZUBRA, J., Simultaneous Determination of Fundamental Parameters For Ferroelectric Liquid Crystals, *Liq. Cryst.*, Vol 7, p 51, (1990)
- [14] TAKEUCHI, Y., and TATSUZAKI, I., The Tetracritical Point Of TGSe-DTGSe System, *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol 51, p 545, (1982)
- [15] KITTEL, C., *Phys. Rev.*, Vol 82, p 729, (1951)
- [16] CROSS, L. E., *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol 23, p 77, (1967)
- [17] OKADA, K., *Proc. Int. Meeting Ferroelectricity, Kyoto, 1969* *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol 28, p 58, (1970), *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol 27, p 420, (1969)
- [18] UNRUH, H. G., and RUDIGER, U. G., *J. Phys. (France)*, Vol 33, p 77 (1972)
- [19] SAVADA, A., OHYA, S., ISHIBASHI, Y., and TAKAGI, Y., *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol 38, p 1408, (1975)
- [20] UNRUH, H. G., *Solid state Commun*, Vol 8, p 1951, (1970)
- [21] KAHASARA, M., SASAKAWA, K., and TATSUZAKI, I., *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol 39, p 1022, (1975)
- [22] GESI, K., *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol 40, p 483 (1976)
- [23] DVOŘÁK, V., *Ferroelectrics*, Vol 7, p 1, (1974)
- [24] KOBAYASHI, J., ENOMOTO, Y., and SATO, Y., *Phys. Status solidi (b)*, vol 50, p 335, (1972)
- [25] HAMANO, K., Private Communication
- [26] VARIKASH, V. M., DROZDIN, S. M., ZARENBOVSKAYA, P. A., and NOVIK, V. K., *Kristallografija*, Vol 20, p 435 (1975)
- [27] OSAKA, T., MAKITA, Y., and GESI, K., *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol 38, p 292, (1975)

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Kayseride doğdu. Kayseri Lisesinden 1989'da mezun oldu. Aynı yıl , İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliğine girdi ve lisans eğitimini 1993'de tamamladı.

