

На правах рукописи

Лесникова Валерия Олеговна

**СПОНТАННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж-2019

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Дрождин Сергей Николаевич

Официальные оппоненты: **Коротков Леонид Николаевич,**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет», факультет
радиотехники и электроники, кафедра физики
твёрдого тела, профессор

Бурханов Анвер Идрисович,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный
технический университет», факультет
транспортных, инженерных систем и
техносферной безопасности, кафедра «Физика»,
заведующий кафедрой

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тверской государственный
университет», г. Тверь

Защита диссертации состоится «19» сентября 2019 г. в 15 час. 10 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Воронежского государственного университета <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3213>.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Дрождин
Сергей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Доменная структура оказывает существенное влияние практически на весь комплекс физических свойств сегнетоэлектриков [1]. Поэтому современные исследования в физике сегнетоэлектрических материалов остаются в значительной мере нацеленными на изучение закономерностей формирования доменной структуры, способов управления этим процессом, а также её роли в проявлении различных физических эффектов, характерных для сегнетоэлектриков [1]. В последние годы активно разрабатывается подход к записи и хранению информации, основанный на использовании сегнетоэлектрических доменных конфигураций, легко переключаемых электрическим полем, но стабильных к иным воздействиям. Недостаток имеющихся сведений о процессах формирования таких доменных структур ограничивает возможности, как создания энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти – FeRAM, так и развития других актуальных направлений применения сегнетоэлектрических материалов. Комплексное исследование механизмов возникновения и эволюции, способов формирования и стабилизации требуемых доменных структур позволит целенаправленно управлять основными свойствами сегнетоэлектрических материалов и добиться решения важных задач разной практической направленности [2].

В физике сегнетоэлектрических материалов применяются, как прямые, так и косвенные методы изучения доменной структуры.

Визуализация сегнетоэлектрических доменов прямыми методами – это непростая экспериментальная задача, в частности, из-за необходимости обеспечивать неизменность зарядового состояния поверхности сегнетоэлектрика при ее наблюдении с использованием внешних воздействий (поле, покрывающее вещество, и т.п.). В настоящее время самым информативным и надежным методом прямого наблюдения доменной структуры считается атомная силовая микроскопия (АСМ) [3], позволяющая с высоким разрешением – нанометровым в горизонтальной плоскости и субнанометровым вглубь образца, – проводить наблюдения, как статических доменных конфигураций, так и их изменений в режиме реального времени без какой-либо специальной подготовки (обработки) исследуемой поверхности.

Косвенные методы позволяют судить о свойствах исследуемой доменной структуры по поведению различных, сильно зависящих от её состояния, физических свойств сегнетоэлектрика – в первую очередь, пьезоэлектрических и диэлектрических – в зависимости от времени, температуры, параметров внешних электромагнитных полей, механических напряжений, и т.п.

Доменная структура, возникшая в результате сегнетоэлектрического фазового перехода, существенно неравновесна и меняется со временем, определяя свойства сегнетоэлектрика при любой температуре внутри полярной фазы и во все последующие моменты времени, пока не завершится длительный процесс установления равновесного состояния [1]. Релаксация доменной конфигурации

сегнетоэлектрика к квазиравновесному состоянию – сложный и неоднозначный процесс, зависящий от множества факторов: предыстория объекта, скорость и глубина его перевода в сегнетоэлектрическую фазу, состояние поверхности, наличие внешних воздействий, и др. Особый интерес представляет исследование спонтанной (то есть, в отсутствие каких-либо внешних полей) эволюции доменной структуры в области температур вблизи точки фазового перехода T_C , где сегнетоэлектрик является открытой системой, чувствительной к малейшим изменениям внешних условий, а ширина доменных границ может быть сопоставима с шириной доменов [4].

В силу вышеизложенного, прямые исследования спонтанной эволюции неравновесных доменных структур при температурах вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода в сопоставлении с соответствующими исследованиями доменно-зависимых макроскопических параметров сегнетоэлектриков, являются актуальными.

Одноосный сегнетоэлектрик, претерпевающий фазовый переход из неполярной фазы в полярную с образованием 180° -ой доменной структуры, является представителем разнообразных физико-химических систем (бинарные сплавы и жидкости, модели Изинга, и др.), описываемых скалярным параметром порядка и демонстрирующих после быстрого перехода из неупорядоченной однородной области в упорядоченную двухфазную последующую эволюцию двух конкурирующих фаз к состоянию с минимальной свободной энергией [5]. Экспериментально и численным моделированием показано, что в таких системах пространственные области обеих фаз («домены» - в широком смысле этого слова) со временем растут, а разделяющие их характерные топологические дефекты скалярных систем (доменные границы) сокращаются по площади. Количественное описание такой эволюции проводится с помощью одновременной двухточечной корреляционной функции параметра порядка $C(r, t) = \langle P(r, t)P(0, t) \rangle$, имеющей скейлинговую форму: $C(r, t) = f(\frac{r}{L_c})$. Центральными при этом остаются вопросы об универсальности: 1) временной зависимости характеристической масштабной длины $L_c(t)$, ассоциируемой с размером доменов, вид которой определяется размерностью параметра порядка, его симметрией и существованием для него законов сохранения; 2) скейлингового поведения корреляционной функции. Накопление новых экспериментальных данных, полученных при исследовании эволюции неравновесных доменных структур различных сегнетоэлектриков будет способствовать решению этих вопросов. Поэтому актуальна и эта сторона подобных исследований.

Актуальность темы диссертационной работы определяется тем, что в ней для сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (ТГС) – чистого, и со специально введенными дефектами, вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода проведены исследования спонтанной эволюции 180° -ой доменной структуры, имеющие значение для управления процессами формирования требуемых доменных конфигураций, определяющих заданные параметры сегнетоэлектрических материалов, а также для установления общих физических закономерностей кинетики фазового упорядочения двухфазных

систем со скалярным параметром порядка.

Целью работы являлось установление закономерностей процессов формирования квазиравновесной доменной структуры модельных одноосных сегнетоэлектрических кристаллов группы ТГС вблизи точки Кюри в температурном интервале шириной $\Delta T_C = T_C - T \approx 1^\circ\text{C}$.

Для достижения указанной цели были решены следующие **задачи**:

- 1) отбор и аттестация образцов кристаллов – объектов исследования – по их диэлектрическим свойствам в слабых и сильных электрических полях;
- 2) получение для кристаллов группы ТГС и кристалла сегнетовой соли температурных и временных зависимостей доменной составляющей диэлектрических параметров, измеренных в слабом низкочастотном электрическом поле;
- 3) визуализация методом АСМ доменной структуры кристаллов группы ТГС на поверхности полярного скола в температурном интервале шириной $\Delta T_C = T_C - T \approx 1^\circ\text{C}$;
- 4) разработка в пакете MathCad программы расчета пространственно-временных корреляционных функций для полученных изображений доменной структуры;
- 5) установление закономерностей эволюции доменной структуры исследованных кристаллов в рамках формализма двумерной модели Изинга с привлечением метода пространственно-временных корреляционных функций и по временным зависимостям параметров доменной структуры, определенным непосредственно из визуализированных доменных картин;
- 6) проверка скейлингового поведения доменных конфигураций кристаллов группы ТГС при температурах, близких к точке Кюри.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны собственные сегнетоэлектрические кристаллы группы триглицинсульфата $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$: номинально чистый (ТГС), с примесями замещения в виде молекул L, α -аланина (АТГС) и ионов фосфора (ТГСФ), с примесью внедрения – ионы хрома (ТГСХр), кристаллы ТГС с радиационными дефектами, созданными рентгеновским излучением (XR-ТГС), а также кристалл сегнетовой соли $(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (СС).

Научная новизна работы

1. Впервые для кристаллов чистого ТГС, переведенного через T_C в процессе роста, ТГС с примесными и радиационными дефектами и кристалла СС экспериментально получены температурные и временные зависимости доменной составляющей диэлектрических параметров, измеренных в слабом переменном электрическом поле.
2. Для кристаллов ТГС (высококачественного чистого, а также содержащих примесные и радиационные дефекты) впервые рассчитаны пространственно-временные корреляционные функции доменных картин, полученных методом АСМ в узком интервале температур вблизи точки фазового перехода.
3. Впервые установлено, что, определенная из корреляционных функций характеристическая масштабная длина $L_c(t)$, и средний размер доменов $\langle w \rangle(t)$ в кристаллографическом направлении $[001]$ увеличиваются со временем по степенному

закону с близкими по величине показателями степени, уменьшающимися с понижением температуры в исследуемом температурном интервале.

4. Впервые показано, что вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода корреляционные функции доменных картин всех исследованных кристаллов ТГС, представленные для разных моментов времени в скейлинговой форме $C(r, t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right) \equiv f(x)$, на начальном участке $0 \leq x \leq 2$ имеют вид $f(x) = 1 - 0.5x$, являющийся универсальным для кинетики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка.

5. Впервые выявлено аномальное поведение временной зависимости суммарного электрического заряда на поверхности номинально чистого кристалла ТГС при температуре вблизи точки Кюри в течение первых 30 минут после прохождения фазового перехода.

Практическая значимость работы

Полученные в работе результаты исследования процессов спонтанной эволюции доменной структуры кристаллов группы ТГС имеют значение для:

- развития теоретических представлений о механизмах формирования доменных структур в реальных сегнетоэлектрических материалах;
- разработки способов контроля и управления направленным формированием требуемых доменных конфигураций;
- создания сегнетоэлектрических рабочих элементов с заданными параметрами для пьезоэлектрических и электромеханических преобразователей энергии, а также элементов энергонезависимой памяти FeRAM.

Основные научные положения выносимые на защиту:

1. Дефекты разной природы, подавляя доменную компоненту диэлектрических параметров, сохраняют для полидоменного кристалла неизменными закономерности, предсказываемые термодинамической теорией сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода.
2. Корреляционные функции доменных структур исследованных кристаллов ТГС демонстрируют слабую корреляцию одинаково ориентированных доменов в начальные моменты времени и при температурах наиболее близких к точке Кюри. С течением времени и при понижении температуры в исследованном температурном интервале корреляционные эффекты в доменных структурах усиливаются.
3. Временные зависимости характеристической длины $L_c(t)$ демонстрируют, анизотропное укрупнение полосчатой доменной структуры номинально чистого кристалла ТГС и доменных структур кристаллов ТГС с примесными и радиационными дефектами: смещение доменных границ происходит более интенсивно вдоль кристаллографического направления $[100]$ и менее интенсивно вдоль $[001]$.
4. Спонтанная эволюция доменной структуры кристаллов группы ТГС подчиняется общим закономерностям кинетики упорядочения двухфазных систем разной природы, что подтверждается степенными временными зависимостями

характерных размеров областей двух фаз (доменов) $L_c(t)$, и скейлинговым поведением доменной структуры.

5. Изменение абсолютных значений показателей степени во временных зависимостях характеристической длины $L_c(t)$ и среднего размера доменов $\langle w \rangle(t)$ при удалении от точки Кюри в исследованном температурном интервале есть следствие изменения степени консервативности системы (доменная структура кристалла ТГС) в процессе ее эволюции.

6. Поведение основных параметров доменной структуры, эволюционирующей вблизи точки фазового перехода, качественно подобно для всех исследованных кристаллов ТГС; количественные отличия определяются типом и концентрацией дефектов, присутствующих в кристалле.

Степень надежности и достоверности результатов диссертации

Достоверность научных результатов диссертационной работы обеспечена: применением современных экспериментальных методик исследования сегнетоэлектрических кристаллов и визуализации их доменной структуры, использованием современных компьютерных методов обработки данных, систематической воспроизводимостью результатов измерений, непротиворечивостью сделанных заключений с основными принципами физики конденсированных сред и физики сегнетоэлектриков, согласием полученных результатов в частных случаях с данными других авторов. Надежность научных положений, выносимых на защиту, подтверждена независимыми экспертными оценками рецензентов статей, содержащих основные результаты работы, опубликованных в научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Личный вклад автора

Определение направления, постановка целей и задач исследования осуществлены научным руководителем д.ф.-м.н., профессором С.Н. Дрождиным. Автор лично приготовила все образцы для исследований, выполнила все измерения диэлектрических и переполаризационных параметров исследуемых сегнетоэлектрических кристаллов, провела компьютерное моделирование доменных конфигураций. АСМ изображения доменных структур исследуемых кристаллов были получены доцентом О.М. Голицыной и инженером ЦКПНО ФГБОУ ВО "ВГУ" М.В. Гречкиной при непосредственном участии соискателя. Программа расчета корреляционных функций в пакете MathCad была написана доцентом А.Д. Коробовой. Расчет корреляционных функций и анализ полученных данных полностью проводилась лично соискателем. Обсуждение полученных результатов, интерпретация установленных закономерностей, подготовка публикаций и докладов были выполнены совместно с соавторами по публикациям. Автором сформулированы основные выводы диссертации и научные положения, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: The Second Russia-China

Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials, Voronezh, September 11-14, 2015; 8-th International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-8), Voronezh, September 14-16, 2015; XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Казань, 25-30 июня, 2017; 9-th International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-9), Voronezh, September 12-15, 2018.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 6 научных статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 1 включена в базу данных Web of Science, 1 в Scopus, 4 в Chemical Abstracts. В опубликованных работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 107 рисунков, 3 таблицы. Список литературы включает 143 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, установлены цели и задачи исследования; определены объекты исследования; сформулированы положения, выносимые на защиту; изложены научная новизна, практическая значимость и достоверность полученных результатов. Приведены сведения о личном вкладе автора, публикациях по теме диссертации и об апробации работы.

Глава 1 содержит анализ научной литературы по теме исследования. Показано, что известные результаты крайне противоречивы, особенно, для температур, близких к точке фазового перехода, где исследования спонтанной эволюции доменной структуры кристалла ТГС практически не проводились. Существенным недостатком большинства работ является отсутствие каких-либо сведений об исследованных кристаллах, осложняющее интерпретацию экспериментальных результатов и приводящее к противоречиям в выводах.

Глава 2 посвящена обоснованию выбора объектов и описанию методов исследования. Выбор кристаллов ТГС в качестве основных объектов исследования был обусловлен: их принадлежностью к одноосным сегнетоэлектрикам с модельным фазовым переходом II-го рода при удобной для экспериментов температуре $T_c \approx 49^\circ\text{C}$; наличием у них 180° -ой доменной структуры, высокочувствительной к внешним воздействиям; возможностью легирования различными примесями замещения и внедрения, влияющими на тип и поведение доменной структуры. Одноосный сегнетоэлектрический кристалл СС, испытывающий фазовые переходы II рода при температурах $T_{C1} = -18^\circ\text{C}$ и $T_{C2} = 24^\circ\text{C}$, использовался как дополнительный объект для исследования поведения доменной компоненты диэлектрической проницаемости.

Визуализации доменной структуры кристаллов ТГС осуществлялась с помощью АСМ пьезоэлектрического отклика в контактном режиме с амплитудой сигнала $U_0 = 1$ В и частотой $f = 150$ кГц (микроскоп Solver P47 Pro, кантилевер NSG 11/TiN). Образцы состаренных кристаллов ТГС сначала переводились в параэлектрическую фазу и после 30-минутной выдержки при температуре 60°C охлаждались до 51°C . Последующий перевод в сегнетофазу проводился со скоростью $1^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. Температура измерялась терморезистором PT100. Точность поддержания температуры наблюдения T_H была не хуже $\pm 0.02^\circ\text{C}$. Каждое сканирование при фиксированной температуре проводилось для одной и той же области поверхности полярного (010) скола образца.

Диэлектрические измерения проводились с помощью измерителя импеданса WayneKerr WK 4270 на частоте $f=1000$ Гц в переменном электрическом поле амплитудой $3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ в термостате ВТЗ-1 с блоком регулирования температуры МО1. Погрешность измерений не превышала 5%. Измерение температуры проводилось электронным термометром ЛТ-300 с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Исследование нелинейных диэлектрических свойств кристалла ТГС проводилось с помощью схемы Сойера-Тауэра.

В этой главе описан процесс расчета пространственно-временных корреляционных функций с помощью программы, специально созданной для этой цели в пакете MathCad.

В **Главе 3** представлены результаты исследования температурных и временных зависимостей доменной составляющей низкочастотной диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС и влияния на нее дефектов различной природы и концентрации. Доменная компонента ϵ [6] была определена по разности температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренных при охлаждении (из параэлектрической фазы) и нагревании (из сегнетоэлектрической фазы): $\epsilon_{\text{дом}}(T) = \epsilon_{\text{изм}}(T)_{\text{охл}} - \epsilon_{\text{изм}}(T)_{\text{нагр}}$. Дефекты разной природы, подавляя доменную составляющую диэлектрических параметров, сохраняют для полидоменных кристаллов закономерности термодинамической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода, применимые для монодоменного состояния (рис. 1).

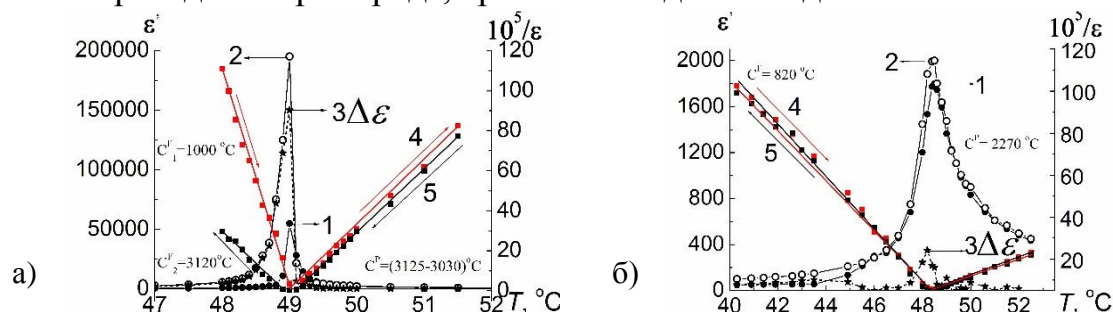


Рисунок 1. Температурные зависимости ϵ' и $1/\epsilon'(T)$ для кристалла ТГС (а) и XR-ТГС (б). 1 – $\epsilon'(T)$ при нагревании; 2 – $\epsilon'(T)$ при охлаждении; 3 – $\Delta\epsilon'(T) = \epsilon'(T)_{\text{охл}} - \epsilon'(T)_{\text{нагр}}$; 4 – $1/\epsilon'(T)$ при нагревании; 5 – $1/\epsilon'(T)$ при охлаждении.

По значениям диэлектрической проницаемости в точке Кюри ϵ_{\max} были отобраны кристаллы ТГС, наиболее подходящие для исследований доменной структуры методом АСМ. Из номинально чистых был выбран кристалл со значениями $\epsilon_{\max} \approx 2,5 \cdot 10^5$ (при нагревании), свидетельствующими об очень малом содержании естественных ростовых дефектов. Из примесных и облученных – те, у которых внедрённые дефекты не подавляли полностью подвижность доменной структуры, и было возможно наблюдение её спонтанных релаксационных изменений.

Исследования доменного вклада в диэлектрическую проницаемость кристалла СС, показали, что в нём $\epsilon'_{\text{дом}}$ вблизи $T_{C2} = 24^\circ\text{C}$ по абсолютной величине заметно выше чем вблизи $T_{C1} = -18^\circ\text{C}$.

Исследованы диэлектрические свойства в слабых и сильных полях кристалла ТГС, выращенного методом понижения температуры с переводом через точку Кюри. Установлено, что наивысшие значения диэлектрической проницаемости демонстрирует область кристалла, соответствующая температурам роста вблизи T_C .

Глава 4 содержит результаты исследования эволюции доменных структур, визуализированных методом АСМ. Для всех исследованных кристаллов поведение доменной структуры во времени качественно универсально: происходит её укрупнение, и этот сложный трёхмерный процесс включает в себя этапы с различными механизмами движения доменных стенок. В начальные моменты времени при фиксированной температуре двумерная доменная картина, наблюдаемая на полярном сколе, состоит из множества мелких, вытянутых вдоль кристаллографического направления $[100]$, доменов с изрезанными границами, которые сглаживаются с течением времени под действием сил поля, эквивалентного лапласовскому давлению, величина которого определяется кривизной доменной стенки [7]. Наблюдается «стягивание» доменов в кристаллографическом направлении $[100]$ (рис. 2). Кроме того, небольшие домены с одним направлением вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_s , находящиеся внутри крупных доменов с противоположным направлением \mathbf{P}_s , исчезают со временем.

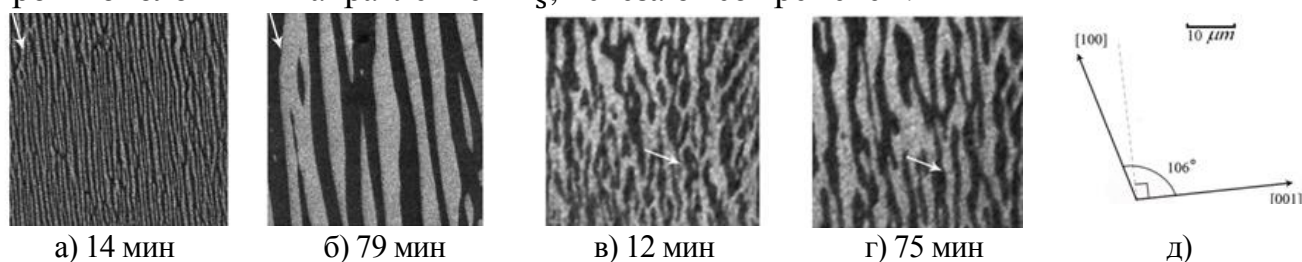


Рисунок 2. АСМ изображения доменной структуры кристалла ТГС ($50 \times 50 \text{ мкм}^2$) при $T = 48,9^\circ\text{C}$ (а, б) и кристалла ХР-ТГС ($7 \times 7 \text{ мкм}^2$) при $T = 48,7^\circ\text{C}$ (в, г) в разные моменты времени; д) кристаллографическая установка элементарной ячейки кристалла. Стрелками выделены доменные границы, демонстрирующие уменьшение кривизны со временем.

Общность качественных закономерностей развития доменной структуры исследованных кристаллов не отменяет возможных количественных различий, связанных с присутствием дефекты, модифицирующих и статическую доменную структуру и её кинетику.

Раздел 4.1 посвящен количественному анализу эволюции наблюдаемых двумерных доменных картин. В рамках формализма двумерной модели Изинга правомерно рассматривать 180° доменную структуру, как двухфазную систему, каждая фаза которой (домены с противоположной ориентацией вектора \mathbf{P}_s) описывается скалярным параметром порядка P , принимающим значения $+1$ и -1 [5]. Эволюция доменной структуры при фиксированной температуре T_H проанализирована с помощью пространственно-временных корреляционных функций $C(r, t) = \langle P(r, t)P(0, t) \rangle$, рассчитанных для всех исследованных кристаллов ТГС вдоль кристаллографических направлений $[001]$ и $[100]$ (рис. 3, 4).

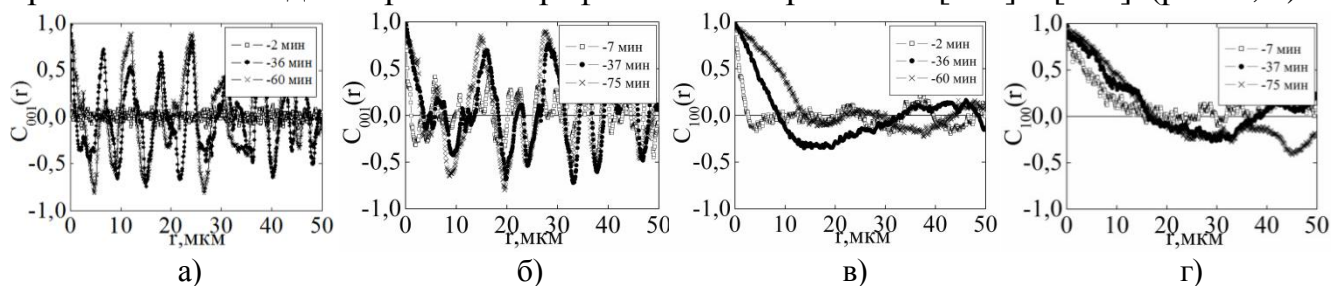


Рисунок 3. Функции $C(r, t)$ для доменной структуры чистого кристалла ТГС в различные моменты времени: (а), (в) $T = 48,9^\circ\text{C}$; (б), (г) $T = 48^\circ\text{C}$; (а), (б) направление $[001]$; (в), (г) направление $[100]$.

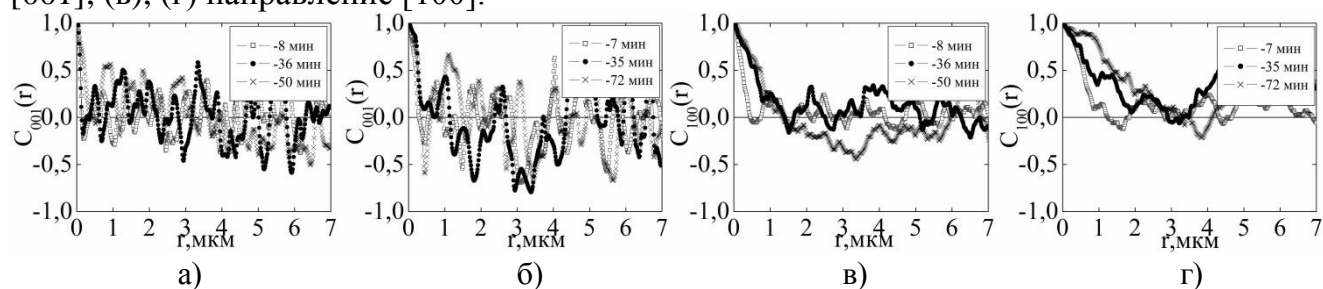


Рисунок 4. Функции $C(r, t)$ для доменной структуры кристалла XR-ТГС в различные моменты времени: (а), (в) $T = 48,7^\circ\text{C}$; (б), (г) $T = 48,3^\circ\text{C}$; (а), (б) направление $[001]$; (в), (г) направление $[100]$.

Абсолютные значения корреляционных функций $C(r, t)$, при температуре вблизи точки Кюри в начальные моменты времени малы (рис. 3, 4 а, в), что свидетельствует о слабой корреляции фрагментов АСМ картин при данной температуре. Понижение температуры приводит к увеличению значений $C(r, t)$ (рис. 3, 4 б, г), означая, что доменная структура становится более регулярной, а степень корреляции ее фрагментов более выраженной.

Количественный анализ эволюции доменной структуры исследованных кристаллов осуществлялся по временным зависимостям (рис. 5) характеристической длины L_c – расстояния, на котором абсолютное значение корреляционной функции $C(r = L_c, t) = 0.5$.

Зависимость $L_c(t)$ является степенной $L_c(t) \sim (t - t_0)^\alpha$, где t_0 – время перехода образца через точку Кюри. Это качественно согласуется с тем, что было получено для кинетики фазового упорядочения скалярных систем иной природы [5], а также для кристаллов ТГС вдали от температуры фазового перехода [3], и, по всей видимости, такое поведение является универсальным.

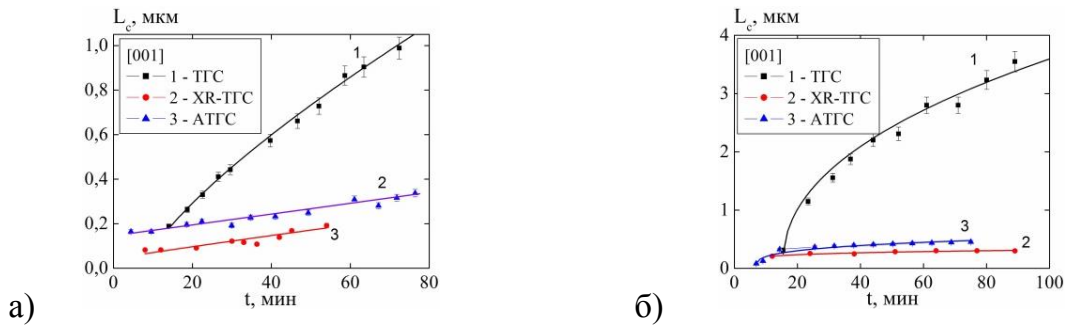


Рисунок 5. Временные зависимости характеристической длины: а) ТГС при $T = 48,9^\circ\text{C}$ (кривая 1), XR-ТГС при $T = 48,7^\circ\text{C}$ (кривая 2), АТГС при $T = 49,2^\circ\text{C}$ (кривая 3); б) ТГС при $T = 48^\circ\text{C}$ (кривая 1), XR-ТГС при $T = 48,3^\circ\text{C}$ (кривая 2), АТГС при $T = 48,7^\circ\text{C}$ (кривая 3). Кристаллографическое направление [001].

Зависимость $L_c(t)$ для кристаллографических направлений [100] и [001] описывается одним законом – степенным, но разность между абсолютными значениями L_c для этих направлений с течением времени растет (рис. 6), показывая, что в непосредственной близости к T_c развитие доменов анизотропно: оно происходит более интенсивно вдоль направления [100] и менее – вдоль [001] за счет бокового движения доменных границ.

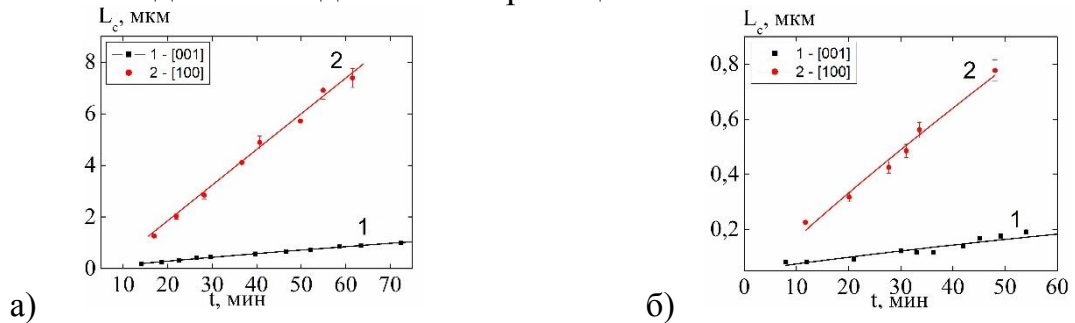


Рисунок 6. Временные зависимости характеристической длины: а) ТГС при $T = 48,9^\circ\text{C}$ в направлениях [001] – кривая 1 и [100] – кривая 2; б) XR-ТГС при $T = 48,7^\circ\text{C}$ в направлениях [001] – кривая 1 и [100] – кривая 2.

Построение корреляционных функций всех исследованных кристаллов ТГС вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода для разных моментов времени в скейлинговой форме $C(r, t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right) \equiv f(x)$ показало (рис. 7), что на начальном участке $0 \leq x \leq 2$ они имеют вид: $f(x) = 1 - 0.5x$, являющийся универсальным для кинетики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка.

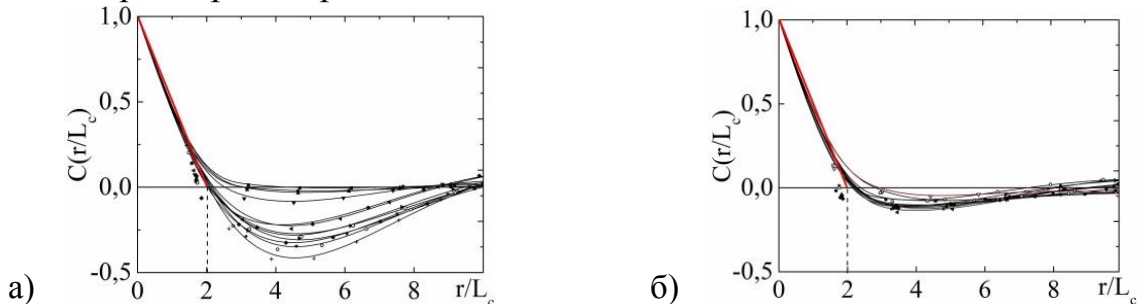


Рисунок 7. Зависимости $C(r, t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right)$ во временном интервале $2 \div 80$ мин при $\Delta T_c = 1^\circ\text{C}$ для доменных картин: а) кристалла ТГС в направлении [100], б) кристалла АТГС в направлении [001].

В кинетике фазового упорядочения L_c рассматривается как характерный масштаб пространственных областей двух конкурирующих фаз (доменов) [5]. Поэтому необходимо сравнить временное поведение этой величины с поведением реального размера доменов, а также найти временные зависимости и других параметров релаксирующей доменной структуры.

В разделе 4.2 изложены результаты расчетов параметров доменных АСМ конфигураций в программном пакете NOVA® от NT-MDT. На рис. 8 представлены типичные временные зависимости средних по всему наблюдаемому доменному ансамблю размеров доменов $\langle w \rangle$ вдоль кристаллографического направления [001]. Анализ этих зависимостей показал, что они являются степенными: $\langle w \rangle(t) \sim t^\alpha$.

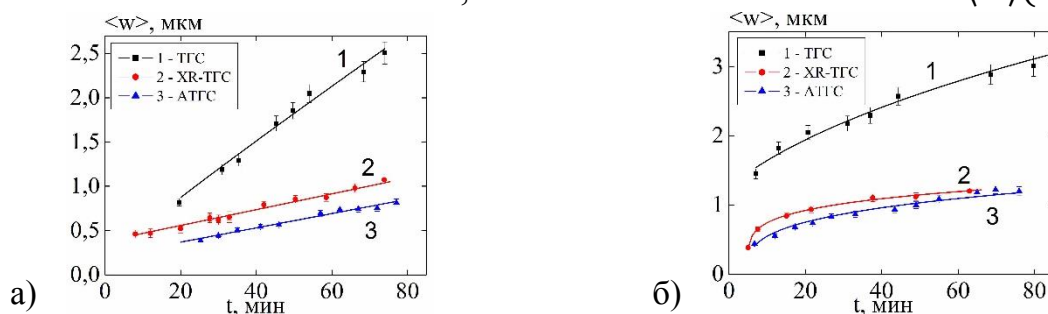


Рисунок 8. Временные зависимости средней ширины доменов $\langle w \rangle(t)$: а) для ТГС при $T = 48,9^\circ\text{C}$ (кривая 1), для XR-ТГС при $T = 48,7^\circ\text{C}$ (кривая 2), для АТГС при $T = 49,2^\circ\text{C}$ (кривая 3); б) для ТГС при $T = 48^\circ\text{C}$ (кривая 1), для XR-ТГС при $T = 48,3^\circ\text{C}$ (кривая 2), для АТГС при $T = 48,7^\circ\text{C}$ (кривая 3).

Значения α временных зависимостей $\langle w \rangle$ хорошо согласуются со значениями α временных зависимостей характеристической длины L_c (Таблица).

Теоретический анализ процессов развития доменов в физических системах, претерпевающих макроскопическое упорядочение, показал, что для систем с неконсервативным параметром порядка временная зависимость характеристической длины подчиняется закону $\sim t^{1/2}$, а для систем с консервативным параметром порядка $\sim t^{1/3}$ [5]. Набор значений показателя α , полученных в настоящей работе (Таблица), свидетельствует о том, что номинально чистый кристалл ТГС в рассматриваемом интервале температур в основном ведёт себя как система с неконсервативным макроскопическим параметром порядка ($\alpha \approx 0,5$). При температурах наиболее близких к точке Кюри ($\Delta T_c = 0,1^\circ\text{C}$) значения показателя степени α для чистого ТГС близки к 1. Такие же значения $\alpha \approx 1$ демонстрируют кристаллы АТГС и XR-ТГС в температурном интервале шириной $T_c - T = 0,3^\circ\text{C}$. Возможно, что кинетика укрупнения не только исследованной доменной структуры, но и других двухфазных систем в непосредственной близости к точке фазового перехода не описывается существующими теоретическими моделями [5] и требует дополнительного проведения, как экспериментальных исследований, так и теоретического анализа. При дальнейшем понижении температуры наблюдения кристаллы АТГС, XR-ТГС, ТГСФ и ТГСХр демонстрируют процесс развития доменов, подчиняющийся закону $L_c(t) \sim (t - t_0)^{1/5}$. В работе [8] было высказано предположение, что

значение показателя α , приблизительно равное $\sim 0,2$, отражает особый механизм массопереноса при укрупнении фазы неоднородной структуры с дефектами при спинодальном распаде. Применительно к сегнетоэлектрику, в данном случае, вероятно, реализуется не массоперенос, а перенос заряда, вызванный локальным переключением поляризации при малом смещении доменной границы.

Таблица. Значения показателя степени α временной зависимости характеристической длины $L_c(t)$ и средней ширины домена $\langle w \rangle(t)$ кристаллов ТГС с дефектами для кристаллографического направления [001] при разных температурах.

$T_c - T, ^\circ\text{C}$	ТГС		АТГС		XR-ТГС		ТГСФ		ТГСХр	
	$L_c(t)$	$\langle w \rangle(t)$	$L_c(t)$	$\langle w \rangle(t)$	$L_c(t)$	$\langle w \rangle(t)$	$L_c(t)$	$\langle w \rangle(t)$	$L_c(t)$	$\langle w \rangle(t)$
0,1	0,94	0,93	1	1	-	-	-	-	-	-
0,2	-	-	-	-	0,90	0,89	-	-	-	-
0,3	0,52	0,46	0,97	1	0,80	-	-	-	-	-
0,5	0,51	0,45	0,30	0,34	-	-	-	-	-	-
0,6	-	-	-	-	0,24	0,30	-	-	-	-
0,7	0,50	0,45	-	-	0,17	0,13	-	-	-	-
0,8	-	-	0,28	0,29	-	-	-	-	-	-
1,0	0,44	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-
3,7	-	-	-	-	-	-	0,21	0,27	-	-
4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	0,20

Критерием консервативности параметра порядка можно считать сохранение поверхностного заряда в процессе эволюции доменной структуры [9], что можно оценить по величине коэффициента статической униполярности, т.е. по отношению разности площадей «положительных» и «отрицательных» доменов к общей площади полярной поверхности образца: $\varphi(t, T) = (S_+ - S_-)/S$. Возникающие при фазовом переходе распределения поляризации в объеме кристалла и поляризационного заряда на его поверхности, меняются во времени за счет объемных и поверхностных носителей заряда [10], что может приводить при постоянной температуре к изменению φ . Поэтому поведение $\varphi(t, T = \text{const})$, как параметра дальнего порядка, позволяет оценить степень консервативности системы.

Зависимости $\varphi(t)$ для кристаллов АТГС и ТГС приведены на рис. 9. Наиболее заметные изменения значений φ при стремлении доменной системы к равновесному состоянию происходят вблизи T_c примерно в течение первых ~ 30 минут (рис. 9 а), что можно рассматривать как свидетельство неконсервативности параметра порядка в этом временном интервале, причем в кристалле ТГС эти изменения выражены значительно сильнее (рис. 9 а, кривая 1), чем в АТГС. По прошествии этого времени φ практически перестает меняться, слабо осциллируя вблизи $\varphi = 0$ в ТГС и $\varphi = 0,35$ в АТГС. При чуть более низких температурах (рис. 9 б) значения φ не претерпевают существенных изменений со временем, что

указывает на формирование доменной структуры обоих кристаллов уже в условиях сохранения поверхностного заряда.

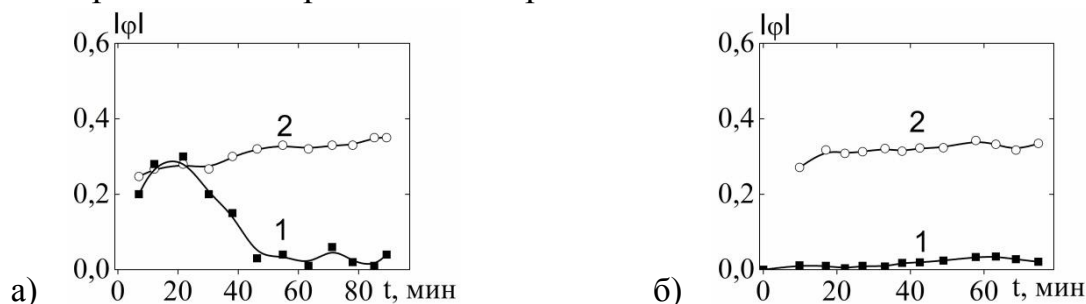


Рисунок 9. Временные зависимости коэффициента статической униполярности: а) для ТГС при $\Delta T_C = 0,1$ °C – 1 и АТГС при $\Delta T_C = 0,3$ °C – 2; б) для ТГС при $\Delta T_C = 1,0$ °C – 1 и АТГС при $\Delta T_C = 0,8$ °C – 2.

Для исследования самопроизвольной эволюции доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов ТГС (чистых и содержащих дефекты разного типа) в настоящей работе помимо прямого метода наблюдения доменных картин (метод АСМ) использовался и косвенный – измерение временных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ , вызванных соответствующими временными изменениями доменной структуры. Абсолютная величина доменной компоненты диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{дом}}$ связана с колебаниями доменных стенок в переменном электрическом поле (пристеночная переполяризация), а значит, зависит от числа доменов N , общей длины L и подвижности доменных стенок, что стало основанием для сопоставления временных зависимостей диэлектрической проницаемости и названных параметров доменной структуры (рис. 10).

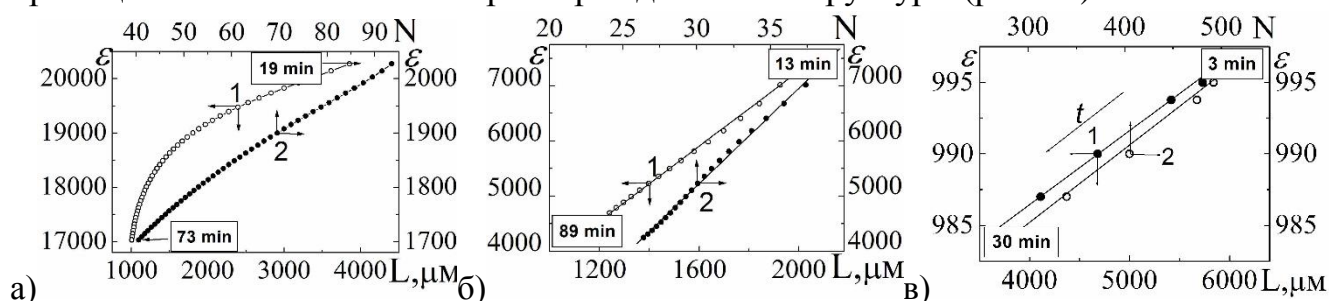


Рисунок 10. Зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ от полного периметра доменных границ L (кривые 1) и от полного числа доменов N (кривые 2) для разных моментов времени; а) ТГС при $\Delta T_C = 0,3$ °C, б) ТГС при $\Delta T_C = 1,0$ °C, в) АТГС при $\Delta T_C = 0,3$ °C.

Изменение абсолютной величины ϵ в кристаллах группы ТГС вызвано изменением доменной структуры, возникшей при фазовом переходе [6]. С течением времени доменные границы становятся менее подвижными из-за тормозящего действия дефектов, закрепляющих границы в местах их новой устойчивой локализации, а при понижении температуры, также и из-за роста коэрцитивного поля, затрудняющего процессы локальной переполяризации, связанные с осцилляциями доменных границ в измерительном электрическом поле.

Видно (рис. 10), что уменьшение со временем L и N всегда сопровождается спадом значений $\varepsilon_{\text{изм}} \approx \varepsilon_{\text{дом}}$. Связь $\varepsilon - L$, линейная для ТГС вблизи T_C в начальные моменты времени, становится затем нелинейной (рис. 10 а, кривая 1), поскольку дефекты, постепенно закрепляя часть доменных стенок, «выключают» их из процессов локальной переполаризации. При этом связь $\varepsilon - N$ практически линейна во всем исследованном временном интервале (рис. 10 а, кривая 2). При небольшом понижении температуры обе зависимости – $\varepsilon(L)$ и $\varepsilon(N)$ становятся линейными для ТГС во всем исследованном временном интервале (рис. 10 б, кривые 1, 2). Для АТГС эти зависимости линейны и вблизи T_C (рис. 10 в, кривые 1, 2). В двух последних случаях дополнительное закрепление доменных стенок дефектами не происходит и поэтому понижение значений ε связано преимущественно только с уменьшением L и N .

В Заключение приведены основные результаты диссертационной работы.

В результате исследования процессов формирования квазиравновесной доменной структуры модельных одноосных сегнетоэлектрических кристаллов группы ТГС вблизи точки Кюри в температурном интервале шириной $\Delta T_C = T_C - T \approx 1^\circ\text{C}$ были сформулированы следующие выводы:

1. Закономерности термодинамической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода, установленные для монокристалла, выполняются и для полидоменных кристаллов с дефектами различной природы, подавляющими доменный вклад в диэлектрические параметры кристаллов.
2. Доменным структурам исследованных кристаллов ТГС присуща слабая пространственная корреляция одинаково ориентированных доменов в начальные моменты времени и при температурах наиболее близких к точке Кюри. С течением времени и при понижении температуры в исследованном температурном интервале $\Delta T_C = 1,0^\circ\text{C}$ коррелированность доменных структур усиливаются. Наименьшая степень корреляции при одинаковых условиях наблюдения присуща кристаллам ТГС с примесными и радиационными дефектами.
3. Характеристическая длина $L_c(t)$, и средний размер доменов $\langle w \rangle(t)$ увеличиваются со временем по степенному закону с близкими по величине показателями степени. Изменение (уменьшение) абсолютных значений показателей степени этих временных зависимостей при удалении от точки Кюри в исследованном температурном интервале есть следствие перехода доменной структуры кристаллов ТГС в процессе ее эволюции от неконсервативного состояния к консервативному.
4. Развитие полосчатой доменной структуры исследованных кристаллов ТГС анизотропно: оно происходит более интенсивно в кристаллографическом направлении $[100]$ и менее - вдоль $[001]$, что определяется большей кривизной доменных границ в направлении $[100]$.
5. Корреляционные функции доменных картин всех исследованных кристаллов ТГС, представленные для разных моментов времени в масштабированном виде $C(r, t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right) \equiv f(x)$, на начальном участке $0 \leq x \leq 2$ и вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода имеют

универсальный для кинетики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка скейлинговый вид: $f(x) = 1 - 0.5x$.

6. Спонтанная эволюция доменной структуры кристаллов группы ТГС вблизи температуры фазового перехода подчиняется общим закономерностям кинетики упорядочения двухфазных систем разной природы, что подтверждается степенными временными зависимостями характерных размеров областей двух фаз (доменов) $L_c(t)$, и скейлинговым поведением доменной структуры.

7. Аномальное поведение связанного заряда на поверхности чистого кристалла ТГС при $\Delta T_C = 1,0$ °C в первые 30 минут после прохождения фазового перехода, объясняется тем, что в этих условиях кристалл является открытой, чувствительной к внешним воздействиям системой, и характеризуется неконсервативным параметром порядка, что несвойственно кристаллам с примесными и радиационными дефектами.

Список цитированной литературы

1. Burfoot, J. C. Polar Dielectrics and Their Applications / J. C. Burfoot, G. Taylor. – London: Macmillan Press LTD, 1979. – 465 p.
2. Bandgap engineering of lead-halide perovskite-type ferroelectrics / H. Y. Ye, W. Q. Liao, C. L. Hu [et al.] // Advanced Materials. – 2016. – Т. 28, № 13. – P. 2579-2586.
3. Likodimos, V. Kinetics of ferroelectric domains investigated by scanning force microscopy / V. Likodimos, V. Labardi, M. Allegrini // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61, № 21. – P. 14440-14447.
4. Tagantsev, A. K. Domains in ferroic crystals and thin films / A. K. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek. – New York: Springer, 2010. – 822 p.
5. Bray, A. J. Theory of phase-ordering kinetics / A. J. Bray // Advances in Phys. – 1994. – Vol. 43, № 3. – P. 357-459.
6. Лотонов, А. М. Диэлектрическая дисперсия как признак появления полярной фазы в сегнетоэлектриках / А. М. Лотонов, В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 969-972.
7. Попов, Э. С. Поверхностное натяжение 180-градусных доменных стенок и некоторые явления в кристаллах триглицинсульфата и С-доменного титаната бария / Э. С. Попов, Л. А. Шувалов // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, № 3. – С. 642-644.
8. Василевская, Т. Н. Экспериментальное исследование начальных стадий спинодального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т. Н. Василевская, Н. С. Андреев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 2138-2148.
9. Orihara, H. Pattern evolution of ferroelectric domain structure in TGS quenched below phase transition point / H. Orihara, N. Tomita, Y. Ishibashi // Ferroelectrics. – 1989. – Vol. 95, № 1. – P. 45-48.
10. Shur, V. Y. Nano-and micro-domain engineering in normal and relaxor ferroelectrics / V. Y. Shur // Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. – 2008. – P. 622-669.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Golitsyna, O. M. Dielectric properties of a triglycine sulfate crystal grown with a transition through the Curie point / O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, V. O. Chulakova (Lesnikova) // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016. – Vol. 80, № 9. – P. 1111-1114.
2. Временные зависимости параметров доменной структуры кристалла ТГС вблизи

- температуры фазового перехода / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. О. Чулакова (Лесникова) [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 4. – С. 494-504.
3. Evolution of the domain structure of triglycinesulphate single crystal in the vicinity of phase transition / O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, M. N. Grechkina, V. O. Chulakova (Lesnikova) // *Ferroelectrics*. – 2017. – Vol. 506, № 1. – P. 127-135.
4. Доменный вклад в диэлектрические свойства кристаллов группы триглицинсульфата и сегнетовой соли / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. О. Чулакова (Лесникова) [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 2. – С. 180-189.
5. Спонтанная кинетика доменной структуры триглицинсульфата вблизи точки Кюри / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, А. Д. Коробова, В. О. Чулакова (Лесникова) // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 42-50.
6. Голицына, О. М. Влияние примеси L, α -аланина на спонтанную эволюцию доменной структуры триглицинсульфата вблизи точки Кюри / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. О. Лесникова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 564-573.
7. Examination of the domain structure of triglycinesulphate by means of correlation analysis / O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, V. O. Chulakova (Lesnikova) // *The Second Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials : abstract book*, Voronezh, Russia, September 14-16, 2015. – Voronezh : Publisher Voronezh State Technical University, 2015. – P. 70.
8. Correlation behavior of the domain structure of triglycinesulphate in the vicinity of phase transition / O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, V. O. Chulakova (Lesnikova) // *8-th International Seminar on Ferroelastics Physics : abstract book*, Voronezh, Russia, September 14-16, 2015. – Voronezh : Publisher Voronezh State Technical University, 2015. – P. 114.
9. Применение пространственно-временных корреляционных функций для изучения спонтанной эволюции доменной структуры кристаллов ТГС с дефектами / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. О. Чулакова (Лесникова) // XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков : сборник трудов, Казань, Россия, 25-30 июня, 2017. – Казань : Издательство Казанского университета, 2017. – С. 193.
10. Кинетика доменной структуры кристалла ТГС вблизи температуры фазового перехода / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. О. Чулакова (Лесникова) // XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков : сборник трудов, Казань, Россия, 25-30 июня, 2017. – Казань : Издательство Казанского университета, 2017. – С. 70.
11. Корреляционные эффекты при формировании доменной структуры кристалла триглицинсульфата вблизи температуры фазового перехода / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. О. Чулакова (Лесникова) // XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков : сборник трудов, Казань, Россия, 25-30 июня, 2017. – Казань : Издательство Казанского университета, 2017. – С. 184.
12. Analysis of model and real 180° domain pictures by means of space-time correlation functions / O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, A. D. Korobova, V. O. Lesnikova // *The Ninth International Seminar on Ferroelastics Physics : abstract book*, Voronezh, Russia, September 12-15, 2018. – Voronezh : Publisher Voronezh State Technical University, 2018. – P. 73.
- Работы [1-6] опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ.