

ВРЕМЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА ТГС ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

©2016 О. М. Голицына, М. В. Гречкина, С. Н. Дрождин, В. О. Чулакова

Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 19.09.2016 г.

Аннотация. Изучены закономерности временного поведения основных параметров доменной структуры номинально чистого кристалла ТГС вблизи температуры фазового перехода $321 \text{ K} \leq T < 322 \text{ K}$. Показано, что суммарные размеры ламелеобразных доменов в кристаллографическом направлении [001] и перпендикулярном ему, а также полное число доменов экспоненциально уменьшаются со временем. Средние размеры доменов вдоль этих направлений со временем изменяются по степенному закону $\langle w \rangle \sim t^\varphi$. Значения показателя φ в зависимости от температуры варьируются от 0.45 до 0.93, указывая на неконсервативность макроскопического параметра порядка, характеризующего доменную структуру кристалла ТГС в исследованном интервале температур. Получены временные зависимости средней скорости бокового (вдоль [001]) движения доменных границ. Характер этих зависимостей качественно меняется при удалении от температуры фазового перехода.

Ключевые слова: триглицинсульфат, доменная структура, атомно-силовая микроскопия, параметры доменов, временные зависимости.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования процессов возникновения и последующей эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков актуальны, несмотря на длительную историю проблемы, разнообразие, как изученных материалов, так и применяемых экспериментальных методик и теоретических моделей. Доменная структура, возникающая при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, длительное время остается неравновесной, эволюционируя со временем к метастабильному состоянию. Влияние различных внешних и внутренних факторов, определяющих характер и закономерности этой эволюции, не позволяет предсказывать в деталях и вид, и поведение реальной доменной структуры, определяющей большинство физических свойств сегнетоэлектриков [1]. Такая неопределенность сдерживает развитие доменной инженерии, целью которой является формирование заданных доменных конфигураций, с которыми, в частности, связываются перспективы создания энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти [2]. Изучение указанных эволюционных процессов целесообразно проводить для сегнетоэлектриков с относительно про-

стой доменной структурой, но имеющих важное практическое значение в силу особенности их физических свойств. К таким объектам, несмотря на сложность химического состава — $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ и структуры, относится триглицинсульфат (ТГС) — один из лучших сегнетоэлектриков по своим пьезоэлектрическим свойствам. ТГС претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход II рода из параэлектрической фазы $P2_1/m$ в сегнетоэлектрическую $P2_1$ при $T_C = 322 \text{ K}$ с возникновением спонтанной поляризации P_s вдоль оси b (кристаллографическое направление [010]). Переход ТГС в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается появлением 180° -ной доменной структуры, тип которой [3] зависит от условий роста кристалла, его термической истории, скорости перевода через точку Кюри T_C , наличия структурных дефектов, то есть, того набора факторов, которые определяют отклонение реальной доменной структуры от ее идеальной равновесной конфигурации киттелевского типа [4]. Доменная структура ТГС изучалась разными методами [5], однако расхождение экспериментальных данных с теоретическим описанием реальной доменной

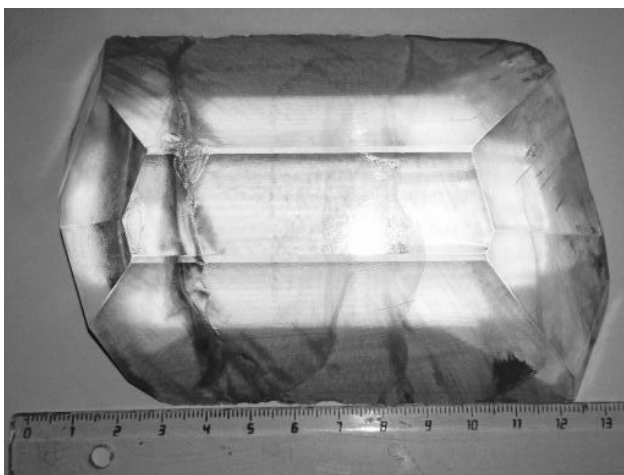
структуры требует дальнейшего проведения экспериментальных исследований с привлечением современных высокоточных методик, к которым в первую очередь следует отнести атомную силовую микроскопию (АСМ), позволяющую визуализировать доменные структуры с высоким пространственным разрешением. Использование методики АСМ [5—11] позволило уточнить закономерности формирования доменной структуры кристалла ТГС, установленные ранее с использованием метода нематических жидких кристаллов [12].

Особого внимания заслуживает изучение эволюции доменной структуры в температурной области, непосредственно примыкающей к температуре фазового перехода, так как доменная структура, формирующаяся в окрестности T_c , в значительной мере определяет основные физические свойства сегнетоэлектрика также и вдали от этой области [13]. Анализ известных литературных источников

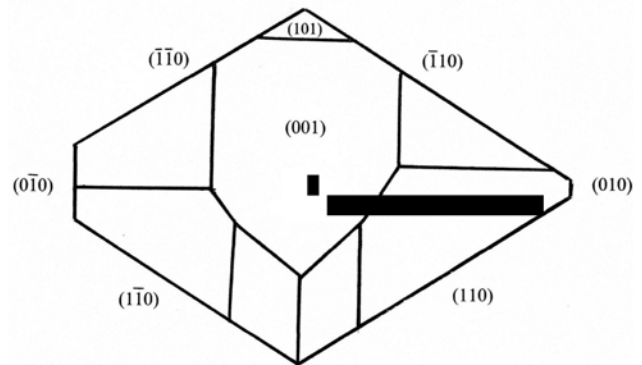
показывает, что прямыми экспериментальными методами процессы эволюции доменной структуры кристалла ТГС в непосредственной близости от точки фазового перехода не исследовались. Целью настоящей работы является исследование указанных процессов методом атомной силовой микроскопии в режиме пьезоотклика в температурном интервале вблизи T_c : $321 \text{ К} \leq T < 322 \text{ К}$.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ

Номинально чистый кристалл ТГС массой 1100 г (рис. 1а), выращенный в интервале температур 339.6—312.2 К из трижды перекристаллизованной соли, несколько лет хранился при комнатной температуре в отсутствие каких-либо внешних воздействий, что должно было привести к снятию в нем механических напряжений и релаксации к равновесию системы ростовых дефектов [14].



а)



б)

Рис. 1. Внешний вид кристалла ТГС в плоскости, перпендикулярной оси b — а); габитус кристалла в плоскости, перпендикулярной оси c — б). Черными прямоугольниками выделены затравка и блок, из которого брались образцы для исследования

Качество выращенного кристалла, существенное для состояния его доменной структуры, оценивалось по значениям диэлектрической проницаемости в точке Кюри ϵ_{max} , измеренным в переменном электрическом поле с амплитудой 0.3 В на частоте 1000 Гц с помощью измерителя импеданса Wayne Kerr WK 4270. Образцы для измерений со средними размерами $5 \times 5 \times 1$ мм, приготовленные раскалыванием по плоскости спайности [010] бруска, вырезанного из пирамиды роста (110) (рис. 1 б), длительно выдерживались в разомкнутом состоянии при комнатной температуре, а затем на них были в вакууме напылены серебряные электроды.

Значения ϵ_{max} , измеренные в режиме охлаждения, достигали $\sim 10^5$, свидетельствуя о хорошем качестве кристалла и малом количестве в нем структурных дефектов. Наблюдения доменных картин на остальных образцах, не подвергавшихся каким-либо внешним воздействиям, проводились в режиме пьезоэлектрического отклика АСМ на микроскопе Solver P47 Pro с использованием кантилеверов NSG11/TiN. Образцы переводились через точку Кюри в параэлектрическую фазу и после 30-минутной выдержки при $T = 333 \text{ К}$ охлаждались со скоростью $\sim 1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ до $T = 324 \text{ К}$. Далее скорость охлаждения уменьшалась до значений

$0.1 \div 0.2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ для того, чтобы время стабилизации температуры наблюдения T_H с точностью $\pm 0.05 \text{ К}$ было минимальным. Временной интервал от момента перехода через T_C до начала первого сканирования варьировался в зависимости от температуры T_H . Момент времени, соответствовавший прохождению T_C принимался за начальный, и от него отсчитывались времена всех сканирований при температуре T_H . Доменная картина каждый раз записывалась для одной и той же области площадью $50 \times 50 \text{ мкм}$, хорошо представляющей тип доменной структуры всего исследуемого образца.

Полученные статические доменные картины использовались для расчета периметра доменных границ P , числа доменов N , а также средних размеров доменов $\langle w \rangle$ вдоль выделенных направлений на плоскости (010). Размер каждого домена w_i определялся как расстояние между его максимально удаленными точками в выбранных направлениях, а значение $\langle w \rangle$ определялось как отношение суммы размеров доменов в каждом направлении $W = \sum w_i$ к полному числу N доменов, наблюдаемых на сканируемой площади. Средняя скорость $\langle v \rangle$ движения доменных стенок находилась из временных зависи-

мостей $\langle w \rangle(t)$, а также из отношения их перемещения к соответствующему промежутку времени. Для повышения достоверности результатов расчет $\langle v \rangle$ проводился по статистическим выборкам для разных участков сканируемой поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величина диэлектрической проницаемости полидоменного сегнетоэлектрика, измеряемая в переменном электрическом поле, является суммой индуцированной и доменной компонент $\epsilon_{\text{изм}} = \epsilon_{\text{инд}}(T) + \epsilon_{\text{дом}}(T)$. Для триглицинсульфата величина $\epsilon_{\text{изм}}$ определяется преимущественно второй компонентой [15, 16]. Поэтому значения $\epsilon(T)$, измеренные при нагревании на образце, длительно выдержанном в сегнетоэлектрической фазе и имеющем стабильную доменную структуру (кривая 1, рис. 2), существенно ниже значений $\epsilon(T)$ этого же образца, «омоложенного» переводом в параэлектрическую фазу, у которого при последующем охлаждении в полярную фазу возникает новая неравновесная доменная структура (рис. 2 а, кривая 2), дающая больший вклад в $\epsilon_{\text{изм}}$.

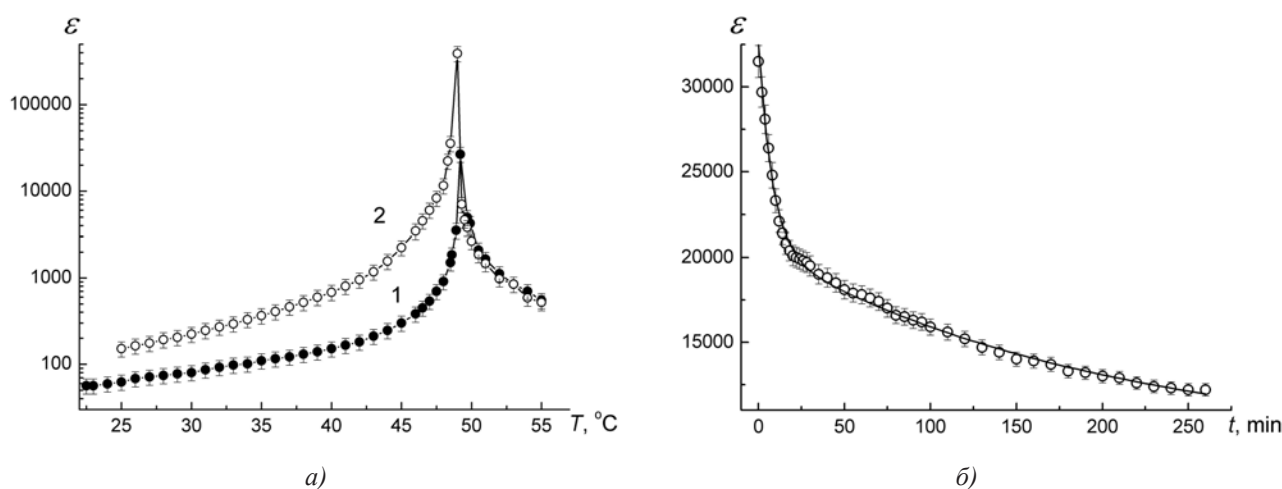


Рис. 2. а) — температурные зависимости диэлектрической проницаемости исследованного кристалла ТГС, измеренные при нагревании — 1 и охлаждении — 2; б) — временная зависимость диэлектрической проницаемости, измеренная после перехода в сегнетоэлектрическую фазу при температуре $T_m = 321.7 \text{ К}$. Точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация суммой двух экспонент

После перевода образца в сегнетоэлектрическую фазу величина ϵ при постоянной температуре $T < T_C$ с течением времени уменьшается, стремясь к значениям, имевшим место при этой температуре до перевода образца в параэлектрическую фазу (рис. 2б). Это уменьшение, очевидно, вызвано релаксационным поведением «свежей» доменной структуры, которое является весьма долговремен-

ным процессом: в исследованном временном интервале (рис. 3) значения ϵ еще далеки от наблюдаемых в режиме нагрева при этой температуре: $\epsilon \sim 3000$. Зависимость, представленная на рис. 2б, хорошо описывается суммой экспонент: $\epsilon(t) = A_1 \exp(t/\tau_1) + A_2 \exp(t/\tau_2)$, где $\tau_1 = 7.9 \pm 0.4 \text{ мин}$, $\tau_2 = 195.9 \pm 4.9 \text{ мин}$.

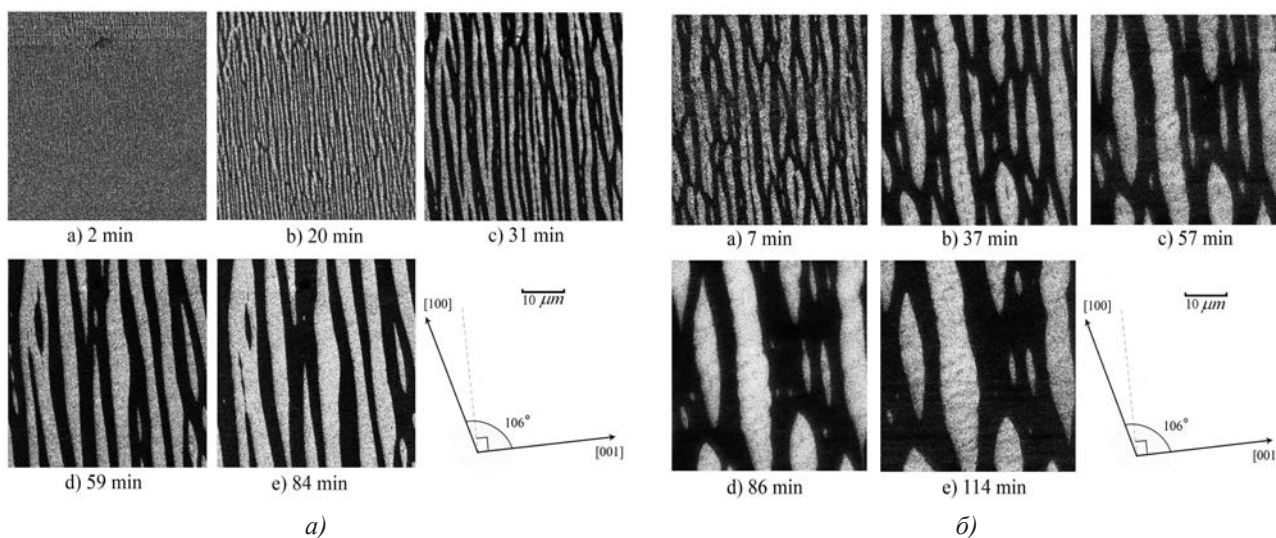


Рис. 3. Временное изменение доменных картин на поверхности скола (010) кристалла ТГС при температурах: а) $T_n = 321.9$ К; б) $T_n = 321.3$ К. Размеры сканируемой области 50×50 мкм

Абсолютная величина компоненты $\epsilon_{\text{дом}}$, связанной с осцилляциями доменных границ в переменном электрическом поле (пристеночная переполяризация), вероятно, зависит от общей длины и подвижности доменных стенок [4, 17]. Поэтому температурные и временные зависимости диэлектрической проницаемости можно сопоставить с соответствующими зависимостями этих параметров доменной структуры, причем особый интерес представляет область температур близких к температуре фазового перехода, где спонтанная динамика доменной структуры наиболее интенсивна.

На рис. 3 приведены фрагменты доменных картин исследованного кристалла ТГС. Такая полосчатая (ламелеобразная) доменная структура характерна для состаренных кристаллов ТГС после их быстрого перевода из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую [3]. Этот тип доменной структуры более всего отвечает реальности и в исследованиях и при практической эксплуатации кристаллов ТГС, поскольку именно с состаренными образцами (рабочими элементами), подвергающимися более или менее резкому тепловому воздействию, чаще всего приходится иметь дело.

В триглицинсульфате сразу после перехода в сегнетоэлектрическую фазу зарождаются домены, размеры которых на начальной стадии должны соответствовать параметрам элементарной ячейки кристалла в сегнетоэлектрической фазе: $a = 9.416(5)$ Å, $b = 12.626(6)$ Å, $c = 5.735(4)$ Å [20]. Поэтому в начальные моменты времени вблизи T_c наблюдается большое число очень мелких доменов эллиптической формы (рис. 3 а), вытянутых вдоль направле-

ния [100] (ось a). Возможны и другие причины измельчения доменной структуры, в том числе, не только вблизи T_c [4]: 1) присутствие в кристалле полярных дефектов, навязывающих ему определенное распределение поляризации, 2) наличие градиента температуры в образце при его охлаждении. Результаты диэлектрических измерений, свидетельствующих о структурном качестве исследуемого кристалла (рис. 2), показывают, что первая причина не является существенной. Вторая, которая практически всегда имеет место в реальном эксперименте, наряду со структурным фактором также ведет к образованию очень мелкой структуры вблизи T_c в начальные моменты времени.

Все дальнейшие зависимости и оценки приведены для доменов с выходом положительного заряда спонтанной поляризации на сканируемую поверхность (светлые области на рис. 3).

На рис. 4. представлена связь между диэлектрической проницаемостью ϵ и полным периметром P доменных границ при температуре $T = T_c - 0.3$ К для разных моментов времени после прохождения фазового перехода. Укрупнение доменной структуры, приводящее к уменьшению периметра доменных границ, сопровождается и спадом значений ϵ , а именно, составляющей $\epsilon_{\text{дом}}$. Кроме того, связь $\epsilon - P$ существенно нелинейная и усиливающаяся с течением времени.

При любой $T < T_c$ мелкая доменная структура с изрезанными доменными границами со временем трансформируется в крупную с относительно ровными доменными стенками, что связано со стремлением кристалла уменьшить избыточную поверх-

ностную энергию большого числа доменных стенок. Разрастание доменов в кристаллографических направлениях [001] и близком к [100] (рис. 4) сопровождается интенсивным уменьшением в размерах мелких доменов с их последующим исчезновением и слиянием соседних доменов.

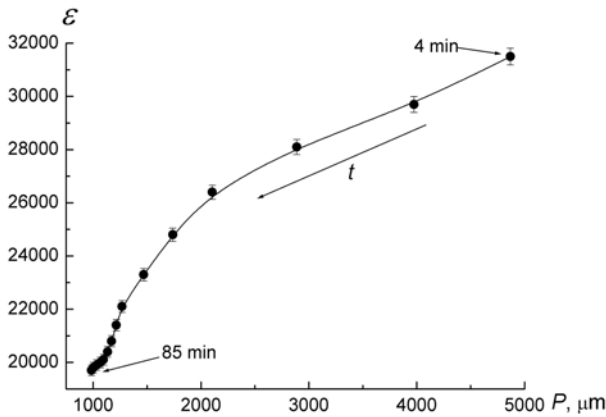
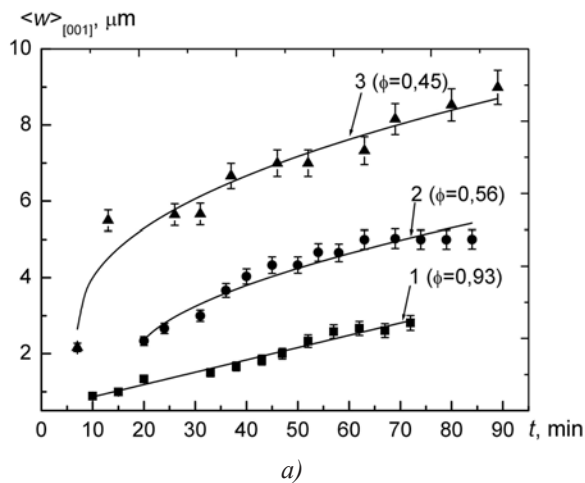


Рис. 4. Зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости номинально чистого кристалла ТГС от полного периметра доменных границ при $\Delta T_c = 0.3$ К для разных моментов времени

Визуальное описание эволюции доменной структуры не позволяет определить преобладающее (из двух указанных) пространственное направ-



ление развития доменов. Временные зависимости средних по всему доменному ансамблю размеров доменов $\langle w \rangle(t)$ в направлениях [001] и [100] позволяют получить более объективную картину пространственной эволюции доменной структуры. На рис. 5 представлены зависимости $\langle w \rangle(t)$ в направлениях [001] и [100] при разном удалении $\Delta T_c = T_c - T$ от точки Кюри.

Видно, что в рассматриваемом температурном интервале зависимости $\langle w \rangle(t)$ хорошо описываются степенной функцией $\langle w \rangle \sim t^\varphi$ ($0 < \varphi < 1$), причем вблизи T_c для направления [001] значение φ близко к 1 (рис. 5а, кривая 1).

При теоретическом анализе укрупнения доменов (понимаемых в широком смысле слова, как области с разным направлением векторного или с разным знаком скалярного параметра порядка) в физических системах, претерпевающих макроскопическое упорядочение, были установлены следующие законы временного поведения $\langle w \rangle$:

- $\langle w \rangle \sim t^{1/2}$ для системы с неконсервативным параметром порядка [18];
- $\langle w \rangle \sim t^{1/3}$ для системы с консервативным параметром порядка [18];
- присутствие в системе центров закрепления доменных границ замедляет процесс ее упорядочения, и в этом случае [19, 20] выполняется закон $\langle w \rangle \sim [\ln \{t/t_0\}]^4$.

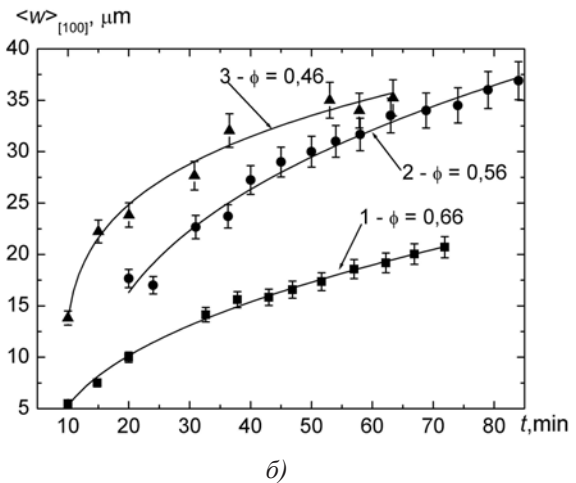


Рис. 5. Зависимости $\langle w \rangle(t)$:

а) кристаллографическое направление [001], 1 — $\Delta T_c = 0.1$ К, 2 — $\Delta T_c = 0.3$ К, 3 — $\Delta T_c = 1.0$ К; б) кристаллографическое направление [100], 1 — $\Delta T_c = 0.1$ К, 2 — $\Delta T_c = 0.3$ К, 3 — $\Delta T_c = 0.7$ К. Точки — эксперимент, линии — степенная аппроксимация

Известные из литературы данные по экспериментальной проверке зависимости $\langle w \rangle(t)$ достаточно противоречивы, что связано как с особенностями исследованных кристаллов ТГС, так и с условиями эксперимента. Длительное (до

360 часов) наблюдение эволюции доменной структуры ТГС при комнатной температуре (то есть вдали от фазового перехода) [21] показало, что зависимость $\langle w \rangle_{[001]}(t)$ на разных временных интервалах демонстрирует все указанные выше зако-

ны. При наблюдении эволюции доменной структуры после очень медленного перевода кристалла ТГС в сегнетоэлектрическую фазу в интервале температур $0.3 \leq \Delta T_c \leq 3$ К [22, 23] было получено значение $\phi = 1$. После быстрого охлаждения кристалла в полярную фазу зависимость $\langle w \rangle_{[001]}(t)$ при температуре $T = T_c - 2$ К и при более низких характеристизуется значениями $\phi \leq 1/3$ [9—12].

Значения ϕ , полученные в настоящей работе (рис. 5), свидетельствуют о том, что кристалл ТГС в температурной области $321 \text{ К} \leq T < 322 \text{ К}$ ведет себя как система с неконсервативным макроскопическим параметром порядка [24]. Это, вероятно, связано с тем, что при температурах близких к фазовому переходу сегнетоэлектрический кристалл является открытой системой: вблизи T_c незначительные, неконтролируемые изменения внешних условий приводят к существенным изменениям спонтанно-поляризованного состояния кристалла, а, следовательно, и его доменной структуры. Вместе с тем, отчетливое уменьшение показателя ϕ при удалении от точки Кюри указывает на стремление системы перейти в состояние с консервативным параметром порядка, которое по нашим оценкам должно наступить при удалении от точки Кюри $\Delta T_c = 2\text{—}3$ К.

Укрупнение доменов сопровождается экспоненциальным уменьшением их числа N (рис. 6), а также суммарных размеров W (рис. 7) как на визуализируемой в эксперименте площади, так, вероятно, и на всей поверхности образца. Зависимости $N(t)$ вблизи T_c (кривые 1 и 2 на рис. 6) хорошо укладываются на одну экспоненту с характерным временем $\tau \sim 35\text{—}45$ мин. При удалении от T_c

(кривая 3, рис. 6) появляется сумма экспонент: $N(t) = A_1 \exp(t/\tau_1) + A_2 \exp(t/\tau_2)$, где $\tau_1 = 5.2$ мин, $\tau_2 = 352.5$ мин, что качественно хорошо совпадает с зависимостью $\epsilon(t)$ при этой температуре (рис. 2б).

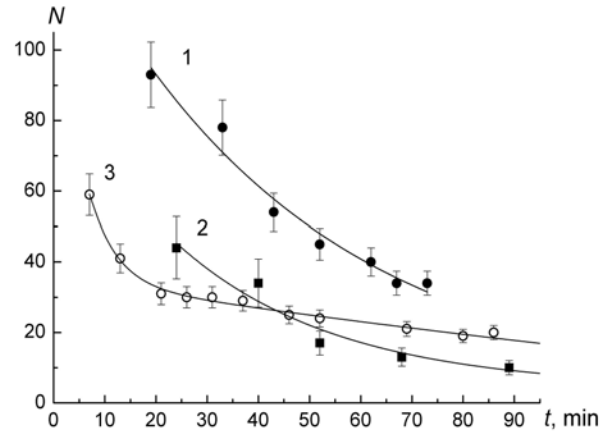


Рис. 6. Временные зависимости полного числа доменов: 1 — $\Delta T_c = 0.1$ К, 2 — $\Delta T_c = 0.5$ К; 3 — $\Delta T_c = 1$ К. Точки — эксперимент, линии — аппроксимация экспоненциальной функцией

Определение суммарного размера W доменов для мелкой разветвленной доменной структуры, наблюдаемой непосредственно вблизи T_c в начальные моменты времени, затруднено, особенно для направления [001], поэтому на рис. 7б представлена только одна кривая. При удалении от T_c на 1 К (рис. 7а, кривая 3 и рис. 7б) зависимости $W(t)$ для обоих направлений хорошо описываются суммой двух экспонент с временами релаксации: [100] — $\tau_1 = 8.6$ мин, $\tau_2 = 211.1$ мин; [001] — $\tau_1 = 1.5$ мин, $\tau_2 = 133.3$ мин.

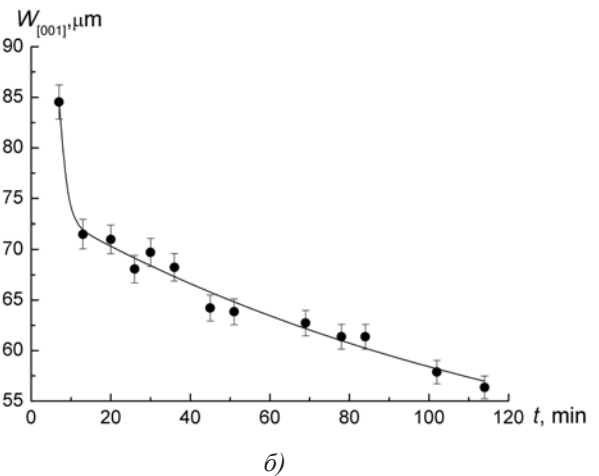
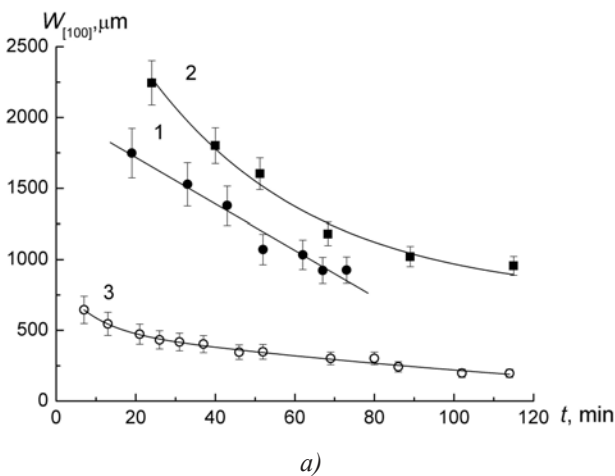


Рис. 7. Временные зависимости суммарного размера доменов:

а) в направлении [100], 1 — $\Delta T_c = 0.1$ К, 2 — $\Delta T_c = 0.5$ К, 3 — $\Delta T_c = 1$ К; б) в направлении [001], $\Delta T_c = 1$ К. Точки — эксперимент, линии — аппроксимация экспоненциальной функцией

Во всех процитированных выше работах исследовалась зависимость $\langle w \rangle(t)$ только для кристаллографического направления [001], а задача сопоставления интенсивности развития доменов в двух выделенных направлениях не ставилась. Различие размеров элементарной ячейки ТГС в сегнетофазе по направлениям [001] и [100], а также соответствующих коэффициентов теплового расширения [25] может быть причиной разной скорости развития доменов по указанным направлениям. Однако, как было показано в [12], для линзовидных доменов (типичных для свежеработанных кристаллов ТГС [26]) отношение $\langle w_{[001]} \rangle / \langle w_{[100]} \rangle$ является постоянной величиной ($\langle w_{[001]} \rangle / \langle w_{[100]} \rangle \approx 0.5$). Для ламеллоподобной доменной структуры, исследуемой в настоящей работе, это отношение ранее не определялось, а как показали наши расчеты, оно не остается постоянным и со временем растет практически линейно в исследуемом интервале температур (рис. 8).

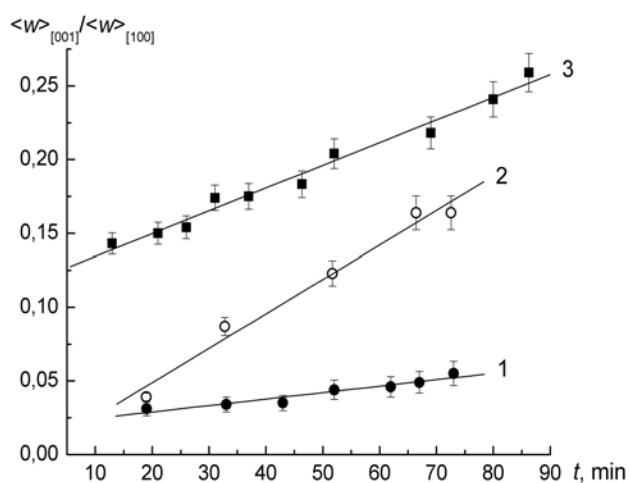


Рис. 8. Временные зависимости отношения $\langle w \rangle_{[001]} / \langle w \rangle_{[100]}$: 1 — $\Delta T_c = 0.1$ К, 2 — $\Delta T_c = 0.7$ К, 3 — $\Delta T_c = 1$ К. Точки — эксперимент, линии — аппроксимация линейной функцией

Поведение $[\langle w \rangle_{[001]} / \langle w \rangle_{[100]}](t)$ может указывать на более интенсивное увеличение $\langle w \rangle_{[001]}$ по сравнению с $\langle w \rangle_{[100]}$, но из сопоставления рис. 5а и рис. 5б следует, что, за исключением области непосредственно вблизи T_c , показатели ϕ для рассматриваемых направлений практически одинаковы, а, следовательно, отношение $\langle w \rangle_{[001]} / \langle w \rangle_{[100]}$ должно быть постоянным.

При переключении сегнетоэлектрика во внешнем поле стадией, следующей за возникновением зародышей новых доменов, является их интенсивное прорастание вдоль полярной оси, сменяющее-

ся боковым движением границ (в нашем случае вдоль [001]) проросших доменов [27]. Такая же динамика присуща и доменам, возникающим при фазовом переходе. Как было сказано выше, доменная структура, возникшая в ТГС при фазовом переходе, в начальные моменты времени, и особенно вблизи T_c , представляет собой совокупность мелких доменов, вытянутых вдоль [100]. Они отличаются разной степенью прорастания вдоль полярного направления [010], так как их движению сквозь толщу кристалла могут препятствовать различные структурные дефекты: точечные, дислокации, другие неоднородности в его объеме [17]. При взаимодействии с ними доменные стенки растущих доменов теряют свою кристаллографическую устойчивость, изгибаются, становятся наклонными, заряженными [4] и создающими, вследствие этого, электрическое поле.

Можно рассматривать два типа доменов: 1) застопоренных дефектами внутри кристалла; 2) проросших от одной поверхности образца до другой. Домены, которые не смогли полностью прорасти сквозь кристалл, уменьшаются в размерах вплоть до полного исчезновения. Их самопроизвольное укорачивание происходит под действием сил, аналогичных силам лапласовского давления p и направленных к центру кривизны границы раздела двух сред, в данном случае, двух доменов [28]. Роль p играет эквивалентное электрическое поле $E_{э\text{кв}} = \sigma / 2P_s R$, где σ — поверхностная энергия стенки, R — радиус ее кривизны, P_s — спонтанная поляризация. Это поле создается искривленной, и потому заряженной доменной стенкой. При температурах, близких к T_c , большие значения $E_{э\text{кв}}$ обеспечиваются малой величиной P_s . Поле $E_{э\text{кв}}$ наиболее эффективно действует на участки доменной стенки с большей кривизной, в результате чего домены сокращаются сильнее вдоль кристаллографического направления [100] и слабее вдоль [001]. По этой же причине исчезают выступы на искривленных доменных стенках в направлении [100], что приводит к их сглаживанию. Домены, которые не встречают дефектов-стопоров при своем продвижении вглубь кристалла, растут как вдоль [001], так и вдоль [100]. В результате: 1) в направлении [001] одни домены растут, другие сокращаются; 2) в направлении [100] одни домены растут (и некоторые из них выходят за пределы сканируемой области), а другие сокращаются, причем быстрее, чем вдоль [001]. Все это, по-видимому, и приводит к росту отношения средних величин $\langle w \rangle_{[001]} / \langle w \rangle_{[100]}$ в отличие от линзовидных доменов [12].

Ранее в работе [29] были обнаружены три основных вида временной зависимости скорости бокового движения доменных стенок: 1) скорость вначале постоянна, затем уменьшается; 2) скорость только уменьшается со временем; 3) скорость сначала растет, а затем уменьшается.

На рис. 9 показаны зависимости $\langle v \rangle_{[001]}(t)$, полученные по результатам наших измерений.

Видно, что в окрестности T_c скорость бокового движения стенок (рис. 9, кривая 1) не проявляет явной временной зависимости и ее величина составляет $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ мкм·мин⁻¹. Примерно такое же среднее значение скорости движения стенок ($\sim 4 \cdot 10^{-2}$ мкм·мин⁻¹) было получено и по результатам непосредственного расчета смещения стенки за единицу времени. «Постоянство» $v_{[001]}$ вероятнее всего связано с тем, что в условиях высокой концентрации доменов широкие вблизи T_c стенки, не «чувствуя» присутствия дефектов, проходят относительно небольшие расстояния к местам их равновесного положения.

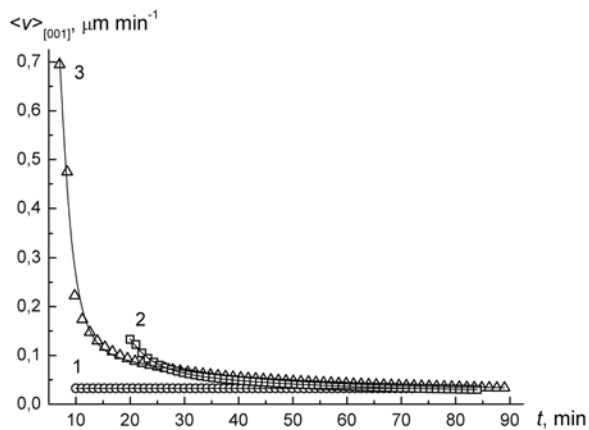


Рис. 9. Зависимость скорости смещения доменных стенок в направлении [001]:

1 — $\Delta T_c = 0.1$ К; 2 — $\Delta T_c = 0.3$ К; 3 — $\Delta T_c = 1.0$ К

При понижении температуры скорость v монотонно уменьшается со временем (рис. 9, кривые 2, 3). При удалении от T_c число доменов уменьшается (рис. 6), доменные стенки становятся более узкими, расстояние между ними увеличивается, но взаимодействие с дефектами усиливается [4, 13, 30]. По этой причине их скорости в начальные моменты времени заметно выше по сравнению со значениями v вблизи T_c . С течением времени скорость стенок, движущихся в окружении дефектов, постепенно падает из-за тормозящего действия последних. Уменьшение скорости движения доменной стенки при понижении температуры не

противоречит модельной зависимости $v \sim P_s^{-1}$ [17]. Временная зависимость скорости v (рис. 9, кривые 2, 3) не подчиняется логарифмическому закону $v = v_0 - A \lg t$, установленному ранее из наблюдений доменных процессов в ТГС методом НЖК [31], но хорошо описывается экспоненциальной функцией $v = v_0 + a \cdot \exp(-t/\tau)$. Значения времен релаксации τ изменяются от $\tau = 9.8 \pm 0.4$ мин (при $T = 321.7$ К) до значений $\tau = 12.8 \pm 0.5$ мин (для $T = 321$ К).

ВЫВОДЫ

Для номинально чистого кристалла ТГС вблизи температуры фазового перехода ($321 \text{ К} \leq T < T_c = 322 \text{ К}$) изучены особенности временного поведения параметров полосчатой доменной структуры по данным ее визуализации методом атомной силовой микроскопии в режиме пьезоэлектрического отклика.

При укрупнении доменной структуры число доменов N и их суммарный размер W , рассчитанный для кристаллографических направлений [100] и [001], экспоненциально уменьшаются со временем.

Суммарный периметр доменных границ P нелинейно связан с доменной составляющей $\epsilon_{\text{дом}}$ величины диэлектрической проницаемости. Уменьшение первой величины ведет к уменьшению второй.

В исследуемом температурном интервале средний размер доменов $\langle w \rangle = W/N$, как количественная характеристика доменной структуры, меняется в указанных направлениях по степенному закону $\langle w \rangle \sim t^\varphi$ с показателем $0.45 \leq \varphi \leq 0.93$. Значения $\varphi > 0.3$ свидетельствуют о том, что при этих температурах кристалл ТГС проявляет свойства открытой системы с неконсервативным параметром порядка и стремится к состоянию с консервативным параметром, которое по сделанным в работе оценкам должно наступить при удалении от точки Кюри на 2—3 К.

В отличие от линзовидных доменов для полосчатой (ламелеобразной) доменной структуры отношение средних размеров доменов вдоль кристаллографических направлений [001] и \sim [100] не остается постоянным со временем.

Вблизи T_c широкие доменные стенки при своем перемещении в направлении [001] не испытывают заметного тормозящего воздействия со стороны дефектов, и их скорость остается практически постоянной. При понижении температуры характер бокового смещения стенок качественно меняется из-за уменьшения их толщины и более выражен-

ного влияния дефектов. Тормозящее действие дефектов проявляется в экспоненциальном уменьшении скорости движения стенок со временем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барфут Дж., Тейлор Дж. *Полярные диэлектрики и их применения*. М.: Мир, 1981, 528 с.
2. Воротилов К.А., Сигов А. С. // *ФТТ*, 2012, т. 54, с. 894—899.
3. Takahashi K. and Takagi M. // *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1978, vol. 44, № 4, pp. 1266—1274.
4. Сидоркин А. С. *Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах*. М.: Наука, Физматлит, 2000, 240 с.
5. Nakatani N. // *Ferroelectrics*, 2011, vol. 413, p. 238—265.
6. Bdikin I.K., Wojta M., Kiselev D., Isakov D., Kholkin A. L. // *Ferroelectrics*, 2012, vol. 426, pp. 215—222.
7. Shin S., Baek J., Hong J. W., Khim Z. G. // *J. of Appl. Phys.*, 2004, vol. 96, № 8, pp. 4372—4377.
8. Belugina N. V., Tolstikhina A. L., Gainutdinov R. V. // *Ferroelectrics*, 2001, vol. 249(3—4), p. 237—255.
9. Likodimos V., Labardi V., and Allegrini M. // *Phys. Review B*, 2000, vol. 61, № 21, p. 14440—14447.
10. Likodimos V., Labardi M., Orlik X. K., Pardi L., Allegrini M., Emonin S. and Marti O. // *Phys. Review B*, 2001, vol. 63—064104, 4pp.
11. Likodimos V., Labardi M., and Allegrini M. // *Phys. Review B*, 2002, vol. 66—024104, 7pp.
12. Tomita N., Orihara H., and Ishibashi Y. // *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1989, vol. 58, pp. 1190—1196.
13. Zhang J. // *Ferroelectrics*, 2002, vol. 281, pp. 105—122.
14. Цедрик М. С. *Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата*. Минск, Наука и техника, 1986, 216 с.
15. Новик В. К., Лотонов А. М., Гаврилова Н. Д. // *ФТТ*, 2009, т. 51, с. 1338—1343.
16. Дрождин С. Н., Голицына О. М. // *ФТТ*, 2012, т. 54, с. 853—858.
17. Струков Б. А., Леванюк А. П. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. М.: Наука, Физматлит, 1995, 216 с.
18. Bray A. J. // *Advances in Physics*, 1994, vol. 43, pp. 357—459.
19. Oono Y. and S. Puri S. // *Phys. Review Letters*, 1987, vol. 58, № 8, pp. 836—839.
20. Schins A. G., Arts A. F.M., and De Wijn H. W. // *Phys. Review Letters*, 1993, vol. 70, pp. 2340—2343.
21. Abplanalp M., Eng L. M., Günter P. // *Appl. Phys. A*, 1998, vol. 66, pp. S231-S234.
22. Nakatani N. // *Japan. J. of Appl. Phys.*, 1985, vol. 24, № 7, pp. L528-L530.
23. Nakatani N. // *Ferroelectrics*, 1989, vol. 97, pp. 127—135.
24. Mitsui T., Tatsuzaki I., Nakamura E. *An introduction to the physics of ferroelectrics*. London, Gordon&Breach, 1976, 443 p.
25. Hudspeth J. M. A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy of the Australian National University. Canberra, 2012, 201 p.
26. Takahashi K. and Takagi M. // *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1978, vol. 44, № 4, pp. 1266—1274.
27. Рудяк В. М. *Процессы переключения в нелинейных кристаллах*. М.: Наука, 1986, 248 с.
28. Попов Э. С., Шувалов Л. А. // *Кристаллография*, 1973, т. 18, № 3, с. 642—644.
29. Fousek J. // *Jap. J. of Appl. Phys.*, 1967, vol. 6, № 8, pp. 950—953.
30. Likodimos V., Orlik X. K., Pardi L., Labardi M., Allegrini M. // *J. of Appl. Phys.*, 2001, vol. 87, pp. 443—451.
31. Донцова Л. И., Попов Э. С. // *Известия АН СССР. Сер физич.*, 1975, т. 39, № 4, с. 854—856.

TIME DEPENDENCIES OF THE DOMAIN STRUCTURE PARAMETERS OF TGS CRYSTAL NEAR THE PHASE TRANSITION TEMPERATURE

©2016 O. M. Golitsyna, M. V. Grechkina, S. N. Drozhdin, V. O. Chulakova

Voronezh State University, University sq., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Received 19.09.2016

Abstract. The regularities of temporal behavior of the basic parameters of the domain structure of pure TGS crystal were studied near the phase transition temperature: $321\text{ K} \leq T < 322\text{ K}$. It is shown that the total dimensions of the lamellar domains along and perpendicular to crystallographic direction [001], as well as a total number of domains decrease exponentially on time. The time dependencies of the average dimensions of domains along both directions obey to a power law: $\langle w \rangle \sim t^\alpha$.

The values of exponent φ vary from 0.45 to 0.93 depending on the temperature. They indicate to non-conservatism of the macroscopic order parameter, which describes the domain structure of TGS crystal in the studied temperature interval. The time dependencies of an average velocity of the lateral (along [001] direction) movement of the domain walls were found. The nature of these dependencies qualitatively changes with distance from the phase transition temperature.

Keywords: triglycine sulphate, domain structure, atomic force microscopy, parameters of domains, time dependencies.

REFERENCES

- Burfoot J., Taylor G. *Polar dielectrics and their applications*. London, Macmillan Press LTD, 1979.
- Vorotilov K. A., Sigov A. S. *FTT* [Physics of the Solid State], 2012, vol. 54, pp. 894—899. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/841>
- Takahashi K. and Takagi M. *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1978, vol. 44, no. 4, pp. 1266—1274.
- Sidorkin A. S. *Domain structure in ferroelectrics and related materials*. United Kingdom, Cambridge International Science Publishing, 2006.
- Nakatani N. *Ferroelectrics*, 2011, vol. 413, pp. 238—265. DOI: 10.1080/00150193.2011.554269
- Bdikin I. K., Wojta M., Kiselev D., Isakov D., Kholkin A. L. *Ferroelectrics*, 2012, vol. 426, pp. 215—222. DOI:10.1080/00150193.2012.671742
- Shin S., Baek J., Hong J. W., Khim Z. G. *J. of Appl. Phys.*, 2004, vol. 96, № 8, pp. 4372—4377. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1781760>
- Belugina N. V., Tolstikhina A. L., Gainutdinov R. V. *Ferroelectrics*, 2001, vol. 249(3—4), pp. 237—255. DOI: 10.1080/00150190108226000
- Likodimos V., Labardi V., and Allegrini M. *Phys. Review B*, 2000, vol. 61, no. 21, pp. 14440—14447. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14440>
- Likodimos V., Labardi M., Orlik X. K., Pardi L., Allegrini M., Emonin S. and Marti O. *Phys. Review B*, 2001, vol. 63—064104, 4pp. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.064104
- Likodimos V., Labardi M., and Allegrini M. *Phys. Review B*, 2002, vol. 66—024104, 7pp. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.024104
- Tomita N., Orihara H., and Ishibashi Y. *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1989, vol. 58, pp. 1190—1196.
- Zhang J. *Ferroelectrics*, 2002, vol. 281, pp. 105—122. DOI: 10.1080/00150190215114
- Tsedrik M. S. *Fizicheskie svoistva kristallov se-meistva triglitsinsul'fata*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1986, 216 p.
- Novik V. K., Lotonov A. M., Gavrilova N. D. *FTT* [Physics of the Solid State], 2009, vol. 51, pp. 1338—1343. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2302>
- Drozhdin S. N., Golitsyna O. M. *FTT* [Physics of the Solid State], 2012, vol. 54, pp. 853—858. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/843>
- Strukov B. A., Levanyuk A. P. *Fizicheskie osnovy segnetoelektricheskikh yavlenii v kristallakh*. Moskva, Nauka, Fizmatlit Publ., 1995, 216 p.
- Bray A. J. *Advances in Physics*, 1994, vol. 43, pp. 357—459. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/0001873940101505>
- Oono Y. and S. Puri S. *Phys. Review Letters*, 1987, vol. 58, no. 8, pp. 836—839. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.836>
- Schins A. G., Arts A. F.M., and De Wijn H. W. *Phys. Review Letters*, 1993, vol. 70, pp. 2340—2343. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.2340>
- Abplanalp M., Eng L. M., Günter P. *Appl. Phys. A*, 1998, vol. 66, p. S231-S234. DOI: 10.1007/s003390051136
- Nakatani N. *Jap. J. of Appl. Phys.*, 1985, vol. 24, № 7, p. L528-L530. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.24.L528/pdf>
- Nakatani N. *Ferroelectrics*, 1989, vol. 97, pp.127—135.
- Mitsui T., Tatsuzaki I., Nakamura E. *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*. London, Gordon&Breach, 1976, 443 p.
- Hudspeth J. M. *Thesis for the degree of Ph D*. Australian National University, Canberra, 2012, 201 p.
- Takahashi K. and Takagi M. *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1978, vol. 44, no. 4, pp. 1266—1274.
- Rudyak V. M. *Protessy pereklyucheniya v nelineinykh kristallakh*. Moskva, Nauka Publ., 1986, 248 p.
- Popov E. S., Shuvalov L. A. *Kristallografiya*, 1973, vol. 18, no. 3, pp. 642—644.
- Fousek J. *Jap. J. of Appl. Phys.*, 1967, vol. 6, no. 8, pp. 950—953.
- Likodimos V., Orlik X. K., Pardi L., Labardi M., Allegrini M. *J. of Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, pp. 443—451. DOI: [org/10.1063/1.371882](http://dx.doi.org/10.1063/1.371882).
- Dontsova L. I., Popov E. S. *Izvestiya AN SSSR. Ser fizich.*, 1975, vol. 39, no. 4, pp.854—856.

Голицына Ольга Михайловна — к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208625, e-mail: golitsynaom@yandex.ru

Golitsyna Olga M. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Voronezh State University, ph.: +7 (473) 2208625, e-mail: golitsynaom@yandex.ru

Гречкина Маргарита Владимировна — инженер, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208625, e-mail: grechkina_m@mail.ru

Grechkina Margarita V. — Engineer, Voronezh State University, ph.: +7 (473) 2208625, e-mail: grechkina_m@mail.ru

Дрождин Сергей Николаевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (919) 1824460, e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Drozhdin Sergey N. — Dr. Sci. (Phys.), Professor, Head of Department, Voronezh State University, ph.: +7 (919) 1824460, e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Чулакова Валерия Олеговна — аспирант, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208625, e-mail: chulakovavo@mail.ru

Chulakova Valeriya O. — postgraduate student, Voronezh State University, ph.: +7 (473) 2208625, e-mail: chulakovavo@mail.ru