

СПОНТАННАЯ КИНЕТИКА ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ

© 2017 О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, А. Д. Коробова, В. О. Чулакова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2016 г.

Аннотация. Методом атомной силовой микроскопии в контактном режиме пьезоэлектрического отклика исследована кинетика неравновесной полосчатой доменной структуры сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфат вблизи его точки Кюри ($0.1 \text{ K} \leq \Delta T_c \leq 1.0 \text{ K}$). Показано, что в условиях эксперимента: i) средние скорости $\langle v \rangle$ развития доменов вдоль кристаллографического направления [100] выше, чем вдоль [001], что связано с большей величиной электрического поля, действующего на участки доменных границ с меньшим радиусом кривизны; ii) отношение суммарного периметра доменных границ к числу доменов, являющееся значением среднего периметра домена, со временем практически не изменяется и увеличивается при удалении от точки Кюри; iii) заметное изменение величины суммарного заряда на поверхности кристалла наблюдается только вблизи T_c и примерно в первые 30 минут после прохождения фазового перехода, поскольку, вероятно, в этих условиях кристалл является открытой системой, чувствительной к внешним воздействиям, и характеризуется неконсервативным параметром порядка; iiiii) полный периметр L доменных стенок растет при приближении к T_c , а его температурное поведение не подчиняется степенной зависимости $L \sim \{(T_c - T) / T_c\}^{-\eta}$ с показателем степени $\eta = 0.25$, предсказываемой термодинамической теорией сегнетоэлектричества.

Ключевые слова: атомная силовая микроскопия, триглицинсульфат, доменная структура, точка Кюри, кинетика, коэффициент униполярности, скорость доменных границ, периметр доменов.

ВВЕДЕНИЕ

Доменная структура, возникающая в сегнетоэлектрическом кристалле при переходе с конечной скоростью в полярную фазу, неравновесна, и, даже в отсутствие внешних полевых воздействий, претерпевает со временем значительные изменения, обусловленные стремлением к балансу энергии деполяризующего поля и энергии доменных границ. Характер этих изменений зависит от электрических, механических и тепловых условий, в которых находится кристалл, а также от его структурных особенностей [1–4].

Эволюция доменной структуры к равновесному состоянию сопровождается изменением важнейших макроскопических параметров сегнетоэлектрика: диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических коэффициентов и др. [5]. Поэтому исследование кинетики доменной структуры, установление ее механизмов являются актуальными для нахождения способов контроля и

управления характеристиками сегнетоэлектрического материала. Если закономерности процессов перестройки доменной структуры под действием внешнего электрического поля достаточно хорошо изучены [6], то известная из литературы экспериментальная и теоретическая информация о спонтанной кинетике доменной структуры, особенно на незначительном (до 1 К) удалении от точки фазового перехода, крайне мала и противоречива.

Такой эффективный метод исследования поверхности, как атомная силовая микроскопия (АСМ), позволяет не только изучать кинетику доменной структуры на субмикронном и нанометровом уровне, но и формировать заданные доменные конфигурации [7, 8]. Особого внимания заслуживает изучение спонтанной кинетики доменной структуры вблизи температуры Кюри T_c где ее развитие протекает в условиях значительных флуктуаций спонтанной поляризации. Как показывает анализ литературных источников, подобные исследования в

этом интервале температур практически не проводились. В настоящей работе методом атомной силовой микроскопии пьезоотклика в температурном интервале шириной $\Delta T_c = T_c - T = 1$ К исследована спонтанная эволюция доменной структуры беспримесного кристалла триглицинсульфата (ТГС).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлся монокристалл ТГС – $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, претерпевающий сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода $P2_1/m \rightarrow P2_1$ при $T_c = 322$ К с возникновением спонтанной поляризации P_s вдоль полярной оси b и, соответственно, 180° -ной доменной структуры. Образцы для исследований представляли собой пластины полярного (перпендикулярного оси b) скола толщиной ~ 1 мм. Доменная структура выявлялась сканированием полярной поверхности образцов в контактном режиме пьезоэлектрического отклика с помощью АСМ-микроскопа Solver P47 Pro и кантилеверов NSG 11 / TiN.

Образцы предварительно нагревались от комнатной температуры до $T = 333$ К, при которой выдерживались 30 мин, а затем охлаждались со скоростью 10 К мин^{-1} до $T = 324$ К. Далее скорость охлаждения уменьшалась так, чтобы время стабилизации температуры T_s , при которой проводилось сканирование, было минимальным. Точность поддержания температуры T_s была не хуже, чем ± 0.05 К. Скорость охлаждения от T_c до разных T_s поддерживалась примерно одинаковой, поэтому временной интервал достижения более низких температур T_s увеличивался. Времена и первого и всех последующих сканирований при температуре T_s отсчитывались от момента времени t_0 , соответствующего T_c . Всегда сканировалась одна и та же область поверхности образца с размерами 50 мкм \times 50 мкм. Для обработки статических доменных картин и последующего расчета параметров доменной структуры использовался программный пакет NOVA® от компании NT-MDT.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и рис. 2 представлены фрагменты двумерных АСМ изображений поверхности (010) образца исследуемого кристалла, полученные, соответственно, при $T = 321.9$ К и $T = 321.0$ К. Светлые области соответствуют выходу на сканируемую поверхность положительных зарядов спонтанной поляризации, а темные – отрицательных.

Как и следовало ожидать в соответствии с данными работы [9], выдержка кристалла в параэлектрической фазе и его последующее охлаждение в сегнетоэлектрическую фазу приводят к возникновению полосчатой доменной структуры. Конечная величина скорости прохождения кристаллом точки фазового перехода определяет степень неравновесности доменной структуры, а близость к T_c определяет форму и размеры доменов, продиктованные параметрами элементарной ячейки при $T \leq T_c$ [6].

В непосредственной близости от T_c сначала наблюдается совокупность доменов очень узких, разветвленных, с множеством выступов и вытянутых в направлении $\sim [100]$ (рис. 1а). С течением времени выступы уменьшаются, «сжимаясь» вдоль $[100]$, и формируются домены более широкие и более правильной формы (рис. 1б, в). Кроме того, за счет такого поведения постепенно исчезают некоторые мелкие домены (рис. 1б, в).

При удалении от T_c наблюдается «сжатие» и постепенное исчезновение мелких доменов одного знака, находящихся внутри более крупных доменов другого знака (рис. 2а, б). Далее продолжается уменьшение доменов в направлении $[100]$ и их менее выраженное увеличение в направлении $[001]$ (рис. 2б, в).

Таким образом, существенной частью эволюционной динамики полосчатой доменной структуры является сокращение доменов вдоль направления, близкого к $[100]$, в котором радиус кривизны R доменов наименьший. Такое поведение аналогично поведению жидкости в капилляре под действием сил лапласовского давления p_n на границе раздела двух сред. В нашем случае такой границей является доменная стенка, разделяющая домены противоположного знака, а роль давления p_n играет напряженность электрического поля [10]:

$$E = \sigma / 2P_s R, \quad (1)$$

где R – радиус кривизны стенки, σ – поверхностная энергия стенки, P_s – спонтанная поляризация. Поле, действующее на стенку, возникает вследствие ее изгиба [4] при торможении дефектами домена, растущего вдоль полярной оси. Очевидно, что поле E действует эффективнее на острые концы доменов (малая величина R) и при температурах более близких к T_c (малая величина P_s), что должно находить свое отражение в величине средней скорости развития доменов по направлениям $[100]$ и $[001]$. На рис. 3 приведены полученные нами временные зависимости этих скоростей при температурах 321.9 и 321.0 К, подтверждающие эти закономерности.

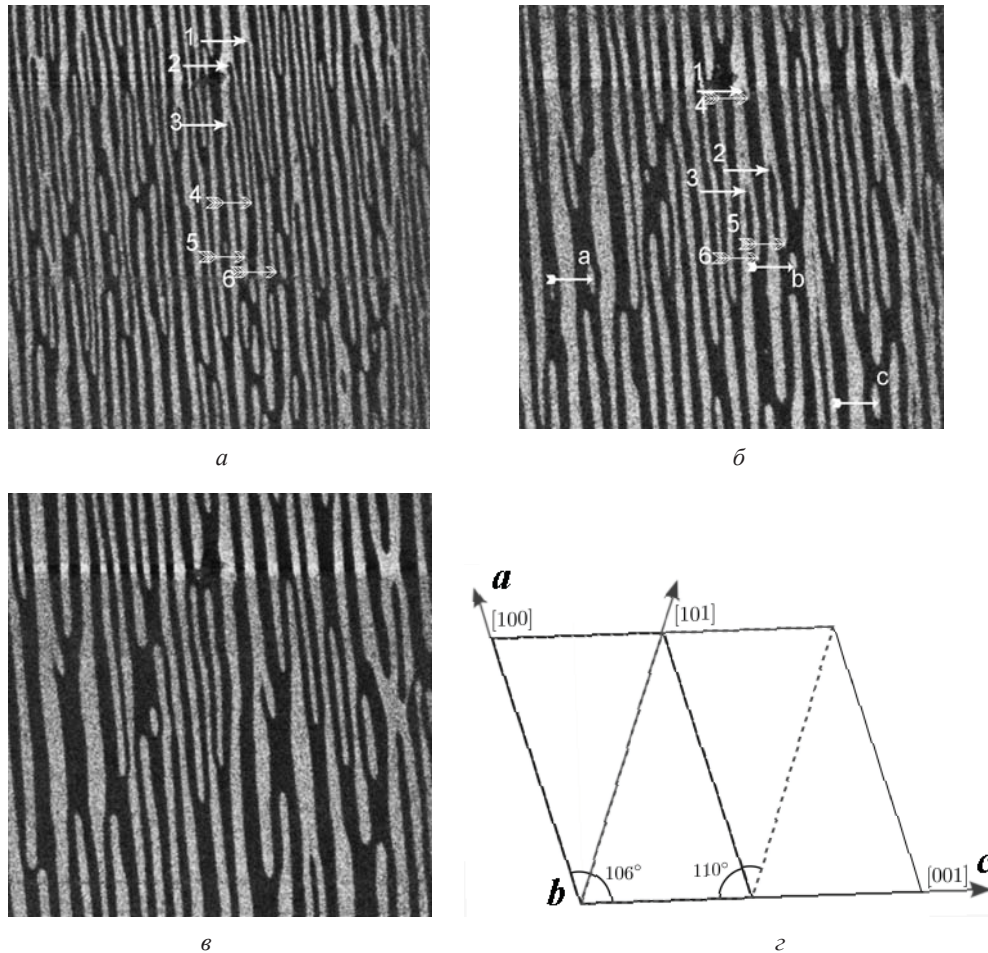


Рис. 1. Доменные картины (50 мкм × 50 мкм) на полярном сколе кристалла ТГС в моменты времени: а) 38 мин, б) 52 мин, в) 67 мин при температуре $T = 321.9$ К. Стрелками 1,2,3 и 4,5,6 выделены примеры, соответственно, «-» и «+» доменов, сокращающихся вдоль [100]. Стрелками а-б-с выделены домены, исчезающие в процессе эволюции. На вставке з) представлена кристаллографическая установка элементарной ячейки ТГС

[Fig. 1. The domain pictures (50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) on the polar cut of TGS crystal for the time moments: а) 38 min, б) 52 min, в) 67 min at the temperature $T = 321.9$ K. The arrows 1,2,3 and 4,5,6 indicate correspondingly to «-» and «+» domains which shrink along [100]. The domains disappearing in the process of evolution are highlighted by the arrows а-b-c. At the insert з): the crystallographic setting of the unit cell of TGS]

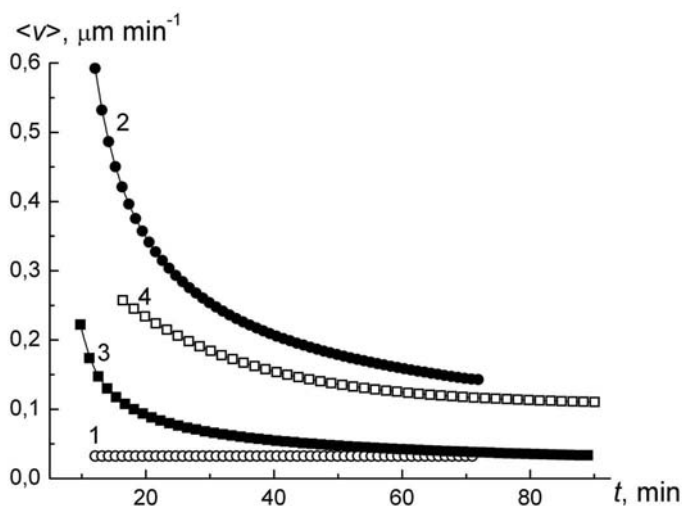


Рис. 3. Временные зависимости средней скорости развития доменов по направлениям: [001] – кривые 1, 3 и [100] – кривые 2, 4 при температурах: 321.9 К – кривые 1, 2 и 321.0 К – кривые 3, 4

[Fig. 3. The time dependences of an average velocity of the development of domains along the directions: [001] – (1,3) and [100] – (2,4) at temperatures 321.9 K – (1,2) and 321.0 K – (3,4)]

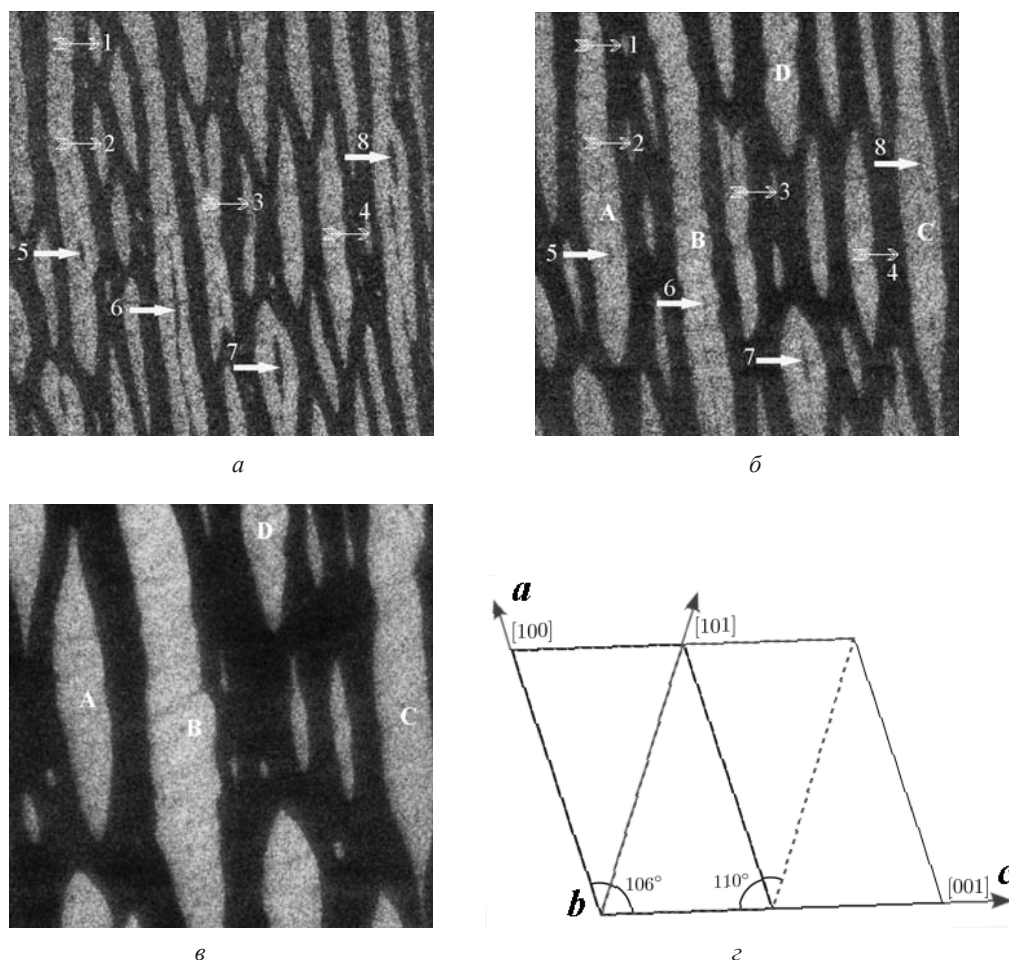


Рис. 2 Доменные картины (50 мкм x 50 мкм) на полярном срезе кристалла ТГС в моменты времени: а) 13 мин, б) 31 мин, в) 86 мин при температуре $T = 321.0$ К. Стрелками 1–4 выделены примеры мелких «+» доменов, а 5–8 – «-» доменов, исчезающих внутри крупных доменов противоположного знака. А, В, С, D – примеры доменов, сокращающихся вдоль [100] и расширяющихся вдоль [001]. На вставке з) представлена кристаллографическая установка элементарной ячейки ТГС

[Fig. 2. The domain pictures (50 μm x 50 μm) on the polar cut of TGS crystal for the time moments: а) 13 min, б) 31 min, в) 86 min at the temperature $T = 321.0$ K. Small «+» and «-» domains, which disappear in time inside large domains of the opposite sign, are shown correspondingly by the arrows 1,2,3,4 and 5,6,7,8; A,B,C,D – the examples of domains shrinking along [100] and expanding along [001]. At the insert з): the crystallographic setting of the unit cell of TGS]

Одной из важнейших характеристик сегнетоэлектрика, зависящих от состояния доменной структуры и определяющих его важнейшие электрофизические свойства, является коэффициент статической униполярности – отношение разности площадей «положительных» и «отрицательных» доменов к их сумме, то есть к общей площади полярного среза образца:

$$\varphi(t) = (S^+ - S^-) / (S^+ + S^-). \quad (2)$$

По абсолютной величине $0 \leq |\varphi| \leq 1$, а макроскопическая поляризация реального полидоменного сегнетоэлектрика, определяющая его электрофизические характеристики, есть:

$$P_2(T, t) = \varphi(t) P_S(T) \quad (3)$$

В работе [11] для линзообразных доменов при комнатной температуре, а в работе [12] для ламелеобразных доменов при $T = 316$ К зависимости $\varphi(t)$ исследовались для проверки закона сохранения заряда на поверхности быстро охлажденных образцов ТГС в процессе укрупнения их доменной структуры, а также, для выявления степени консервативности параметра порядка системы (полидоменного сегнетоэлектрика), в качестве которого и можно принять [13] величину φ . Было показано, что при заданных температурах и временных интервалах наблюдения полный заряд поверхности образца сохраняется, а его величина определяется типом и концентрацией дефектов.

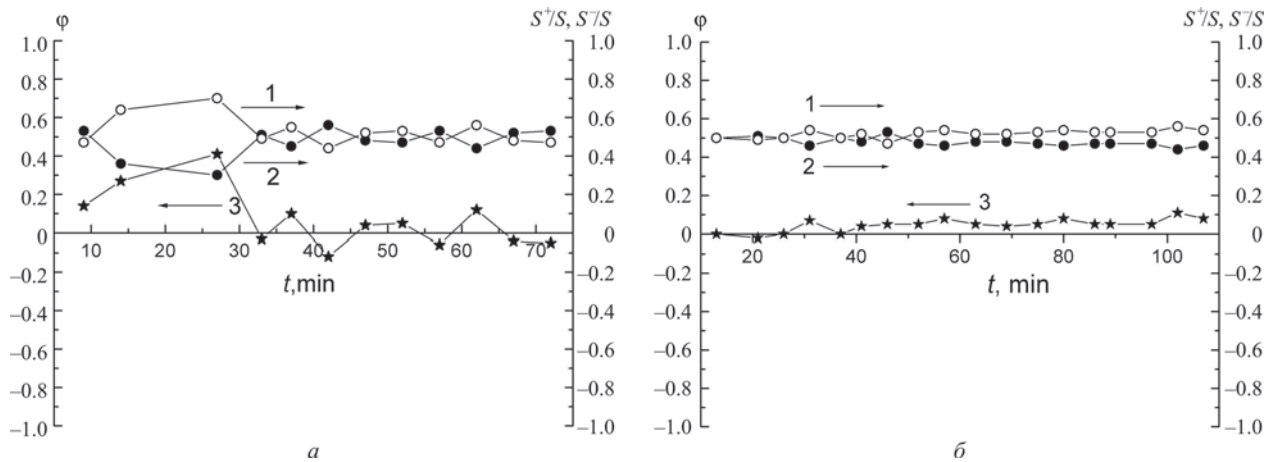


Рис. 4. Временные зависимости удельных площадей доменов противоположного знака S^+/S – (1), S^-/S – (2) и коэффициента статической униполярности ϕ – (3) кристалла ТГС; а) $T_c - T = 0.1$ К, б) $T_c - T = 1.0$ К
[Fig. 4. The time dependences of the specific areas of the domains of opposite sign S^+/S – (1), S^-/S – (2) and of the coefficient ϕ of static unipolarity – (3); а) $T_c - T = 0.1$ К, б) $T_c - T = 1.0$ К]

На рис. 4 представлены временные зависимости удельных площадей доменов противоположного знака S^-/S , S^+/S и коэффициента статической униполярности ϕ исследованного кристалла ТГС при удалении от T_c на 0.1 К (рис. 4а) и 1.0 К (рис. 4б). Видно, что при $T = 321.9$ К, начиная с 30 минут эволюции, а при $T = 321.0$ К в течение всего времени наблюдения заряд на поверхности образца остается постоянным и близким к нулю, свидетельствуя о малой дефектности кристалла. Заметное изменение величины заряда наблюдается только при $T = 321.9$ К в первые 30 минут, поскольку, вероятно, в этих условиях кристалл является открытой системой, чувствительной к внешним воздействиям, и характеризуется неконсервативным параметром порядка.

Количественной характеристикой процесса укрупнения доменной структуры (кроме количества и размеров доменов, их линейной и поверхностной плотности) является суммарный периметр L доменных границ, определяющий абсолютную величину диэлектрической проницаемости кристалла в сегнетоэлектрической фазе [14, 15]. На рис. 5 представлены временные зависимости полного числа N наблюдаемых доменов и их суммарного периметра L для двух температур. Эти зависимости качественно подобны и наилучшим образом описываются экспоненциальной функцией вида: $Y = Y_0 + A \cdot \exp(-t/\tau)$.

Очевидно, что одному и тому же периметру может отвечать разное число доменов. В каком соотношении меняются во времени эти величины, было проверено по поведению отношения L/N ,

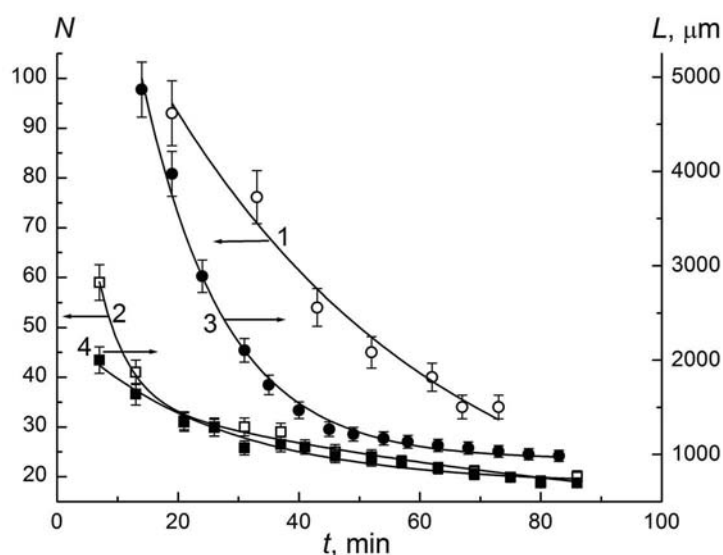


Рис. 5. Временные зависимости полного числа доменов (1, 2) и их суммарного периметра (3, 4) при температурах $T = T_c - 0.1$ К (1, 3) и $T = T_c - 1.0$ К (2, 4). Точки – экспериментальные данные, сплошные кривые – аппроксимирующие экспоненты

[Fig. 5. The time dependences of the total number of domains – (1, 2) and of their total perimeter – (3, 4) at the temperatures $T = T_c - 0.1$ К – (1, 3) and $T = T_c - 1.0$ К – (2,4). Points – experimental data, solid curves – approximation by the exponential function]

представляющего собой, фактически, среднее значение периметра доменов. Видно (рис. 6), что оно со временем практически не меняется, но увеличивается при удалении от точки Кюри.

Доменная структура эволюционирует не только во времени, но меняется и с температурой. Последнее обстоятельство можно использовать для анализа критического поведения параметров доменной структуры в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода, практически идеальный вариант которого, имеет место в кристалле ТГС. В работе [16] было показано, что температурная зависимость равновесной плотности доменов имеет вид $n \sim \Theta^{-\eta}$ (где $\Theta = (T_c - T)/T_c$) с показателем степени $\eta = 0.54 \pm 0.05$, существенно отличающимся от значения $\eta = 0.25$, предсказываемого термодинамической теорией сегнетоэлектричества [1, 2]. С другой стороны, в [17] для кристалла ТГС, быстро охлажденного в сегнетоэлектрическую фазу, было получено значение $\eta = 1$ и, таким образом, вопрос о типе указанной зависимости остается открытым. Поскольку временные зависимости числа (плотности) доменов и их суммарного периметра очень близки (рис. 5, 6), в настоящей работе в отличие от [16] исследовалась зависимость периметра доменов L от приведенной температуры Θ . На рис. 7 представлены эти зависимости для двух моментов времени t после прохождения фазового перехода. Эти зависимости практически с одинаковой точностью можно аппроксимировать, как экспоненциальной функцией $L \sim \exp(-\Theta/\Theta_0)$ (рис. 7, сплошные кривые), так и степенной $L \sim \Theta^{-\eta}$ (рис. 7, пунктирные кривые). В последнем случае показатель степени составляет: $\eta = 0.43 \pm 0.02$ для $t = 20$ мин (пунктирная кривая 1, рис. 7) и $\eta = 0.17 \pm 0.01$ для $t = 40$ мин (пунктирная кривая 2, рис. 7), что также, как и в процитированных работах, отличается от теоретического значения $\eta = 0.25$.

Допустимость экспоненциальной зависимости $L(\Theta)$ в исследованном температурном интервале может указывать на термофлуктуационный механизм доменных превращений [18, 19] и на их статистический характер, которым, по-видимому, и объясняется, выявленная в [16] обратимость поведения плотности доменов в ТГС в интервале температур $T_c - 2 \text{ K} < T < T_c$. Исходя из этого, можно предположить, что вблизи T_c доменная структура ведет себя более сложным образом, нежели это можно установить из визуализированных доменных картин (рис. 1). Влияние флуктуаций спонтанной поляризации может проявляться в осцилляциях доменных границ на фоне общей тенденции к укрупнению ДС. Это поведение, вероятно, имеет

Допустимость экспоненциальной зависимости $L(\Theta)$ в исследованном температурном интервале может указывать на термофлуктуационный механизм доменных превращений [18, 19] и на их статистический характер, которым, по-видимому, и объясняется, выявленная в [16] обратимость поведения плотности доменов в ТГС в интервале температур $T_c - 2 \text{ K} < T < T_c$. Исходя из этого, можно предположить, что вблизи T_c доменная структура ведет себя более сложным образом, нежели это можно установить из визуализированных доменных картин (рис. 1). Влияние флуктуаций спонтанной поляризации может проявляться в осцилляциях доменных границ на фоне общей тенденции к укрупнению ДС. Это поведение, вероятно, имеет

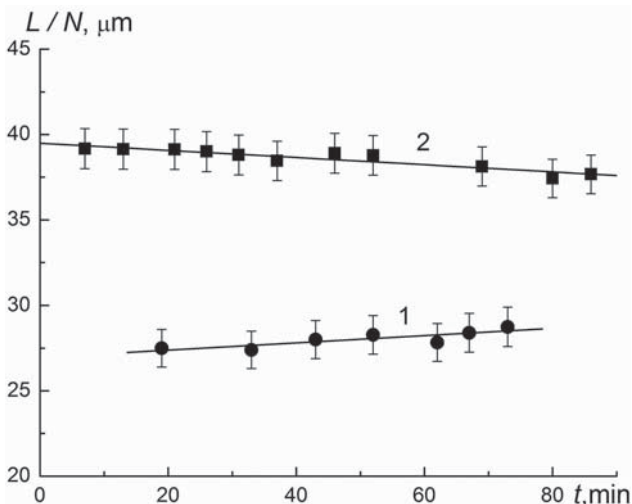


Рис. 6. Временные зависимости среднего периметра доменов при температурах $T = T_c - 0.1 \text{ K}$ – (1) и $T = T_c - 1.0 \text{ K}$ – (2)

[Fig. 6. The time dependences of the average perimeter of domains at the temperatures $T = T_c - 0.1 \text{ K}$ – (1) and $T = T_c - 1.0 \text{ K}$ – (2)]

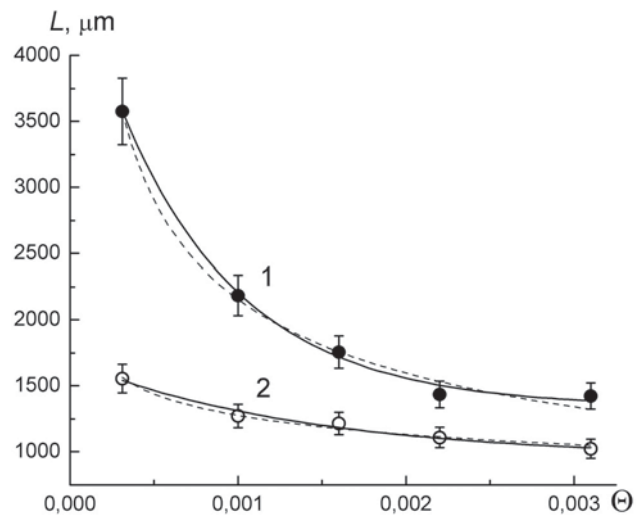


Рис. 7. Температурные зависимости периметра доменов кристалла ТГС через 20 мин (1) и 40 мин (2) после перевода образца в сегнетоэлектрическую фазу. Точки – экспериментальные значения, сплошные кривые – экспоненциальные функции $L \sim \exp(-\Theta/\Theta_0)$, пунктирные кривые – степенные функции вида $L \sim \Theta^{-\eta}$; $\Theta = (T_c - T)/T_c$

[Fig. 7. Temperature dependences of the perimeter of domains in TGS crystal: (1) – 20 min and (2) – 40 min after transition of a sample into the ferroelectric phase. Points – experimental data; the solid curves – exponential functions $L \sim \exp(-\Theta/\Theta_0)$; the dotted curves – power functions $L \sim \Theta^{-\eta}$; $\Theta = (T_c - T)/T_c$]

иной пространственный масштаб, и может быть выявлено с привлечением более мощных аппаратных методов и программ обработки изображений. При удалении от T_c эволюционный процесс становится более детерминированным и легче поддающимся макроскопическому описанию.

ВЫВОДЫ

Методом атомной силовой микроскопии в контактном режиме пьезоэлектрического отклика исследована кинетика неравновесной полосчатой доменной структуры сегнетоэлектрического монокристалла триглицинсульфат вблизи его точки Кюри ($0.1 \text{ K} \leq \Delta T_c \leq 1.0 \text{ K}$).

В исследованном интервале температур средние скорости $\langle v \rangle$ развития доменов вдоль кристаллографического направления [100] выше, чем вдоль [001]. Это связано с большей величиной электрического поля, действующего на участки доменных границ с меньшим радиусом кривизны.

Полный периметр доменных границ L и число доменов N меняются со временем качественно одинаково, уменьшаясь по экспоненциальному закону. Их отношение, то есть средний периметр домена, со временем практически не изменяется и увеличивается при удалении от точки Кюри.

Заметное изменение величины суммарного заряда на поверхности кристалла наблюдается только при $\Delta T_c = 0.1 \text{ K}$, примерно, в первые 30 минут после прохождения фазового перехода. Вероятно, в этих условиях кристалл является открытой системой, чувствительной к внешним воздействиям, и характеризуется неконсервативным параметром порядка. Далее, а также в течение всего времени наблюдения при большем удалении от T_c , полный связанный заряд на поверхности образца остается постоянным и близким к нулю, указывая: а) на консервативность системы, б) на высокое качество кристалла.

Суммарный периметр L доменных стенок растет при приближении к T_c . Его температурное поведение не подчиняется, предсказываемой термодинамической теорией сегнетоэлектричества,

степенной зависимости $L \sim \{(T_c - T)/T_c\}^{-\eta}$ с показателем степени $\eta = 0.25$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Струков Б. А., Леванюк А. П. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. М.: Наука, Физматлит, 1995, 216 с.
2. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные материалы*. М.: Мир, 1981, 736 с.
3. Барфут Дж, Тейлор Дж. *Полярные диэлектрики и их применения*. М.: Мир, 1981, 528 с.
4. Сидоркин А.С. *Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах*. М.: Наука, Физматлит, 2000, 240 с.
5. Желудев И.С. *Физика кристаллических диэлектриков*. М.: Наука, 1968, 464 с.
6. Иона Ф., Ширане Д. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. М.: Мир, 1965, 554 с.
7. Shur V. Ya. *Correlated Nucleation and Self-organized Kinetics of Ferroelectric Domains*, in "Nucleation Theory and Applications" / Ed. by J.W.P. Schmelzer, WILEY-VCH (Weinheim), 2005, ch. 6, pp. 178-214.
8. Bdikin I. K, Wojta M., Kiselev D., Isakov D., Kholkin A. L. // *Ferroelectrics*, 2012, vol. 426, pp. 215–222.
9. Takahashi K. and Takagi M. // *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1978, vol. 44, № 4, pp. 1266–1274.
10. Попов Э. С., Шувалов Л. А. // *Кристаллография*, 1973, т. 18, № 3, с. 642-644.
11. Tomita N., Orihara H., and Ishibashi Y. // *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1989, vol. 58, pp. 1190–1196.
12. Likodimos V., Labardi V., and Allegrini M. // *Phys. Review B*, 2000, vol. 61, № 21, pp. 14440–14447.
13. Mitsui T., Tatsuzaki I., Nakamura E. *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*. London, Gordon&Breach, 1976, 443 p.
14. Лотонов А. М., Новик В. К., Гаврилова Н. Д. // *ФТТ*, 2009, т. 51, с. 1338–1343.
15. Дрождин С. Н., Голицына О. М. // *ФТТ*, 2012, т. 54, с. 853–858.
16. Luo E. Z., Xie Z., Xu J. B., Wilson I. H. // *Physical Review B.*, 2000, vol. 61, № 1, pp. 203–206.
17. Nakatani N. // *Japan. J. of Appl. Phys.*, 1985, vol. 24, № 7, pp. L528-L530.
18. Тихомирова Н. А., Шувалов Л. А., Донцова Л. И., Булатова Л. Г., Потиха Л. З. // *Кристаллография*, 1986, т. 31, № 6, с. 1152-1159.
19. Донцова Л. И., Тихомирова Н. А., Шувалов Л. А. // *Кристаллография*, 1994, т. 39, № 1, с. 158–175.

SPONTANEOUS KINETICS OF THE DOMAIN STRUCTURE OF TRIGLYCINE SULFATE NEAR THE CURIE POINT

© 2017 O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, A. D. Korobova, V. O. Chulakova

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394018 Voronezh, Russia
e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Received 17.10.2016

Abstract. The kinetics of non-equilibrium stripe domain structure of ferroelectric triglycine sulfate crystal has been studied within the temperature interval near the Curie point ($0.1 \text{ K} \leq \Delta T_C \leq 1.0 \text{ K}$) by the atomic force microscopy technique in the contact mode of the piezoelectric response. It is shown that under the experimental conditions: i) average velocities $\langle v \rangle$ of the development of the domains along the crystallographic [100] direction are greater than along [001] due to the greater magnitude of the electric field acting on the sections of the domain boundaries with a smaller radius of curvature; ii) the ratio of the total perimeter of domain boundaries to the number of domains, i. e. the average perimeter of the domain, is almost constant upon time and increases with the distance from the Curie point; iii) a marked change in the magnitude of the total surface charge of a crystal is observed only near T_C during the first 30 minutes after passing the phase transition, because in these conditions the crystal is an open system, sensitive to external influences, and it is characterized by non-conservative order parameter; iiiii) the total perimeter L of the domain walls increases when approaching T_C , and its temperature behavior does not obey power law $L \sim \{(T_C - T)/T_C\}^{-\eta}$, predicted by the thermodynamic theory of ferroelectricity with the exponent $\eta = 0.25$.

Keywords: atomic force microscopy, triglycine sulphate, domain structure, Curie point, kinetics, coefficient of unipolarity, velocity of the domain walls, perimeter of domains.

REFERENCES

1. Strukov B. A., Levanyuk A. P. *Physical Basis of Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Moscow, Nauka, Fizmatlit Publ., 1995, 16 p. (in Russian)
2. Lines M. E. and Glass A. M. *Principle and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. New York, Clarendon, 1982, 680 p.
3. Burfoot J., Taylor G. *Polar Dielectrics and Their Applications*. London, Macmillan Press LTD, 1979.
4. Sidorkin A. S. *Domain Structure in Ferroelectrics and Related Materials*. United Kingdom, Cambridge International Science Publishing, 2006.
5. Zheludev I. S. *Physics of Crystalline Dielectrics*. Moscow, Nauka Publ., 1968, 464 p. (in Russian)
6. Jona F., Shirane G. *Ferroelectric Crystals*. New York, Pergamon press, 1962, 554 p.
7. Shur V. Ya. *Correlated Nucleation and Self-organized Kinetics of Ferroelectric Domains, in "Nucleation Theory and Applications"* / Ed. by J.W.P. Schmelzer, WILEY-VCH (Weinheim), 2005, ch. 6, pp. 178–214.
8. 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
9. Takahashi K. and Takagi M. *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1978, vol. 44, no. 4, pp. 1266–1274.
10. Popov E. S., Shuvalov L. A. *Crystallography*, 1973, vol. 18, no 3, pp. 642–644. (in Russian)
11. Tomita N., Orihara H., and Ishibashi Y. *J. of the Phys. Society of Jap.*, 1989, vol. 58, p. 1190–1196.
12. Likodimos V., Labardi V., and Allegrini M. *Phys. Review B*, 2000, vol. 61, no. 21, pp. 14440–14447. DOI: 0163-1829/2000/61~21!/14440~8!/\$15.00
13. Mitsui T., Tatsuzaki I., Nakamura E. *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*. London, Gordon&Breach, 1976, 443 p.
14. Lotonov A. M., Novik V. K., Gavrilova N. D. *Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, pp. 1338–1343. (in Russian)
15. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M. *Physics of the Solid State*, 2012, vol. 54, pp. 853–858. (in Russian)
16. Luo E. Z., Xie Z., Xu J. B., Wilson I. H. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no. 1, pp. 203–206.
17. Nakatani N. *Japan. J. of Appl. Phys.*, 1985, vol. 24, no. 7, pp. L528–L530.
18. Tikhomirova N. A., Shuvalov L. A., Dontsova L. I., Bulatova L. G., Potikha L. Z. *Crystallography*, 1986, vol. 31, no. 6, pp. 1152–1159. (in Russian)
19. Dontsova L. I., Tikhomirova N. A., Shuvalov L. A. *Crystallography*, 1994, vol. 39, no. 1, pp. 158–175. (in Russian)

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

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

Коробова Алла Дмитриевна – к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208284, e-mail: korobovaad@mail.ru

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

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

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

Korobova Alla D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Voronezh State University, ph.: +7(473) 2208284, e-mail: korobovaad@mail.ru

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