



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.956

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3669>

Формирование квазиравновесной доменной структуры кристаллов группы ТГС вблизи T_c

О. М. Голицына, С. Н. Дрождин 

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

В интервале температур $\Delta T \approx 321 \div 322$ К методом силовой микроскопии пьезоотклика исследована кинетика неравновесной доменной структуры кристаллов триглицинсульфата, как чистых, так и со специально введенными дефектами. Временное изменение доменной структуры, как набора областей со скалярным параметром порядка $P(r,t) = +1$ и -1 для противоположно поляризованных доменов, проанализировано по поведению пространственно-временной корреляционной функции $C(r,t) = \langle P(r,t)P(0,t) \rangle$. На разном удалении от точки Кюри T_c характеристическая длина L_c , как масштабная мера среднего размера домена, возрастает во времени по степенному закону $L_c(t) \sim (t-t_0)^\alpha$. Уменьшение показателя α при удалении от T_c может быть следствием перехода доменной структуры кристаллов ТГС из неконсервативного состояния в консервативное.

Ключевые слова: атомная силовая микроскопия пьезоотклика, триглицинсульфат, пространственно-временная корреляционная функция, характеристическая длина, временные зависимости, степенной закон

Для цитирования: Голицына О. М., Дрождин С. Н. Формирование квазиравновесной доменной структуры кристаллов группы ТГС вблизи T_c . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 507–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3669>

For citation: Golitsyna O. M., Drozhdin S. N. Formation of a quasi-equilibrium domain structure of crystals of the TGS group near T_c . *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 507–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3669>

 Дрождин Сергей Николаевич, e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

© Голицына О. М., Дрождин С. Н., 2021



1. Введение

Триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ – ТГС, его изоморфы (триглицинселенат, триглицинфторбериллат), их дейтерированные аналоги, а также их модификации, легированные разнообразными примесями, являются одними из лучших материалов для пироэлектрических применений. Но не меньший интерес они представляют как удобные модельные объекты исследования структурных фазовых переходов [1–3], доменной структуры [4–14], влияния слабого магнитного поля на немагнитные сегнетоэлектрические материалы [15–18], проявления сегнетоэлектрических свойств в условиях ограниченной геометрии [19–22], и др.

Исследование любых физических свойств сегнетоэлектриков и, в частности, указанных кристаллов невозможно без детального анализа роли доменной структуры в поведении этих свойств, особенно вблизи T_c , где оно аномально. Поэтому в настоящей работе изучалась кинетика формирования доменной структуры (ДС) нескольких кристаллов группы ТГС при незначительном – не более 1 К – удалении от температуры фазового перехода T_c , при которой эта структура и возникает, являясь в начальные моменты времени существенно неравновесной. Выбор температурного интервала был продиктован еще и тем, что в этой критической области, достаточно близкой к точке фазового перехода, где еще могут быть заметны флуктуационные эффекты, а толщина доменных стенок может быть сопоставима с шириной доменов, подобные исследования практически не проводились. Ранее [7–10] исследовалось поведение ДС только номинально чистых кристаллов ТГС после их выдержки в параэлектрической фазе с последующим быстрым охлаждением в сегнетоэлектрическую фазу до температур, отстоящих от точки Кюри на $\Delta T_c > 2$ К. При температурах более близких к фазовому переходу формирование квазиравновесной ДС изучалось только в работах [6] и [11, 12] при ее визуализации, соответственно, методом нематических жидких кристаллов и методами атомной силовой микроскопии. Сведения о подобных исследованиях кристаллов ТГС с дефектами известного вида в литературе отсутствуют.

Задачами настоящей работы было выяснить:

1) согласуется ли поведение исследуемых кристаллов вблизи T_c с тем, которое установлено для кристаллов ТГС при значительном удалении от T_c [7–10]; 2) насколько это поведение со-

ответствует общим закономерностям процессов упорядочения различных двухфазных систем [23] после их перехода из неупорядоченной высокосимметричной фазы в упорядоченную низкосимметричную.

Получение объективных результатов при исследованиях кристаллов группы ТГС является непростой задачей, поскольку не только кристаллы, выращенные в разных условиях и имеющие разную постростовую биографию, но даже образцы из разных пирамид роста одного и того же кристалла имеют разные доменные структуры. Статические и динамические свойства доменной структуры кристаллов ТГС существенно зависят также от присутствия в них каких-либо дефектов [5]. А если примесь (как, например, L, α -аланин) входит в объем растущего кристалла неравномерно, то ДС может быть разной даже в пределах одной пирамиды роста [24]. Существенную роль играют также различия применяемых экспериментальных методик и условий проведения измерений.

Симметрия сегнетоэлектрической фазы кристалла ТГС проста (пространственная группа $P2_1$ моноклинной сингонии), но его 180° доменная структура разнообразна и геометрически сложна. В номинально чистых кристаллах ТГС могут наблюдаться пять типичных конфигураций антипараллельных доменов [25]. Четыре из них характерны для свежевыращенных кристаллов, а пятая, наиболее типичная полосчатая (ламеллообразная) доменная структура (тип E, согласно [25]), исследуемая в настоящей работе, возникает в состаренном кристалле ТГС после его отжига в параэлектрической фазе и последующего перевода в сегнетоэлектрическую фазу. При этом, в ламели могут быть инкорпорированы мелкие линзообразные домены противоположного знака, полностью или частично прорастающие вдоль полярного направления – тип A и тип B по классификации [25] (рис. 1).

После выдержки электрически свободного кристалла ТГС в параэлектрической фазе ($T > T_c = 322$ К) и последующего охлаждения в сегнетоэлектрическую фазу в нем возникает неравновесная ДС из множества очень мелких доменов. По энергетическим причинам [4] такая доменная структура с течением времени постепенно укрупняется [5]. Этот процесс можно изучать в рамках кинетики фазового упорядочения [23] – подхода, используемого для описания поведения различных систем, подвергнутых закалке (быстрому охлаждению) из однородной

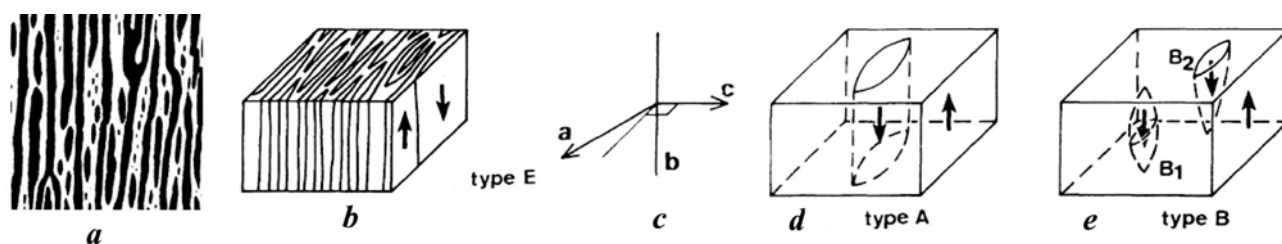


Рис. 1. Реальная ламелеобразная доменная структура кристалла ТГС – **a**; типы доменной структуры ТГС по классификации [25]: E – **b**, A – **d**, B – **e**; оси координат элементарной ячейки ТГС – **c**

фазы в фазу с нарушенной симметрией. Здесь 180° сегнетоэлектрическая ДС рассматривается как двухфазная система, описываемая скалярным параметром дальнего порядка $P(r,t)$ [26], принимающим значения «+1» и «-1» в антипараллельных доменах. Ее эволюцию при $T = \text{const}$ можно анализировать с помощью пространственно-временных корреляционных функций $C(r,t) = \langle P(r,t)P(0,t) \rangle$ [6–9].

В настоящей работе функции $C(r,t)$ рассчитывались для доменных картин, визуализированных методом силовой микроскопии пьезоотклика, в процессе эволюции ДС кристаллов ТГС в интервале температур $321 \text{ K} \leq T < T_c = 322 \text{ K}$. Основными вопросами были следующие: 1) временная зависимость и равновесное значение характеристической масштабной длины L_c среднего размера доменов; 2) особенности параметра порядка $P(r,t)$, определяющие вид зависимости $L_c(t)$; 3) масштабирование корреляционной функции; 4) влияние дефектов на количественные параметры эволюции доменной структуры.

2. Экспериментальная часть

Исследованы кристаллы чистого ТГС (условия выращивания кристалла и его свойства описаны в статьях [12, 27]), а также ТГС с примесными (L, α -аланин – LATГС, хром – ТГС-Cr, фосфор – ТГСФ) и радиационными (рентгеновское облучение – XR-ТГС) дефектами. Все легированные кристаллы выращивались при температурах ниже T_c . Кристалл LATГС был выращен из раствора с концентрацией в нем L, α -аланина 10 мол. %. Кристалл ТГС-Cr был выращен из раствора, содержащего 1 мол. % соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристалл ТГСФ выращивали из раствора смеси солей триглицинсульфата и триглицинфосфата, взятых в соотношении 1:1 [28]. Радиационные дефекты создавались облучением номинально чистого ТГС рентгеновскими лучами CuK_α (энергия кванта 30 кэВ, общая доза 240 кР). Большие концентрации примесей L, α -аланина и хрома, а также большие дозы рентгеновского излуче-

ния могут подавлять динамику доменов в ТГС, что было неприемлемо для целей данной работы. Поэтому из этих кристаллов были отобраны относительно «мягкие» образцы с диэлектрической проницаемостью в точке Кюри $\epsilon_{\text{max}} \geq 1 \cdot 10^3$ и внутренним полем смещения $E_b \leq 500 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, что позволило наблюдать у них эволюцию возникшей ДС.

Образцы исследуемых кристаллов представляли собой полярные b -сколы со средними размерами $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$. Изображения доменов записывались в контактном режиме пьезоэлектрической силовой микроскопии (ПСМ) с помощью микроскопа Solver P47 Pro при приложении к кантилеверу NSG11/TiN (радиус кривизны иглы 35 нм, силовая постоянная $11.5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, резонансная частота 255 кГц) переменного электрического поля амплитудой 1 В и частотой 150 кГц. Измерения проводились на воздухе при постоянных параметрах (температура, влажность, давление) окружающей среды. Температура образца регулировалась с помощью самодельного контроллера, установленного на головке микроскопа. Образцы предварительно нагревали от $T_1 = 293$ до $T_2 = 333 \text{ K}$ и после выдержки в течение получаса при T_2 охлаждали со скоростью $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ до $T_3 = 324 \text{ K}$. Далее скорость охлаждения уменьшали до $0.1 \pm 0.2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ для минимизации времени, необходимого для стабилизации температуры наблюдения $T_{\text{об}}$ с точностью около $\pm 0.05 \text{ K}$. Каждое сканирование при фиксированной $T_{\text{об}}$ проводилось на одной и той же области поверхности образца. Запись изображений доменной структуры заканчивалась, когда боковое смещение доменных стенок не превышало величины погрешности измерения размера доменов (2 %). В наших измерениях охлаждение образцов в сегнетоэлектрическую фазу не было реальной закалкой, как, например, в [7], но, тем не менее, и фазовый переход, и начальное состояние кристаллов, очевидно, не были равновесными. Амплитудные ПСМ-изображения ДС преобразовывались в цифровой формат для дальнейших

вычислений в программе, специально скомпилированной в пакете «MATHCAD». Полученные изображения доменов, а также рассчитанные графики корреляционных функций $C(r, t)$ не подвергались какой-либо дополнительной обработке, целесообразность которой обсуждалась в [29].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2–4 представлены корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие им изображения (50×50 мкм) доменов кристаллов ТГС, LATГС и XR-ТГС на начальной и конечной стадиях эволюции их доменных структур при двух температурах ниже T_c . Корреляционные функции были рассчитаны для направлений, близких к $[001]$ и $[100]$.

На рис. 5–7 для сравнения представлена аналогичная информация для кристаллов ТГС, ТГСФ и ТГС-Сг, но при удалении от точки фазового перехода $\Delta T_c = 4.0$ К, поскольку, как показано в [13, 14], эволюционная кинетика доменной структуры должна зависеть от глубины охлаждения в сегнетоэлектрическую фазу.

Исходные доменные структуры, особенно вблизи T_c – это ансамбли из множества небольших доменов неправильной формы, вытяну-

тых преимущественно в направлении, близком к $[100]$. В чистом ТГС доменная структура ламелеобразная, а в легированных и облученном кристаллах она более сложная, с сильнее изрезанными границами доменов. Со временем доменные структуры всех исследуемых кристаллов укрупняются, но их основные топографические особенности сохраняются, и вопрос заключается в том, насколько они статистически подобны исходным? Укрупнение доменов во всех исследованных кристаллах включает: 1) исчезновение мелких доменов, находящихся внутри больших доменов противоположного знака; 2) сжатие и исчезновение выступов вдоль направления $\sim [100]$; 3) сжатие больших доменов в продольном ($\sim [100]$) направлении. В результате домены расширяются в боковом ($\sim [001]$) направлении, а их границы становятся менее искривленными. Эти особенности эволюции доменной структуры чистого ТГС, отмечавшиеся ранее в [8–10], более заметны при удалении от T_c , где домены крупнее. В кристаллах с дефектами (особенно с радиационными) указанные закономерности выражены менее отчетливо, поскольку дефекты, закрепляют доменные стенки и затрудняют их «самопроизвольное» движение.

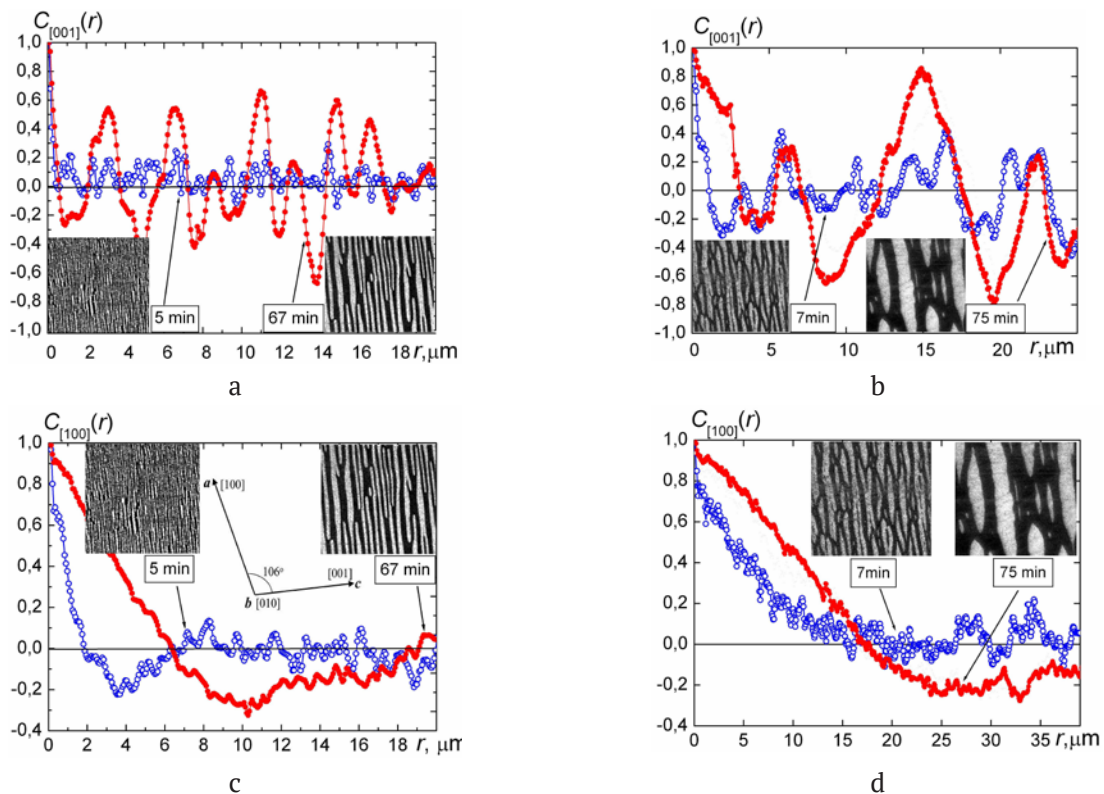


Рис. 2. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для чистого кристалла ТГС при $\Delta T_c = 0.1$ К (а, с) и $\Delta T_c = 1.0$ К (б, д) для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений $[001]$ (а, б) и $[100]$ (с, д)

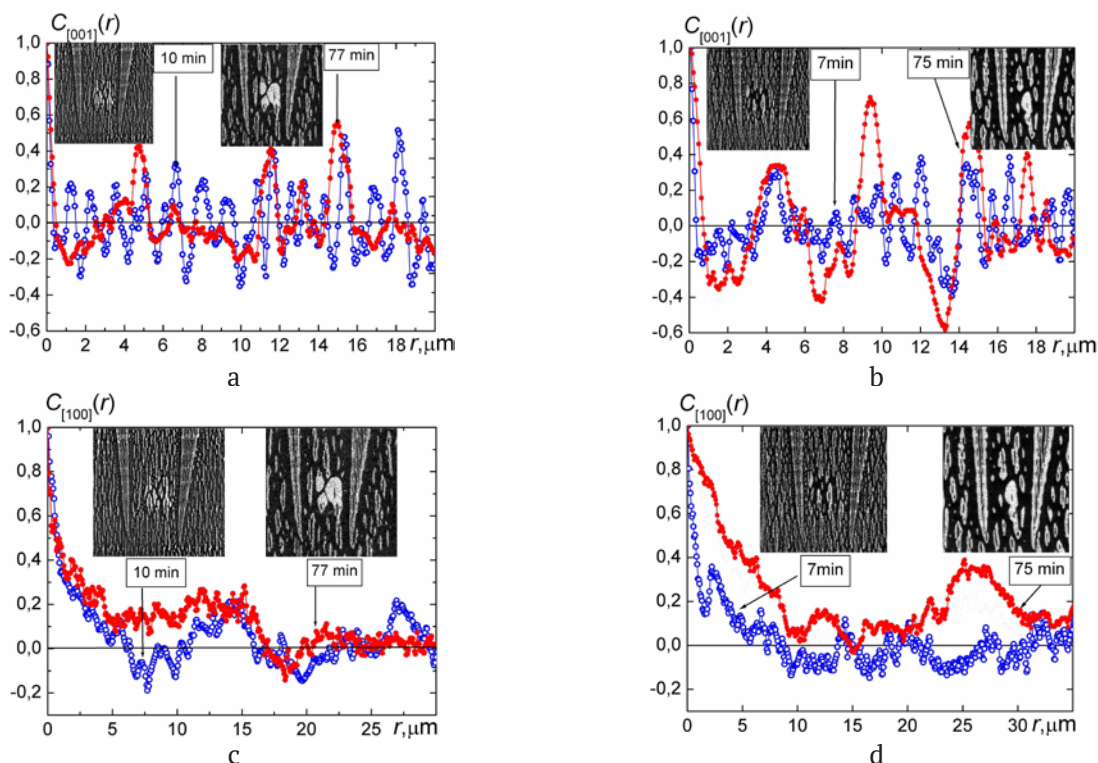


Рис. 3. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла LATGS при $\Delta T_c = 0.3$ К (а, с) и $\Delta T_c = 0.8$ К (b, d) для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а, b) и [100] (с, d)

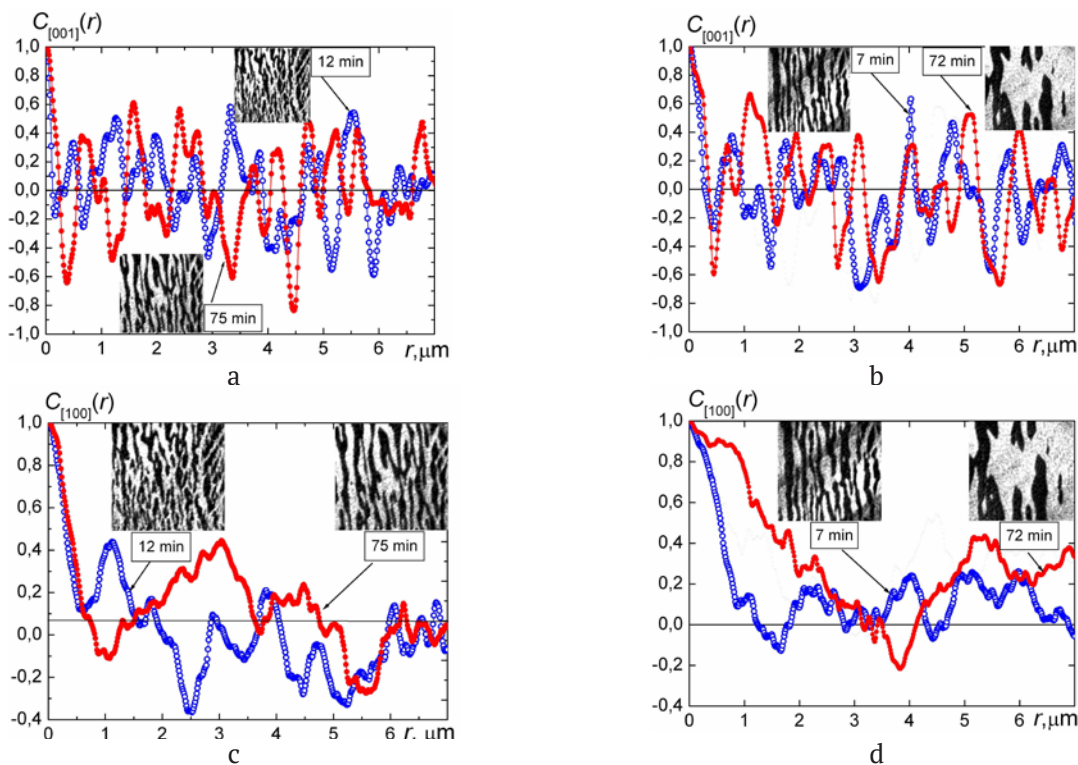


Рис. 4. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла XR-TGS при $\Delta T_c = 0.3$ К (а, с) и $\Delta T_c = 0.8$ К (b, d) для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а, b) и [100] (с, d)

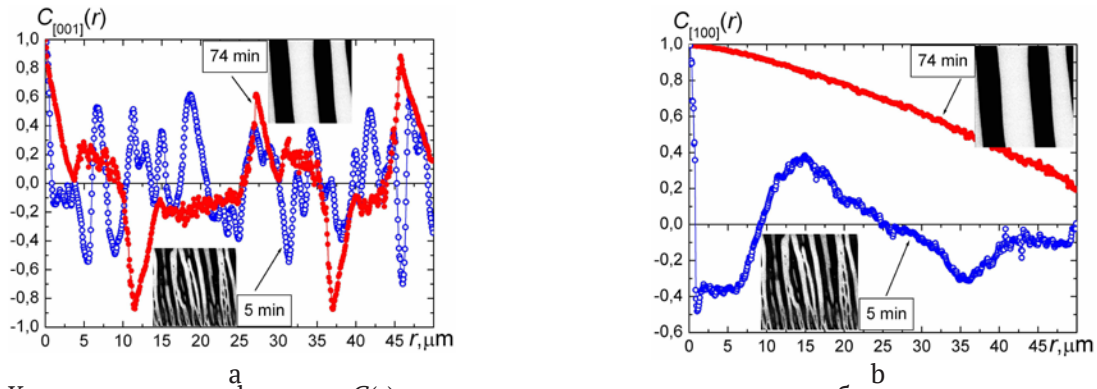


Рис. 5. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла ТГС при $\Delta T_c = 4.0$ К для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а) и [100] (б)

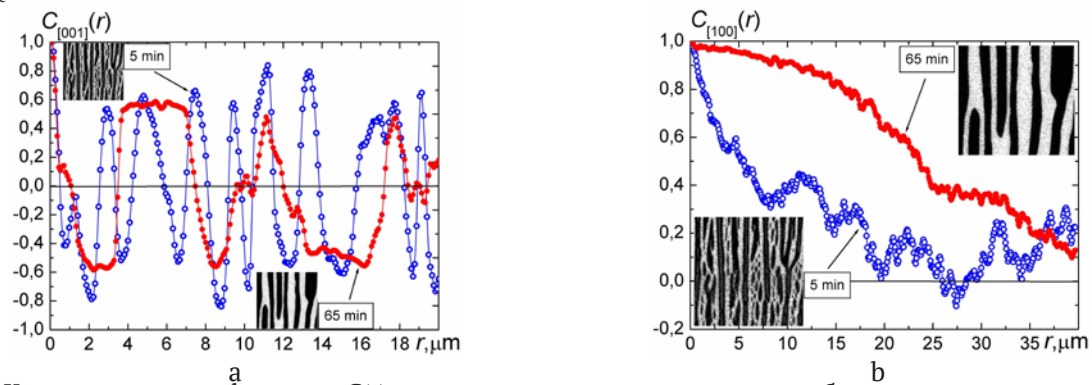


Рис. 6. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла ТГСФ при $\Delta T_c = 4.0$ К для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а) и [100] (б)

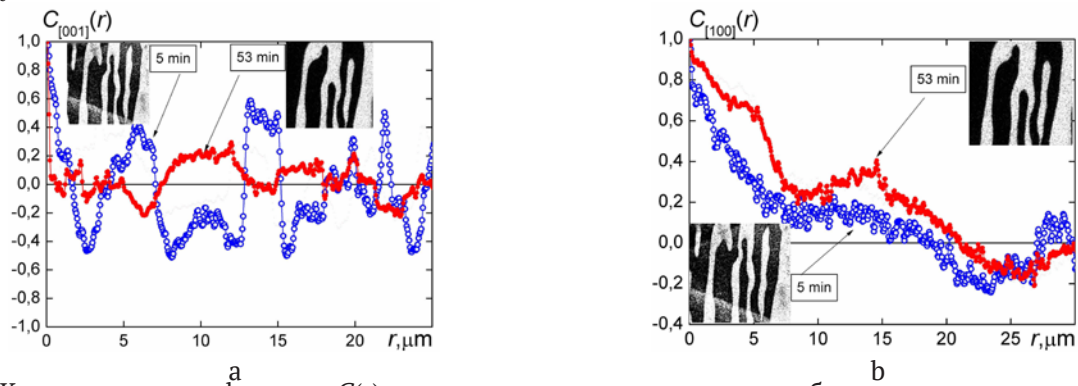


Рис. 7. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла ТГС-Сг при $\Delta T_c = 4.0$ К для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а) и [100] (б)

Механизм наблюдаемого временного изменения доменов формально объясняется действием сил электрического поля, эквивалентных силам поверхностного натяжения, величина которых определяется в нашем случае кривизной доменных стенок [23, 30]. Релаксационная кинетика уже существующей ДС реализуется путем движения доменных стенок за счет пристеночного зародышеобразования и последующего двумерного роста зародышей, размеры которых больше критического [31]. Начальное зародышеобразование, приводящее к появлению новых доменов, скорее всего, незначительно в отсут-

ствие внешнего электрического поля. Однако, любое смещение доменной стенки, приводящее к локальному переключению поляризации, должно быть вызвано действием локального электрического поля \vec{E}_{loc} , которое в общем случае является суммой внешнего электрического поля \vec{E}_{ext} , деполаризующего поля \vec{E}_{dep} и экранирующего поля \vec{E}_{scr} : $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{dep} + \vec{E}_{scr}$ [31], а в отсутствие внешнего поля: $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{dep} + \vec{E}_{scr}$. Деполаризующее поле \vec{E}_{dep} представляет собой поле связанных зарядов спонтанной поляризации, а поле \vec{E}_{scr} создается в результате либо внешнего, либо внутреннего (объемного) экранирования. Внеш-

нее экранирующее поле возникает в результате адсорбции заряженных частиц на поверхности сегнетоэлектрического кристалла и их перераспределения во внешней среде. Объемное экранирование является результатом перераспределения носителей заряда в объеме сегнетоэлектрика и переориентации дипольных дефектов. Деполяризующее поле может быть полностью компенсировано только объемным экранированием, задержка которого является причиной скачкообразного движения доменных стенок [31, 32]. Для реального сегнетоэлектрика в условиях реального эксперимента нет оснований полагать, что локальные поля в соседних доменах одинаковы, и можно предположить, что именно их различие запускает процессы движения доменных границ, т. е. пристеночное переключение поляризации. Дефекты, которые закрепляют доменные стенки, во-первых, вызывают немонотонность их смещений и, во-вторых, определяют, наряду с температурой [13, 14], среднюю скорость их движения, приводя к сокращению длительности процесса изменения доменной структуры сегнетоэлектрика.

Трансформацию во времени полученных изображений доменной структуры, отражающую в определенной степени ее эволюцию к равновесию, можно рассматривать как переход системы из неупорядоченного в упорядоченное состояние и анализировать с помощью пространственно-временной корреляционной функции $C(r, t) = \langle P(r, t)P(0, t) \rangle$ [7–9, 23], как среднего произведения значений «скалярного параметра порядка» $P(r) = \pm 1$ (где +1 и –1 отвечают, соответственно, спонтанной поляризации $+P_s$ и $-P_s$) для двух фрагментов изображения, сдвинутых на r друг относительно друга. Одновременная функция $C(r, t = \text{const})$ показывает степень сходства между этими фрагментами в данный момент времени. Сходство одного и того же фрагмента, взятого в разные моменты времени, также может быть обнаружено с помощью корреляционной функции. Таким образом, можно исследовать как пространственные, так и временные корреляции ДС в процессе ее эволюции.

Зависимости функции $C(r, t)$ от r , представленные на рис. 2а,б–4а,б и 5а–7а, как для начального, так и для конечного этапов записи доменных изображений, указывают на квазипериодичность доменных конфигураций вдоль направления $\sim[001]$. Что касается направления $\sim[100]$ (рис. 2с,д – 4с,д и 5б – 7б), то отчетливые осцилляции кривых $[C(r)]_{[100]}$ имеют место в

основном вблизи T_c , а также на начальном этапе эволюции, когда имеется достаточное количество доменов, размеры которых в этом направлении не превышают размера сканируемой области. Абсолютные значения корреляционной функции показывают, что в процессе эволюции пространственная корреляция доменных конфигураций увеличивается со временем, а также при удалении от T_c в сторону более низких температур. В кристаллах с дефектами, у которых доменные стенки менее подвижны, абсолютные значения $C(r, t)$ и, как следствие, пространственная корреляция доменных структур существенно не меняются ни во времени, ни по температуре.

Ранее [12] нами для диапазона температур $321 \text{ K} \leq T < T_c = 322 \text{ K}$ были найдены непосредственно из доменных изображений временные зависимости некоторых параметров доменной структуры чистого кристалла ТГС в процессе ее эволюции после возникновения при фазовом переходе. В частности, было показано, что средние линейные размеры доменов в направлениях $[001]$ и $\sim[100]$ подчиняются степенному закону $\langle w \rangle \sim t^\alpha$, где показатель степени α изменяется с температурой в пределах от 0.45 до 0.93. В настоящей работе для всех исследованных кристаллов ТГС были получены временные зависимости (рис. 8а–д) характеристической масштабной длины $L_c(t)$ – расстояния, на котором абсолютное значение корреляционной функции $C(r = L_c, t) = 0.5$. Оказалось, что эти зависимости также подчиняются степенному закону $L_c(t) \sim (t - t_0)^\alpha$, известному [23] для различных термодинамических систем, претерпевающих фазовое упорядочение. Полученные здесь значения показателя α хорошо согласуются с данными [12].

Для номинально чистого ТГС показатель $\alpha \approx 0.5$ на удалении от T_c на 0.3–0.5 К (на рис. 9 эта область выделена пунктирным овалом) показывая, что в данных условиях кристалл ведет себя как система с неконсервативным макроскопическим параметром порядка [23]. Этот результат хорошо согласуется с выводом работы [13], где в рамках теории Гинзбурга–Ландау показано, что вблизи критической точки эволюция неравновесной 180° -й доменной структуры к термодинамическому равновесию происходит таким образом, что радиус корреляции и, следовательно, размеры доменов сегнетоэлектрика растут по закону: $\sim t^{0.5}$.

Вблизи точки Кюри ($\Delta T_c \approx 0.1$ – 0.2 K) показатель α для ТГС близок к 1 и такие же значения $\alpha \approx 1$ демонстрируют кристаллы LATTC и XR-ТГС,

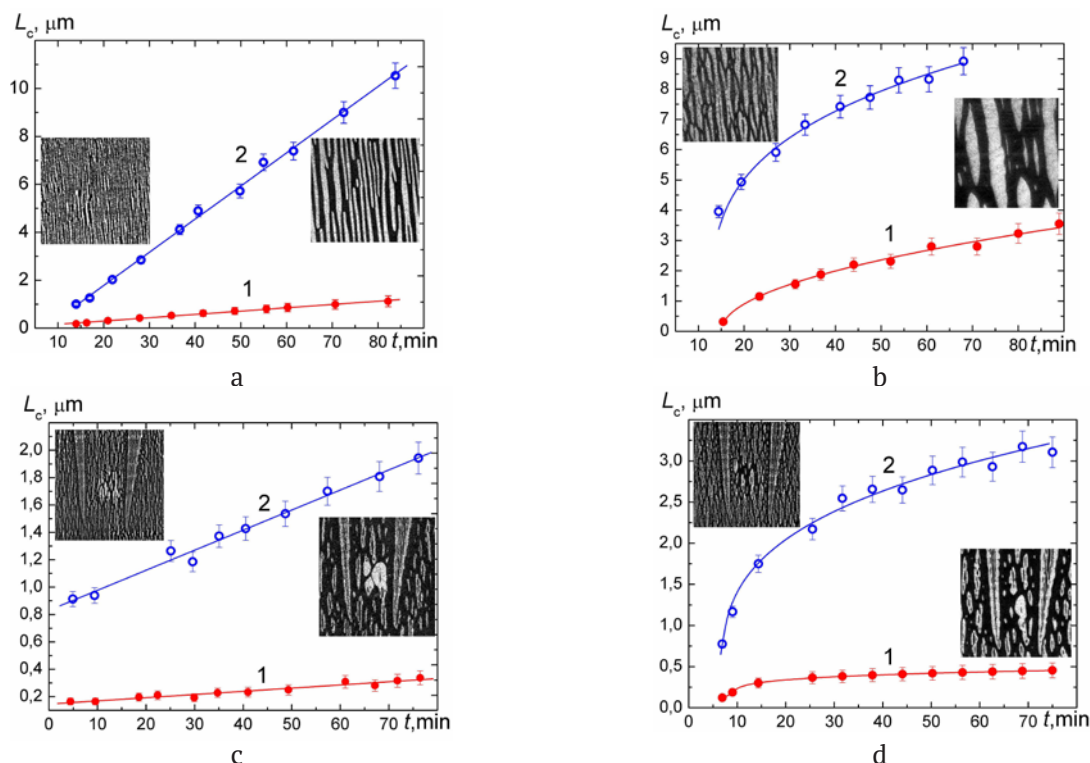


Рис. 8. Зависимости характеристической длины L_c от времени для чистого ТГС: $\Delta T_c = 0.1$ К (а); $\Delta T_c = 1.0$ К (b) и для LATGS: $\Delta T_c = 0.3$ К (с); $\Delta T_c = 0.6$ К (d). Кривые 1 - [001], кривые 2 - [100]

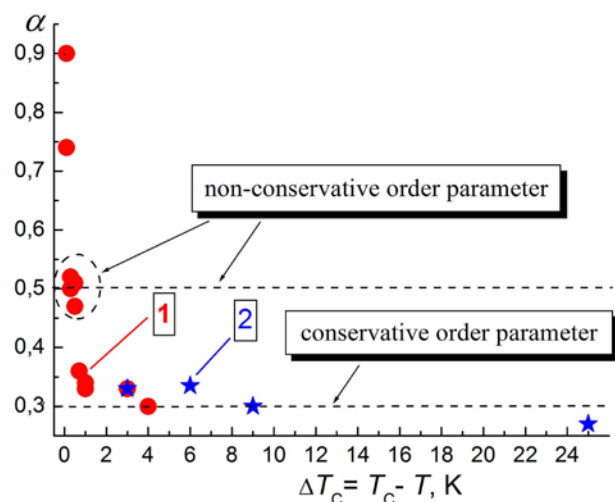


Рис. 9. Значения показателя α в зависимости $L_c(t) \sim (t - t_0)^\alpha$ на разном удалении от T_c : по данным настоящей работы – 1, по данным работ [8, 9] – 2

но в интервале $\Delta T_c \approx 0.3$ К. Причина такого сильного расхождения между экспериментальным и модельным поведением α [8, 9, 23] может быть связана с тем, что в непосредственной близости от точки перехода объемы компонентов полярной среды – самих доменов и разделяющих их областей, интерпретируемых как доменные стенки, – близки по размеру [6, 11, 35], и между двумя фазами системы (доменами разных зна-

ков) нет резких границ, чье существование является обязательным элементом модельного подхода [23]. Можно предположить, что кинетика не только укрупнения доменных структур исследуемых кристаллов, но, вероятно, и других двухфазных систем в непосредственной близости от точки фазового перехода не описывается существующими теоретическими моделями [23] и требует дополнительных исследований.

Значения α уменьшаются при понижении температуры: для LATGS при $\Delta T_c = 0.5$ К и для ХРТГС при $\Delta T_c = 0.6$ К они близки к значению 0.33, что характерно для эволюции систем с консервативным параметром порядка [23]. Для чистого ТГС α уменьшается медленнее, и его «консервативное» значение $\alpha \approx 0.3$ по нашим оценкам может быть достигнуто при $\Delta T_c \sim 2-3$ К, что, впрочем, должно зависеть от качества – степени дефектности кристалла.

На рис. 9 приведена температурная зависимость показателя степени α , полученная для номинально чистого ТГС в настоящей работе, а также его значения по данным работ [8, 9]. Совокупность всех этих данных, как видно из рисунка, хорошо укладывается на одну кривую, что, вероятно, указывает на объективность полученных результатов. В кристаллах с дефектами

(LATГС, XR-ТГС, ТГСФ, ТГС-Cr) на большем расстоянии от T_c ($\Delta T_c = 3$ ч 4 К) показатель степени α стремится к значению 0.2, что характерно для спинодального распада неоднородных структур с дефектами при [17].

Теоретические и экспериментальные исследования фазового упорядочения в различных системах дают основание описывать развитие доменной структуры в рамках гипотезы скейлинга [8, 23]. Суть такого подхода заключается в том, что доменная структура (в статистическом смысле) не зависит от времени, когда все длины масштабируются с использованием характеристической длины $L_c(t)$. Было показано [23], что скейлинговые свойства кинетики роста возникших фаз зависят только от пространственной размерности системы и одинаковы для систем, как содержащих дефекты, так и для бездефектных. В настоящей работе скейлинговые формы корреляционных функций $C(r, t) = f(r/L_c(t))$ были протестированы для всех исследуемых кристаллов вблизи точки фазового перехода. Примеры функций $C(r, t) = f(r/L_c(t))$ представлены на рис. 10.

Видно, что масштабированные корреляционные функции для разных моментов времени на начальном участке $0 \leq r/L_c \leq 2$ графика линейно убывают по закону $f(r/L_c(t)) = 1 - k(r/L_c)$ с коэффициентами $k = 0.54$ для ТГС и $k = 0.57$ для LATГС, близкими к значению $1/2$, где 2 – размерность системы, а затем начинают постепенно рассеиваться. Такое поведение интерпретируется как закон Порода [8, 23], который характерен для поля, как консервативных, так и неконсервативных скалярных параметров порядка.

4. Заключение

В результате изучения процессов формирования квазиравновесной доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов группы ТГС в

интервале температур шириной $\Delta T_c = 1$ К можно сделать следующие выводы.

1. В процессе эволюции пространственная корреляция доменных конфигураций увеличивается со временем, а также при удалении от T_c в сторону более низких температур. В кристаллах с дефектами, в которых доменные стенки менее подвижны, абсолютные значения $C(r, t)$ и, следовательно, пространственная корреляция доменных структур существенно не меняются ни со временем, ни с температурой.

2. Характеристическая длина $L_c(t)$ увеличивается со временем по степенному закону с показателем, аналогичным для всех исследованных кристаллов. Уменьшение абсолютных значений показателя при удалении от точки Кюри в изученном интервале температур может являться следствием перехода доменной структуры кристаллов ТГС в процессе ее эволюции из неконсервативного состояния в консервативное [34].

3. Корреляционные функции доменных конфигураций исследованных кристаллов $C(r, t) = f(r/L_c(t)) \equiv f(x)$ имеют скейлинговую форму $f(x) = 1 - 0.5x$, являющуюся универсальной для кинетики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка и вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

4. Спонтанная (не вызванная внешним полем воздействием) эволюция доменной структуры кристаллов группы ТГС подчиняется общим законам кинетики упорядочения двухфазных систем разной природы не только вдали от точки фазового перехода, но и вблизи нее, что подтверждается при этих температурах степенными зависимостями от времени характерных размеров областей двух противоположно поляризованных фаз (доменов) и скейлинговым поведением доменной структуры.

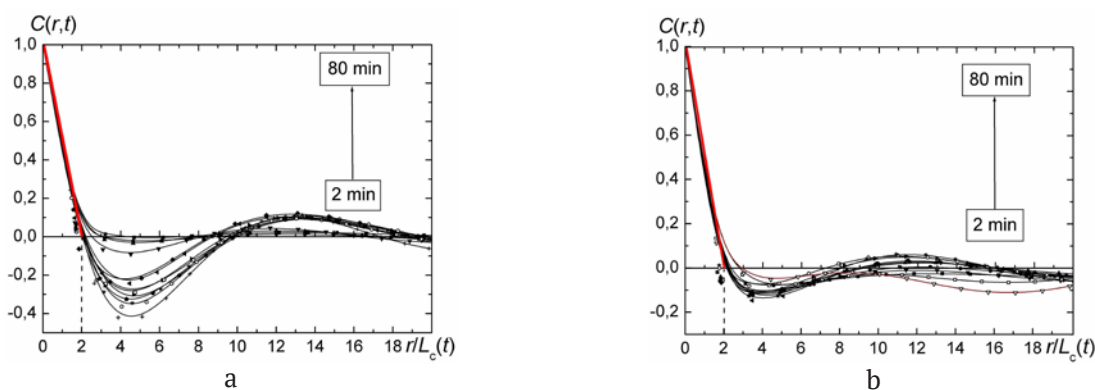


Рис. 10. Зависимости $C(r, t) = f(r/L_c(t))$ на временном интервале $2 \div 80$ мин при $\Delta T_c = 0.1$ К: кристалл ТГС, направление [001] (а); кристалл LATГС, направление [001] (б)

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Choudhury R. R., Chitra R., Ramanadham M., Effect of isotope substitution and pressure on the phase transition in triglycine sulphate. *Physica B: Condensed Matter*. 2005;36691-4): 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.05.034>
2. Bdikin I. K., Wojtas M., Kiselev D., Isakov D., Kholkin A. L. Ferroelectric-paraelectric phase transition in triglycine sulphate via piezoresponse force microscopy. *Ferroelectrics*. 2012;426(1): 215–222. <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.671742>
3. Hudspeth J. M., Goossens D. J., Wellbery T. R., Gutmann M. J., Diffuse scattering and the mechanism for the phase transition in triglycine sulphate. *Journal of Materials Science*. 2013;48(19): 6605–6612. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7457-8>
4. Sidorkin A. S., *Domain structure in ferroelectrics and related materials*. Cambridge International Science Publishing; 2006. 240 p.
5. Tagantsev A. K., Cross L. E., Fousek J. *Domains in ferroic crystals and thin films*. New York: Springer; 2010. 830 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1417-0>
6. Nakatani N., Ferroelectric domain structure in TGS just below the Curie point after heat treatment. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1985;24(Part 2, No. 7): L528–L530. <https://doi.org/10.1143/JJAP.24.L528>
7. Tomita N., Orihara H., Ishibashi Y. Ferroelectric domain pattern evolution in quenched triglycine sulphate. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1989;58(4): 1190–1196. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.58.1190>
8. Likodimos V., Labardi V., Allegrini M. Kinetics of ferroelectric domains investigated by scanning force microscopy. *Physical Review B*. 2000;61(21): 14440–14447. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14440>
9. Likodimos V., Labardi M., Orlik X. K., Pardi L., Allegrini M., Thermally activated ferroelectric domain growth due to random defects. *Physical Review B*. 2001;63(6): 064104–064107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.63.064104>
10. Shin S., Baek J., Hong J. W., Khim Z. G. Deterministic domain formation observed in ferroelectrics by electrostatic force microscopy. *Journal of Applied Physics*. 2004;96(8): 4372–4377. <https://doi.org/10.1063/1.1781760>
11. Tolstikhina A. L., Gainutdinov R. V., Belugina N. V., Lashkova A. K., Kalinin A. S., Atepaliikhin V. V., ..., Bykov V. A. Study of the quasi-periodic one dimensional domain structure near T_C of TGS crystal by PFM and hybrid PFM methods. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;550: 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.025>
12. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Grechkina M. N. Evolution of the domain structure of triglycine sulphate single crystal in the vicinity of phase transition. *Ferroelectrics*. 2017;506(1): 127–135. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1282286>
13. Mazur O. Yu., Stefanovich L. I., Yurchenko V. M. Influence of quenching conditions on the kinetics of formation of a domain structure of ferroelectrics. *Physics of the Solid State*, 2015;57(3): 576–580. <https://doi.org/10.1134/S1063783415030142>
14. Mazur O. U., Stefanovich L. I. Effect of the degree of overcooling on relaxation of the domain structure of triglycine sulphate. *Physics of the Solid State*. 2019;61(8): 1420–1424. <https://doi.org/10.1134/S1063783419080183>
15. Якушкин Е. Д. Диэлектрический отклик одноосного сегнетоэлектрика в магнитном поле. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2014;99(7-8): 483–487. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21689167>
16. Ivanova E. S., Romyantsev I. D., Petrzhik E. A., Change in dielectric properties of triglycine sulfate in a constant magnetic field. *Physics of the Solid State*. 2016;58(1): 127–133. <https://doi.org/10.1134/S1063783416010157>
17. Гайнутдинов Р. В., Иванова Е. С., Петржи́к Е. А., Дашкова А. К., Волк Т. Р. Эффекты магнитной памяти в сегнетоэлектрических кристаллах триглицинсульфата. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017;106(1-2): 84–89. <https://doi.org/10.7868/s0370274x17140065>
18. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N. Influence of a static magnetic field on the dielectric properties of triglycine sulfate. *Ferroelectrics*. 2020;567(1): 244–263. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791610>
19. Барышников С. В., Чарная Е. В., Шацкая Ю. А., Милинский А. Ю., Самойлович М. И., Michel D., Tien C. Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода. *Физика твердого тела*. 2011;53(6): 1146–1149. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322077>
20. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Нечаев В. Н., Висковатых А. В., Кашкаров В. М., Гриднев А. Е., Чернышев В. В. Диэлектрические свойства пористых оксидов алюминия и кремния с включениями триглицинсульфата и его модифицированных аналогов. *Физика твердого тела*. 2013;55(3): 479–

484. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322775>

21. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Кашкаров В. М., Чулакова В. О. Диэлектрические свойства пористого кремния с включениями триглицинсульфата. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(2): 153–159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23816615>

22. Mai B. D., Nguyen H. T., Ta D. H., Sidorkin A. S., Milovidova S. D. Preparation and dielectric properties of a mixed ferroelectric composite from nanoparticles of cellulose and triglycine sulfate. *Ferroelectrics*. 2019;543(1): 175–183. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592431>

23. Bray A. J., Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in Physics*. 1994;43: 357–459. <https://doi.org/10.1080/00018739400101505>

24. Dontzova L. I., Tikhomirova N. A., Shuvalov L. A. Investigation of domain structure and switching processes in ferroelectrics by the liquid crystal method. *Ferroelectrics*. 1989;97(1): 87–124. <https://doi.org/10.1080/00150198908018085>

25. Takahashi K., Takagi M. Topographic study on domain boundaries in TGS. I. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1978;44(4): 1266–1274. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.44.1266>

26. Mitsui T., Tatsuzaki I., Nakamura E. *An introduction to the physics of ferroelectrics*. London: Gordon and Breach; 1976. 443 p.

27. Голицына О. М., Гречкина М. В., Дрождин С. Н., Чулакова В. О. временные зависимости параметров доменной структуры кристалла ТГС вблизи температуры фазового перехода. *Конденсированные среды и межфазные границы* 2016;18(4): 494–504. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27474850>

28. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M., Nikishina A. I., Kostsov A. M. Pyroelectric and dielectric properties of triglycine sulphate with an impurity of phosphorus (TGSP). *Ferroelectrics*. 2008;373(1): 93–98. <https://doi.org/10.1080/00150190802408804>

29. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Korobova A. D., Lesnikova V. O. Analysis of model and real 1800 domain pictures by means of space-time correlation functions. *OAJ Materials and Devices*. 2019;4(1): 1506.

30. Tikhomirova N. A., Pikin S. A., Shuvalov L. A., Dontsova L. I., et al., Visualization of static and the dynamics of domain structure in triglycine sulfate by

liquid crystals, *Ferroelectrics*. 1980;29(1): 145–156. <https://doi.org/10.1080/00150198008008470>

31. Shur V. Ya., Correlated nucleation and self-organized kinetics of ferroelectric domains. In: *Nucleation Theory and Applications*. J.W.P. Schmelzer (ed.). Wiley-VCH Verlag; 2005. pp. 178–214. <https://doi.org/10.1002/3527604790.ch6>

32. Dolbilov M. A., Shur V. Y., Shishkina E. V., Angudovich E. S., Ushakov A. D., Baldi P., de Micheli M. P. Formation of nanodomain structure in front of the moving domain wall in lithium niobate single crystal modified by proton exchange. *Ferroelectrics*. 2013;442(1): 82–91. <https://doi.org/10.1080/10584587.2013.776408>

33. Василевская Т. Н., Андреев Н. С. Экспериментальное исследование начальных стадий спинального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния. *Физика твердого тела*. 2011;53(11): 2138–2148. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322237>

34. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Лесникова В. О. Влияние примеси L,α –аланина на спонтанную эволюцию доменной структуры триглицинсульфата вблизи точки Кюри. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 564–573. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/630>

35. Novik V. K., Lotonov A. M., Gavrilova N. D. Dielectric loss as an indication of the kinetics of the ferroelectric phase transition. *Physics of the Solid State*. 2009;51: 1414–1419. <https://doi.org/10.1134/s1063783409070221>

Информация об авторах

Голицына Ольга Михайловна, к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный университет; Воронеж, Российская Федерация; e-mail: golitsynaom@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0821-1382>.

Дрождин Сергей Николаевич, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8157-365X>.

Поступила в редакцию 22.09.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.