Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

На правах рукописи

Лесникова Валерия Олеговна

СПОНТАННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор ДРОЖДИН С.Н.

Воронеж - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

BBE	ДЕНИЕ	4
ГЛАІ	ВА 1. Возникновение и эволюция доменной структуры в кристаллах	
	группы триглицинсульфата: анализ литературных данных	12
1.1	Возникновение доменной структуры в сегнетоэлектрических	
	кристаллах	12
1.1.1	Изучение эволюции доменной структуры в кристаллах группы	
	триглицинсульфата прямыми методами	14
1.1.2	Исследование эволюции доменной структуры сегнетоэлектрических	
	кристаллов косвенными методами	24
1.1.3	Влияние дефектов на доменную структуру сегнетоэлектрических	
	кристаллов	28
1.2	Применение методов атомно-силовой микроскопии для исследований	
	доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов	33
1.3	Применение корреляционного анализа для описания эволюции	
	доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов	39
1.3.1	Формирование доменной структуры сегнетоэлектриков, как процесс	
	упорядочения двухфазных систем	39
1.3.2	Статистическое описание эволюции доменной структуры кристаллов	
	триглицинсульфата	45
ГЛАІ	ВА 2. Объекты и методы исследования	51
2.1	Объекты исследования	51
2.2	Методы исследования	54
2.2.1	Исследование диэлектрических свойств в слабых и сильных	
	полях	54
2.2.2	Визуализация доменной структуры кристаллов группы	
	триглицинсульфата методом атомно-силовой микроскопии	55
2.2.3	Расчет корреляционных функций для визуализированной доменной	
	структуры одноосного сегнетоэлектрика	56

ГЛА	ВА 3. Доменный вклад в диэлектрические параметры кристаллов	
	группы триглицинсульфата и сегнетовой соли	64
3.1	Доменный вклад в диэлектрические параметры кристаллов	
	триглицинсульфата	64
3.2	Диэлектрические свойства номинально чистого кристалла	
	триглицинсульфата, выращенного с переходом через точку	
	Кюри	69
3.3	Влияние дефектов на доменный вклад в диэлектрические параметры	
	кристаллов триглицинсульфата	72
3.4	Доменная составляющая диэлектрической проницаемости кристалла	
	сегнетовой соли	77
ГЛА	ВА 4. Поведение параметров доменной структуры кристаллов группы	
	триглицинсульфата вблизи температуры фазового перехода	80
4.1	Корреляционный анализ доменной структуры кристаллов группы	
	триглицинсульфата	81
4.1.1	Изменение доменных картин и поведение их корреляционных	
	функций вблизи точки Кюри кристаллов группы	
	триглицинсульфата	81
4.1.2	2 Временные зависимости характеристической длины, как масштабной	
	единицы среднего размера доменов	94
4.1.3	Скейлинговое поведение корреляционных функций	99
4.2	Поведение параметров доменной структуры, определенных из	
	визуализированных картин	103
4.2.1	Средние размеры доменов и коэффициент униполярности	103
4.2.2	2 Число доменов и поверхностная плотность доменных границ	110
ЗАК	ЛЮЧЕНИЕ	118
СПИ	ІСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120

введение

Доменная структура оказывает существенное влияние практически на весь комплекс физических свойств сегнетоэлектриков [1-7]. Поэтому современные исследования физике сегнетоэлектрических В материалов остаются В значительной мере нацеленными на изучение закономерностей формирования доменной структуры, способов управления этим процессом, а также её роли в проявлении различных физических эффектов, характерных для сегнетоэлектриков [8, 9]. В последние годы активно разрабатывается подход к записи и хранению информации, основанный на использовании сегнетоэлектрических доменных конфигураций, легко переключаемых электрическим полем, но стабильных к иным воздействиям [10-12]. Недостаток имеющихся сведений о процессах формирования таких доменных структур ограничивает возможности, как создания энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти – FeRAM, так и развития других актуальных направлений применения сегнетоэлектрических материалов. Комплексное исследование механизмов возникновения и эволюции, способов формирования и стабилизации требуемых доменных структур позволит свойствами целенаправленно управлять основными сегнетоэлектрических материалов добиться решения разной практической И важных задач направленности [13-17].

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

Визуализация сегнетоэлектрических доменов прямыми методами – это непростая экспериментальная задача [18-27], в частности, из-за необходимости обеспечивать неизменность зарядового состояния поверхности сегнетоэлектрика при ее наблюдении с использованием внешних воздействий (поле, покрывающее вещество, и т.п.). В настоящее время самым информативным и надежным методом прямого наблюдения доменной структуры считается атомная силовая микроскопия (ACM) [9, 28-34], позволяющая с высоким разрешением – нанометровым в горизонтальной плоскости и субнанометровым вглубь образца, –

проводить наблюдения, как статических доменных конфигураций, так и их изменений в режиме реального времени без какой-либо специальной подготовки (обработки) исследуемой поверхности.

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

Доменная структура, возникшая в результате сегнетоэлектрического фазового перехода, существенно неравновесна И меняется со временем, определяя свойства сегнетоэлектрика при любой температуре внутри полярной фазы и во все последующие моменты времени, пока не завершится длительный процесс установления равновесного состояния [6]. Релаксация доменной конфигурации сегнетоэлектрика к квазиравновесному состоянию – сложный и неоднозначный процесс, зависящий от множества факторов: предыстория объекта, скорость и глубина его перевода в сегнетоэлектрическую фазу, состояние поверхности, наличие внешних воздействий, и др. Особый интерес представляет исследование спонтанной (то есть, в отсутствие каких-либо внешних полей) эволюции доменной структуры в области температур вблизи точки фазового перехода Т_с, где сегнетоэлектрик является открытой системой, чувствительной к малейшим изменениям внешних условий, а ширина доменных границ может быть сопоставима с шириной доменов [5, 35-38].

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

Одноосный сегнетоэлектрик, претерпевающий фазовый переход из неполярной фазы в полярную с образованием 180⁰-ой доменной структуры, является представителем разнообразных физико-химических систем (бинарные

5

сплавы и жидкости, модели Изинга, и др.), описываемых скалярным параметром порядка и демонстрирующих после быстрого перехода из неупорядоченной однородной области в упорядоченную двухфазную последующую эволюцию двух конкурирующих фаз к состоянию с минимальной свободной энергией [39, 40]. Экспериментально и численным моделированием показано, что в таких системах пространственные области обеих фаз («домены» - в широком смысле этого слова) со временем растут, а разделяющие их характерные топологические дефекты (доменные границы) сокращаются скалярных систем по площади. Количественное описание такой эволюции проводится С помощью одновременной двухточечной корреляционной функции параметра порядка $C(r,t) = \langle P(r,t)P(0,t) \rangle$, имеющей скейлинговую форму: $C(r,t) = f(\frac{r}{L_c})$. Центральными при этом остаются вопросы об универсальности: 1) временной зависимости характеристической масштабной длины L_c (t), ассоциируемой с размером доменов, вид которой определяется размерностью параметра порядка, его симметрией и существованием для него законов сохранения; 2) скейлингового корреляционной функции. Накопление новых экспериментальных поведения данных, полученных при исследовании эволюции неравновесных доменных структур различных сегнетоэлектриков будет способствовать решению этих вопросов. Поэтому актуальна и эта сторона подобных исследований.

<u>Актуальность темы</u> диссертационной работы определяется тем, что в ней для сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (ТГС) – чистого, и со специально введенными дефектами, вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода проведены исследования спонтанной эволюции 180⁰-ой доменной структуры, имеющие значение для управления процессами формирования требуемых доменных конфигураций, определяющих заданные параметры сегнетоэлектрических материалов, а также для установления общих физических закономерностей кинетики фазового упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка.

Целью работы являлось установление закономерностей процессов

формирования квазиравновесной доменной структуры модельных одноосных сегнетоэлектрических кристаллов группы ТГС вблизи точки Кюри в температурном интервале шириной $\Delta T_{\rm C} = T_{\rm C} - T \approx 1 \, {}^{0}{\rm C}.$

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

1) отбор и аттестация образцов кристаллов – объектов исследования – по их диэлектрическим свойствам в слабых и сильных электрических полях;

2) получение для кристаллов группы ТГС и кристалла сегнетовой соли температурных и временных зависимостей доменной составляющей диэлектрических параметров, измеренных в слабом низкочастотном электрическом поле;

3) визуализация методом ACM доменной структуры кристаллов группы ТГС на поверхности полярного скола в температурном интервале шириной $\Delta T_C = T_C - T \approx 1 \ ^0C$;

4) разработка в пакете MathCad программы расчета пространственновременных корреляционных функций для полученных изображений доменной структуры;

5) установление закономерностей эволюции доменной структуры исследованных кристаллов в рамках формализма двумерной модели Изинга с привлечением метода пространственно-временных корреляционных функций и по временным зависимостям параметров доменной структуры, определенным непосредственно из визуализированных доменных картин;

6) проверка скейлингового поведения доменных конфигураций кристаллов группы ТГС при температурах, близких к точке Кюри.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны собственные сегнетоэлектрические кристаллы группы триглицинсульфата (NH₂CH₂COOH)₃H₂SO₄: номинально чистый (ТГС), с примесями замещения в виде молекул L,α-аланина (АТГС) и ионов фосфора (ТГСФ), с примесью внедрения – ионы хрома (ТГСХр), кристаллы ТГС с радиационными дефектами,

7

созданными рентгеновским излучением (XR-TГС), а также кристалл сегнетовой соли (KNaC₄H₄O₆)·4H₂O (CC).

Научная новизна работы

1. Впервые для кристаллов чистого ТГС, переведенного через T_C в процессе роста, ТГС с примесными и радиационными дефектами и кристалла СС экспериментально получены температурные и временные зависимости доменной составляющей диэлектрических параметров, измеренных в слабом переменном электрическом поле.

2. Для ТГС (высококачественного кристаллов чистого, a также содержащих примесные и радиационные дефекты) впервые рассчитаны корреляционные пространственно-временные функции доменных картин. полученных методом АСМ в узком интервале температур вблизи точки фазового перехода.

3. Впервые установлено, что, определенная из корреляционных функций характеристическая масштабная длина $L_c(t)$, и средний размер доменов $\langle w \rangle(t)$ в кристаллографическом направлении [001] увеличиваются со временем по степенному закону с близкими по величине показателями степени, уменьшающимися с понижением температуры в исследуемом температурном интервале.

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

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

Практическая значимость работы

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

 – развития теоретических представлений о механизмах формирования доменных структур в реальных сегнетоэлектрических материалах;

 – разработки способов контроля и управления направленным формированием требуемых доменных конфигураций;

– создания сегнетоэлектрических рабочих элементов с заданными параметрами для пироэлектрических и электромеханических преобразователей энергии, а также элементов энергонезависимой памяти FeRAM.

Основные научные положения выносимые на защиту:

1. Дефекты разной природы, подавляя доменную компоненту диэлектрических параметров, сохраняют для полидоменного кристалла неизменными закономерности, предсказываемые термодинамической теорией сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода.

2. Корреляционные функции доменных структур исследованных кристаллов ТГС демонстрируют слабую корреляцию одинаково ориентированных доменов в начальные моменты времени и при температурах наиболее близких к точке Кюри. С течением времени и при понижении температуры в исследованном температурном интервале корреляционные эффекты в доменных структурах усиливаются.

3. Временные зависимости характеристической длины $L_c(t)$ демонстрируют, анизотропное укрупнение полосчатой доменной структуры номинально чистого кристалла ТГС и доменных структур кристаллов ТГС с примесными и радиационными дефектами: смещение доменных границ происходит более интенсивно вдоль кристаллографического направления [100] и менее интенсивно вдоль [001].

4. Спонтанная эволюция доменной структуры кристаллов группы ТГС подчиняется общим закономерностям кинетики упорядочения двухфазных систем разной природы, что подтверждается степенными временными зависимостями

характерных размеров областей двух фаз (доменов) $L_{\rm c}(t)$, и скейлинговым поведением доменной структуры.

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

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

Степень надежности и достоверности результатов диссертации

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

<u>Личный вклад автора</u>

Определение направления, постановка целей И задач исследования осуществлены научным руководителем д.ф.-м.н., профессором С.Н. Дрождиным. Автор лично приготовила все образцы для исследований, выполнила все измерения переполяризационных диэлектрических параметров И исследуемых сегнетоэлектрических кристаллов, провела компьютерное моделирование доменных конфигураций. АСМ изображения доменных структур исследуемых кристаллов были

10

получены доцентом О.М. Голицыной и инженером ЦКПНО ФГБОУ ВО "ВГУ" М.В. Гречкиной при непосредственном участии соискателя. Программа расчета корреляционных функций в пакете MathCad была написана доцентом А.Д. Коробовой. Расчет корреляционных функций и анализ полученных данных полностью проводилась лично соискателем. Обсуждение полученных результатов, интерпретация установленных закономерностей, подготовка публикаций и докладов были выполнены совместно с соавторами по публикациям. Автором сформулированы основные выводы диссертации и научные положения, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: The Second Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials, Voronezh, September 11-14, 2015; 8-th International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-8), Voronezh, September 14-16, 2015; XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Казань, 25-30 июня, 2017; 9-th International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-9), Voronezh, September 12-15, 2018.

<u>Публикации</u>

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

Структура и объем диссертации

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

11

ГЛАВА 1. Возникновение и эволюция доменной структуры в кристаллах группы триглицинсульфата: анализ литературных данных

1.1 Возникновение доменной структуры в сегнетоэлектрических кристаллах

Фундаментальными причинами, ведущими к образованию доменной структуры (ДС) в идеальном электрически разомкнутом сегнетоэлектрическом кристалле при его переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, являются симметрийные и энергетические [2, 3, 5, 6, 35]. Возникшая доменная структура всегда является неравновесной и со временем релаксирует к состоянию с минимальным значением суммы энергии деполяризующего поля (поля связанных зарядов спонтанной поляризации $\overrightarrow{P_s}$ на поверхности кристалла) и энергии доменных границ [5-7, 41, 42]. Степень неравновесности начального ЛC состояния И конечное квазиравновесное состояние определяются внутренними свойствами кристалла, его предысторией, внешними условиями, в которых он находится и условиями прохождения фазового перехода [5, 6]. Экранирование спонтанной поляризации внешними и внутренними свободными зарядами, имеющее место в реальных сегнетоэлектрических кристаллах, уменьшает энергию деполяризующего поля (рис. 1.1, кривая 1), что в значительной степени влияет на параметры доменной структуры. Рисунок 1.1 слабое ЧТО экранирование меняет ВИД кривой 3, показывает, даже соответствующей сумме энергий деполяризующего поля и доменных стенок (рис. 1.1 (б)), смещая минимум вправо, а наличие сильного экранирования приводит к монодоменизации кристалла (рис. 1.1 (в)) [6].



Рисунок 1.1. Графики зависимости от средней ширины домена *d*: поверхностной плотности энергии деполяризующего поля – (1), поверхностной плотности энергии доменных стенок – (2); суммы этих энергий – (3); (а) – в отсутствие экранирования, (б) – при наличии слабого экранирования, (в) – при наличии сильного экранирования [6].

Классическое рассмотрение соответствующей электростатической задачи предполагает существование только двух термодинамически равновесных состояний сегнетоэлектрика в полярной фазе, отвечающих предельным случаям, либо полного экранирования деполяризующего поля (монодоменное состояние), либо полного отсутствия экранирования (полидоменное состояние с периодической доменной структурой). На практике эти предельные варианты обычно не реализуются, а доменные структуры, наблюдаемые на полярных срезах монокристаллов, весьма разнообразны, и даже домены в одном кристалле отличаются по форме и размерам [5]. Так, в триглицинсульфате возможны пять разных доменных конфигураций в зависимости от предыстории кристалла и условий его перевода в сегнетоэлектрическую фазу [43]. Соответственно, можно и разного поведения таких структур в одинаковых ожидать условиях эксперимента.

1.1.1 Изучение эволюции доменной структуры в кристаллах группы триглицинсульфата прямыми методами

Результаты экспериментальных и теоретических исследований спонтанной кинетики доменной структуры, проводившихся в основном вдали от температуры фазового перехода Т_с [18, 19, 28, 30, 33], крайне малочисленны и противоречивы в то время как сходные с ними до некоторой степени по механизмам процессы перестроек доменной структуры, стимулированных внешними электрическими [44-47], Для полями изучены весьма подробно. наблюдения процесса возникновения доменной структуры И изучения закономерностей eë формирования применяются разнообразные прямые экспериментальные методы [2, 5, 44, 48, 49]. Для описания и анализа поведения визуализированной доменной структуры использовались такие её параметры, как размеры доменов, общее число и периметр доменных стенок, скорость их перемещения и др.

Анализ литературы позволил выделить основные особенности формирования доменной структуры кристаллов группы ТГС.

1. Качественно эволюция доменной структуры различных сегнетоэлектрических кристаллов всегда сводится к укрупнению. Помимо энергетических причин, инициирующих сокращение площади доменных стенок, стимулом для укрупнения доменной конфигурации, по мнению авторов [50], является тепловая деформация, которая обусловлена расширением решетки при понижении температуры. Расширение решетки и уменьшение толщины доменной стенки при понижении температуры ниже T_c приводит к смещению доменных границ к ростовым или специально введенным дефектам, на которых она закрепляется.

2. Эволюция доменной структуры кристалла, возникающей после перехода через точку Кюри, зависит от температурного режима его охлаждения после отжига. Наибольшее число доменов имеет место при максимально медленном охлаждении кристалла после отжига [51, 52].

3. Эволюция доменной структуры ТГС зависит от дефектности кристалла. В работах [53, 54] изучались временные изменения доменной структуры кристаллов ТГС, визуализированных методом травления. Образцы подвергались термическому отжигу при $T = 96^{\circ}C$ и затем охлаждались до комнатной температуры, что сопровождалось разбиением кристалла на большое Временные изменения доменной структуры число мелких доменов. количественно оценивались по числу доменных стенок *N* на единицу длины кристаллографического направления, перпендикулярного ВДОЛЬ преимущественной ориентации длинных осей доменов [54]. Зависимости N(t) были монотонны и описывались дифференциальным уравнением:

$$-\frac{dN}{dt} = kN^2,\tag{1}$$

решение которого имеет вид:

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = k(t - t_0).$$
⁽²⁾

Было показано, что значения скоростной постоянной k в (2), существенно различаются для чистых и легированных кристаллов ТГС ($k = 1,20 \cdot 10^{-5}$ см/час для номинально чистого кристалла ТГС, $k = 5,5 \cdot 10^{-7}$ см/час – для кристаллов ТГС с примесью меди Cu²⁺ и железа Fe³⁺).

В работах [7, 26, 27] уменьшение числа доменных стенок со временем описывалось логарифмическим законом:

$$N(t) = N_0 - A \ln (t/t_0),$$
(3)

где N_0 — число доменных стенок на единицу длины для «омоложенного» кристалла, N(t) — число доменных стенок на единицу длины для данного момента времени, А — константа.

4. Эволюция доменной структуры происходит в два этапа. В работе [55] было показано, что слоистая доменная структура кристалла ТГС эволюционирует к равновесному состоянию в два этапа. На первом этапе наблюдается увеличение ширины отдельных доменов и, как следствие, уменьшение числа доменов на единицу длины. На втором этапе происходит восстановление периодичности доменной структуры в полном согласии с критерием [51], по которому равновесная доменная структура должна быть периодична, а средняя макроскопическая поляризация кристалла равна нулю. Возрастание энергии деполяризации, сопровождающее укрупнение доменной структуры, останавливается, когда прекращается изменение числа доменных стенок (рис. 1.2).



Рисунок 1.2. Эволюция энергии деполяризации F_{den} и энергии $F_{d.c.}$ доменных стенок в кристалле ТГС, выдержанном в течение одного часа при температуре $T = T_C - 0.5$ ⁰С.Поверхностная плотность энергии стенки σ =49эрг/см² [55].

5. В процессе эволюции домены кристалла ТГС развиваются равномерно в разных кристаллографических направлениях. В работе [19] в качестве параметров, характеризующих состояние доменной структуры кристалла ТГС, рассматривались длины осей линзовидных доменов и площади доменов разного Доменная структура на поверхности (010) кристалла ТΓС была знака. визуализирована методом нематических жидких кристаллов. Последовательно наблюдавшиеся в [19] доменные картины, представленные на рисунке 1.3, демонстрируют следующие изменения доменной структуры со временем после прохождения фазового перехода: 1) исчезают мелкие изолированные домены, находящиеся внутри больших доменов противоположной полярности; 2) некоторые близкорасположенные домены одной полярности объединяются в

единый более крупный домен правильной формы, и, таким образом, общее число доменов на наблюдаемом участке полярного среза уменьшается.

Показано, что после быстрого охлаждения кристалла ТГС из параэлектрической фазы, размеры доменов при комнатной температуре со временем увеличиваются линейно. Средний размер доменов w рассчитывался для кристаллографических направлений [100] и [001].



Рисунок 1.3. Последовательные изображения линзовидной доменной структуры ТГС, полученные после перевода образца из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при температуре T = 25^oC [19].



Рисунок 1.4. Зависимость размера домена w_{ll} вдоль кристаллографического направления [001] к размеру домена w_l вдоль направления [100] [19].

Из зависимости среднего размера доменов в кристаллографическом направлении [100] от среднего размера в направлении [001] следует, что линзовидные домены кристалла ТГС разрастаются в двух кристаллографических направлениях равномерно (рис. 1.4).

6. Консервативность параметра порядка доменной структуры кристалла *TГС после перехода через точку Кюри*. В работе [19] было определено отношение площади светлых областей (линзовидных доменов с поляризацией, направленной от поверхности) к общей площади поверхности образца (рис. 1.5). В начальные моменты времени (t<60 мин) доменная структура является нестабильной, но с течением времени размеры доменов и отношения площадей противоположно ориентированных доменов к общей площади образца изменяются незначительно (рис. 1.5), что позволяет рассматривать исследуемый полидоменный кристалл, как систему с консервативным параметром порядка [19].



Рисунок 1.5. Временная зависимость отношения площади доменов с одним направлением вектора спонтанной поляризации к общей площади образца [19].

В работе [30] эволюция полосчатой доменной структуры кристалла ТГС (рис. 1.6) наблюдалась методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) при температуре 43 °C в течение 6 часов после перевода через точку Кюри.



Рисунок 1.6. Временные изменения доменной структуры кристалла ТГС: (a) 5 мин, (b) 15 мин, (c) 30 мин (d) 60 мин, (e) 125 мин, (f) 185 мин, (g) 237 мин, (h) 300 мин, (i) 360 мин. Изображения получены с помощью СЗМ при температуре 43 °C после отжига при 60 °C и последующего перевода в сегнетоэлектрическую фазу. Размер изображения $7 \times 7 \ \mu \text{m}^2$ [28].

Полученные в работе [28] временные зависимости удельных площадей визуализированных доменов разного знака (рис. 1.7), сохраняются в течение исследованного промежутка времени, что, по мнению авторов, свидетельствует о консервативности параметра порядка [28].



Рисунок 1.7. Временные зависимости удельных площадей визуализированных доменов противоположной полярности [28].

7. Временная зависимость периметра доменных стенок на визуализированной поверхности кристалла $T\Gamma C$ подчиняется различным законам в разные временные интервалы. В работе [28] были получены временные зависимости общего периметра доменных стенок L(t) на визуализированной полярной поверхности кристалла $T\Gamma C$ (рис.1.8).



Рисунок 1.8. Зависимость периметра доменных стенок от времени L(t) в промежутке времени от 0 до 360 мин – (а); сплошная линия – функция $L(t)\infty(t-t_0)^{\rho}$ с $t_0 = -8$ мин, $\rho = -0,303$. Зависимость L(t) на поздней стадии укрупнения – (b) подчиняется логарифмическому закону $L(t) \propto \left[ln\left(\frac{t}{t_0}\right)\right]^4$ [28].

Временные изменения полного периметра доменов на поверхности образца происходят быстро в начальные моменты времени и замедляются в поздние. Логарифмический закон поведения L(t) на поздней стадии наблюдения (рис. 1.8 b) свидетельствует, по мнению авторов [28], о закреплении доменных стенок дефектами кристалла.

8. Доменная структура кристалла ТГС термически необратима при температуре $T < T_C - 2^{\circ}C$. В работе [56] поведение сегнетоэлектрических доменов ТГС при изменении температуры (рис. 1.9) было исследовано с помощью электростатического силового микроскопа.



Рисунок 1.9. Изображения одной и той же области образца ТГС (40х40 мкм²) в процессе фазового перехода. Светлые и тёмные участки соответствуют положительному и отрицательному заряду на поверхности доменов. Нагрев при температурах: a) 35 °C; б) 44,4 °C; c) 46,5 °C; d) 48,2 °C; охлаждение: e) 49°C (T_C); f) 48,1 °C; g) 47,7 °C; h) 46,7 °C [56].

Температурные зависимости плотности доменов *N*, полученные при нагревании и охлаждении, сопоставлялись с аналогичными температурными зависимостями поляризации P_s (рис. 1.10, 1.11). Показано, что доменная структура термически обратима только в интервале температур $T_c - 2^0 C < T < T_c$.





Рисунок 1.10. Температурная зависимость плотности доменов *N* : черные точки - нагрев; белые точки – охлаждение [56].

Температурная Рисунок 1.11. Температурная зависимость доменов N: спонтанной поляризации P_s . Сплошная белые точки – линия – график $P^2=A\tau$, где A – постоянная величина, $\tau=(T_C T)/T_C$ [56].

8. Скорость бокового движения доменных стенок v в кристаллах группы ТГС возрастает при приближении температуры к точке фазового перехода. Как было показано в работе [51], характер временных зависимостей скорости v самопроизвольного бокового движения доменных стенок в кристалле ТГС различается не только для разных доменов, но и для разных концов одного домена, меняясь со временем по трём основным закономерностям: 1) скорость сначала постоянна, а затем уменьшается; 2) скорость монотонно уменьшается со временем; 3) скорость сначала растет, а затем уменьшается. Постоянное уменьшение скорости движения доменных стенок наблюдается при их взаимодействии с дефектами. В работе [57] были получены временные зависимости скорости бокового движения доменных стенок в номинально чистом кристалле ТГС и в кристаллах ТГС с примесями фосфора, хрома и L, α-аланина. Эти зависимости являются экспоненциально спадающими, а абсолютные значения скорости возрастают при $T \rightarrow T_{C}$ (рис.1.12).



Рисунок 1.12. Временные зависимости скорости бокового движения доменных стенок в кристаллах номинально чистого ТГС (а, б) и в кристалле ТГС, легированном L,α-аланином (в). Точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимирующие функции [57].

9. Доменная структура кристалла ТГС в узком температурном интервале вблизи фазового перехода является квазипериодической. В работе [58] при изучении методом АСМ фазового перехода в кристалле ТГС обнаружена метастабильная квазипериодическая доменная структура, существующая в узком температурном интервале вблизи точки фазового перехода, и полностью исчезающая при охлаждении образца до 48,5 °С (рис. 1.13).



Рисунок 1.13. Переход кристалла ТГС из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу, визуализированный с помощью АСМ в режиме пьезоэлектрического отклика: (а) – рельеф поверхности (010); фазовое изображение пьезоэлектрического отклика – (b); преобразование Фурье доменных картин, визуализированных при 49,2 °C – (d) и при 48,5 °C – (e). Температура фазового перехода $T_C = 49,5$ °C [58].

Как видно из вышеизложенного, исследования эволюции доменной структуры в кристаллах ТГС затрагивают много сторон этого процесса, но результаты, полученные разными авторами, крайне противоречивы, особенно, для температур, близких к точке фазового перехода, где такие исследования практически не проводились за исключением работ [30, 31, 59], в которых метод исследования и тип доменной структуры отличались от выбранных в настоящей работе. Существенным недостатком указанных работ является практически полное отсутствие каких-либо сведений об исследованных кристаллах (условия выращивания, степень чистоты, предыстория, условия перевода через точку Кюри п.), что В значительной степени осложняет интерпретацию И T. экспериментальных результатов и приводит к противоречиям в выводах. Поэтому исследования кинетики доменной структуры, установление механизмов её формирования являются актуальными для нахождения способов контроля и управления характеристиками сегнетоэлектрического материала.

1.1.2 Исследование эволюции доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов косвенными методами

Эволюция доменной структуры может быть исследована не только прямыми, но и косвенными методами, например, по измерениям временных зависимостей макроскопических параметров, которые зависят от доменной структуры [36, 42, 46, 47, 57, 60, 61]. Одним из преимуществ косвенных методов исследования является то, что макроскопические параметры отражают поведение доменной структуры не только на поверхности образца сегнетоэлектрического кристалла, но и в его объеме, что одновременно затрудняет сравнение с результатами прямых наблюдений.

Наиболее информативными, по-видимому, являются результаты косвенных исследований, полученные без наложения на кристалл внешних электрических полей. Единственный макроскопический параметр, который может быть измерен без какого-либо полевого воздействия на кристалл – это пироэлектрический коэффициент:

$$\gamma^{\sigma,\mathrm{E}} = \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\sigma,\mathrm{E}} \tag{4}$$

где $\vec{P_s}$ – вектор спонтанной поляризации, T – температура, σ – тензор механических напряжений, E – напряженность электрического поля, γ –вектор пироэлектрического коэффициента. Для одноосных полидоменных сегнетоэлектрических кристаллов пирокоэффициент равен производной макроскопической поляризации $P_{\Sigma} = \vec{P_s} \cdot \phi$ по температуре, где ϕ – коэффициент статической униполярности:

$$\varphi(t) = \frac{(s_{+}-s_{-})}{(s_{+}+s_{-})}, \ 0 \le |\varphi(T,t)| \le 1$$
(5)

где S_+ и S_- суммарные площади доменов с противоположными направлениями вектора спонтанной поляризации $\overrightarrow{P_s}$ (рис. 1.14).



Рисунок 1.14. Качественная демонстрация зависимости коэффициента статической униполярности ϕ от числа и положения доменных стенок [42].

Коэффициент статической униполярности φ является функцией не только температуры, но и времени, что вызвано, либо спонтанными изменениями доменной структуры [60], либо перестройками, стимулированными внешними воздействиями на кристалл [62]. Временные изменения пироэлектрического коэффициента при фиксированной температуре связаны только с изменением коэффициента униполярности φ :

$$\gamma^{\sigma}(t) = \frac{\Delta Q}{S \cdot \Delta T} \varphi(t), \tag{6}$$

где ΔQ – величина пироэлектрического заряда, $|\Delta T| \ll T$ – изменение температуры.

В работе [63] исследования пироэлектрического эффекта кристаллов ТГС с металлическими примесями Co⁺², Cr⁺³ проводились квазистатическим и динамическим методами (рис. 1.15).



Рисунок 1.15. Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента γ : а) номинально чистый кристалл ТГС; б) ТГС с примесью Co²⁺ 0,9·10⁻³ wt.%; в) ТГС с примесью Cr³⁺ 1,8·10⁻³ wt.%. Кривая 1 – динамическое измерение, кривая 2 – квазистатическое измерение, кривая 3 – теоретический расчёт [63].

Измерение температурной зависимости пироэлектрического коэффициента у квазистатическим методом показало, что внедрение металлических примесей в кристалл ТГС сдвигает температуру, при которой наблюдается максимум у и понижает абсолютные значения коэффициента у [63].

Чувствительность к состоянию доменной структуры проявляет и диэлектрическая проницаемость *ε*. Эта характеристика кристалла в значительной мере зависит от вклада осцилляций доменных границ и связанных с ними многочисленных актов локального пристеночного переключения поляризации в отклик сегнетоэлектрика на воздействие приложенного переменного электрического поля [6].

Существование доменного вклада В величину диэлектрической проницаемости, измеряемой в переменном электрическом поле - это явление индивидуальное для каждого семейства сегнетоэлектрических материалов. Наиболее ярко это свойство проявляется в сегнетоэлектрических кристаллах группы дигидрофосфата калия (KDP) [64-67], отличительной особенностью которых является существование достаточно широкой температурной области называемой (так области высоких значений 3 «плато») в аномально температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис.1.16, кривая 1). Дефекты, как примесные, так и радиационные, меняют вид температурной зависимости диэлектрической проницаемости кристалла KDP ниже точки фазового перехода, подавляя область «плато» тем сильнее, чем выше их концентрация (рис. 1.16, кривые 2-4). Аналогично влияет на зависимости $\varepsilon(T)$ и электрическое поле, уменьшающее доменных постоянное число стенок, смещающихся в переменном измерительном поле.



Рисунок 1.16. Зависимость $\varepsilon(T)$ для кристалла KDP с различным содержанием ионов хрома: 1 – номинально чистый KDP; 2, 3, 4 – n=10¹⁸, 10¹⁹, 10²⁰ см⁻³ E_{*}=1 В/см [68].

Для высококачественного ТГС величина действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{22}(f,T)$, зависящей от частоты и температуры,

есть сумма:

$$\varepsilon'_{22}(f, T) = \varepsilon'_{22ind}(f, T) + \varepsilon'_{22dom}(f, T), \tag{7}$$

индуцируемой компоненты ε'_{22ind} , которая определяется его восприимчивостью, и доменной компоненты ε'_{22dom} , пропорциональной общему периметру доменных границ монокристалла и спонтанной поляризации. В совершенном кристалле ТГС при $T \leq 47^{\circ}C$ индуцируемая компонента составляет лишь шестую часть от доменной, а вблизи точки Кюри – еще меньшую [69]. С понижением температуры величина доменной компоненты уменьшается. Такую закономерность авторы работ [61, 69] связывают с укрупнением доменной конфигурации и, как следствие, уменьшением полного периметра доменных стенок.

1.1.3 Влияние дефектов на доменную структуру сегнетоэлектрических кристаллов

Основные физические свойства сегнетоэлектрических кристаллов значительно меняют присутствующие в них дефекты [3, 6, 41, 70], влияющие, в частности, на статические и динамические свойства доменной структуры. Одной устойчивого ИЗ практически важных задач является создание высокоуниполярного (в монодоменного) состояния идеале _ сегнетоэлектрического кристалла без воздействия внешнего электрического поля, и одним из способов решения этой задачи является введение дефектов, либо на стадии выращивания кристалла, либо тем или иным способом в уже выращенный кристалл.

Учитывая цель и задачи настоящей работы, рассмотрим закономерности влияния дефектов на доменную структуру сегнетоэлектрических кристаллов на примере модельного сегнетоэлектрика ТГС. Дефекты в этом кристалле создаются в процессе выращивания путем включения в раствор примесей внедрения, замещения, а также их комбинации, или через воздействие на сегнетоэлектрический кристалл потока быстрых частиц (электронов, нейтронов и др.) и электромагнитных квантов высокой энергии (рентгеновское и гамма излучение) [3, 71, 72].

Примесные дефекты, введенные в кристалл при его выращивании в сегнетоэлектрической фазе, фиксируют существующую доменную структуру, которая сохраняет свою первоначальную форму даже после омоложения кристалла в парафазе. Закрепление доменных стенок дефектами существенно затрудняет процессы переориентации спонтанной поляризации под действием внешних полей [73].

Примеси внедрения в виде атомов металлов, связываясь с атомами кислорода и азота глициновых молекул и с кислородом SO₄ групп, создают в кристаллической решетке TГС хелатные комплексы – наиболее прочные в случае ионов Cu⁺², Cr⁺³, Fe⁺³[74]. Примеси металлов создают в кристалле эффективное внутреннее электрическое поле, закрепляющее не только доменные стенки, но и целые области в объеме кристалла [75], что приводит, в частности, к искажению и смещению петель диэлектрического гистерезиса (рис.1.17).



Рисунок 1.17. Петли гистерезиса для кристаллов группы ТГС: (a) чистый отожжённый ТГС; (б) ТГС с примесью хрома; (в) дейтерированный ТГС; (г) кристалл ТГС с примесью L,α-аланина с добавлением NH₄H₂PO₄ [75].

Примесь замещения, например, схожая с молекулой глицина $NH_3^+CH_2COO^$ по структуре и химическому составу молекула α -аланина $NH_3^+CH_2CHCOO^-$, частично замещает глицин в структуре кристалла, но без обращения её дипольного момента, поскольку группа CH_3 и водород α -аланина не меняются местами (рис. 1.18). При выращивании кристалла при температурах ниже T_C молекулы α-аланина встраиваются в кристаллическую решетку кристалла всегда однообразно – с одинаково ориентированными диполями вдоль одного из направлений полярной оси [41], благодаря чему возникает поле диполей, поляризующее решетку в одном направлении. К тому же, вхождение более крупной молекулы α-аланина в кристаллическую решетку сопровождается локальным механическим напряжением, направленным вдоль полярной оси, и связанным с ним локальным электрическим полем, которое также оказывает ориентирующее воздействие на окружающие молекулы глицина, монодоменизируя кристалл.



Рисунок 1.18. Структурные формы молекул: a) глицина; б) L,α-аланина [76].

Таким образом, примеси внедрения (Cu⁺², Cr⁺³, Fe⁺³ и др.) и замещения (аланин и другие структурно-близкие аминокислотные молекулы), встраиваясь в кристаллическую решетку триглицинсульфата, приводят к образованию в кристалле электрических полей и механических напряжений, которые, становятся причиной выключения части объема образца из процесса переполяризации и увеличения поля, необходимого, чтобы переключить эту часть объема [74, 75]. В кристаллах группы ТГС примеси ответственны за уменьшение спонтанной поляризации \vec{P}_s , увеличение коэрцитивного поля E_c , возникновение внутреннего поля смещения E_{c_M} и удлинение процесса сегнетоэлектрического старения (Таблица 1.) [75].

Таблица 1. Характеристики кристаллов группы ТГС, рассчитанные из петель диэлектрического гистерезиса: TGS – чистый отожженный ТГС; TGS:Cr – ТГС с примесью хрома; DTGS – дейтерированный ТГС; LATGS+ADP – кристалл ТГС с примесью L, α-аланина с добавлением NH₄H₂PO₄ [75].

Кристалл	P_S , мкК/см ²	E_c , к \mathbf{B} /см	E_b , кВ/см
TGS	2.3	0.25	0.05
TGS:Cr	1.1	0.9	0.1
DTGS	2.1	0.7	0.35
LADTGS + ADP	1.75	0.2	0.1

Наличие дефектов различной природы в кристалле приводит не только к уменьшению значений є, но и к размытию фазового перехода со смещением (рис. 1.19 [76], 1.20 [77]).



Рисунок 1.19. Зависимость диэлектрической проницаемости ε от температуры для кристалла ТГС с различными дозами облучения электронами (энергия 0,45 Мэв, поток электронов 2,1 \cdot 10¹³ электрон/(см² \cdot мин). Время облучения в минутах обозначено цифрами от 0 до 10 [76].



Рисунок 1.20. Зависимость действительной части (ε_0') начальной комплексной диэлектрической проницаемости (ε_0^*) и ее обратной величины ($1/\varepsilon_0'$) от температуры для номинально чистого кристалла ТГС (а), ТГС+Сr³⁺ (б), ТГС+L, α -аланин (в). Значения получены в режиме нагрева в полях $E_0 \leq 0.4$ В · см⁻¹[77].

Большое количество дефектов сложной структуры создается в ТГС под действием радиации [71]. Эти дефекты, так же как и примесные, меняют прежде всего те свойства кристалла, которые зависят от поведения его доменной структуры [78]. Согласно данным ЭПР-исследований [79-81], в кристалле ТГС под воздействием рентгеновского и у-излучения вследствие обрыва водородных связей появляются радикалы, в частности, нестабильный парамагнитный радикал на глицине I, не изменяющий симметрию решетки и почти не *СН*₂*СООН* влияющий на взаимодействие между молекулами. С течением времени спектры ЭПР демонстрируют значительное уменьшение интенсивности линии радикала *ĊH*₂*COOH* И одновременный рост интенсивности линий стабильного радикала *NH*⁺₃*CHCOO*⁻, возникающего на глицинах Π И III. Радикал $NH_3^+CHCOO^-$, в отличие от нестабильного радикала $\dot{C}H_2COOH$, несимметричен и

поэтому препятствует переполяризации кристалла.

Таким образом, структурные отклонения, возникающие В облучению, сегнетоэлектриках, подвергнутых приводят К значительным изменениям основных физических свойств кристалла. Радиационные дефекты, подобно примесным, закрепляют доменные границы, стабилизируя, таким образом, доменную структуру сегнетоэлектрического кристалла [82-85]. Искажение петель гистерезиса, наблюдаемое для облученных кристаллов, также объясняется существованием внутреннего электрического поля смещения, создаваемого радиационными дефектами [72]. В общем случае, изменения свойств различных сегнетоэлектрических кристаллов в результате действия радиации качественно схожи: наблюдается изменение температуры фазового перехода T_c , возрастание коэрцитивного поля E_c , уменьшение диэлектрической проницаемости є и возникновение поля смещения E_{cm} .

1.2 Применение методов атомно-силовой микроскопии для исследований доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов

Из множества методов визуализации доменной структуры сегнетоэлектриков (поляризационная микроскопия [86], травление поверхности [87], метод заряженных порошков [88], метод нематических жидких кристаллов [89], электронная микроскопия [90] и др.) ни один не стал универсальным, применимым для любых сегнетоэлектриков, а их разрешающая способность перестала соответствовать требованиям, предъявляемым к исследованиям микро-и наноструктурированных объектов.

Мощнейшей методикой изучения сегнетоэлектрических материалов стала сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), которая в разных её вариациях позволяет исследовать динамику сегнетоэлектрического фазового перехода, процессы локального переключения поляризации, статику и динамику доменной структуры, топографию и структуру доменных границ, влияние окружающей среды, в частности, влажности на доменную структуру и т.д. СЗМ в настоящее время является единственной универсальной методикой, применяемой для исследования монокристаллов разного структурного типа, керамик, композитов, тонких пленок, полимеров и др. Естественно, что данный метод стал ведущим инструментом для визуализации доменной структуры сегнетоэлектриков. Информация о закономерностях формирования доменной структуры сегнетоэлектриков, полученная с помощью СЗМ, стала основой развивающейся нанодоменной инженерии [91], ориентированной на создание регулярных доменных конфигураций для решения важных практических задач [13-15].

СЗМ регистрирует силы взаимодействия между наконечником зонда (кантилевера) и поверхностью образца. На рисунке 1.21 изображена схема микроскопа. включающая: датчик, определяющий смещение кантилевера, систему обратной связи, которая контролирует и регулирует отклонения кантилевера, механическую систему сканирования и компьютерную систему для сбора данных и обработки изображений. Кантилевер с интегрированным служит Сам наконечником датчиком силы. кантилевер изготовляется фотолитографическим методом из SiO_2 или Si_3N_4 и имеет, как правило, прямоугольную или треугольную форму [92, 93].



Рисунок 1.21. Схема сканирующего силового микроскопа в контактном статическом режиме: (1) кантилевер, (2) встроенный наконечник, (3) образец, установленный на пьезотрубке, действующей в качестве механической системы сканирования. На вставке: упругая деформация поверхности образца при сканировании [92].

Для регистрации движения кантилевера используется схема, реализуемая в большинстве силовых микроскопов. Лазерный луч фокусируется на задней стороне кантилевера и, отражаясь, попадает на определенный сегмент позиционно-чувствительного детектора (фотодиода). Кантилевер, отклоняясь при взаимодействии зондирующего наконечника с поверхностью образца, изменяет угол отражения лазерного луча, что фиксируется детектором, чувствительность которого 10^{-5} нм ·c^{1/2}. Поэтому с помощью СЗМ можно измерять силы взаимодействия в диапазоне 10^{-14} - 10^{-4} H.

Для регистрации сил ближнего и дальнего действия существуют два режима работы: статический контактный (зонд находится В непосредственном физическом контакте с поверхностью образца) и динамический бесконтактный (расстояние между зондом и образцом порядка 1-100 нм). В статическом режиме кантилевер изгибается в ответ на силу, действующую между зондом и образцом, пока не установится статическое равновесие. В динамическом режиме наконечник осциллирует с определенной частотой, а взаимодействие между зондом и образцом проявляется, как изменение этой частоты. В бесконтактном динамическом режиме расстояние *z* между зондирующим наконечником и поверхностью образца составляет порядка 1-100 нм.

Применительно к сегнетоэлектрическим кристаллам основным режимом работы является атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющая измерять рельеф исследуемой поверхности посредством регистрации сил взаимодействия (близкодействующих сил Ван-дер-Ваальса) между зондом и поверхностью образца [94-101]. В исследованиях поверхности сегнетоэлектрических кристаллов в основном применяется атомно-силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика, позволяющая получать картины пространственного распределения поляризации даже при полной компенсации связанных зарядов за счет процессов экранирования. При сканировании поверхности образца между прижатым к поверхности проводящим зондом и нижним электродом прикладывается электрическое переменное поле, вызывающее за счет обратного пьезоэлектрического эффекта механические колебания поверхности образца на частоте прикладываемого поля. Пьезоэлектрическая деформация r_j , вызванная приложенным полем имеет вид:

$$r_j = d_{ij}E_i(i=1,2,3;j=1,2,...,6),$$
 (8)

где d_{ij} – компонента пьезоэлектрического тензора, а E_i – напряженность поля. В монодоменном сегнетоэлектрическом кристалле пьезоэлектрический тензор связан со спонтанной поляризацией P_s :

$$d_{ij} = \varepsilon_{im} Q_{jmk} P_{sk}, (i,k,m=1,2,3; j=1,2,...,6),$$
(9)

где ε_{im} – диэлектрическая постоянная, а Q_{jmk} – постоянная электрострикции.

Линейная зависимость пьезоэлектрических коэффициентов от спонтанной поляризации кристалла (9) приводит к тому, что знак d_{ii} определяется направлением \vec{P}_S , и полярность доменов можно определять по знаку пьезоэлектрической деформации: если направления \vec{P}_{S} и \vec{E} совпадают, то наблюдается локальное удлинение образца, если противоположны – локальное сжатие. Следовательно, в переменном электрическом поле поверхности колеблются противофазе антипараллельных доменов В (рис. 1.22). Одновременная регистрация на частоте внешнего поля амплитуды и фазы сигналов деформационного соответствующих вертикальному отклика, кантеливера, отклонению позволяет восстановить пространственное распределение поляризации в приповерхностном слое, т.е. визуализировать доменную картину.



Рисунок 1.22. Пьезоэлектрический эффект в сегнетоэлектрическом кристалле со 180° -ой доменной конфигурацией: а) направление вектора напряжённости \vec{E} приложенного поля совпадает с направлением \vec{P}_S домена; б) направления векторов \vec{E} и \vec{P}_S не совпадают.
Компонента пьезоэлектрической деформации вдоль нормали к поверхности образца имеет вид:

$$r = \frac{\Delta Z}{Z} = \mp d_{33}E$$
или $\Delta Z = \mp d_{33}V,$ (10)

где d₃₃ – продольная компонента пьезоэлектрического тензора, ΔZ – локальная деформация образца, Z – толщина образца, V – приложенное напряжение. Знак Т определяется пьезоэлектрическим коэффициентом доменов с противоположной Изменение топографии полярностью. (неровности поверхности) образца измеряется в АСМ с точностью до нанометра, соответственно, наложение сигнала пьезоэлектрической деформации на сигнал топографических изменений поверхности значительно уменьшает чувствительность метода пьезоэлектрического отклика. Из равенства $\Delta Z = \mp d_{33}V$ следует, что для повышения чувствительности метода напряжение, напряженность необходимо увеличить однако, приложенного электрического поля при этом должна оставаться ниже значения коэрцитивного поля сегнетоэлектрического образца исключения процессов для переключения поляризации, которые могут привести к искажению изображения поверхности кристалла.

Проблема относительно низкой чувствительности статического режима пьезоэлектрического отклика была решена путем использования динамического режима визуализации на основе модуляции приложенного напряжения $V = V_0 \cos(\omega t)$. Смещение кантилевера измеряется с помощью стандартной методики (рис. 1.23).



Рисунок 1.23. Схема определения сигнала пьезоэлектрического отклика вследствие вертикальной вибрации кантилевера [101].

Изображение доменной конфигурации получается за счет регистрации первой гармоники вертикальных колебаний кантилевера на поверхности:

$$\Delta Z = \Delta Z_0 \cos(\omega t + \varphi), \tag{11}$$

где $\Delta Z_0 = d_{33}V_0$ – амплитуда колебаний, а φ – разность фаз между напряжением и информацию пьезоэлектрическим откликом, несущая 0 направлении поляризации. Если к зонду приложено модулирующее напряжение, то будут положительные (вектор поляризации направлен вниз) домены осциллировать в фазе с приложенным напряжением и разность фаз будет равна $\varphi(+) = 0^{\circ}$, а отрицательные домены (вектор поляризации направлен вверх) – в противофазе, т.е. $\varphi(-) = 180^{\circ}$ (рис. 1.24) [102].



Рисунок 1.24. Разность фаз между модулирующим напряжением и сигналом пьезоэлектрического отклика: а) $\varphi(+) = 0^{\circ}$; б) $\varphi(+) = 180^{\circ}$.

Переход от области (домена) с одним направлением спонтанной поляризации к области (домену) с противоположным направлением $\vec{P_s}$ сопровождается изменением разности фаз и в результате сканирования получается фазовое изображение доменной конфигурации на поверхности сегнетоэлектрического кристалла.

1.3 Применение корреляционного анализа для описания эволюции доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов

1.3.1 Формирование доменной структуры сегнетоэлектриков, как процесс упорядочения двухфазных систем

Множество систем различной природы при определенной температуре переходят из однофазного состояния в двухфазное. Теоретическому анализу кинетики упорядочения таких систем после перехода из однофазной области температур в двухфазную посвящено немало работ [например, 103-105], однако достичь детального понимания этого процесса до настоящего времени не удалось. Одна из причин – многообразие двухфазных систем с различными физикохимическими свойствами. Другая - тот факт, что упорядоченная фаза не организуется мгновенно и система эволюционирует к равновесию сложным Масштаб упорядоченных областей образом. растет постепенно, ввиду конкуренции различных фаз с нарушенной симметрией, стремящихся перейти в состояние равновесия. Для иллюстрации этой идеи рассмотрим простейшую ферромагнитную модель Изинга [106]. На рисунке 1.25 изображена зависимость спонтанной намагниченности от температуры.



Рисунок 1.25. Температурная зависимость намагниченности в модели Изинга при нулевом приложенном поле. Схема иллюстрирует спонтанное нарушение симметрии при T_C . Стрелка указывает направление времени, начиная с начального момента времени t=0, от температуры T_I (выше точки фазового перехода T_C) до T_F (ниже T_C) [39].

При температуре T_F присутствуют сразу две равновесные фазы с намагниченностью $\pm M_0$. Однако сразу после фазового перехода, система находится в неустойчивом неупорядоченном состоянии.

В обзоре А. Брэя [39] изложен универсальный подход для описания переходов двухфазных систем (физических или химических) к термодинамическому равновесию, которое в реальности никогда не достигается, а вместо этого развивается сеть доменов (равновесных фаз), размеры которых растут со временем *t*. Эта ситуация проиллюстрирована на рисунке 1.26, в которой показан результат моделирования методом Монте-Карло эволюции двумерной модели Изинга, закаленной от $T_I = \infty$ до $T_F = 0$.



Рисунок 1.26. Моделирование Монте-Карло, соответствующее росту домена в двумерной модели Изинга. Размер системы составляет 256х256 пикселей, а моментальные снимки соответствуют 5, 15, 60 и 200 шагу Монте-Карло после понижения температуры от $T=\infty$ [39].

В упомянутой системе параметр порядка (намагниченность ферромагнетика в модели Изинга) является скалярной величиной, принимающей только два значения «+M₀», «-M₀». За доменную стенку здесь принимается простейшая форма топологического дефекта – поверхность, отделяющая области двух равновесных фаз, и на которой параметр порядка обращается в ноль. Доменная стенка является топологически устойчивой: локальные изменения параметра порядка могут перемещать стенку, но не могут ее уничтожить. Процесс упорядочения двухфазной системы может проходить в условиях, когда параметр порядка либо консервативен, либо неконсервативен, что определяет механизм и временной закон роста фаз.

В случае, если система характеризуется неконсервативным параметром порядка, поверхностное натяжение доменной стенки, действующее в каждой её пропорционально средней кривизне границы. Если точке, рассмотреть сферическую область радиусом *R* в трёх измерениях, то расчет силы будет аналогичен расчету избыточного давления внутри сферы. Если сила на единицу площади равна F, то работа, выполняемая силой на бесконечно малом радиусе dR, составляет $4\pi FR2 dR$. Приравнивая это к бесконечно малой поверхностной энергии $8\pi\sigma R dR$, получаем $F = 2\sigma/R$. Эта сила заставляет стенку двигаться со скоростью пропорциональной локальной кривизне. Таким образом, эволюция доменной конфигурации обусловлена поверхностным натяжением доменных границ. В работе [107] выдвигалось похожее предположение о причинах движения доменных границ в кристаллах ТГС и с-доменного титаната бария. Самопроизвольное движение доменов, вытянутых в определенном направлении, происходит действием сил электрического поля, эквивалентного под лапласовскому давлению, напряженность которого имеет вид: $E = \frac{\sigma}{2P_{*}R}$, где σ энергия единицы площади стенки, R - радиус кривизны доменной стенки, P_s спонтанная поляризация.

В консервативном поле параметра порядка в поздние моменты времени доминирующим механизмом роста фазы становится перенос параметра порядка от границ с высокой степенью кривизны к областям с низкой степенью кривизны путем диффузии через межфазную границу [39].

По формальному признаку, ввиду того что доменная структура одноосного сегнетоэлектрика характеризуется двумя противоположными направлениями вектора спонтанной поляризации, можно использовать формализм модели Изинга для описания процессов формирования 180°-ой доменной структуры (рис. 1.27).

41



Рисунок 1.27. Температурная зависимость спонтанной поляризации одноосного сегнетоэлектрика при нулевом приложенном поле. Схема иллюстрирует спонтанное нарушение симметрии при T_C . Стрелка указывает направление времени, начиная с начального момента времени t=0, от температуры T_I (выше точки фазового перехода T_C) до T_F (ниже T_C).

В ряде работ фазовый переход II рода, который характерен и для исследуемых в настоящей работе кристаллов ТГС, отождествляется со спинодальным механизмом распада [108]. В частности, показано, что после бесконечно быстрого перевода из неупорядоченной фазы в упорядоченную переход неравновесной системы к состоянию равновесия может быть реализован по двум сценариям: непрерывный (спинодальный) механизм и прерывистый (бинодальный). Описание спинодального механизма распада базируется на волновом представлении параметра порядка η [109]. При спинодальном механизме переход к равновесному состоянию реализуется за счет увеличения динамических флуктуаций параметра порядка η (рис. 1.28)



Рисунок 1.28. Динамическая флуктуация параметра порядка, которая представляют собой суперпозицию пространственных волн, амплитуда которых возрастает со временем [108].

Пространственно-временная корреляция поля параметра порядка при спинодальном механизме превращения характеризуется макроскопическим масштабом, который описывается асимптотикой $\propto t^{\alpha}$. При рассмотрении спинодального механизма распада упорядочивающихся сплавов в [108} отмечается, что при укрупнении частицы дисперсной фазы показатель степени временной зависимости макроскопического масштаба отражает различные механизмы упорядочении двухкомпонентной системы [110]:

– в работе [111] показатель степени $\alpha = \frac{1}{2}$ отражает механизм, при котором процесс укрупнения фазы контролируется межфазной поверхностью [112], что полностью согласуется со случаем несохраняющегося параметра порядка в работе [108], а также в работе [39], в которой рост домена был обусловлен поверхностным натяжением доменных границ;

- $\alpha = \frac{1}{3}$ свидетельствует о реализации механизма объемной диффузии [113], что соответствует случаю консервативного поля в [39];

– показатель $\alpha = \frac{1}{5}$ характерен для эволюции неоднородной структуры с дефектами при спинодальном распаде [109].

Таким образом, определение основных закономерностей процесса эволюции двухфазных систем к равновесному состоянию после фазового перехода сводится к анализу временных зависимостей характерного масштаба одной фазы.

сегнетоэлектрикам, быстро Применительно К охлажденным ИЗ параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, кинетика фазового перехода рассматривалась В работе [114]. Проводился теоретический анализ свежесформированной непериодической доменной структуры, доменные стенки которой смещались в процессе релаксации в стремлении к периодической конфигурации. Временная зависимость релаксационного процесса определялась, как $\sim t^{\frac{1}{2}}$. Такая зависимость означает, по мнению авторов, что процесс релаксации очень длительный, а в реальных условиях не завершается. Сам период доменной структуры в кристалле сегнетоэлектрика зависит от глубины переохлаждения образца T_C – T и от случайного распределения дефектов в образце кристалла.

В теоретической работе [115] в рамках теории Гинзбурга-Ландау изучалась эволюция неравновесной 180° -ой доменной структуры к состоянию термодинамического равновесия вблизи критической точки. Показано, что развитие систем с несохраняющимся параметром порядка происходит таким образом, что что корреляционный радиус r_k меняется со временем по закону:

$$r_k(t) = \sqrt{r_k^2(0) + \frac{2}{3}t},$$
(12)

из чего следует, что размеры доменов системы растут по диффузионному закону $\sim \sqrt{t}$.

Вблизи критической точки $(\frac{T_c-T}{T_c} \ll 1)$, где корреляционный радиус мал, качественный анализ процесса был рассмотрен путём построения фазового портрета в переменных $\bar{\eta}$ и *D*, где $\bar{\eta}$ – среднее значение параметра порядка, а D = C(0, t) – корреляционная функция при $\vec{r} - \vec{r}' = 0$ (рис. 1.29).



Рисунок 1.29. Фазовый портрет системы в переменных $\bar{\eta}$ и *D* с указанием особых точек (римскими цифрами). Пунктирные линии – сепаратрисы. Арабскими цифрами обозначены секторы фазового портрета [115].

При температуре выше T_c существует один устойчивый узел, который соответствует неупорядоченному однородному состоянию системы (для сегнетоэлектрика – параэлектрическая фаза). При температуре ниже T_c существуют четыре особые точки.

Точка I – неустойчивый узел, соответствующий неупорядоченному однородному состоянию системы.

Точка II – устойчивый узел, соответствующий упорядоченному однородному состоянию системы с поляризацией сонаправленной внешнему полю.

Точка III – устойчивый узел, соответствующий упорядоченному однородному состоянию системы с поляризацией направленной против внешнего поля. Точки II и III соответствуют монодоменному состоянию кристалла, в то время как точка IV является устойчивым узлом, соответствующим реализации полидоменного состояния.

Точки V и VI – седловые точки, отвечающие такой полидоменной структуре, при которой объемная доля доменов с одним направлением вектора спонтанной поляризации будет превышать долю доменов другого типа.

Несомненный интерес представляет экспериментальная проверка данных теоретических зависимостей, которая до настоящего времени отсутствует.

1.3.2 Статистическое описание эволюции доменной структуры кристаллов триглицинсульфата

В работах [19, 28, 30, 59] были изложены исследования доменной структуры ΤΓC. основанные сегнетоэлектрического кристалла на использовании статистических методов описания разупорядоченных систем [39]. Развитие охлажденном кристалле ТГС анализировалось с доменов В помощью пространственно-временной корреляционной функции вида:

$$C(r,t) = \langle P(r,t)P(0,t) \rangle \tag{13}$$

где параметр порядка *P* определен таким образом, что значения P=+1 соответствуют доменам с одним направлением спонтанной поляризации $\vec{P_s}$, P=-1 – доменам с противоположным направлением спонтанной поляризации $\vec{P_s}$. Корреляционные функции, полученные вдоль двух кристаллографических

направлений [001] и [100], обозначенные в работе [19], соответственно, C_{\parallel} и C_{\perp} , представлены на рисунке 1.30.



Рисунок 1.30. Корреляционные функции C(r, t) в разные моменты времени, (а) вдоль кристаллографического направления [001], (б) вдоль кристаллографического направления [100] [19].

Наличие осцилляций абсолютных значений C(r, t) имеет место только для корреляционных функций, рассчитанных вдоль направления [001]. В таком различном поведении авторы видят отражение анизотропии кристалла вдоль разных кристаллографических направлений.

В работе [19] найдена и проанализирована временная зависимость, так называемой, характеристической длины $L_c(t)$. Данный параметр определялся, как расстояние, на котором абсолютное значение корреляционной функции C(r,t) становится равным 0,5. Временная зависимость характеристической длины $L_c(t)$ подчиняется степенному закону

$$L_{\rm c}(t)\infty(t-t_0)^{\alpha},\tag{8}$$

где $t_0 = -40.5$ (сек.) и $\alpha = 0.32$ (рис. 1.31). Отрицательное значение t_0 авторы объясняют тем фактом, что зарождение домена начинается раньше, чем он становится визуально заметным.



Рисунок 1.31. График зависимости приведённой характеристической длины от времени $L_c(t)/L_c(60)$ [19].

В работе [28] для визуализации доменной структуры, образовавшейся после перевода кристалла ТГС из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, использовалась методика СЗМ. Корреляционные функции (13), полученные для разных моментов времени, представлены на рисунке 1.32.



Рисунок 1.32. Пространственно-временные корреляционные функции C(r,t), соответствующие одному кристаллографическому направлению, в различные моменты времени t = 5, 15, 25, 40, 50, 75, 105, 148, 185, 237, 300, 360 мин [28].

Параметром, по которому проводился анализ поведения доменной структуры, также являлась корреляционная длина $L_c(t)$. Временная зависимость корреляционной длины при температуре 43⁰*C* представлена на рисунке 1.33.



Рисунок 1.33. Временная зависимость корреляционной длины в течение 360 мин. Сплошная линия соответствует степенному закону $\propto (t - t_0)^{\alpha}$ с $t_0 = -7$ мин и $\alpha = 0,295$ [28].

Быстрый рост функции в начальные моменты времени лучше всего соответствует степенному закону $\propto (t - t_0)^{\alpha}$. Авторы отмечают, что в поздней стадии укрупнения доменной структуры (время наблюдения от 50 мин до 400 мин) закон временной зависимости корреляционной длины меняется на логарифмический $\propto \left[ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right]^4$.

Упомянутые исследования продемонстрировали, что метод корреляционных функций применим в широком температурном интервале, но не дали ответа на вопрос, подходит ли метод для анализа эволюции системы в температурном интервале вблизи точки фазового перехода.

В работе [39] показано, что укрупнение доменной структуры является феноменом динамического скейлинга; вид доменов в более поздние времена является статистически подобным тем, которые имели место в начальные моменты времени. В общих чертах гипотеза скейлинга утверждает, что в поздние моменты времени существует один характерный масштаб $L_c(t)$ длины, такой, что доменная структура (в статистическом смысле) не зависит от времени. Существование одной характерной длины L_c , согласно гипотезе скейлинга, означает, что корреляционная функция имеет форму $C(r, t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right)$.

Гипотеза скейлинга подтверждается данными моделирования и экспериментом. В работах [28, 30] был проведен анализ развития визуализированной доменной структуры номинально чистого кристалла ТГС (пространственная размерность исследуемой системы d = 2. Рисунок 1.34 демонстрирует скейлинговую функцию $f\left(\frac{r}{L_c}\right)$ для доменной структуры ТГС.

Было показано, что все кривые $C(r, t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right)$ убывают почти линейно к масштабному расстоянию ~2 по закону f(x) = 1 - 0.5x (рис. 1.34), что свидетельствует о существовании явления динамического скейлинга для рассматриваемой системы. Такое поведение функции авторы работы интерпретируют как закон Порода [39], что находится в хорошем соответствии с теоретическим предсказанием и численным моделированием для линейных коэффициентов f(x) в двумерной модели Изинга [117]. В данной работе излагается идея о том, что скейлинговые свойства кинетики роста универсальны для широкого класса систем, а скейлинговые функции зависят только от пространственной размерности системы [112].



Рисунок 1.34. Скейлинговая функция $C(r,t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right)$ для доменной структуры кристаллов ТГС при температуре 43 °C в разные моменты времени. Вставка показывает линейно убывающую часть функции скейлинга f(x) = 1 - 0.5x [28].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что спонтанная эволюция доменной структуры, стимулированная только лишь переводом сегнетоэлектрика через точку Кюри со скоростью, обеспечивающей исходное термодинамически неравновесное полидоменное состояние кристалла, но не приводящей к разрушению образца в процессе охлаждения, экспериментально исследована недостаточно. Практически отсутствует информация о подобных исследованиях, проводившихся даже для модельных кристаллов ТГС, в том числе, и со специально введенными структурными дефектами, при температурах близких к T_C. Поскольку формирование равновесной сегнетоэлектрической доменной структуры – это частный случай кинетики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка, то проведение подобных исследований имеет своей целью не только решение специфических, направленных а развитие доменной инженерии задач физики сегнетоэлектрических явлений, но и общих, зависящих от природы установление не исследуемых систем, закономерностей эволюции их доменных конфигураций.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Основной целью настоящей работы является исследование эволюции доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов ТГС. Для реализации данной цели были выбраны состаренные кристаллы ТГС со сформировавшейся доменной структурой. Хотя кристаллическая структура ТГС $[NH_2CH_2COOH]_3H_2SO_2$ сложна (рис. 2.1), этот монокристалл к настоящему времени является одним из наиболее исследованных собственных одноосных сегнетоэлектриков, что облегчает понимание и интерпретацию результатов любых новых исследований, как сегнетоэлектрического фазового перехода II рода, так и поведения 180° —ых доменных структур.



Рисунок 2.1. Схематическое изображение части элементарной ячейки ТГС: а) сегнетоэлектрическая фаза (T < Tc); б) параэлектрическая фаза (T > Tc). G1, G2, G3 –глициновые группы [118].

В точке Кюри кристалл демонстрирует типичный сегнетоэлектрический фазовый переход II рода $P2_1/m \rightarrow P2_1$. Температура фазового перехода $T_c = 49^{\circ}C$ лишь немного выше комнатной температуры, что является весьма благоприятным условием для экспериментальных исследований.

Номинально чистый, оптически прозрачный, без видимых дефектов кристалл ТГС был выращен на кафедре экспериментальной физики ВГУ методом

регулируемого понижения температуры в интервале 66.6° C – 39.2° C, (т.е., с переходом через T_{c} в процессе роста) из трижды перекристаллизованной соли (рис. 2.2).



Рисунок 2.2. Изображение кристалла ТГС в плоскости, перпендикулярной полярной оси.

Образцы для измерений размерами $5 \times 5 \times 1$ мм³ изготавливались раскалыванием бруска, вырезанного с помощью нитяной пилы из пирамиды роста (110) (рис.2.3 в) по плоскости спайности (010), перпендикулярной полярной оси *b*.



Рисунок 2.3. Габитус кристалла ТГС выращенного методом регулируемого понижения температуры пересыщенного водного раствора с переходом через точку Кюри (а), (б). Блок кристалла, из которого избирались образцы для измерений (в).

Все образцы без электродов длительное время хранились в эксикаторе при комнатной температуре для минимизации в них механических напряжений и релаксации системы естественных ростовых дефектов к равновесному состоянию.

Кроме номинально чистых кристаллов ТГС были исследованы кристаллы, содержащие примесные дефекты в виде ионов фосфора P^{5+} , хрома Cr^{3+} , молекул L, α -аланина, а также радиационные дефекты, созданные рентгеновским облучением. Ожидать сколь-либо заметных изменений доменной структуры, как спонтанных, так и в результате полевого воздействия, у сильнолегированных кристаллов не имеет смысла, поскольку большая концентрация дефектов формирует стабильное высокоуниполярное состояние [41] кристалла, при котором изучение динамики доменной структуры теряет смысл. В настоящей работе исследовались кристаллы с концентрациями дефектов, не подавляющими подвижности доменной структуры. Кристалл с примесью замещения – молекулами L, α -аланина (АТГС) был выращен из раствора с концентрацией в нем L, α -аланина 10 мол.%.

Для создания в объеме кристалла радиационных дефектов образцы номинально чистого ТГС подвергались при комнатной температуре рентгеновскому облучению CuK_α с энергией квантов 30 кэВ и с мощностью дозы 240 кР/ч. Для получения различных концентраций радиационных дефектов экспозиционная доза облучения набиралась с шагом 24 кР. Облучение образцов проводилось на кафедре физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета.

Кристаллы ТГС с примесью фосфора (ТГСФ), которая в значительной степени меняет пироэлектрические свойства кристалла [119, 120], были выращены температурах ниже точки Кюри из раствора смеси солей триглицинсульфата и триглицинфосфата, взятых в соотношении 1:1.

Кристаллы с примесью внедрения в виде ионов хрома Cr^{3+} ТГСХр были выбраны из-за высокой степени униполярности их доменной структуры, вызванной хелатными комплексами биглицинсульфата хрома в структуре кристалла [68, 121]. Кристалл ТГСХр был выращен при температурах ниже точки Кюри из раствора, содержащего 1 mol.% соли $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$.

Температура фазового перехода для всех исследованных образцов определялась по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$.

Исследования доменного вклада в диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрических кристаллов проводились также для кристалла сегнетовой соли (KNaC₄H₄O₆·4H₂O) – монокристалла, имеющего два фазовых перехода второго рода P2₁2₁2 \rightarrow P2₁ при температурах T_{C1}= -18° C и T_{C2}=24°C, что позволило проанализировать влияние температуры фазового перехода на величину доменного вклада. В кристаллах сегнетовой соли два типа доменов: ab- и ас-домены. Границы *ab*- и *ac*-доменов расположены параллельно ромбическим плоскостям (001) и (010) соответственно. Известно, что *ab*-домены отличаются более выраженной устойчивостью к внешним воздействиям. Кристалл был выращен в Институте кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Исследование диэлектрических свойств в слабых и сильных полях

Электрическая ёмкость, из значений которой находились значения диэлектрической проницаемости є исследуемых образцов, измерялась с помощью измерителя импеданса Wayne Kerr WK4270 на частоте f =1000 Гц в слабом переменном электрическом поле амплитудой 3 В · см⁻¹ в термостате ВТЗ-1 с температуры MO1. блоком регулирования Исследование нелинейных диэлектрических свойств (эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff}) кристалла ТГС проводилось при комнатной температуре С помошью классической схемы Сойера-Тауэра (рис. 2.4).



Рисунок 2.4. Схема Сойера-Тауэра.

При проведении измерений температурных зависимостей ε образцы кристаллов группы ТГС нагревались со скоростью ~0. 1°С · мин⁻¹ от 20°С до 60°С, выдерживались в течении 30 минут в парафазе и затем с той же скоростью охлаждались в сегнетоэлектрическую фазу до заданной температуры наблюдения T_H, при которой при необходимости измерялись временные зависимости ε . Образцы кристалла СС со скоростью ~0. 1°С · мин⁻¹ переводились в несегнетоэлектрические фазы до температур +30°С и –24°С, соответственно, с последующим возвратом в полярную фазу до заданной температуры наблюдения T_H с той же скоростью. Погрешность измерений не превышала 5%. Измерение температуры проводилось электронным термометром ЛТ-300 с точностью ± 0.01°С.

2.2.2 Визуализация доменной структуры кристаллов группы триглицинсульфата методом атомно-силовой микроскопии

Визуализация поверхности полярного среза исследуемых кристаллов ТГС осуществлялась с помощью ACM пьезоэлектрического отклика в контактном режиме с амплитудой сигнала $U_0 = 1$ В и частотой f = 150 кГц (микроскоп Solver P47 Pro, кантилевер NSG 11/TiN).

Для исследования эволюционной кинетики доменной конфигурации, зарождающейся при переходе в сегнетоэлектрическую фазу, образцы кристаллов сначала переводились в параэлектрическую фазу и, после 30-минутной выдержки при температуре 60°С, охлаждались до 51°С со скоростью 10°С/мин. Перевод в 1°С /мин, сегнетофазу проводился с более низкой скоростью чтобы минимизировать время стабилизации температуры наблюдения T_H, при которой происходило сканирование доменной структуры. Температура измерялась терморезистором РТ100. Точность поддержания температуры T_H была не хуже ±0.0 2°С. Регулятор температуры, вмонтированный в головку микроскопа, обеспечивал поддержание температуры $T_{\rm H}$ с точностью ± 0.02 °C. Скорость понижения температуры в сегнетоэлектрической фазе до различных Тн поддерживалась на одном уровне, из-за чего время достижения более низких

температур $T_{\rm H}$ увеличивалось. Время всех актов сканирования отсчитывалось от момента времени $t_{\rm o}$, соответствовавшего переходу образца через точку Кюри $T_{\rm C}$. Каждое сканирование при фиксированной температуре проводилось на одной и той же области поверхности образца. Процесс наблюдения эволюции доменной структуры при постоянной $T_{\rm H}$ завершался, если смещение доменных стенок не превышало величины погрешности измерения размера доменов (2%).

Были получены изображения доменной структуры кристаллов ТГС в фазовом контрасте пьезоэлектрического отклика (рис. 2.5). Начальная разность фаз между модулирующим напряжением и сигналом пьезоэлектрического отклика задавалась равной $\varphi = 0^{\circ}$, что однозначно определяет тёмные области на полученных изображениях, соответствующими выходу на поверхность кристалла отрицательного заряда, а светлые области – выходу положительного.



Рисунок 2.5. Фазовый контраст поверхности полярного среза кристалла ТГСФ при температуре $T = 45^{\circ}$ С, визуализированный с помощью АСМ пьезоэлектрического отклика в контактном режиме.

2.2.3 Расчет корреляционных функций для визуализированной доменной структуры одноосного сегнетоэлектрика

Расчет пространственно-временных корреляционных функций C(r,t) для изображений доменных конфигураций исследованных кристаллов осуществлялся с помощью программы, специально разработанной для наших целей в программном пакете MathCad. Предварительно статические доменные картины подвергались обработке в программном пакете NOVA®от NT-MDT и

преобразовывались в графический формат ВМР, в котором изображение представляет собой сетку пикселей с различной степенью глубины цвета. С помощью программы MathCad изображение переводилось в двумерный массив с элементами «+1» и «-1», в котором «+1» соответствовал светлым доменам, а «-1» – тёмным.

Рассмотрим поэтапно процесс нахождения пространственно-временных корреляционных функций на примере ряда различных изображений. Начнём с картины в виде шахматной доски (рис. 2.6).



Рисунок 2.6. Изображение шахматной доски.

Данная программа обрабатывает изображения с использованием 256 оттенков серого. Каждой точке картины программа присваивает определенную оценку, соответствующую её оттенку. Таким образом, получается матрица, которая для шахматной доски имеет вид (рис. 2.7):

																							<u> </u>
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255
	255 255 255 255 255 255 255 255 255 255	255 255 0 0 0 0 0 0 0 0	255 255 255 255 255 255	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	255 255 <td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 0 0 255 255 255 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 0 255 255 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 0 255 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 255 0</td> <td>255 255<td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255</td><td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255</td><td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0<td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0<!--</td--><td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 255 255<td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0</td><td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 <</td><td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 255 <</td></td></td></td></td>	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 255 0 0 255 255 255 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 0 255 255 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 0 255 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 255 0	255 255 <td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255</td> <td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255</td> <td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0<td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0<!--</td--><td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 255 255<td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0</td><td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 <</td><td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 255 <</td></td></td></td>	255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255	255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255	255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 <td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0<!--</td--><td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 255 255<td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0</td><td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 <</td><td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 255 <</td></td></td>	255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 </td <td>255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 255 255<td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0</td><td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 <</td><td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 255 <</td></td>	255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 255 255 255 255 255 <td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0</td> <td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 <</td> <td>255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 255 <</td>	255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0	255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 255 255 0 0 0 0 0 255 255 0 0 0 0 255 255 0 <	255 255 0 0 0 255 255 255 0 0 255 <

Рисунок 2.7. Матрица, элементами которой являются числа от 0 до 255.

Каждому значению, строго превышающему 127, программа присваивает значение «+1», остальным, соответственно, – «-1» (рис. 2.8):

	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	.1	.1	1	1	1	-1	.1	.1	1	1	1	1	.1	.1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
M=	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	X

Рисунок 2.8. Матрица, элементами которой являются «+1» и «-1».

Расчет корреляционных функций *C*(*r*,*t*) в настоящей работе осуществлялся для двух направлений на поверхности полярного скола кристаллов ТГС: в

направлении, перпендикулярном доменным границам полосчатой доменной структуры (кристаллографическое направление [001]), и в направлении длины вытянутых доменов (условно обозначаемом далее, как кристаллографическое направление [100], но в действительности, отличающегося от него на 16°).

Каждое значение корреляционной функции вдоль одного из направлений есть рассчитанный в программе результат взаимосвязи (корреляции) между определёнными фрагментами преобразованной матрицы (рис. 2.8) [122]. Например, вдоль кристаллографического направления [100] одновременна́я корреляционная функция C(r, t = const) отражает корреляцию между первым столбцом матрицы (рис. 2.8) со всеми остальными столбцами, а корреляционная функция C(r, t = const) вдоль кристаллографического направления [001] – между первой строкой матрицы со всеми остальными строками (рис. 2.8).

Применительно к изображению шахматной доски, полученные пространственные корреляционные функции вдоль оси ОХ и вдоль ОҮ представлены на рисунке 2.9, где $C_x(r)$ отражает статистическую корреляцию между первой строкой матрицы со всеми остальными строками, $C_y(r)$ – между первым столбцом преобразованной матрицы со всеми остальными столбцами.



Рисунок 2.9. Пространственные корреляционные функции в результате обработки изображения шахматной доски: а) вдоль оси ОХ $C_x(r)$; б) вдоль оси ОУ $C_v(r)$.

Значение одновременной корреляционной функции оценивает степень схожести разных фрагментов матрицы, а значит и разных фрагментов

изображения, в один и тот же момент времени. Функция C(r) принимает значение «1» либо при полной идентичности фрагментов, либо при сравнении фрагмента с самим собой. Равенство C(r) = 0 означает, что корреляции между ячейками нашей матрицы нет, а значит, нет её и между фрагментами изображения.

Так как изображение шахматной доски является регулярным, пространственные корреляционные функции в разных направлениях имеют одинаковый вид. То есть по виду корреляционной функции можно судить о регулярности доменной структуры.

В реальных условиях изображения визуализированной поверхности образцов всегда имеют цифровые дефекты (шумы), которые появляются как на этапе сканирования из-за несовершенства аппаратуры (внешних вибраций, нестабильности контакта зонд-образец и т.д. [123]), так и в результате обработки. Безусловно, наличие данных шумов будет оказывать влияние на вид корреляционных функций. При добавлении в изображение шахматной доски с помощью графического редактора Adobe Photoshop десяти процентов равномерно распределенного шума, зашумлённое точечное изображение, преобразованное в матричный вид со значениями «+1» и «-1» (рис. 2.10), дает в результате функции $C_x(r)$ и $C_v(r)$, представленные на рисунке 2.11.

	1	1	1	-1	-1	\odot	1	1	1	G	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	()	1	1	-1	1	1	1	(1)	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1		-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1		1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1		-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1		-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
		-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	\odot
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
M=	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1		-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1		-1	-1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	(1)	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	(1)	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	1	1	1	(1)	-1	0	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	(1)	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0	1	0	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1

Рисунок 2.10. Матрица, полученная в результате обработки изображения шахматной доски с добавлением шума, элементами которой являются «+1» и «-1». Красным выделены изменения, появившиеся в матрице вследствие добавления шума.



Рисунок 2.11. Пространственные корреляционные функции в результате обработки изображения шахматной доски с добавлением шума: а) вдоль оси ОХ $C_x(r)$; б) вдоль оси ОУ $C_y(r)$.

Покажем, как пространственные корреляционные функции выявят различия между идеализированными конфигурациями с полосчатыми (рис. 2.12) и с линзовидными доменами (рис. 2.13).



Рисунок 2.12. Пространственные корреляционные функции в результате обработки изображения с полосчатыми доменами (а): вдоль оси ОХ $C_x(r)$ (б); вдоль оси ОУ $C_v(r)$ (в).



Рисунок 2.13. Пространственные корреляционные функции в результате

61

обработки изображения с линзовидными доменами (а): вдоль оси ОХ $C_x(r)$ (б); вдоль оси ОУ $C_y(r)$ (в).

Корреляционные функции, построенные для разных направлений, отличаются друг от друга (рис. 2.12, 2.13). Корреляционные функции , построенные вдоль оси ОХ осциллируют, прослеживается повторяемость выбранных доменных фрагментов, в то время как осцилляции вдоль оси ОУ наблюдаются лишь для случая линзовидных доменов, размеры которых в направлении ОУ значительно меньше размеров полосчатых доменов.

Корреляционные функции C(r), полученные для идеализированной структуры с линзовидными доменами, отличаются от тех, которые приводят авторы [19] (рис. 1.3) для реальной линзовидной структуры. Нами был проведён расчет функций C(r) для картин, представленных в работах [19]. На рисунке 2.14 (б) и (в) изображены корреляционные функции C_⊥(r) и $C_{\parallel}(r)$, рассчитанные в нашей программе для двух взаимно-ортогональных направлений на визуализированной поверхности кристалла ТГС (рис. 2.14 (а) [19]).



Рисунок 2.14. Корреляционные функции, рассчитанные для доменной структуры кристалла ТГС, визуализированной методом нематических жидких кристаллов, при температуре 25[°]C после термического отжига при 60[°]C [19] (а): в вертикальном направлении $C_{\perp}(r)$ (б); в горизонтальном направлении $C_{\parallel}(r)$ (в).

При сравнении зависимости C(r) на рисунке 2.14 с приведёнными в [19] (рис.1.3), становится очевидным, что авторы этой работы при расчетах корреляционных функций использовали из всей визуализированной области

 $0,3 \times 0,3 \text{ мм}^2$ (рис. 1.3 (а)) её малый фрагмент с размерами $0,02 \times 0,02 \text{ мм}^2$. Результаты наших расчетов функций C(r, t = const) для такого произвольно взятого фрагмента показаны на вставках к рисунку 2.15 (а), (б). Видно, что уменьшение размеров обрабатываемой доменной картины, приводит к сглаживанию функций $C_{\perp}(r)$ и $C_{\parallel}(r)$. Можно также предположить, что более гладкий вид продемонстрированных в работе [19] зависимостей $C_{\perp}(r)$ и $C_{\parallel}(r)$, по сравнению с полученными в настоящей работе, достигнут посредством аппроксимации исходных кривых (рис. 2.15).



Рисунок 2.15. Корреляционные функции, рассчитанные в результате обработки ΤГС изображения поверхности работы [19], аппроксимированные ИЗ полиномиальной функцией: вертикальном направлении $C_{\perp}(r)$ (a); В В горизонтальном направлении $C_{\parallel}(r)$ (б). На вставках изображены корреляционные функции визуализированной поверхности площадью $0,02 \times 0,02$ мм² [19].

Вопрос о целесообразности аппроксимации исходных графиков корреляционных функций будет подробно рассмотрен в параграфе 4.1.1.

ГЛАВА З. ДОМЕННЫЙ ВКЛАД В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА И СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Измерения температурных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости ε кристаллов ТГС, проведенные с целью выделения ее доменной составляющей и влияния на нее дефектов различной природы и концентрации, позволили также подобрать по диэлектрическим параметрам кристаллы ТГС, наиболее подходящие для дальнейших исследований их доменной структуры методом АСМ. Из номинально чистых кристаллов был выбран кристалл наивысшей степени чистоты, с наименьшим содержанием естественных ростовых дефектов, а из примесных и облученных – те, у которых внедренные дефекты не подавляли полностью подвижность доменной структуры, и было возможно наблюдение ее спонтанных изменений во времени.

Кроме более того, для детального исследования процессов самопроизвольной эволюции доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов ТГС (чистых и содержащих дефекты разного типа) в настоящей работе помимо прямого метода наблюдения доменных картин (метод ACM) использовался и косвенный – измерение временных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости є, связанных с соответствующими временными изменениями доменной структуры.

3.1 Доменный вклад в диэлектрические параметры кристаллов триглицинсульфата

Диэлектрические параметры полидоменного сегнетоэлектрика, измеряемые в переменном электрическом поле, являются суммой решёточной и доменной компоненты, в частности, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{изм}(T) = \varepsilon_{pem}(T) + \varepsilon_{дом}(T)$ [69]. Разумеется, их соотношение различно в разных сегнетоэлектриках и для кристаллов группы ТГС по оценкам [61, 69] при $T \le 47^{\circ}$ С ε_{pem} составляет лишь шестую часть $\varepsilon_{\text{дом}}$, а в интервале 47°С $\div T_C$ – еще меньше, т.е. в совершенном кристалле ТГС практически все особенности проявления $\varepsilon_{\text{изм}}$ вблизи T_c обусловлены кинетикой доменной структуры, как спонтанной, так и вследствие её реакции на внешние воздействия.

Доменная компонента присутствует всегда в сегнетоэлектрической фазе, где решёточная составляющая неизвестна. Решеточная составляющая не может быть заменена её величиной, измеренной в параэлектрической фазе, где $\varepsilon_{\text{изм}}(T) =$ $\varepsilon_{\text{реш}}(T)$, и поэтому возникает проблема экспериментального выделения $\varepsilon_{\text{дом}}(T)$. Температурной зависимостью величины, в наибольшей степени соответствующей доменной компоненте параметра, может служить разность двух его температурных зависимостей: измеренной при охлаждении В сегнетоэлектрическую фазу образца, выдержанного в параэлектрической фазе, и измеренной при нагревании образца, выдержанного в сегнетоэлектрической фазе вдали от $T_{\rm C}$: $\varepsilon_{\rm изм}(T)_{\rm охл} - \varepsilon_{\rm изм}(T)_{\rm harp} = \varepsilon_{\rm peul}(T)_{\rm охл} - \varepsilon_{\rm peul}(T)_{\rm harp} + \varepsilon_{\rm дом}(T)_{\rm охл} - \varepsilon_{\rm дом}(T)_{\rm harp}$ [69]. Можно считать, что температурные зависимости решеточной части при нагревании и охлаждении одинаковы, поэтому $\varepsilon_{\text{дом}}(T) \approx \Delta \varepsilon_{\text{изм}}(T) = \varepsilon_{\text{дом}}(T)_{\text{охл}}$ Для полидоменного кристалла ТГС всегда $\varepsilon_{\text{дом}}(T)_{\text{охл}} > \varepsilon_{\text{дом}}(T)_{\text{нагр}}$ $\mathcal{E}_{\text{лом}}(T)_{\text{нагр}}.$ поскольку в образце, длительно выдержанном в сегнетоэлектрической фазе, доменная структура стабильна, доменные стенки, закрепленные естественными дефектами, малоподвижны, а их общая длина невелика. В этом же образце, «омоложенном» переводом в параэлектрическую фазу, при последующем охлаждении в полярную фазу возникает неравновесная мелкая доменная структура с большим числом и большой общей длиной доменных стенок. Естественно, что вклад такой доменной структуры в величину измеряемых параметров будет существенно выше.

На рисунке 3.1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла чистого кристалла ТГС, измеренные при нагревании состаренного образца (кривая 1) и при охлаждении этого образца (кривая 2) после его выдержки в течение 30 мин при температуре T= 60 °C.



Рисунок 3.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла ТГС: 1 - при нагревании; 2 - при охлаждении.

Этот экспериментальный факт (также, как и данные в [69]) противоречит утверждению в работе [56] о термической обратимости доменной структуры в температурном интервале $T_C - 2^{\circ}C \div T_C$. То, что при охлаждении доменный вклад в измеренную величину диэлектрической проницаемости выше, чем при нагревании, означает, что суммарные периметры доменных стенок в этом температурном интервале в указанных режимах наблюдения не совпадают.

Разность $\Delta \varepsilon_{\text{изм}}(T)$ будет в наибольшей степени соответствовать $\varepsilon_{\text{пом}}(T)$, если будет минимальна $\varepsilon_{\text{дом}}(T)_{\text{нагр}}$ и максимальна $\varepsilon_{\text{дом}}(T)_{\text{охл}}$. Доменную компоненту, в принципе, можно сделать практически равной нулю, монодоменизируя кристалл Однако, внешним постоянным электрическим полем. его последующее выключение стимулирует ярко выраженный релаксационный процесс деполяризации с соответствующим изменением диэлектрических параметров [124, 126], т.е. существенную роль в этих измерениях будет играть еще один Он присутствует и в обычных измерениях в отсутствие фактор – время. постоянных электрических полей, поскольку после своего возникновения мелкая доменная структура начинает укрупняться [18, 28, 38], что ведет к уменьшению доменной компоненты (рис.3.2), которое необходимо учитывать.



Рисунок 3.2. Временная зависимость диэлектрической проницаемости, измеренная после перехода в полярную фазу при температуре $T_{\rm H} = 48,7^{\circ}$ С. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация суммой двух экспонент: $\varepsilon(t) = A_1 \exp(t/\tau_1) + A_2 \exp(t/\tau_2)$, где $\tau_1 = 7.9 \pm 0.4$ мин, $\tau_2 = 195.9 \pm 4.9$ мин.

На рисунке 3.3 для номинально чистого ТГС представлены разности температурных зависимостей $\Delta \varepsilon'(T) = \varepsilon'(T)_{0XЛ} - \varepsilon'(T)_{Harp}$, и $\Delta \varepsilon''(T) = \varepsilon''(T)_{0XЛ} - \varepsilon''(T)_{Harp}$, измеренных при охлаждении и нагревании, и представляющие собой, с учетом сделанных оговорок, доменные компоненты $\varepsilon'_{дом}$ и $\varepsilon''_{дом}$ или, по меньшей мере, величины очень близкие к ним.



Рисунок 3.3. Температурные зависимости разностей действительной (1) и мнимой (2) частей диэлектрической проницаемости для номинально чистого ТГС.

Ненулевые значения этих величин и указывают на существенно больший вклад вынужденных осцилляций доменных стенок, возникшей при фазовом переходе неравновесной доменной структуры, в диэлектрический отклик кристалла. Как видно из рисунка 3.4, в чистом ТГС доменная компонента $\varepsilon'_{\text{дом}}(T) \approx \Delta \varepsilon'(T)$ зависимости $\varepsilon'(T)_{\text{изм}}$ (аналогично $\varepsilon''_{\text{дом}}(T)$) наиболее велика и соизмерима с абсолютными значениями $\varepsilon'(T)_{\text{охл}}$ (аналогично для $\varepsilon''_{\text{дом}}(T)$) в непосредственной близости от фазового перехода: $T_{\text{C}} - T \leq 2$ °C. Далее в тексте обсуждаются только зависимости, полученные для ε' , поскольку для ε'' они качественно аналогичны.



Рисунок 3.4. Температурные зависимости ε' для кристалла ТГС при нагревании – 1 и охлаждении – 2; 3 – температурная зависимость $\Delta \varepsilon'(T) = \varepsilon'(T)_{oxn} - \varepsilon'(T)_{harp}$.

Приведенные выше зависимости хорошо соотносятся С нашими результатами (глава 4) наблюдений доменной структуры ТГС и с данными других авторов (например, [19, 38, 127]), показавшими, что в кристалле, выдержанном в параэлектрической фазе, сразу после перевода в сегнетоэлектрическую фазу наблюдается очень мелкая доменная структура с большим количеством доменных границ, поскольку вблизи Т_с, где мала величина деполяризующего поля $E_{den} \sim P_{S} / \varepsilon \varepsilon_{o}$ не требуется существенного уменьшения энергии доменных стенок и, соответственно, их числа для понижения свободной энергии кристалла. Кристалл с такой доменной структурой является существенно неравновесной системой, релаксирующей к равновесию, причем различие между исходным и конечным состояниями уменьшается при удалении от T_C в сторону низких температур [128].

3.2 Диэлектрические свойства номинально чистого кристалла триглицинсульфата, выращенного с переходом через точку Кюри

ТГС Монокристаллы обладают группы очень высокими пироэлектрическими свойствами, что до сих пор определяет их значение для соответствующих практических применений, несмотря на конкуренцию со стороны перовскито-подобных моно- и поликристаллических (керамических) сегнетоактивных материалов. Для изготовления из ТГС мишеней пировидиконов используются пластины полярного (010)-среза диаметром 15-20 мм, что, естественно, требует выращивания однородных монокристаллов большого размера. Физические свойства кристаллов, в том числе и кристаллов группы ТГС сильно зависят от условий выращивания [41], в частности, от температуры роста. Выращивание при постоянной температуре является более предпочтительным для получения высококачественных кристаллов большого объема, но и более сложным со стороны требований к кристаллизационному оборудованию и параметрам ростового режима. Влияние условий выращивания, в частности, температуры роста на физические свойства сегнетоэлектрических кристаллов группы ТГС обобщено в единственной в своем роде монографии М.С. Цедрика [41]. Однако и в этой работе не обсуждаются кристаллы ТГС, испытавшие фазовый переход в процессе роста. Анализ литературных данных показывает, что ростовая область кристалла ТГС, соответствующая Т_с, до сих пор никогда и не исследовалась. Поэтому, в настоящей работе было проведено никем исследование диэлектрических свойств номинально чистого кристалла ТГС, выращенного с переводом через точку Кюри. Этот кристалл был выращен регулируемого понижения температуры пересыщенного водного методом раствора трехкратно перекристаллизованной соли триглицинсульфата в интервале температур от 66,6 °С до 39,2 °С. Скорость роста кристалла оставалась постоянной в течение всего ростового периода.

Для исследований было взято более 30 образцов со средними размерами $5 \times 5 \times 1$ мм³, которые изготавливались раскалыванием бруска, вырезанного из

пирамиды роста (110) (рис. 2.3 в), по плоскости спайности (010) без последующей их шлифовки и полировки. Электродами служило напылённое в вакууме серебро.

Отличие образцов, взятых на разном удалении от затравки, наблюдалось уже на стадии их изготовления при скалывании по плоскости спайности. Для образцов $\mathbb{N}\mathbb{N}$ 1-15 скалывание по плоскости спайности было неидеальным, и поверхности образцов были микроступенчатыми. Для образцов $\mathbb{N}\mathbb{N}$ 16-32 скалывание осуществлялось легче, и их поверхности были идеально гладкими. По-видимому, механические напряжения в первой области, более близкой к затравке высокотемпературной ($T_P > T_C$) области, выше, что можно связать с ее большей дефектностью. Вероятно, образец \mathbb{N} 16 и несколько его соседей соответствуют ростовой области при температурах вблизи фазового перехода.

Типичные значения ε_{max} для кристаллов, выращенных вблизи температуры Кюри или при более высокой температуре, обычно составляют (3,5–4)·10⁴ [44]. Значения ε_{max} для большинства образцов, исследованных в настоящей работе, гораздо выше, что свидетельствует о высоком качестве кристалла, которое традиционно оценивается по значению диэлектрической проницаемости в точке Кюри [41, 36].

На зависимостях $\varepsilon_{max}(N)$ наблюдается отчетливый максимум в окрестности 16–17 образцов (рис.3.5), причем значения ε_{max} на кривой 2 слева от этой области заметно выше, чем справа, где они начинают быстро убывать с ростом *N*. На кривой 1 это выражено менее отчетливо, поскольку она получена для состаренных образцов, у которых ростовые различия, вероятно, малы вследствие процессов диффузии дефектов, которые привели к выравниванию свойств по объему кристалла. «Омоложение» кристалла посредством выдержки в парафазе выявляет эти различия.

Таким образом, как следует из рисунка 3.6, области кристалла ТГС, выросшие выше и ниже точки Кюри отличаются, хотя и незначительно, по своим диэлектрическим свойствам, но место раздела параэлектрической и сегнетоэлектрической ростовых областей является зоной, в которой данный кристалл отличается наивысшей степенью качества.



Рисунок 3.5. Зависимости значений ε_{max} от номера образца при нагревании – 1 и при охлаждении – 2.

Качество сегнетоэлектрического кристалла может быть оценено, также и по его нелинейным свойствам для чего нами были исследованы зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от напряженности переменного электрического поля ε_{eff} (E_0). На рисунке 3.6 представлены зависимости ε_{eff} (E_0) для образцов, взятых из областей кристалла, которые кристаллизовались выше (\mathbb{N}° 3), в окрестности (\mathbb{N}° 16) и ниже (\mathbb{N}° 28) температуры фазового перехода.



Рисунок 3.6. Зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от напряженности переменного электрического поля для образцов ТГС № 3, № 16, № 28.

Вид кривой эффективной диэлектрической проницаемости зависит от того, как распределены домены по пороговым полям, с которых начинается процесс переполяризации [129]. Сравнение кривых на рис. 3.7 показывает, что самым «мягким» является образец № 16, а самым «жестким» – № 28, что подтверждает вывод, сделанный по результатам измерений в слабом поле.

3.3 Влияние дефектов на доменный вклад в диэлектрические параметры кристаллов триглицинсульфата

Дефекты самой различной природы в значительной мере влияют на доменную структуру сегнетоэлектрических кристаллов [35, 71], а значит, меняют доменную составляющую их диэлектрических параметров.

На рисунке 3.7 представлены результаты измерений для чистого кристалла ТГС, облученного дозами рентгеновского излучения: D = 48 кР и D = 240 кР, а на рисунке 3.8 для кристалла АТГС.



Рисунок 3.7. Температурные зависимости ε' для кристаллов XR-TГС: при нагревании – 1 и охлаждении – 2; 3 – температурные зависимости $\Delta \varepsilon'(T) = \varepsilon'(T)_{0XЛ} - \varepsilon'(T)_{HAIP}$. а) D = 48 kP; б) D = 240 kP.

Видно, что радиационные (рис. 3.7) и примесные (рис. 3.8) дефекты уменьшают значения $\varepsilon'_{\text{нагр}}$, $\varepsilon'_{\text{охл}}$ и $\Delta \varepsilon' \approx \varepsilon'_{\text{дом}}$. Это влияние тем заметнее, чем выше концентрация дефектов (рис. 3.7 (а) и (б)), вследствие закрепления ими всё большего числа доменных стенок, которые оказываются выключенными из процессов переполяризации во внешнем поле. Компонента $\varepsilon'_{\text{дом}}$ в кристаллах с дефектами также локализована преимущественно вблизи $T_{\rm C}$ [130].


Рисунок 3.8. Температурные зависимости ε' для кристалла АТГС: при нагревании – 1 и охлаждении – 2; 3 – температурная зависимость $\Delta \varepsilon'(T) = \varepsilon'(T)_{\text{охл}} - \varepsilon'(T)_{\text{нагр}}$.

Абсолютная величина компоненты $\varepsilon'_{дом}$, связанной с осцилляциями доменных границ в переменном электрическом поле фиксированной частоты, должна зависеть помимо величины спонтанной поляризации [6, 69] от плотности доменных стенок *N* и их суммарной длины *L* и, вероятно, увеличиваться с их ростом. Согласно термодинамической теории сегнетоэлектричества [35], зависимость плотности доменных стенок *N* от приведённой температуры $\Theta = (T_{\rm C} - T)/T_{\rm C}$ должна быть степенной $N(\Theta) \sim \Theta^{-\eta}$ с показателем $\eta = 0.25$. В работе [56] из зависимости $N(\Theta)$ было получено значение $\eta = 0.54$, а в работе [38] из этой же зависимости для кристалла ТГС, быстро охлажденного в сегнетоэлектрическую фазу, было получено значение $\eta = 1$.

Для периметра доменных границ в чистом ТГС [125] были получены степенные зависимости $L(\Theta) = a \cdot \Theta^{-\eta}$ с показателем $\eta \approx 0.5$, что согласуется с данными работы [56] по $N(\Theta)$.

Из закона Кюри-Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_C)$ следует, что зависимость $\varepsilon(\Theta)$ может быть только степенной $\varepsilon(\Theta) \sim \Theta^{-\eta}$ с показателем $\eta = 1$, что и продемонстрировано на рисунке 3.9 для ТГС при температурах парафазы $T > T_C$, где доменная структура отсутствует.



Рисунок 3.9. Зависимость ε' от приведенной температуры при $T>T_C$ для кристалла ТГС при нагревании. Точки – экспериментальные значения; 1 – степенная функция $\varepsilon'(\Theta) \sim \Theta^{-\eta}$, $\eta = 1.03 \pm 0.01$; 2 – экспонента.

На рисунке 3.10 (а) представлена зависимость $\varepsilon'(\Theta)$ для кристалла чистого ТГС, а на рис. 3.10 (б) – для АТГС в сегнетоэлектрической фазе при охлаждении, когда компонента $\varepsilon'_{дом}$ максимальна. Видно, что полученные в работе экспериментальные результаты плохо описываются степенной функцией $\varepsilon'(\Theta) = a \cdot \Theta^{-\eta}$, тем более, с теоретическим значением показателя $\eta = 0.25$, но гораздо лучше экспонентой $\varepsilon'(\Theta) = A \cdot \exp(-\Theta/\Theta_0)$.



Рисунок 3.10. Зависимость є' от приведенной температуры для кристалла ТГС – (а) и АТГС – (б) при охлаждении. Точки – экспериментальные зависимости; линии: 1 – степенная функция, 2 – экспонента.

Невозможность удовлетворительно описать вблизи точки фазового перехода поведение є '(Θ) степенной функцией и наблюдающийся сильный

разброс значений показателя η для разных, исследованных в работе кристаллов группы ТГС, указывают на отсутствие полного и однозначного соответствия между статическими геометрическими параметрами доменной структуры (*N*, *L*) и измеряемыми макроскопическими характеристиками кристалла, в частности, диэлектрическими.

Основными термодинамическими закономерностями поведения диэлектрической проницаемости идеального (бездефектного) монодоменного сегнетоэлектрика с фазовым переходом II-го рода в слабом переменном электрическом поле являются закон Кюри-Вейсса и «закон двойки», согласно которому углы наклона прямых $1/\varepsilon'(T)$ по обе стороны от $T_{\rm C}$ отличаются вдвое. В реальном эксперименте возможны небольшие отклонения от «закона двойки», $2.7 \div 2.8$ допускающие значения И вызванные нарушением условий изотермичности фазового перехода и влиянием механического зажатия кристалла [35, 44].



Рисунок 3.11. Зависимость $1/\varepsilon'(T)$: а) ТГС, б) ХR-ТГС (D=240 кР); 1 – нагревание, 2 – охлаждение. Точки – экспериментальные данные. Около прямых представлены константы Кюри в парафазе C^{P} и сегнетофазе C^{F} .

Для номинально чистого ТГС (рис. 3.11 (а)) закон Кюри-Вейсса (линейность зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$) хорошо выполняется в обеих фазах. Закон «двойки» удовлетворительно выполняется в режиме нагревания, когда компонента $\varepsilon_{\text{дом}}$ мала, и нарушается в режиме охлаждения при появлении значительной $\varepsilon_{\text{дом}}$. При этом, значение константы Кюри в сегнетоэлектрической фазе C^{F} существенно

возрастает (рис. 3.11 (а), прямая 2). Нарушение этого закона наблюдается также в слабодефектных кристаллах ТГСФ и ХR-ТГС с малыми дозами облучения. В высокодефектных кристаллах – АТГС и XR-ТГС с большой дозой облучения 3.11 (б)) хорошо выполняются оба закона. Таким образом, (рис. термодинамические законы, справедливые для идеального монодоменного сегнетоэлектрика [44], нарушаются в кристалле с подвижной во внешнем поле доменной структурой, но выполняются в полидоменном кристалле со структурными дефектами, закрепляющими доменные стенки.

Рассмотренное выше влияние кратковременного отжига в парафазе, приводящего после возвращения в сегнетоэлектрическую фазу к резкому увеличению доменной компоненты диэлектрических параметров, может варьироваться при изменении скорости прохождения фазового перехода и при увеличении числа термических циклов. На рисунке 3.12 (а) приведены зависимости ε'_{max} и $\Delta \varepsilon'_{max} = (\varepsilon'_{max})_{0xn} - (\varepsilon'_{max})_{Harp}$ для чистого кристалла ТГС от числа переходов *n* через точку T_C. Видно, что этот фактор практически не влияет на величину доменной составляющей, по крайней мере, в точке Кюри. Напротив, увеличение скорости прохождения фазового перехода, как следует из рисунка 3.12 (б), приводит к заметному понижению этой величины.



Рисунок 3.12. Зависимости: а) ε'_{max} чистого ТГС от числа переходов *n* через $T_{\rm C}$ со скоростью ~ 0.5 К·с⁻¹: 1 – в параэлектрическую фазу; 2 – в сегнетоэлектрическую фазу; 3 – разность $\Delta \varepsilon'_{max}$ кривых 2 и 1; б) $\Delta \varepsilon'_{max}$ от скорости перехода через $T_{\rm C}$ для чистого ТГС.

3.4 Доменная составляющая диэлектрической проницаемости кристалла сегнетовой соли

Исследования доменного вклада в диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрических кристаллов были проведены и для кристалла СС, который имеет два фазовых перехода, что позволило оценить, каким образом температура критической точки влияет на величину доменной составляющей диэлектрической проницаемости.

На рисунке 3.13 представлена зависимость $\Delta \varepsilon'(T)$ для кристалла сегнетовой соли (здесь $\Delta \varepsilon'(T) = \varepsilon'(T)_{\text{нагр}} - \varepsilon'(T)_{\text{охл}}$ в области T_{C1} и $\Delta \varepsilon'(T) = \varepsilon'(T)_{\text{охл}} - \varepsilon'(T)_{\text{нагр}}$ в окрестности T_{C2}). Видно, что величина доменного вклада $\varepsilon'_{\text{дом}} \approx \Delta \varepsilon'$ вблизи T_{C2} по абсолютной величине заметно выше, чем вблизи T_{C1} и также, как в кристаллах ТГС, существенна только в узком температурном интервале, в то время как вблизи T_{C1} меньший по величине доменный вклад в ε проявляется в заметно более широком температурном интервале.



Рисунок 3.13. Температурная зависимость Δε' для кристалла сегнетовой соли.

Большая ширина температурной области существования доменной компоненты вблизи нижней точки Кюри связана, вероятно, с тем, что в этом температурном интервале имеет место иная, более замедленная, нежели вблизи верхней точки Кюри, динамика доменных границ [126]. Она характеризуется

более высокими значениями времен релаксации доменных процессов, и энергий активации термостимулированного движения доменных границ [131].

Закон Кюри-Вейсса (рис. 3.14) хорошо выполняется вблизи обеих точек Кюри, как в параэлектрических, так и в сегнетоэлектрической фазе. «Закон двойки» в его классическом виде выполняется вблизи T_{C2} (рис. 3.14 (б)) и не выполняется вблизи T_{C1} (рис. 3.14 (а)). Столь же сильного, как в кристаллах ТГС, влияния доменной составляющей ε на выполнимость указанных законов не наблюдается.



Рисунок 3.14. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости кристалла сегнетовой соли: а) вблизи T_{C1} при охлаждении – 1 и нагревании – 2; б) вблизи T_{C2} при нагревании – 1 и охлаждении – 2.

Выводы к третьей главе

1. Экспериментально показано, что образцы кристалла ТГС, выращенного с переходом через точку Кюри, отличаются по механическим и диэлектрическим свойствам. Наивысшие значения низкочастотной диэлектрической проницаемости, измеренной в слабом поле, демонстрирует область кристалла, выросшая при температурах близких к T_C.

2. Для сегнетоэлектрических кристаллов группы ТГС доменный вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость выделен, как разность температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренных при охлаждении (из параэлектрической фазы) и нагревании (из сегнетоэлектрической фазы).

3. На примере кристалла ТГС, облученного рентгеновскими лучами показано, что доменный вклад в измеренную диэлектрическую проницаемость $\Delta \varepsilon'(T)$ уменьшается с увеличением концентрации дефектов.

4. В полидоменных кристаллах ТГС с дефектами хорошо выполняются классические термодинамические закономерности сегнетоэлектрических фазовых переходов II-го рода: закон Кюри-Вейсса и «закон двойки».

5. Число термических циклов нагревания-охлаждения *n* практически не изменяет величину доменного вклада в диэлектрическую проницаемость, а увеличение скорости перевода кристалла в сегнетоэлектрическую фазу заметно понижает её.

ГЛАВА 4. ПОВЕДЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В электрически разомкнутых кристаллах ТГС в зависимости от их предыстории возможны пять типичных доменных конфигураций [43]: четыре характерны для свежевыращенных кристаллов, а пятая, наиболее типичная полосчатая (ламелеобразная) доменная структура, исследуемая в настоящей работе, возникает в состаренном кристалле ТГС после его отжига в параэлектрической фазе и последующего перевода в сегнетоэлектрическую фазу.

180⁰-ая доменная структура настоящей работе такая полосчатая В кристаллов группы ТГС была визуализирована методом АСМ. Наблюдаемые перпендикулярны кристаллофизической ламели примерно оси С (кристаллографическое направление [001]). Скорость понижения температуры при переходе кристалла в сегнетоэлектрическую фазу определяет степень неравновесности доменной структуры, а близость температуры наблюдения к температуре фазового перехода – размеры доменов, задаваемые параметрами элементарной ячейки кристалла при этой температуре T_H < T_C [41] и ширину доменных стенок [37]. При изучении динамики доменной структуры при фиксированной температуре основное внимание, как правило, сконцентрировано на процессе роста доменов к макроскопическому размеру. Как было сказано выше (раздел 1.3.1), 180⁰-ю сегнетоэлектрическую доменную структуру правомерно рассматривать, как двухфазную систему, каждая фаза которой описывается скалярным параметром порядка Р [39, 40, 132, 133], принимающим значения «+1», «-1». В таком случае эволюция доменной структуры при температуре T_H может быть проанализирована помощью пространственно-временных С корреляционных функций (13).

4.1 Корреляционный анализ доменной структуры кристаллов группы триглицинсульфата

4.1.1 Изменение доменных картин и поведение их корреляционных функций вблизи точки Кюри кристаллов группы триглицинсульфата

Визуализированные двумерные статические доменные конфигурации всех исследованных кристаллов ТГС изображены на рисунках 4.1-4.5. Светлые области соответствуют доменам с положительным зарядом на сканируемой поверхности, а тёмные – с отрицательным. Для всех исследованных кристаллов имеет место качественно универсальное поведение доменной структуры во времени – её укрупнение. В начальные моменты времени при фиксированной изображениях поверхности кристаллов наблюдаются температуре на многочисленные домены с изрезанными границами, вытянутыми ВДОЛЬ направления близкого к кристаллографическому направлению [100] (рис. 4.1-4.3 (а)). С течением времени по мере укрупнения доменов (рис. 4.1-4.3 (б), (в)) доменные сглаживаются под влиянием поля эквивалентному границы лапласовскому давлению, действие которого определено степенью кривизны доменной стенки [107]. В результате таких преобразований формируется геометрически более правильная доменная вытянутая вдоль структура, кристаллографического направления [100] (рис. 4.1-4.3 (в)). Стрелками на границы, 4.1-4.5 выделены доменные рисунках на примере которых демонстрируется уменьшение кривизны доменной границы со временем.



Рисунок 4.1. Изображения доменной структуры, полученные с помощью ACM, размером 50×50 мкм² кристалла TГС в разные моменты времени: а, б, в – при T = 48,9°C; г, д, е – при T = 48°C. Стрелками выделены доменные границы, на примере которых демонстрируется уменьшение кривизны доменной границы со временем.



Рисунок 4.2. Изображения доменной структуры, полученные с помощью ACM, размером 7×7 мкм² XR-TГС в разные моменты времени: а, б, в – при T = 48,7°C; г, д, е – при T = 48,3°C. Стрелками выделены доменные границы, на примере которых демонстрируется уменьшение кривизны доменной границы со временем.



Рисунок 4.3. Изображения доменной структуры, полученные с помощью ACM, размером 50×50 мкм² кристалла ATГС в разные моменты времени: а, б, в – при T = 49,2°C; г, д, е – при T = 48,7°C. Стрелками выделены доменные границы, на примере которых демонстрируется уменьшение кривизны доменной границы со временем.



Рисунок 4.4. Изображения доменной структуры, полученные с помощью ACM, размером 30×30 мкм² кристалла ТГСФ при T = 45° C в разные моменты времени. Стрелками выделены доменные границы, на примере которых демонстрируется уменьшение кривизны доменной границы со временем.



Рисунок 4.5. Изображения доменной структуры, полученные с помощью ACM, размером 30×30 мкм² кристалла TГСХр при T = 45° C в разные моменты времени. Стрелками выделены доменные границы, на примере которых демонстрируется уменьшение кривизны доменной границы со временем.

Общей чертой временно́го поведения доменной структуры исследованных кристаллов группы ТГС вблизи T_C является исчезновение небольших доменов, находящихся внутри крупных доменов противоположного знака (рис. 4.6-4.8). «Стягивание» таких доменов происходит интенсивнее в кристаллографическом направлении [100], поскольку оно также осуществляется под действием поля эквивалентного лапласовскому давлению, более эффективного при меньшем радиусе кривизны доменной границы [107].



а) 13 мин б) 31 мин в) 86 мин г) Рисунок 4.6. Доменная структура (50 × 50мкм²) номинально чистого кристалла ТГС при T = 48°C в разные моменты времени – (а), (б), (в). (г) – кристаллографическая установка элементарной ячейки кристалла ТГС. Стрелки 1-4 и 5-8 указывают, соответственно, на исчезновение мелких положительных доменов внутри крупных отрицательных и мелких отрицательных внутри крупных положительных.



б) 48 мин в) 77 мин а) 11 мин г) Рисунок 4.7. Доменная структура (10×10 мкм²) кристалла XR-TГС при T = 48,3°С в разные моменты времени – (а), (б), (в). (г) – кристаллографическая установка элементарной ячейки кристалла ТГС. Стрелки 1, 2 и 3, 4 указывают, соответственно, на исчезновение мелких положительных доменов внутри отрицательных крупных И мелких отрицательных внутри крупных положительных.



а) 12 мин б) 38 мин в) 75 мин г) Рисунок 4.8. Доменная структура (50×50 мкм²) кристалла АТГС при T = 48,7°С в разные моменты времени – (a), (б), (в). (г) – кристаллографическая установка элементарной ячейки кристалла ТГС. Стрелки 1-4 и 5, 6 указывают, соответственно, на исчезновение мелких положительных доменов внутри крупных отрицательных мелких отрицательных внутри крупных И положительных.

Прослеживаемая общность качественных закономерностей развития доменной структуры исследованных кристаллов не отменяет возможных количественных различий, поскольку дефекты, присутствующие в кристалле, модифицируют не только статическую доменную структуру, но и её кинетику. Характер ожидаемых различий требует более детального количественного анализа, в том числе, ввиду сложного и неоднозначного временного поведения доменной структуры даже в номинально чистом кристалле ТГС (рис. 4.9). Например, выделенный на рисунке 4.9 домен ведет себя неоднозначно: удлиняется и сужается в интервале времени от 14 мин до 33 мин, а затем сокращается и расширяется в интервале времени от 33 мин до 52 мин.



Рисунок 4.9. Доменная структура (15×15 мкм²) номинально чистого кристалла ТГС при T = 48,7°С в разные моменты времени. Стрелки показывают изменение положения доменной границы в кристаллографическом направлении [100].

Для количественного описания поведении доменной структуры всех исследованных кристаллов ТГС по полученным АСМ изображениям были рассчитаны пространственно-временные корреляционные функции $C(r,t) = \langle P(r,t)P(0,t) \rangle$ не только вдоль кристаллографического направления [001], но и впервые вдоль [100] (рис. 4.10, 4.12-4.15), что ранее было сделано лишь в одной работе [19], но только для номинально чистого ТГС с линзовидной доменной структурой и вдали от T_c .



Рисунок 4.10. Пространственно-временные корреляционные функции C(r,t)для доменной структуры номинально чистого кристалла ТГС в различные моменты времени: а, б – при температуре T = 48,9°C; в, г – при температуре T = 48°C; а, в – в кристаллографическом направлении [001]; б, г – в кристаллографическом направлении [100].

Корреляционные функции для кристаллографических направлений [001] и [100] отличаются друг от друга (рис. 4.10, 4.12-4.15). В направлении [001] корреляционная функция осциллирует, прослеживается повторяемость доменных картин, в то время как в направлении [100] осцилляции наблюдаются лишь в непосредственной близости к точке фазового перехода, когда доменная структура кристалла мелкая. Однако, если бы площадь сканирования была на порядок больше, и домены укладывались бы полностью в размер визуализированной поверхности, осцилляции корреляционных функций, вероятно, имели бы место для обоих указанных направлений.

87

Абсолютные значения корреляционных функций C(r, t) при температуре вблизи точки Кюри в начальные моменты времени малы: ~0,1-0,2 (рис. 4.10 (а, б), 4.12 (а, б), 4.13 (а, б)), что свидетельствует о слабой корреляции пространственных фрагментов доменных картин, т.е. о нерегулярности доменной структуры при данной температуре. Как было показано на рисунке 4.9, доменная структура вблизи точки фазового перехода и со временем может вести себя неоднозначно.

Понижение температуры (в рассматриваемом температурном интервале) приводит к расширению доменов за счет направленного смещения доменных стенок (рис. 4.11), и вся структура становится более регулярной. Степень корреляции фрагментов доменной структуры становится довольно выраженной, поэтому значения C(r,t) увеличиваются (рис. 4.10 (в, г), 4.12 (в, г), 4.13 (в, г)).



Рисунок 4.11. Доменная структура (15×15 мкм²) номинально чистого кристалла ТГС при T = 48°С в разные моменты времени. Стрелки указывают на направленное движение доменной границы в кристаллографическом направлении [001].

Для дефектных кристаллов XR-TГС и АТГС абсолютные значения пространственно-временных корреляционных функций C(r,t) вдоль кристаллографического направления [001] заметно ниже, чем для номинально чистого ТГС (рис. 4.10 (a), 4.12 (a), 4.13 (a)) при температуре наиболее близкой к T_c , что отражает нерегулярность их доменной структуры.



Рисунок 4.12. Пространственно-временные корреляционные функции C(r, t) для доменной структуры кристалла XR-TГС в различные моменты времени: а, б – при температуре T = 48,7°C; в, г – при температуре T = 48,3°C; а, в – в кристаллографическом направлении [001]; б, г – в кристаллографическом направлении [100].



Рисунок 4.13. Пространственно-временные корреляционные функции C(r,t) для доменной структуры кристалла АТГС в различные моменты времени: а, б – при температуре T = 49,2°C ; в, г – при температуре T = 48,7°C ; а, в – в кристаллографическом направлении [001]; б, г – в кристаллографическом направлении [100].

При удалении от точки фазового перехода абсолютные значения корреляционной функции в кристаллографическом направлении [001] возрастают, означая, что доменная структура примесных кристаллов становится более регулярной (рис. 4.10 (в), 4.12 (в), 4.13 (в)). Это подтверждается поведением корреляционных функций C(r,t) для доменной структуры кристаллов ТГС с примесями хрома и фосфора, визуализированной при T = 45°C. Абсолютные значения функции $C_{[001]}(r,t)$ достигают в этих кристаллах значений 0,6 и 0,9, соответственно.

90



Рисунок 4.14. Пространственно-временные корреляционные функции C(r, t) для доменной структуры кристалла ТГСФ в различные моменты времени при температуре T = 45°C: а – в кристаллографическом направлении [001]; б – в кристаллографическом направлении [100].



Рисунок 4.15. Пространственно-временные корреляционные функции C(r, t)для доменной структуры кристалла ТГСХр в различные моменты времени при температуре T = 45°C: а – в кристаллографическом направлении [001]; б – в кристаллографическом направлении [100].

Корреляционные функции C(r,t) для кристаллографического направления [100] сложнее поддаются качественному анализу, вероятно, из-за того, что размеры доменов в направлении [100] превышают масштаб сканированной площади, однако для всех исследованных кристаллов с понижением температуры (рис. 4.10 (б, г), 4.12 (б, г), 4.13 (б, г)) и с течением времени (рис. 4.10 (б, г), 4.12 (б, г), 4.13 (б, г), 4.14 (б), 4.15 (б)) наблюдается увеличение абсолютного значения

91

r, при котором корреляционная функция обращается в ноль. Такая закономерность может отражать факт укрупнения доменов во времени и при удалении от T_c .

Анализ кинетики процесса фазового упорядочения двухфазных систем [39, 132, 134] обычно проводится с помощью параметра, называемого корреляционной или характеристической длиной и определяемого разными авторами [18, 19, 39, 132, 134], как расстояние $r = L_c$, на котором значение корреляционной функции равно 0; 0,4 или 0,5. Однако, несмотря на разницу в терминологии и определениях, данный параметр рассматривается, как характерный линейный масштаб упорядочивающихся фаз - доменов.

В настоящей работе величина L_c принималась равной расстоянию, на котором абсолютное значение корреляционной функции $C(r = L_c, t) = 0.5$ (рис. 4.16).

Рассмотрим целесообразность дополнительной обработки пространственновременных корреляционных функций, которую использовали авторы работ [18, 19, 28, 30], вероятно, с целью избавиться от «шумов» корреляционной функций. Такая обработка реальных функций C(r,t) может быть реализована их аппроксимацией полиномом подходящей степени (рис. 4.16 (а), (б)) и с помощью их построения с большим шагом (рис. 4.16 (в), (г)). Рисунок 4.16 наглядно демонстрирует отклонения обработанной функции от реальной C(r,t). Данные отклонения могут стать причиной ошибки при определении характеристической длины L_c из пространственно-временной корреляционной функции (рис. 4.16 вставки). Причем отклонения параметров доменной структуры от реальных в кристаллографическом направлении [001] значительно превышают отклонение параметров, определенных в кристаллографическом направлении [100], что может исказить интерпретацию результатов. Таким образом, использовать какую-либо обработку корреляционных функций в температурном интервале шириной $T_c - T=1^0C$, по-видимому, неправомерно.



Рисунок 4.16. Определение характеристической длины L_c из корреляционной функции, построенной для доменной структуры кристалла ТГС при температуре $T = 48,7^{\circ}$ С в момент времени t = 19 мин : а, в – в кристаллографическом направлении [001]; б, г – в кристаллографическом направлении [100]. 1 – реальная пространственная корреляционная функция C(r,t) (722 значения), 2 – (а), (б) аппроксимированная полиномиальная функция; (в), (г) – функция C(r,t), рассчитанная с большим шагом (30 значений). На вставках показаны различия между значениями L_c , определенными из кривых (1), (2).

В работе [30] значение L_c отождествляется со средним размером доменов. Мы полагаем, что в условиях настоящей работы это неправомерно, т.к. при визуализации ограниченной поверхности кристалла (рис. 4.17) гарантировать, что в сканируемую площадь войдет целое число полосчатых доменов, невозможно. На границах сканируемой поверхности всегда будут оставаться части крупных доменов, поэтому в настоящей работе параметр L_c считается характерной масштабной единицей, а не средним размером домена.

93



Рисунок 4.17. Пример визуализированной поверхности кристалла. Справа граница изображения отсекает значительную часть домена, меняя тем самым вклад в значение среднего размера домена.

4.1.2 Временные зависимости характеристической длины, как масштабной единицы среднего размера доменов

В работе были проанализированы временные зависимости характеристической длины $L_{c}(t)$ для кристаллов ТГС - номинально чистого и с дефектами различной природы (рис. 4.18-4.21). Интерес вызывает вопрос: каким образом присутствие дефектов, отразится на временном поведении характеристической длины $L_{c}(t)$?



Рисунок 4.18. Временная зависимость характеристической длины $L_c(t)$ для номинально чистого кристалла ТГС: а) при температуре T = 48,9°C в кристаллографическом направлении [001] и [100]; б) при температуре T = 48°C в кристаллографическом направлении [001] и [100].

Установлено, что полученные временные зависимости характеристической длины в исследованных временных интервалах наилучшим образом описываются степенной функцией:

$$L_{\rm c}(t) \sim (t - t_0)^{\alpha},\tag{11}$$

где t_o соответствует времени перехода образца через точку Кюри, а α – показатель степени. Таким образом, степенной закон, по-видимому, является универсальным для описания поведения доменных структур различной природы не только вдали, но и вблизи температуры фазового перехода, а также и на начальных этапах эволюции, а не только на ее завершающих стадиях [39].



Рисунок 4.19. Временная зависимость характеристической длины $L_c(t)$ для XR-TГС: а) при температуре T = 48,7°C в кристаллографическом направлении [001] и [100]; б) при температуре T = 48,3°C в кристаллографическом направлении [001] и [100].



Рисунок 4.20. Временная зависимость характеристической длины $L_c(t)$ для кристалла АТГС: а) при температуре T = 49,2°C в кристаллографическом

направлении [001] и [100]; б) при температуре T = 48,7°C в кристаллографическом направлении [001] и [100].

Несмотря на то, что зависимость $L_c(t)$ для двух кристаллографических направлений описывается одним законом, разность между абсолютными значениями характеристической длины для данных направлений с течением времени возрастает. Такое различие отражает то обстоятельство, ЧТО В непосредственной близости к точке фазового перехода эволюция отдельных более происходит за их активного доменов счет развития В кристаллографическом направлении [100] и менее интенсивного, связанного с боковым движением доменных стенок - вдоль [001] (рис. 4.9, 4.11).

Абсолютные значения характеристической длины $L_c(t)$ для кристаллов с дефектами малы по сравнению с их значениями для номинально чистого ТГС и различие между ними нарастает с течением времени (рис. 4.21).



Рисунок 4.21. Временная зависимость характеристической длины $L_c(t)$ при температуре T = 48°C для кристаллов ТГС (кривая 1), при температуре T = 48,3°C для облученного ТГС (кривая 2), при температуре T = 48,7°C для АТГС (кривая 3): а) в кристаллографическом направлении [001]; б) в кристаллографическом направлении [100].

Наблюдавшиеся различия в поведении $L_c(t)$ можно связать с тем, что исследованном интервале температур вблизи точки фазового перехода доменная структура бездефектного кристалла ТГС развивается свободно, а появление дефектов в кристалле затрудняет движение доменных стенок,

взаимодействующих с ними (рис. 4.21), и часть доменных стенок после закрепления на дефектах больше не участвуют в эволюционном процессе. При понижении температуры наблюдается предсказуемое возрастание абсолютных значений $L_c(t)$ для дефектных кристаллов (рис. 4.19, 4.20).

Доменная структура кристаллов с примесями хрома и фосфора при удалении от точки Кюри до $T = 45^{\circ}$ С (рис. 4.22, 4.23, кривые 1) демонстрирует незначительные изменения L_c в кристаллографическом направлении [001] ввиду того, что при температуре, более удаленной от точки фазового перехода дефекты эффективнее взаимодействуют с более узкими при этих температурах доменными стенками, сильнее демпфируя их боковое движение.





Рисунок 4.22. Временная зависимость характеристической длины $L_c(t)$ для ТГСФ при температуре $T = 45^{\circ}C$ в кристаллографическом направлении [001] и [100].

Рисунок 4.23. Временная зависимость характеристической длины $L_c(t)$ для ТГСХр при температуре $T = 45^{\circ}$ С в кристаллографическом направлении [001] и [100].

Рассматривая эволюцию сегнетоэлектрической доменной структуры, как процесс упорядочения двухфазной системы, можно судить о её консервативности по величине показателя степени зависимости $L_c(t) \sim (t - t_0)^{\alpha}$ [39]. Значения показателя α степенной зависимости $L_c(t)$ приведены в Таблице 2. Видно, что с понижением температуры значения показателя степени α уменьшаются. Следует отметить, что показатели α для АТГС при $T_c - T = 0.5^{\circ}$ С и 0.8°С и для XR-TГС при $T_c - T = 0.6^{\circ}$ С близки к значению критического индекса двумерной модели

Изинга для одноосного магнетика $0,33\div0,35~[106]$ и к показателю степени α , найденному в работе [28] для кристалла ТГС при температуре T = 43° C.

Таблица 2. Значения показателя временной степени α зависимости характеристической ТΓС длины $L_{\rm c}(t)$ кристаллов группы В двух кристаллографических направлениях при разных температурах.

D o	ТГС		ΑΤΓϹ		XR-TTC		ΤΓCΦ		ТГСХр	
T _C – T,	α [001]	α [100]								
0,1	0,94	0,75	1	0,97	-	-	-	-	-	-
0,2	-	-	-	-	0,90	0,89	-	-	-	-
0,3	0,52	0,50	0,97	0,99	0,80	0,87	-	-	-	-
0,5	0,51	0,47	0,30	0,34	-	-	-	-	-	-
0,6	-	-	-	-	0,24	0,34	-	-	-	-
0,7	0,50	0,47	-	-	0,17	0,21	-	-	-	-
0,8	-	-	0,28	0,31	-	-	-	-	-	-
1,0	0,44	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-
3,7	-	-	-	-	-	-	0,21	0,22	-	_
4,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	0,19

Теоретический анализ процессов развития доменов (областей с разным направлением векторного или с разным знаком скалярного параметра порядка) в физических макроскопическое системах. претерпевающих упорядочение, продемонстрировал, что для систем с неконсервативным параметром порядка временная характеристической зависимость длины подчиняется закону $L_{\rm c}(t) \sim (t-t_0)^{1/2}$, а для систем с консервативным параметром порядка – $L_{c}(t) \sim (t - t_{0})^{1/3}$ [39, 135]. Набор значений показателя α , полученных в настоящей работе (таблица 2), свидетельствует о том, что номинально чистый кристалл ТГС практически во всем исследованном для него интервале температур $\Delta T_{\rm C} = 1$ °C ведёт себя как система с неконсервативным макроскопическим параметром порядка ($\alpha \approx 0.5$). При температурах наиболее близких к точке Кюри $(\Delta T_{\rm C} = 0,1^{\rm o}{\rm C})$ значения показателя степени α для чистого ТГС близки к 1. Такие же значения $\alpha \approx 1$ демонстрируют кристаллы АТГС и XR-TГС в температурном интервале шириной $T_C - T = 0, 3^{\circ}C$. Следует отметить, что ранее линейный рост среднего размера доменов ($\alpha = 1$) наблюдался в кристалле ТГС в температурном интервале 0,03 °C < ΔT_C < 3 °C при их визуализации методом нематических жидких кристаллов [38]. Возможно, что кинетика укрупнения не только исследованной доменной структуры, но и других двухфазных систем в непосредственной близости к точке фазового перехода не описывается существующими теоретическими моделями [39] и требует дополнительного проведения, как экспериментальных исследований, так и теоретического анализа. При удалении от точки фазового перехода на 0,5°С АТГС и, вероятно, XR-TГС ведут себя как системы с консервативным макроскопическим параметром порядка. При дальнейшем понижении температуры наблюдения кристаллы АТГС, ТГСФ и ТГСХр демонстрируют процесс развития XR-TTC. доменов, подчиняющийся закону $L_{\rm c}(t) \sim (t-t_0)^{1/5}$. В работе [109] было высказано предположение, что значение показателя α , приблизительно равное ~0,2, отражает особый механизм массопереноса при укрупнении фазы неоднородной дефектами структуры с при спинодальном распаде. Применительно к сегнетоэлектрику, в данном случае, вероятно, реализуется не массоперенос, а перенос заряда, вызванный локальным переключением поляризации при малом смещении доменной границы [38].

4.1.3 Скейлинговое поведение корреляционных функций

Теоретические исследования фазового упорядочения [39] показали, что развитие доменной структуры осуществлялся в рамках гипотезы скейлинга [136, 137], согласно которой вид доменов в более поздние времена является статистически подобным тому, который имел место в начальные моменты времени. При этом, [39] влияние дефектов в кристалле не должно вызывать нарушения динамического скейлинга, и скейлинговые функции систем содержащих дефекты должны быть такими же, как и для бездефектных. Скейлинговые свойства кинетики роста зависят только от пространственной размерности системы [112]. Для проверки данной гипотезы в работе были получены скейлинговые формы корреляционных функций $C(r,t) = f(\frac{r}{L_c})$ для исследованных кристаллов вблизи точки фазового перехода (рис. 4.24-4.26).



Рисунок 4.24. Скейлинговая форма корреляционной функции $C(r, t) = f(\frac{r}{L_c})$ для системы доменов, визуализированных на сканируемой поверхности номинально чистого кристалла ТГС во всем временном интервале в кристаллографическом направлении [001] (а, в) и в кристаллографическом направлении [100] (б, г) при температуре T = 48,9°C (а, б) и при температуре T = 48°C (в, г).



Рисунок 4.25. Скейлинговая форма корреляционной функции $C(r, t) = f(\frac{r}{L_c})$ для системы доменов, визуализированных на сканируемой поверхности XR-TГС во всем временном интервале в кристаллографическом направлении [001] (а, в) и в кристаллографическом направлении [100] (б, г) при температуре T = 48,7°C (а, б) и при температуре T = 48,3°C (в, г).

101



Рисунок 4.26. Скейлинговая форма корреляционной функции $C(r, t) = f(\frac{r}{L_c})$ для системы доменов, визуализированных на сканируемой поверхности кристалла АТГС во всем временном интервале в кристаллографическом направлении [001] (а, в) и в кристаллографическом направлении [100] (б, г) при температуре T = 49,2°C (а, б) и при температуре T = 48,7°C (в, г).

Корреляционные функции, представленные для разных моментов времени в масштабированном виде $C(r,t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right)$, линейно убывают на начальном участке графика $0 \le x = r/L_c \le 2$, а затем начинают постепенно рассеиваться. Поведение функции на начальном участке графика интерпретируется, как закон Порода [28], характерный как для консервативного, так и для неконсервативного поля скалярного параметра порядка. Чтобы проследить поведение масштабированной функции на начальном этапе часть функции $C(r,t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right)$ изображена на вставках к рисункам 4.24-4.26. Функция уменьшается линейно по закону $f\left(\frac{r}{L_c}\right) =$

 $1 - k \frac{r}{L_c}$ с коэффициентом k близким к 1/2, где 2 – размерность системы. Таким образом, спонтанная эволюции доменной структуры модельных сегнетоэлектрических кристаллов группы TГС описывается универсальными законами кинетики упорядочения двухфазных систем различной природы: 1) временные зависимости характеристической длины $L_c(t)$ описываются степенным законом, 2) поведение корреляционной функции в скейлинговом виде $C(r, t) = f(\frac{r}{L_c})$ свидетельствует о применимости гипотезы динамического скейлинга для доменной структуры кристаллов группы TГС.

4.2 Поведение параметров доменной структуры, определенных из визуализированных картин

4.2.1 Средние размеры доменов и коэффициент униполярности

В настоящей работе для получения более объективной картины пространственного развития доменной структуры исследованных кристаллов, зависимостей характеристической L_c помимо временных длины были исследованы, также, временные зависимости средних (по всему наблюдаемому доменному ансамблю) размеров доменов $\langle w \rangle (t)$. Размер w каждого домена определялся (только для кристаллографического направления [001]), как расстояние между максимально удаленными точками на его противоположных доменных границах, а значение $\langle w \rangle$ – как отношение суммы размеров всех доменов, наблюдаемых на сканируемой поверхности, к их общему числу. Зависимости $\langle w \rangle (t)$, полученные в исследованном температурном интервале для всех кристаллов ТГС, изучавшихся в настоящей работе, представлены на рис. 4.27 -4.3, и они наилучшим образом описываются степенной функцией $\langle w \rangle \sim (t - t_0)^{\alpha}$, гле 0<*α*<1.



Рисунок 4.27. Временная зависимость средней ширины доменов $\langle w \rangle(t)$ номинально чистого кристалла ТГС: а) при температуре T = 48,9°C; б) при температуре T = 48°C.



Рисунок 4.28. Временная зависимость средней ширины доменов $\langle w \rangle(t)$ XR-TГС: а) при температуре T = 48,8°C; б) при температуре T = 48,3°C.



Рисунок 4.29. Временная зависимость средней ширины доменов $\langle w \rangle(t)$ кристалла АТГС: а) при температуре T = 49,2°C; б) при температуре T = 48,7°C.





Рисунок 4.30. Временная зависимость средней ширины доменов $\langle w \rangle(t)$ кристалла ТГСФ при температуре T = 45°C.

Рисунок 4.31. Временная зависимость средней ширины доменов $\langle w \rangle(t)$ кристалла ТГСХр при температуре T = 45°C.

Для сравнения, значения показателя степени α временной зависимости средней ширины домена $\langle w \rangle(t)$ и характеристической длины $L_c(t)$ сведены в общую таблицу (Таблица 3).

Таблица 3. Значения показателя степени α временной зависимости характеристической длины $L_c(t)$ и средней ширины домена $\langle w \rangle(t)$ кристаллов ТГС с примесными дефектами для кристаллографического направления [001] при разных температурах.

$T_{\rm C} - T$,° C	ТГС		ΑΤΓΟ		XR-TTC		ΤΓϹΦ		ТГСХр	
	$L_{\rm c}(t)$	$\langle w \rangle(t)$								
0,1	0,94	0,93	1	1	-	-	-	-	-	-
0,2	-	-	-	-	0,90	0,89	-	-	-	-
0,3	0,52	0,46	0,97	1	0,80	-	-	-	-	-
0,5	0,51	0,45	0,30	0,34	-	-	-	-	-	-
0,6	-	-	-	-	0,24	0,30	-	-	-	-
0,7	0,50	0,45	-	-	0,17	0,13	-	-	-	-
0,8	-	-	0,28	0,29	-	-	-	-	-	-
1,0	0,44	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-
3,7	-	-	-	-	-	-	0,21	0,27		
4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	0,20

Полученные значения а временной зависимости средней ширины домена *<w>(t)* хорошо согласуются co значениями α временной зависимости характеристической длины $L_{c}(t)$: вблизи фазового перехода показатель α близок к 1 и уменьшается с понижением температуры (Таблица 3). Согласно [39], механизм упорядочения двухфазной системы и, соответственно, характер временных зависимостей характерных размеров конкурирующих фаз, определяется исключительно консервативностью параметра порядка системы, что в нашем случае зависит от температуры наблюдения Т_н в температурном интервале шириной $T_{C} - T = 1^{0}C$. Получаемые из эксперимента равенство или близость показателя а к 1 в рамках существующих теорий не объясняется. Можно предположить, что это связано с сильной неравновесностью и практической открытостью системы при температурах в непосредственной близости к точке фазового перехода T_C, где даже незначительное изменение внешних условий вызывает существенный отклик в состоянии доменной структуры. При этом, уменьшение показателя степени α при понижении температуры может свидетельствовать о стремлении системы к состоянию с консервативным параметром порядка.

При удалении от T_C на ~0,3°C для высококачественного кристалла и, вероятно, на ~0,4°C для дефектных кристаллов их доменные структуры описываются как системы с неконсервативным параметром порядка ($\alpha \approx 0,5$). Здесь укрупнение доменной структуры, как показано в [39], в основном обусловлено движением доменных стенок со скоростью пропорциональной её локальной кривизне. Данный механизм, с одной стороны, становится причиной исчезновения небольшого домена одного знака внутри крупного домена другого знака, с другой стороны, приводит к укрупнению последнего, т.е. мелкие домены с высокой степенью кривизны доменных стенок уменьшаются, а крупные домены с малой степенью кривизны – растут (рис. 4.6-4.8).

При удалении от точки Кюри на 0,5°C для дефектных кристаллов и, вероятно, более, чем на 1°C, для высококачественного кристалла системы могут быть описаны консервативным параметром порядка ($\alpha \approx 0,3$). В данном случае консервативный параметр порядка – некий адиабатический инвариант, проявлением которого должно быть сохранение поверхностного заряда и постоянство коэффициента статической униполярности (см. ниже). Следует отметить, что в условиях консервативности поля параметра порядка, перемещения доменных стенок уже не могут быть независимыми, движение одной доменной границы неизбежно повлечёт за собой движение другой.

Кинетика уже существующей доменной структуры в основном реализуется посредством движения доменных стенок, исходным мотивом которого является пристеночное зародышеобразование с дальнейшим двумерным разрастанием имеющих размеры больше критического [139]. зародышей, Начальное зародышеобразование, приводящее к появлению новых доменов и характерное для процессов переключения во внешнем поле, в случае отсутствия последнего, скорее всего, является несущественным. Однако, любое смещение доменной границы, приводящее к локальному переключению поляризации, так, или иначе должно быть вызвано действием некоторого локального электрического поля $\vec{E}_{\text{лок}}$, которое в общем случае представляет собой сумму внешнего электрического поля $\vec{E}_{\rm BH}$, деполяризующего поля $\vec{E}_{\rm den}$ и поля экранирования $\vec{E}_{\rm экр}$: $\vec{E}_{\rm лок} = \vec{E}_{\rm BH} +$ $\vec{E}_{\text{деп}} + \vec{E}_{\text{экр}}$ [139]. В случае отсутствия внешнего поля $\vec{E}_{\text{лок}} = \vec{E}_{\text{деп}} + \vec{E}_{\text{экр}}$. Деполяризующее поле $\vec{E}_{\text{деп}}$ – это поле связанных зарядов спонтанной поляризации, а поле $\vec{E}_{_{3KD}}$ создается в результате либо внешнего, либо внутреннего (объемного) экранирования. Поле внешнего экранирования возникает вследствие адсорбции заряженных частиц на поверхности сегнетоэлектрического кристалла и их перераспределения во внешней среде, а объемное экранирование – в результате перераспределения носителей заряда в объёме сегнетоэлектрика и за счёт переориентации дипольных дефектов [140]. Полностью деполяризующее поле может быть скомпенсировано только объёмным экранированием [140], запаздывание которого согласно [141] является причиной скачкообразного движения доменных стенок. Для реального сегнетоэлектрика, в условиях

реального эксперимента нет оснований считать, что локальные поля будут одинаковыми в соседних доменах, и можно предположить, что их различие и запускает процессы движения доменных границ, т.е. процессы локальной пристеночной переполяризации. При этом присутствие в кристалле дефектов, являющихся центрами закрепления доменных стенок и вызывает, во-первых, немонотонное движение доменных стенок, а во-вторых, определяет наряду с температурой среднюю скорость их движения. Последнее подтверждается результатами работ [115,116], в которых показано, что нарастание глубины закалки по температуре (удаление от T_C вглубь сегнетоэлектрической фазы) приводит К сокращению длительности развития доменной структуры сегнетоэлектрика.

Как было сказано выше, показателем консервативности параметра порядка является сохранение заряда на поверхности образца в процессе эволюции доменной структуры [18]. Для рассмотрения изменений поверхностного заряда исследованных кристаллов были построены Временные зависимости модуля коэффициента статической униполярности $|\phi|$ исследованных кристаллов вблизи температуры фазового перехода и отношения удельных площадей доменов противоположного знака к общей площади сканирования S./S, S₊/S представлены на рис. 4.32-4.33.



Рисунок 4.32. Временные зависимости модуля коэффициента статической униполярности $|\varphi| - (1)$ и удельных площадей доменов противоположного знака $S_+/S_-(2)$, $S/S_-(3)$ кристалла ТГС; а) T = 48,9°C, б) T = 48°C.
Видно, что в первые 30 минут бездефектный кристалл при T = 48,9°C демонстрирует заметное изменение величины заряда (рис. 4.32), вопреки результатам работ [18, 28], в которых было продемонстрировано сохранение полного заряда поверхности кристалла при температурах далеких от точки фазового перехода. Подобное поведение коэффициента $|\varphi|$ во времени свидетельствует о том, что заряд на поверхности образца в процессе эволюции доменной структуры при температуре приближенной к точке Кюри не сохраняется. Вблизи точки фазового перехода в первые 30 минут кристалл ТГС является открытой системой, чувствительной к внешним воздействиям. При фазового перехода значения $|\varphi|$ не ОТ точки претерпевают удалении существенных изменений со временем.

Облученный кристалл демонстрирует униполярное состояние поверхности образца (рис. 4.33). Незначительные, по сравнению с бездефектным кристаллом, изменения значения коэффициента ф могут быть следствием перестройки системы зарядов из-за движения дефектов после отжига, что справедливо и для кристалла АТГС (рис. 4.34).



Рисунок 4.33. Временные зависимости модуля коэффициента статической униполярности $|\varphi| - (1)$ и удельных площадей доменов противоположного знака $S_+/S_-(2)$, $S/S_-(3)$ XR-TГС; а) T = 48,8°С, б) T = 48,3°С.

Рисунок 4.34 также свидетельствует об униполярном состоянии поверхности кристалла АТГС, и в такой же непосредственной близости от температуры фазового перехода для данного образца не было выявлено аномального изменения поверхностного заряда во времени.



Рисунок 4.34. Временные зависимости модуля коэффициента статической униполярности $|\varphi| - (1)$ и удельных площадей доменов противоположного знака $S_+/S_-(2)$, $S/S_-(3)$ кристалла АТГС: а) T = 49,2°C, б) T = 48,7°C.

4.2.2 Число доменов и поверхностная плотность доменных границ

Одной из количественных характеристик укрупнения доменной структуры является число доменов, наблюдаемых на сканируемой поверхности кристалла. На рисунках 4.35-4.38 представлены временные зависимости полного числа *N* доменов, наблюдаемых на визуализированных поверхностях исследованных кристаллов при разных температурах вблизи T_C.



Рисунок 4.35. Временные зависимости числа доменов на сканируемой поверхности 50×50 мкм² номинально чистого кристалла ТГС: $1 - T = 48,9^{\circ}$ С; $2 - T = 48^{\circ}$ С . Точки – экспериментальные данные, линии –



Рисунок 4.36. Временные зависимости числа доменов XR-TГС: $1 - T = 48,6^{\circ}$ С на сканируемой поверхности 10×10 мкм²; $2 - T = 48,3^{\circ}$ С на сканируемой поверхности 10×10 мкм². Точки – экспериментальные данные, линии –



Рисунок 4.37. Временные зависимости числа доменов на сканируемой поверхности 50×50 мкм² кристалла АТГС: 1 – T = 49,2°C; 2 – T = 48,7°C. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимирующие функции.

аппроксимирующие функции.



Рисунок Временные 4.38. зависимости числа доменов на сканируемой поверхности 40×40 мкм² при температуре $T = 45^{\circ}C$: 1 – ΤΓCΦ; ТГСХр. Точки 2 _ экспериментальные данные, линии аппроксимирующие функции.

На сканируемых поверхностях одинаковой площади во всем исследованном временном интервале $N_{ATTC} > N_{TTC}$ (рис. 4.35, 4.37). Несмотря на то, что примесь L,α-аланина, как правило, вводят для монодоменизации кристалла, то есть для уменьшения числа доменов, легирование эффективно лишь при определенной концентрации примеси [142]. Зависимости N(t) с наивысшей точностью могут быть описаны экспоненциальным законом. В непосредственной близости к точке фазового перехода зависимости N(t) описываются экспоненциальной функцией вида: $N = N_0 + ae^{(-t/\tau)}$ со значениями $\tau = 46.39 \pm 2.32$ мин – ТГС (рис. 4.35, кривая 1), $\tau = 25.10 \pm 1.26$ мин – АТГС (рис. 4.37, кривая 1) и $\tau = 40.05 \pm$ 2.00 мин – XR-TГС (рис. 4.36, кривая 1). При небольшом понижении температуры зависимость N(t) в большей степени подчиняется закону: $N = N_0 + N_0$ $ae^{(-t/\tau_1)} + be^{(-t/\tau_2)}$). Времена релаксации для ТГС (рис. 4.35, кривая 2) составляют $\tau_1 = 5.19 \pm 0.26$ мин, $\tau_2 = 352.53 \pm 17.63$ мин, для АТГС (рис. 4.37, кривая 2) – $\tau_1 = 4.42 \pm 0.22$ мин, $\tau_2 = 87.84 \pm 4.39$ мин, для XR-TГС (рис. 4.36, кривая 2) – $\tau_1 = 4.00 \pm 0.2$ мин, $\tau_2 = 7.77 \pm 0.39$ мин. Значения времен релаксации для кристаллов с дефектами ниже, чем для номинально чистого ТГС

вследствие более быстрой локализации доменных границ в присутствии дефектов. При температуре удаленной от точки фазового перехода (T = 45°C) временные зависимости N(t) для ТГСФ и ТГСХр (рис. 4.38) демонстрируют близкие значения времени релаксации $\tau_1 = 11.69 \pm 0.58$ мин и $\tau_1 = 9.25 \pm 0.46$ мин соответственно, что свидетельствует о схожих механизмах упорядочения доменной структуры кристаллов ТГС с примесями различной природы.

Так как стремление доменной структуры к состоянию термодинамического равновесия сопровождается минимизацией свободной энергии каждой доменной границы, ОДНИМ ИЗ важнейших параметров доменной структуры, характеризующий процесс ее укрупнения, помимо количества доменов и их размеров, является полный периметр доменных границ L на сканируемой поверхности кристалла. Согласно работам [37, 125] данный параметр также определяет абсолютную величину диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического кристалла, которая уже была рассмотрена в главе 3. Так как площадь сканируемой поверхности в настоящей работе для различных образцов отличалась, далее приведены временные зависимости поверхностной плотности доменных стенок, определенной как отношение полного периметра доменных стенок визуализированной поверхности к её площади g(t) (рис. 4.39-4.41).

Временные зависимости поверхностной плотности доменных стенок g(t) вблизи точки Кюри нелинейны и наилучшим образом аппроксимируются экспоненциальной функцией вида $g(t) = g_0 + ae^{(-t/\tau)}$ вопреки результатам работ [28, 59]. Наиболее существенное уменьшение величины g происходит во временном интервале ~30–40 минут с момента перевода кристалла через точку Кюри.





поверхностной плотности доменных стенок q(t)номинально чистого TTC: $T = 48.9^{\circ}C$ кристалла 1 _ $\tau = 10.29 \pm 0.51$ мин ; 2 – T = 48°С $\tau = 35.96 + 1.80$ мин Точки _ экспериментальные данные, линии – линии – аппроксимирующие функции. аппроксимирующие функции.

Рисунок 4.39. Временные зависимости Рисунок 4.40. Временные зависимости поверхностной плотности доменных стенок g(t) кристалла XR-TГС: 1 – $T = 48,8^{\circ}$ С $\tau = 14.54 \pm 0,73$ мин; 2 – $T = 48,3^{\circ}$ С $\tau = 23.25 \pm 1.16$ мин . Точки – экспериментальные данные,



Рисунок 4.41. Временные зависимости поверхностной плотности доменных стенок g(t) кристалла АТГС: 1 – T = 49,2°С τ = 10.56 ± 0.53 мин ; 2 – $T = 48,7^{\circ}C \tau = 21.12 \pm 1.06$ мин. Точки – экспериментальные данные, линии - аппроксимирующие функции.

релаксации увеличиваются с понижением температуры Времена В интервале шириной $T_C - T = 1$ ⁰C для всех исследованных кристаллов.

Абсолютная доменной диэлектрической величина компоненты колебаниями доменных стенок в переменном проницаемости $\varepsilon_{\text{лом}}$ связана с электрическом поле (пристеночная переполяризация), а значит с общей длиной L и подвижностью доменных стенок [127, 143]. Это обстоятельство стало основанием для сопоставления временной зависимости диэлектрической проницаемости с такими же зависимостями периметра доменных границ визуализированной доменной структуры и числа доменов *N* (рис. 4.42-4.44). Особого внимания, безусловно, заслуживает область температур вблизи точки фазового перехода, где спонтанная динамика доменной структуры кристалла особенно интенсивна [143].



Рисунок 4.42. Временные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости ε от полного периметра доменных границ *L* (*кривая 1*) и от полного числа доменов *N* (*кривая 2*): а) ТГС при T = 48,7°C, б) ТГС при T = 48°C.



Рисунок 4.43. Временные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости ε от полного периметра доменных границ *L* (*кривая 1*) и от полного числа доменов *N* (*кривая 2*) для АТГС при T = 49,2°С.



Рисунок 4.44. Временные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости ε от полного периметра доменных границ *L* (*кривая 1*) и от полного числа доменов *N* (*кривая 2*) для XR-TГС при T = 48,6°C.

На рисунках 4.42-4.44 представлены сопоставления временных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(t)$ с зависимостью полного периметра доменных границ L(t) и числа доменов на сканируемой поверхности N(t) для ТГС, АТГС и XR-ТГС соответственно.

Из графиков видно, что значения полного периметра доменных стенок и числа доменов на сканируемой площади уменьшаются со временем и всегда сопровождается спадом значений $\varepsilon_{изм} \approx \varepsilon_{дом}$. Для номинально чистого ТГС при температуре наиболее близкой к T_c зависимости $\varepsilon(N)$ и $\varepsilon(L)$ отличаются: $\varepsilon(N)$ практически линейна во всем исследованном временном интервале (рис. 4.42 (а), кривая 2), $\varepsilon(L)$ – нелинейна и нелинейность усиливается со временем (рис. 4.42) (а), кривая 1), поскольку ростовые дефекты, постепенно закрепляя часть доменных стенок, «выключают» их из процессов локальной переполяризации. С течением времени доменные границы становятся менее подвижными не только из-за тормозящего действия дефектов, но и вследствие роста коэрцитивного поля (при температуры), понижении затрудняющего процессы локальной переполяризации, связанные с осцилляциями доменных границ в измерительном электрическом поле.

При небольшом понижении температуры обе зависимости $\varepsilon(N)$ и $\varepsilon(L)$ становятся линейными для ТГС во всем исследованном временном интервале (рис. 4.42 (б), кривые 1, 2). Для АТГС и XR-ТГС эти зависимости линейны и вблизи точки фазового перехода (рис. 4.42 и 4.44, кривые 1, 2), т.к. дополнительного существенного закрепления доменных стенок дефектами не происходит, поэтому понижение значений ε связано преимущественно только с уменьшением полного периметра доменных границ *L* и с числом доменов *N*.

Выводы к четвертой главе

1. Впервые вблизи точки Кюри в температурном интервале шириной $T_C - T = 1^0 C$ методом ACM были визуализированы доменные структуры, как номинально чистого высококачественного кристалла TГС, так и кристаллов с примесными (ATГC) и радиационными (XR-TГС) дефектами

2. Показано, что степень коррелированности одинаково поляризованных доменов изменяется во времени и зависит от температуры и дефектности кристалла.

3. Временные зависимости характеристической длины $L_c(t)$ исследованных доменных структур описываются степенным законом, что, вероятно, является универсальным законом поведения доменных структур при упорядочении структур разной природы [39]. Показатель степени α зависимости $L_c(t)$ зависит от температуры, уменьшаясь при удалении от T_c . Полученные абсолютные значения α указывают на то, что в непосредственной близости от T_c доменная структур исследованных кристаллов эволюционирует, как двухфазная система с неконсервативным параметром порядка и как консервативная при удалении от T_c на 1.0°C, 0.4°C, 0.5°C для ТГС, АТГС и ТГС-ХR, соответственно.

4. Скейлинговые формы корреляционных функций $C(r,t) = f(\frac{r}{L_c})$ для исследованных кристаллов вблизи точки фазового перехода убывают на начальном участке $0 \le x \le 2$ по закону f(x) = 1 - 0.5x, что подтверждает его универсальность для динамики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка.

5. Значения показателя степени α временной зависимости средней ширины домена $\langle w \rangle$ (t) хорошо согласуются с показателями степени α временной зависимости характеристической длины $L_c(t)$. Близость значений α к 1 объясняется сильной неравновесностью системы при температурах близких к Т_с. Изменение абсолютных значений α во временных зависимостях $L_c(t)$ и $\langle w \rangle(t)$ при характер понижении температуры отражает многостадийный процесса ТГС упорядочения доменной структуры кристаллов В исследованном температурном интервале вблизи точки Кюри и их стремление к состоянию с консервативным параметром порядка

6. Временная зависимость удельных площадей доменов противоположного знака S₋/S, S₊/S и коэффициента статической униполярности φ кристалла TГС вблизи фазового перехода кристаллов указывает на несохранение заряда на

поверхности образца в первые 30 минут поскольку, по всей вероятности, в этом промежутке времени кристалл является открытой системой, чувствительной к внешним воздействиям. Для примесных кристаллов продемонстрировано сохранение поверхностного заряда во времени в исследуемом температурном интервале. Незначительные изменения значения коэффициента ф могут быть следствием перестройкой системы зарядов из-за движения дефектов после отжига.

7. Зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости от полного периметра доменных границ визуализированной поверхности номинально чистого кристалла ТГС при T_C -T = 0. 3^oC в разные моменты времени нелинейна, и нелинейность усиливается со временем, т.к. в процессе эволюции доменной структуры общий периметр доменных стенок сокращается, что приводит к уменьшению доменного вклада $\varepsilon_{\text{дом}}$ и, как следствие, к спаду значений диэлектрической проницаемости ε .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования процессов формирования квазиравновесной доменной структуры модельных одноосных сегнетоэлектрических кристаллов группы ТГС вблизи точки Кюри в температурном интервале шириной $\Delta T_C = T_C - T \approx 1 \ ^0C$ были сформулированы следующие выводы:

1. Закономерности термодинамической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода, установленные для монодоменного кристалла, выполняются и для полидоменных кристаллов с дефектами различной природы, подавляющими доменный вклад в диэлектрические параметры кристаллов.

2. Доменным структурам исследованных кристаллов ТГС присуща слабая пространственная корреляция одинаково ориентированных доменов в начальные моменты времени и при температурах наиболее близких к точке Кюри. С течением времени и при понижении температуры в исследованном температурном интервале $\Delta T_C = 1,0$ °C коррелированность доменных структур усиливаются. Наименьшая степень корреляции при одинаковых условиях наблюдения присуща кристаллам ТГС с примесными и радиационными дефектами.

3. Характеристическая длина $L_c(t)$, и средний размер доменов $\langle w \rangle(t)$ увеличиваются со временем по степенному закону с близкими по величине показателями степени. Изменение (уменьшение) абсолютных значений показателей степени этих временных зависимостей при удалении от точки Кюри в исследованном температурном интервале есть следствие перехода доменной структуры кристаллов ТГС в процессе ее эволюции от неконсервативного состояния к консервативному.

4. Развитие полосчатой доменной структуры исследованных кристаллов ТГС анизотропно: оно происходит более интенсивно в кристаллографическом направлении [100] и менее - вдоль [001], что определяется большей кривизной доменных границ в направлении [100].

5. Корреляционные функции доменных картин всех исследованных кристаллов ТГС, представленные для разных моментов времени в

масштабированном виде $C(r, t) = f\left(\frac{r}{L_c}\right) \equiv f(x)$, на начальном участке $0 \le x \le 2$ и вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода имеют универсальный для кинетики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка скейлинговый вид: f(x) = 1 - 0.5x.

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / [Ж.М. Трискон и др.]; под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Москва : Бином. Лаб. знаний, 2012. - 440 с.

 Желудев, И. С. Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев. – Москва: Атомиздат, 1973. – 472 с.

Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные материалы / М. Лайнс,
 А. Гласс. – Москва: Мир, 1981. – 736 с.

4. Burfoot, J. C. Polar Dielectrics and Their Applications / J. C. Burfoot,G. Taylor. – London: Macmillan Press LTD, 1979. – 465 p.

5. Tagantsev, A. K., Cross L. E., Fousek J. Domains in ferroic crystals and thin films / A. K. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek. – New York : Springer, 2010. – P. 300-304.

6. Сидоркин, А. С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах / А. С. Сидоркин. – Москва: Физматлит, 2000. – 240 с.

7. Донцова, Л. И. Доменная структура и процессы 1800-ой переполяризации модельных сегнетоэлектриков: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 010407 / Л. И. Донцова. – Воронеж, 1991. – 460 с.

8. Белугина, Н. В. Доменная структура, неоднородность поляризации и некоторые физические свойства кристаллов ТГС с различной степенью дефектности: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Н. В. Белугина. – Москва, 1977. – 140 с.

9. Гайнутдинов, Р. В. Атомно-силовая микроскопия сегнетоэлектрических кристаллов ТГС: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.18 /
Р. В. Гайнутдинов. – Москва, 2005. – 24 с.

10. Petrovsky, V. I. Microelectronic applications of ferroelectric films / V. I. Petrovsky, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov // Integrated Ferroelectrics. $-1993. - T. 3. - N_{\odot}. 1. - C. 59-68.$

11. Vorotilov, K. A. Ferroelectric memory devices: Advanced technologies and materials / K. A. Vorotilov, A. S. Sigov // Nano Mikrosist. – 2008. – №. 10. – P. 30-42.

12. Vorotilov, K. A. Ferroelectric memory / K. A. Vorotilov, A. S. Sigov // Physics of the Solid State. $-2012. - T. 54. - N_{\odot}. 5. - P. 894-899.$

13. Shur, V. Y. Kinetics of ferroelectric domain structure during switching: theory and experiment / V. Y. Shur, E. L. Rumyantsev // Ferroelectrics. – 1994. – T. $151. - N_{\odot}$. 1. – P. 171-180.

14. Shur, V. Physical basis of the domain engineering in the bulk ferroelectrics
/ V. Shur, E. Rumyantsev, R. Batchko [et al.] // Ferroelectrics. – 1999. – T. 221. – №. 1.
– P. 157-167.

15. Shur, V. Y. Nano-and micro-domain engineering in normal and relaxor ferroelectrics / V. Y. Shur // Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. – 2008. – P. 622-669.

16. Shur, V. Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃ / V. Y. Shur // Frontiers of Ferroelectricity. – Springer US, 2006. – P. 199-210.

17. Ye, H. Y. Bandgap engineering of lead-halide perovskite-type ferroelectrics / H. Y. Ye, W. Q. Liao, C. L. Hu [et al.] // Advanced Materials. – 2016. – T. 28. – №. 13. – P. 2579-2586.

Orihara, H. Pattern evolution of ferroelectric domain structure in TGS quenched below phase transition point / H. Orihara, N. Tomita, Y. Ishibashi // Ferroelectrics. – 1989. – V. 95. – P. 45-48.

19. Tomita, N. Ferroelectric domain pattern evolution in quenched triglycinesulphate / N. Tomita, H. Orihara, Y. Ishibashi // Journal of the Physical Society of Japan, 1989. – V. 58. – N_{2} 4. – P. 1190-1198.

20. Pearson, G. L. Powder-pattern techniques for delineating ferroelectric domain structures / G. L. Pearson, W. L. Feldmann // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1959. – T. 9. – No. 1. – P. 28-30.

21. Hatano, J. Improved powder-pattern technique for delineating ferroelectric domains / J. Hatano, F. Suda, H. Futama // Japanese Journal of Applied Physics. – 1973.
- T. 12. - №. 10. - P. 1644–1645.

22. Distler, G. I. Study of aqueous interfaces formed on crystal-base surfaces /
G. I. Distler, V. N. Lebedeva, E. V. Krasilnikova // IzvestiyaAkademiiNauk SSSR seriyafizicheskaya. – 1980. – T. 44. – №. 6. – P. 1229-1231.

23. Bluhm, H. Anisotropy of sliding friction on the triglycine sulfate (010) surface / H. Bluhm, U. D. Schwarz, K. P. Meyer [et al.] // Applied Physics A. – 1995. – T. 61. – №. 5. – P. 525-533.

24. Tikhomirova, N. A. Visualization of static and the dynamics of domain structure in triglycine sulfate by liquid crystals / N. A. Tikhomirova, S. A.Pikin, L. A. Shuvalov [et al.] // Ferroelectrics. – 1980. – T. 29. – №. 1. – P. 145-156.

25. Донцова, Л. И. Плотность поверхностной энергии и спонтанное движение доменных стенок в кристаллах ТГС / Л. И. Донцова, Э. С. Попов // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1975. – Т. 39. – № 4. – С. 854-856.

26. Донцова, Л. И. Закономерности динамики доменов в процессе переполяризации кристаллов ТГС / Л. И. Донцова, Л. Г. Булатова, Э. С. Попов // Кристаллография. – 1982. – Т. 27. – №. 2. – С. 305-312.

27. Донцова, Л. И. Кинетика процесса переключения локально облученных образцов триглицинсульфата / Л. И. Донцова, Н. А. Тихомирова, А. В. Гинзберг // Физика твердого тела. – 1980. – Т. 30. – Вып. 9. – С. 2692-2697.

28. Likodimos, V. Kinetics of ferroelectric domains investigated by scanning force microscopy / V. Likodimos, V. Labardi, M. Allegrini // Physical Review B. – $2000. - V. 61. - N_{2} 21. - P. 14440-14447.$

29. Belugina, N. V. About the nature of two-dimensional formations at the polar surface of cleaved triglycine sulfate crystals / N. V. Belugina, A. L. Tolstikhina, R. V. Gainutdinov // Ferroelectrics. – 2001. – T. 249. – №. 1. – P. 237-255.

30. Likodimos, V. Thermally activated ferroelectric domain growth due to random defects / V. Likodimos, M. Labardi, X. K. Orlik [et al.] // Physical Review B. – 2001. – T. 63. – №. 6. – P. 064104.

31. Likodimos, V. Domain pattern formation and kinetics on ferroelectric surfaces under thermal cycling using scanning force microscopy / V. Likodimos,
M. Labardi, M. Allegrini // Physical Review B. – 2002. – T. 66. – №. 2. – P. 024104.

32. Gaynutdinov, R. V. Multimode atomic force microscopy of triglycine sulfate crystal domains structure / R. V. Gainutdinov, N. V. Belugina, A. L. Tolstikhina [et al.] // Ferroelectrics. $-2008. - T. 368. - N_{\odot}. 1. - P. 42-48.$

33. Bdikin, I. K. Ferroelectric-paraelectric phase transition in triglycinesulphate via piezoresponse force microscopy / I. K. Bdikin, M. Wojtaś, D. Kiselev, D. Isakov, A. L. Kholkin // Ferroelectrics. – 2012. – T. 426. – №. 1. – P. 215-222.

34. Shin, S. Deterministic domain formation observed in ferroelectrics by electrostatic force microscopy / S. Shin, J. Baek, J. W. Hong, Z. G. Khim, // Journal of applied physics. $-2004. - T. 96. - N_{\odot}. 8. - C. 4372-4377.$

35. Струков, Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах: учебное пособие для студентов физических специальностей вузов /
Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – Москва: Наука, 1983. – 240 с.

36. Zhang, J. Dynamical property of domain walls of triglycine sulfate in the vicinity of T_C / J . Zhang //Ferroelectrics. – 2002. – T. 281. – No. 1. – C. 105-122.

37. Новик, В. К. Диэлектрические потери как индикатор кинетики фазового перехода в сегнетоэлектрических монокристаллах / В. К. Новик, А. М. Лотонов, Н. Д. Гаврилова // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1338-1343.

38. Nakatani, N. Ferroelectric domain structure in TGS just below the Curie point after heat treatment / N. Nakatani // Japanese journal of applied physics. – 1985. – V. 24. – N $_{2}$ 7A. – C. L528.

39. Bray, A. J. Theory of phase-ordering kinetics / A. J. Bray / Advances in Phys. – 1994. – V. 43. – № 3. – P. 357-459.

40. Олемской, А. И. Теория пространственно-временной эволюции неравновесной термодинамической системы / А. И Олемской, И. В. Коплык // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165. – № 10. – С. 1105-1144.

41. Цедрик, М. С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания) / М. С. Цедрик. – Минск: Наука и техника, 1986. – 215 с.

42. Никишина, А. И. Релаксация доменной структуры водородосодержащих сегнетоэлектриков, стимулированная термическим и полевым воздействиями: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А. И. Никишина. – Воронеж, 2008. – 34 с.

43. Takahashi, K. Topographic study on domain boundaries in TGS. I /
K. Takahashi, M. Takagi //Journal of the Physical Society of Japan. – 1978. – V. 44. –
№ 4. – P. 1266-1274.

44. Jona, F. Ferroelectric crystals / F. Jona, G. Shirane. – Oxford: Pergamon Press, 1962. – T. 1. – 402 p.

45. Камышева, Л. Н. Макроскопические свойства совершенных и дефектных водородосодержащих монокристаллов сегнетоэлектриков, связанные с доменной структурой: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10 / Камышева Людмила Николаевна. – Рига, 1988. – 33 с.

46. Дрождин, С. Н. Динамика макроскопической поляризации спонтаннополяризованных диэлектриков: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10 / Дрождин Сергей Николаевич. – Воронеж, 1993– 332 с.

47. Сердюк, О. М. Процессы релаксации макроскопической поляризации в кристаллах триглицинсульфата: автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.10 / Сердюк Ольга Михайловна. – Воронеж, 1988. – 19 с.

48. Смоленский, Г. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, А. А Боков, В. А Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур. – Ленинград: Наука, 1971. – 476 с.

49. Nakatani, N. Observation of ferroelectric domain structure in TGS / N. Nakatani // Ferroelectrics. $-2011. - T. 413. - N_{2} 1. - C. 238-265.$

50. Лотонов, А. М. О временной зависимости диэлектрической дисперсии триглицинсульфата вблизи точки Кюри / А. М. Лотонов, В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 7. – С. 1268-1271.

51. Fousek, J. On the ferroelectric domain wall in triglycinesulphate / J. Fousek // Journal of Applied Physics. – 1967. – V. 6. – N_{2} 8. – P. 950-953.

52. Correia, A. Friction force microscopy study of a cleaved ferroelectric surface: Time and temperature dependence of the contrast, evidence of domain structure branching / A. Correia, J. Massanell, N. Garcia, A. P. Levanyuk, A. Zlatkin, J. Przeslawski // Journal of Applied Physics. – 1996. – T. 68. – P. 2796-2798.

53. Константинова, В. П. Исследование доменной структуры кристалла триглицинсульфата при старении / В.П. Константинова, Я. Станковская // Кристаллография. – 1971. – Т. 16. – № 1. – С. 158-163.

54. Моравец, Ф. Изменение ширины доменов в кристаллах триглицинсульфата со временем / Ф. Моравец, В. П. Константинова // Кристаллография. – 1968. – Т. 13. – № 2. – С. 284-289.

55. Dabrowska, K. The evolution of the layered domain structure of TGS and RS single crystals / K. Dabrowska, W. Daszczynska, A. Jaskiewicz // ActaPhysica. Polonica. – 1977. – V. A51. – № 4. – P. 539-548.

56. Luo, E. Z. In situ observation of the ferroelectric-paraelectric phase transition in a triglycine sulfate single crystal by variable-temperature electrostatic force microscopy / E. Z. Luo, Z. Xie, J. B. Xu, I. H. Wilson, L. H. Zhao // Physical Review B. $-2000. - V. 61. - N_{2} 1. - P. 203-206.$

57. Дрождин, С. Н. Температурное и временное поведение параметров доменной структуры кристаллов триглицинсульфата вблизи фазового перехода / С. Н. Дрождин, О. М. Голицына // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 853-858.

58. Tolstikhina, A. L. Study of the quasi–Periodic one dimensional domain structure near TC of TGS crystal by PFM and hybrid PFM methods // A. L. Tolstikhina, R. V. Gainutdinov, N. V. Belugina, A. K. Lashkova, A. S. Kalinin, V. V. Atepalikhin, V. A. Bykov / Physica B: Condensed Matter. – 2018. – T. 550. – C. 332-339.

59. Likodimos, V. Dynamical studies of the ferroelectric domain structure in triglycine sulfate by voltage-modulated scanning force microscopy // V. Likodimos,

X. K. Orlik, L. Pardi, M. Labardi, M. Allegrini / Journal of Applied Physics. – 2000. –
T. 87. – №. 1. – C. 443-451.

60. Kopsik, V. A. Pyroelectric investigation of the domain structure stability in ferroelectrics / V. A. Kopsik, N. D. Gavrilova, V. K. Novik // Journal of the Physical Society of Japan. – 1970. – V. 28, suppl. – P. 382.

61. Лотонов, А. М. О временной зависимости диэлектрической дисперсии триглицинсульфата вблизи точки Кюри / А. М. Лотонов, В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 7. – С. 1268-1271.

62. Комлякова, Н. С. Процессы перестройки доменной структуры кристаллов триглицинсульфата с примесями α – аланина и фосфора / Н. С. Комлякова, Р. В. Корина, О.В. Испалатова, Н.А. Тихомирова // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета. – 1993. – С.115-120.

63. Малышкина, О. В. Влияние примесей Co²⁺ и Cr³⁺ на диэлектрические и пироэлектрические свойства кристаллов ТГС / О. В. Малышкина, Е. В. Ильина // Вестник ТвГУ. Серия Физика. – 2005. – №. 9. – С. 15.

64. Гриднев, С. А. Амплитудные зависимости диэлектрических потерь в реальных кристаллах ТГС / С. А. Гриднев, Б. М. Даринский, В. М. Попов, Л. А. Шувалов // ФТТ. – 1986. – Т. 28. – №. 7. – С. 2009-2014.

65. Гриднев, С. А. Сегнетоэлектрические кристаллы группы KH₂PO₄ / С. А. Гриднев, Л. Н. Камышева, А. С. Сидоркин. – Воронеж: ВПИ, – 1981. – 116 с.

66. Алькхазаали, Р. С. Амплитудные зависимости диэлектрических потерь в кристалле KH₂PO₄ / Р. С. Алькхазаали, Д. А. Лисицкий, Л. Н. Коротков // Вестник ВГТУ. – 2015. – № 5. – С. 108-111.

67. Нелинейные свойства кристалла КDP в сильных полях / Л. Н. Камышева // Известия АН СССР. Серия Физическая. – 1967. – Т. 31. – № 7. – С. 1180-1183.

68. Коваленко, А. Н. О диэлектрических свойствах кристаллов КDP с добавками хрома / А. Н. Коваленко, С. Г. Саввинова, А. М. Саввинов // Кристаллография. – 1969. – № 14. – № 5. – С. 941-945.

69. Лотонов, А. М. Диэлектрическая дисперсия как признак появления полярной фазы в сегнетоэлектриках / А. М. Лотонов, В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – № 6. – С. 969-972.

70. Schrade, D. Interaction of domain walls with defects in ferroelectric materials / D. Schrade, R. Mueller, D. Gross [et al.] // Mechanics of Materials. $-2007. - T. 39. - N_{\odot} \cdot 2. - C. 161-174.$

71. Пешиков, Е. В. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках / Е. В. Пешиков. – Ташкент: Фан, 1986. – 140 с.

72. Пешиков, Е. В. Действие радиации на сегнетоэлектрики / Е. В. Пешиков.– Ташкент: Фан, 1972. – 136 с.

73. Stankowska, J. Investigation of the ageing process and domain structure of TGS group crystals / J. Stankowska, A. Czarnecka // Ferroelectrics. – 1989. – Vol. 98. – P. 95-103.

74. Юрин, В. А. Об электронном парамагнитном резонансе и спонтанной поляризации в кристаллах триглицинсульфата, легированных хромом (ТГС:Сг3+) // В. А. Юрин, С. Станковский, Я. Вапляк / Кристаллография. – 1976. – Т. 21. – № 2. – С. 327-332.

75. Белугина, Н. В. Доменная структура кристаллов семейства триглицинсульфата по данным микроскопии пьезоотклика и их макроскопические диэлектрические свойства // Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов, Е. С. Иванова, А. Л. Толстихина / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – №. 9. – С. 13-18.

76. Струков, Б. А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами / Б. А. Струков // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 12. – С. 95-101.

77. Шильников, А. В. Диэлектрические свойства триглицинсульфата с дефектами кристаллической решетки на низких и инфранизких частотах / А. В. Шильников, В. А. Федорихин, Б. А. Струков, Н. В. Ратина // Кристаллография. – 2004. – Т. 49. – №. 3. – С. 508-514.

78. Голицына, О. М. Релаксация радиационных дефектов в облучено мтриглицинсульфате / О. М. Голицына, Л. Н. Камышева, С. Н. Дрождин // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – № 1. – С. 116-117.

79. Fletcher, S. R. Structural studies of triglicinesulphate Part I: low radiation dose (structure A) / S. R. Fletcher, E.T. Keve, A.C. Skapski // Ferroelectrics. – 1976. – V. 14. – P. 775-787.

80. Виндш, В. Исследование легированных и облученных рентгеном монокристаллов ТГС методами ЭПР и ENDOR / В. Виндш // Изв. АН СССР, сер.физ. – 1975. – Т. 39. – № 5. – С. 914-918.

81. Шульга, С. З. Процессы образования и стабилизации парамагнитных радиационных дефектов в γ-облученных кристаллах триглицинсульфата / С. З. Шульга, А.П. Демьянчук // Журнал прикладной спектроскопии. – 1980. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 307-312.

82. Камышева, Л. Н. Подвижность доменных стенок облученного триглицинсульфата / Л. Н. Камышева, О. М. Голицына, Т. Н. Подгорная // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – № 7. – С. 1321-1323.57.

83. Комлякова, Н. С. Влияние рентгеновского облучения на переполяризационные характеристики и доменную структуру в монокристаллах титаната бария / Н. С. Комлякова, Г.М. Некрасова // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Калинин, 1977. – С. 40-44.58.

84. Камышева, Л. Н. Особенности импульсной переполяризации в униполярных кристаллах триглицинсульфата / Л. Н. Камышева, С. Н. Дрождин, О. А. Косарева // Физика твердого тела. – 1993. – Т. 35. – № 3. – С. 854-856.59.

85. Комлякова, Н. С. Исследование переполяризации кристаллов триглицинсульфата в зависимости этого процесса от дефектов, имеющихся в кристаллах // Н. С. Комлякова, А. Б. Лихов, З. Малек / Кристаллография. – 1977. – Т. 22. – №. 3. – С. 566-570.

86. Mitsuiand, T. Domain Structure of Rochelle Salt and KH₂PO₄ / T. Mitsuiand,
J. Furuichi // Physical Review. – 1953. – V. 90. – № 2. – P. 193-202.

87. Hootonand, J. A. Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals / J. A. Hootonand, W. J. Merz // Physical Review. – 1955. – V. 98. – № 2. – P. 409-413.

88. Pearsonand, G. L. Powder-pattern techniques for delineating ferroelectric domain structures / G. L. Pearsonand, W. L. Feldman // J. Phys. Chem. Solids. – 1959. – V. 9. – P. 28-30.

89. Konstantinova, V. P. Alignment of nematic liquid crystals on domains of TGS / V. P. Konstantinova, N. A. Tichomirova, M. Glogarova //Ferroelectrics. – 1978.
- T. 20. - №. 1. - C. 259-260.

90. Hesse, D. In Electron Microscopy in Solid State Physics / D. Hesse, K. P. Meyer; edited by H. Bethge and J. Heydenreich. – Amsterdam: Elsevier, 1987. – 496 p.

91. Shur, V. Y. Domain wall orientation and domain shape in KTiOPO4 crystals /
V. Y. Shur, E. M. Vaskina, E. V. Pelegova, M. A. Chuvakova, A. R. Akhmatkhanov,
O. V. Kizko, A. L. Kholkin // Applied Physics Letters. – 2016. – T. 109. – №. 13. –
P. 132901.

92. Lüthi, R. Surface and domain structures of ferroelectric crystals studied with scanning force microscopy / R. Lüthi, H. Haefke, K. P. Meyer, E. Meyer, L. Howald, H. J. Güntherodt // Journal of Applied Physics. – 1993. – 74. – P. 7461 – 7471.

93. Lüthi, R. Statics and dynamics of ferroelectric domains studied with scanning force microscopy / R. Lüthi, H. Haefke, W. Gutmannsbauer, E. Meyer, L. Howald, H. J. Güntherodt // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1994. – B. 12. – P. 2451-2455.

94. Eng, L. M. Scanning force microscopy of ferroelectric crystals / L. M. Eng,
M. Friedrich, J. Fousek, P. Günter // Ferroelectrics. – 1996. – V. 186:1. – P. 49-52.

95. Gruverman, A., Auciello O., Tokumoto H. Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy / A. Gruverman, O. Auciello, H. Tokumoto // Annual review of materials science. – 1998. – T. 28. – $N_{\rm P}$ 1. – C. 101-123.

96. Bae M. K. Direct observation of domain structures in triglycine sulfate by atomic force microscope/ M. K. Bae, T. Horiuchi, K. Hara, Y. Ishibashi, K. Matsushige // Japanese journal of applied physics. – 1994. – T. 33. – №. 3R. – C. 1390.

97. Kolosov O. Nanoscale visualization and control of ferroelectric domains by atomic force microscopy / O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi, H. Tokumoto // Physical review letters. – 1995. – T. 74. – №. 21. – C. 4309.

98. Gruverman A. Domain structure and polarization reversal in ferroelectrics studied by atomic force microscopy / A. Gruverman, O. Kolosov, J. Hatano, K. Takahashi, H. Tokumoto // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. $-1995. - T. 13. - N_{\odot}. 3. - C. 1095-1099.$

99. Белугина, Н. В. Атомно-силовая микроскопия поверхности зеркального скола дефектных кристаллов ТГС / Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №. 9. – С. 9-13.

100. Hong, S. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope / S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U.Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, K. No // Journal of Applied Physics. $-2001. - T. 89. - N_{\odot}. 2. - C. 1377-1386.$

101. Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig C. F. Quatech. Ch. Gerber
// Physical Review Letters. – 1986. – V. 56. – № 9. – P. 930-934.

102. Gruverman, A. Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics / A. Gruverman, S. V. Kalinin //Journal of materials science. $-2006. - T. 41. - N_{\odot}. 1. - C. 107-116.$

103. Gunton, D. The dynamics of first order phase transitions / D. Gunton // Phase transitions and critical phenomena. -1983. - T. 8. - C. 267-466.

104. Binder, K. Theory of first-order phase transitions / K. Binder // Reports on progress in physics. $-1987. - T. 50. - N_{\odot}. 7. - C. 783.$

105. Bryan, R. F. Solids far from equilibrium / R. F. Bryan edited by C. Godrèche. – Cambridge: Cambridge University Press, 1993. – 604 p.

106. Ising, E. Beitragzurtheorie des ferromagnetismus / E. Ising // Zeitschriftfür Physik. – 1925. – T. 31. – №. 1. – C. 253-258.

107. Попов, Э. С. Поверхностное натяжение 180-градусных доменных стенок и некоторые явления в кристаллах триглицинсульфата и Сдоменноготитаната бария / Э. С. Попов, Л. А Шувалов // Кристаллография. – 1973. – Т. 18. – №. 3. – С. 642-644.

108. Олемской, А. И. Теория пространственно-временной эволюции неравновесной термодинамической системы / А. И Олемской, И. В. Коплык // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165. – № 10. – С. 1105-1144.

109. Василевская, Т. Н. Экспериментальное исследование начальных стадий спинодального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т. Н. Василевская, Н. С. Андреев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 11. – С. 2138-2148.

Кацнельсон А. А. Микроскопическая теория неоднородных структур /
 А. А. Кацнельсон, А. И. Олемской. – М.: МГУ, 1987. – 336 с.

111. Wagner, C. Theorie der Alterung von Niderschlagen durch Umlösen (Ostwald Reifung) / C. Wagner // Z. Electrochem. – 1961. – Vol. 65. – P. 581-591.

112. Mazenko, G. F. Theory of unstable growth. II. Conserved order parameter /
G. F. Mazenko // Physical Review B. – 1991. – T. 43. – №. 7. – C. 5747.

113. Лифшиц, Е. М. О кинетике распада пересыщенных твердых растворов
/ Е. М. Лифшиц, В. В. Слезов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1958. – Т. 35. – №. 2. – С. 479-487.

114. Даринский, Б. М. Кинетика фазового перехода в неоднородное состояние в сегнетоэлектрической пластине / Б. М. Даринский, А. П. Лазарев, А. С. Сигов// Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1998. – Т. 114. – Вып. 6(12). – С. 2238-2245.

115. Фельдман, Э. П. Кинетика однородного и неоднородного упорядочения при фазовых переходах второго рода / Э. П.Фельдман, Л. И. Стефанович// Письма в ЖЭТФ. – 1996. – Т. 63. – вып. 12. – С. 933-937.

116. Мазур, О. Ю. Влияние условий закалки на кинетику формирования доменной структуры сегнетоэлектриков / О. Ю. Мазур, Л. И. Стефанович, В. М. Юрченко //Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №. 3-С. – С. 562-570.

117. Humayun, K. Non-equilibrium dynamics of the Ising model for T less-than/equal-toTc / K. Humayun, A. J. Bray // Journal of Physics A Mathematical General. – 1991. – T. 24. – C. 1915-1930.

118. Hudspeth, J. M. Diffuse Scattering and the Mechanism for the Phase TransitioninTriglycineSulphate / J. M. Hudspeth, D. J. Goossens, M. J. Gutmann // Journal of Materials Science. -2013. -V. 48. - Issue 19. -P. 6605-6612.

119. Bhalla, A. S. Pyroelectric properties of the modified TGS single crystals /
A. S. Bhalla, C. S. Fang, L. E. Cross // Ferroelectrics. – 1983. – V. 54. – P. 151-154.

120. Fang, C. S. The growth and properties of a new alanine and phosphate substituted TGS crystal / C. S. Fang, Xi Yao, A. S. Bhalla // Ferroelectrics. – 1983. – V. 51. – P. 9-13.

121. Петров, В. М. Релаксация доменных стенок в триглицинсульфате /
В. М. Петров, О. И. Коган // Кристаллография. – 1970. – Т. 15. – №. 5. – С. 1018-1021.

122. Белоглазов, И. Н. Корреляционно-экстремальные системы /
И. Н. Белоглазов, В. П. Тарасенко // – М.: Советское радио, 1974. – 392 с.

123. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород, 2004. – 114 с.

124. Голицына, О. М. Доменный вклад в диэлектрические свойства кристаллов группы триглицинсульфата и сегнетовой соли / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. О. Чулакова, А. Е. Гриднев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Том 19. – № 2. – С. 180-189.

125. Drozhdin, S. N. Temperature and time behavior of the parameters of the domain structure of triglycine sulfate crystals near the phase transition // S. N. Drozhdin, O. M. Golitsyna / Physics of the Solid State. – 2012. – T. 54. – N_{2} . 5. – C. 905-910.

126. Шильников, А. В. Низко-иинфранизкочастотная диэлектрическая спектроскопия некоторых сегнетоэлектрических кристаллов и керамик / А. В. Шильников // Изв. АН СССР, Сер.физ. – 1987. – Т. 51. – №. 10. – С. 1726-1735.

127. Golitsyna, O. M. Evolution of the domain structure of triglycinesulphate single crystal in the vicinity of phase transition / O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, V. O. Chulakova, M. V. Grechkina //Ferroelectrics. – 2017. – T. 506. – №. 1. – C. 127-135.

128. Drozhdin, S. N. Temperature and time behavior of the parameters of the domain structure of triglycine sulfate crystals near the phase transition / S. N. Drozhdin, O. M. Golitsyna //Physics of the Solid State. – 2012. – T. 54. – №. 5. – C. 905-910.

129. Чернов, А. А. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов // Москва: Наука. – 1980. – 407 с.

130. Дрождин, С. Н., Куянцев М. А. Диэлектрическая релаксация в кристаллах дейтерированноготриглицинсульфата / С. Н. Дрождин, М. А. Куянцев // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – №. 8. – С. 1542-1545.

131. Голицына, О. М. О релаксации поляризации в кристалле сегнетовой соли / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, А. И. Никишина // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – №. 10. – С. 1862-1865.

132. Ма, Ш. Современная теория критических явлений: монография /
 Ш. Ма. – М.: Мир, 1980. – 299 с.

133. Олемской, А. И. Синергетика конденсированной среды /
 А. И. Олемской, А. А. Кацнельсон. – Москва: Едиториал УРСС, 2003. – 336 с.

134. Ландау, Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва: Физматлит, 2005. – Ч. 1. – 615 с.

135. Mitsui, T. An introduction to the physics of ferroelectrics / T. Mitsui,
I. Tatsuzaki, E. Nakamura. – New York: Gordon and Breach Science Pub, 1976. – T. 1.
– 443 p.

136. Rao, M. Kinetics of domain growth in a random-field model in three dimensions / M. Rao, A. Chakrabarti // Physical review letters. – 1993. – T. 71. – № 21. – C. 3501.

137. Hayakawa, H. Phase ordering in random media // Physical Review B. – 1993. – T. 47. – No. 18. – C. 11696.

138. Abplanalp, M. Mapping the domain distribution at ferroelectric surfaces by scanning force microscopy / M. Abplanalp, L. M. Eng, P. Günter // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1998. – V. 66. – P. S231-S234.

139. Шур, В. Я. Движение плоской доменной стенки в сегнетоэлектрикесегнетоэластике молибдате гадолиния / В. Я. Шур, Е. Л. Румянцев, В. П. Куминов, А. Л. Субботин, Е. В. Николаева // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – №. 1. – С. 126-129.

140. Dolbilov M. A. Formation of nanodomain structure in front of the moving domain wall in lithium niobate single crystal modified by proton exchange / M. A. Dolbilov, V. Y. Shur, E. V. Shishkina [et al.] // Ferroelectrics. – 2013. – T. 442. – N_{2} . 1. – C. 82-91.

141. Шур, В. Я. Кинетика доменной структуры и токи переключения в монокристаллах конгруэнтного и стехиометрического танталата лития /
В. Я. Шур, Е. В. Николаева, Е. И. Шишкин, В. Л. Кожевников, А. П. Черных //Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – №. 11. – С. 2055-2060.

142. Большакова, Н. Н. Процессы переключения и доменная структура аланинсодержащих кристаллов триглицинсульфата / Н. Н. Большакова, А. И. Иванова, Н. А. Пугачева // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2014. – № 3. – С. 26-36.

143. Голицына, О. М. Временные зависимости параметров доменной структуры кристалла ТГС вблизи температуры фазового перехода / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В.О. Чулакова, М.Н. Гречкина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Том 18. – № 4. – С. 494-504.