

# Температурное и временное поведение параметров доменной структуры кристаллов триглицинсульфата вблизи фазового перехода

© С.Н. Дрождин, О.М. Голицына

Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Представлены результаты исследования временного и температурного поведения параметров доменной структуры чистых и дефектных ( $\alpha$ -аланин, хром, фосфор) кристаллов триглицинсульфата, выявленного при наблюдении доменной структуры методом атомной силовой микроскопии пьезоотклика. С помощью компьютерной обработки изображений доменной структуры исследованных кристаллов получены временные релаксационные зависимости общего периметра доменных границ, скорости бокового движения доменных стенок и коэффициента статической униполярности. Получены температурные зависимости указанных параметров вблизи точки Кюри. Проводится сравнение с литературными данными, а также с собственными результатами измерений диэлектрической проницаемости тех же образцов в аналогичном температурно-временном режиме.

## 1. Введение

Анализ литературных данных [1–13] по изучению процессов формирования доменной структуры кристаллов триглицинсульфата (ТГС) с применением различных методов ее визуализации показывает следующее:

1) доменная структура, возникающая сразу после перевода кристалла в сегнетоэлектрическую фазу, независимо от ее начального состояния является существенно нестабильной и испытывает достаточно длительную эволюцию к квазиравновесному состоянию, которое характеризуется образованием более крупных доменов и уменьшением общего числа доменных стенок;

2) согласно результатам разных авторов, количественные закономерности указанной эволюции существенно различаются, что, по-видимому, обусловлено различием применявшихся методик визуализации, самих исследованных кристаллов, видов и интенсивностей воздействия на кристалл в параэлектрической фазе, условий перевода кристалла через точку Кюри и температур, при которых проводились наблюдения, а также параметров, для которых были установлены эти закономерности;

3) отсутствуют надежные корреляции между характером наблюдаемых во времени изменений доменной структуры и поведением основных макроскопических параметров кристалла: пьезоэлектрического и пьезоэлектрического коэффициентов, диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь, переполаризационных характеристик, величины макроскопической поляризации;

4) роль структурных дефектов в кинетике доменной структуры лишь отмечалась как влияющий фактор, но детально не была изучена, поскольку все исследования проводились преимущественно на номинально чистых кристаллах.

В настоящей работе исследована возникающая при фазовом переходе эволюция доменной структуры кристаллов ТГС — как номинально чистых разного качества, так и содержащих дефекты ( $\alpha$ -аланин, хром,

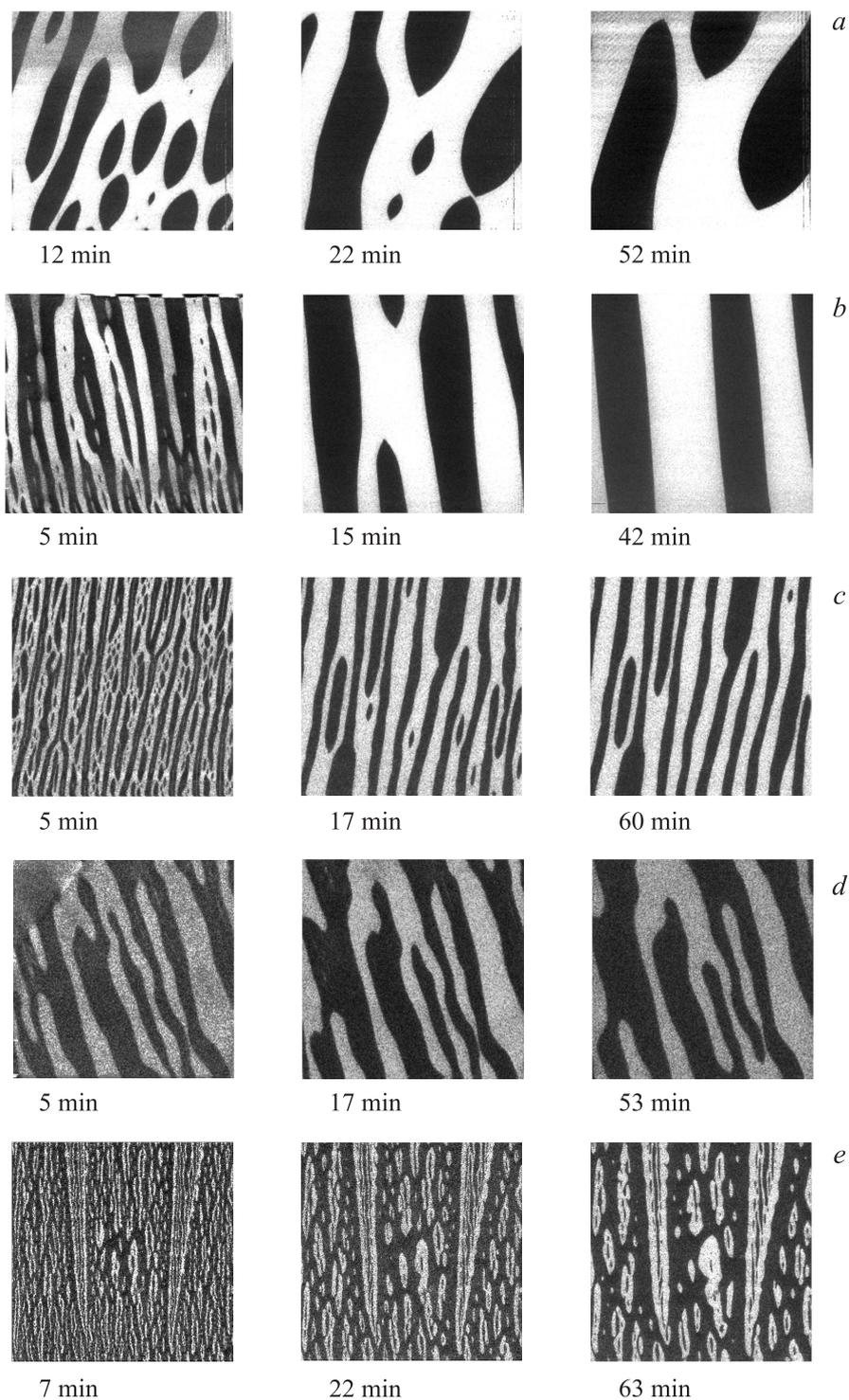
фосфор, дефекты рентгеновского облучения); найдены временные и температурные зависимости суммарного периметра доменных границ  $L$ , скорости бокового движения доменных стенок  $V$ , коэффициента статической униполярности  $\varphi$ ; измерены временные и температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости для тех же образцов и в тех же режимах, в которых проводились наблюдения доменной структуры.

## 2. Методика эксперимента

Визуализация доменных картин проводилась методом атомной силовой микроскопии (АСМ) пьезоотклика в контактном режиме (микроскоп Solver P47 Pro, кантилевер NSG 11/TiN). Образцы в виде полярных сколов исследуемых кристаллов переводились в парафазу, выдерживались при температуре 55°C и охлаждались со скоростью 10°C/min до заданной температуры ниже температуры Кюри  $T_c$ , при которой затем наблюдалась временная эволюция свежесформированной доменной структуры. Для проведения диэлектрических измерений на образцы в вакууме напылялись серебряные электроды, а сами измерения проводились мостовым методом (мост Tesla BM-484) на частоте 1.594 kHz в поле  $\sim 3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Точность стабилизации температуры во всех экспериментах составляла  $\pm 0.5 \text{ K}$ . Расчеты параметров доменной структуры осуществлялись с помощью программного пакета "Nova®".

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены фрагменты ( $40 \times 40 \mu\text{m}$ ) изменяющихся доменных картин исследованных кристаллов ТГС при температуре  $T = 45^\circ\text{C}$ . Видно, что для всех изученных кристаллов тенденция изменения доменной структуры со временем одинакова: происходит ее укрупнение.



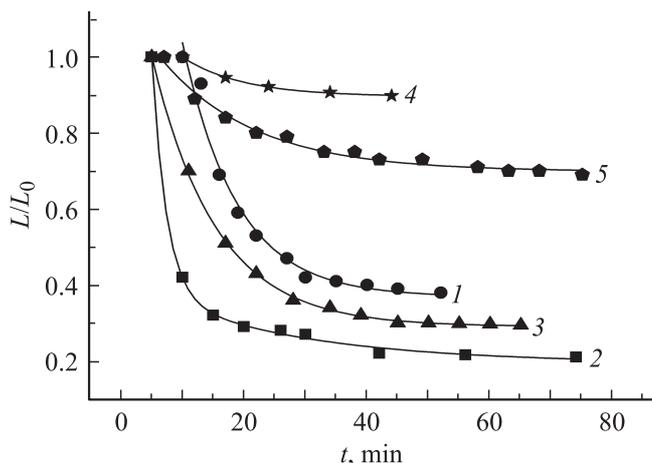
**Рис. 1.** Доменные картины  $40 \times 40 \mu\text{m}$ , наблюдавшиеся при  $T = 45^\circ\text{C}$  через разное время после прохождения фазового перехода для кристаллов ТГС: номинально чистого толщиной 0.05 (a) и 0.15 см (b), с примесью фосфора (c), с примесью хрома (d), с примесью  $L$ ,  $\alpha$ -аланина (e).

В аналогичных исследованиях других авторов предметом анализа служили разные величины, найденные по полученным изображениям доменной структуры.

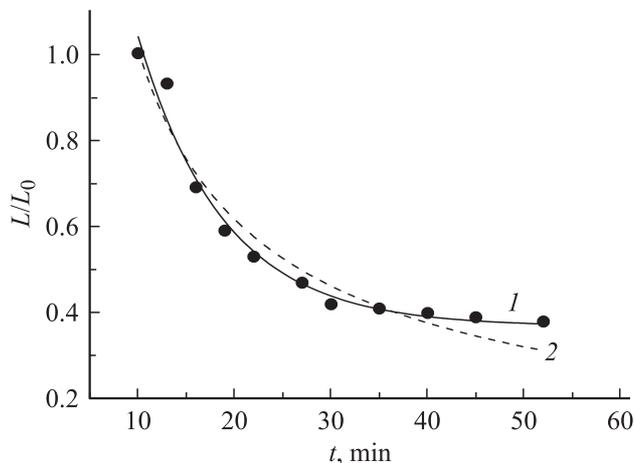
1. Пространственная корреляционная функция  $C(r, t) = \langle S(r, t)S(0, t) \rangle$  [8–12], где  $S(r, t) = +1$  или  $-1$

в зависимости от знака домена, в котором находится точка с координатой  $r$ .

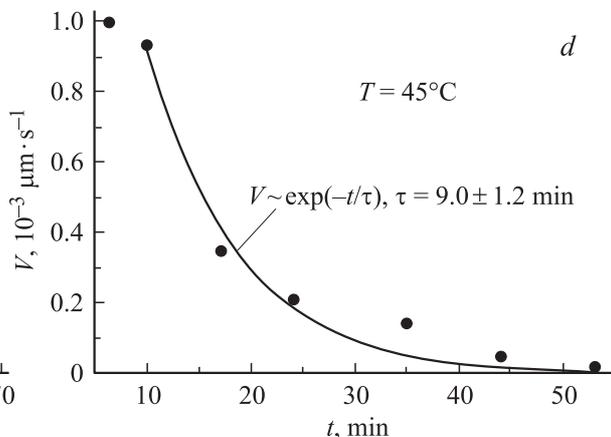
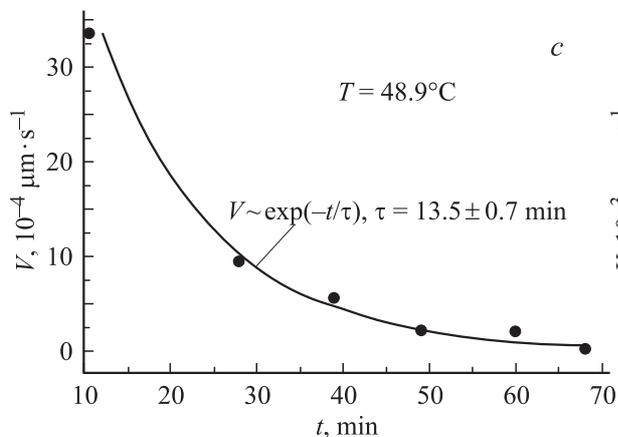
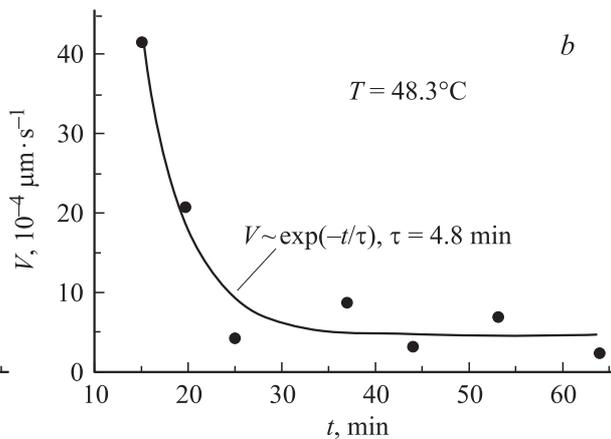
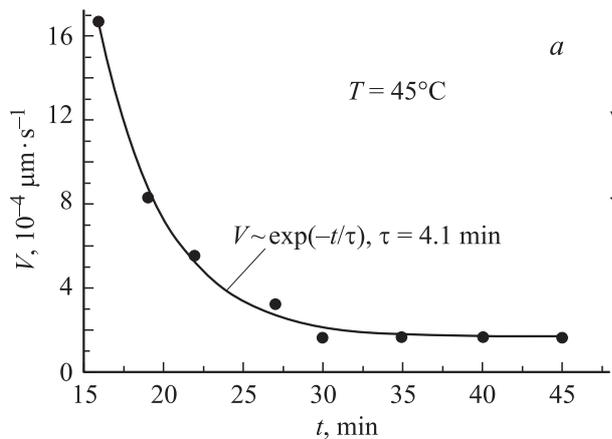
2. Средний размер домена, в качестве которого выступает „характеристическая длина“  $L_{\text{ch}}(t)$ , определяемая как расстояние, на котором корреляционная функция



**Рис. 2.** Временные зависимости приведенного периметра доменных границ различных кристаллов. 1 — ТГС (0.05 см), 2 — ТГС (0.15 см), 3 — ТГС + Р, 4 — ТГС + Cr, 5 — ТГС + L,  $\alpha$ -аланин.  $T = 45^\circ\text{C}$ . Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимирующие экспоненциальные зависимости.



**Рис. 3.** Временная зависимость приведенного периметра доменных границ кристалла номинально чистого ТГС (0.05 см) при  $T = 45^\circ\text{C}$ . Точки — экспериментальные данные. Линия 1 — экспоненциальная зависимость, линия 2 — степенная зависимость.



**Рис. 4.** Временные зависимости скорости бокового движения доменных стенок в кристаллах номинально чистого ТГС (a, b), и в кристаллах ТГС, легированных L,  $\alpha$ -аланином (c) и хромом (d). Точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимирующие функции.

спадают до половины своего начального значения при  $r = 0$ :  $C\{r = L(t), t\} = 1/2$  для заданного момента времени  $t$ . Было показано, что  $L_{ch}(t) \sim (t - t_0)^{-\eta}$ , где показатель степени  $\eta \cong 0.3$  отвечает системе с консервативным параметром порядка.

3) Равновесная плотность доменных стенок  $N$ , для которой в работах [2–7] были установлены законы временного поведения — гиперболический и логарифмический. Температурная зависимость  $N$ , как было показано в [13], имеет вид  $N \sim \Theta^{-\eta}$ , где  $\Theta = (T_c - T)/T_c$ , а показатель степени  $\eta = 0.54$ , что сильно отличается от значения  $\eta = 0.25$ , предсказываемого теорией среднего поля [1].

4. Полный периметр доменных стенок  $L$ , согласно результатам [10,11], на начальной стадии процесса укрупнения доменной структуры убывает со временем по степенному закону  $L(t) \sim (t - t_0)^\eta$  (где  $\eta = -0.3$ ), который затем сменяется логарифмическим  $L(t) \sim [\ln(t/t_0)]^4$ , что связывается с пиннингом доменных границ.

Мы выбрали в качестве основного параметра полный периметр доменных границ. Ведущим мотивом такого выбора явился тот факт, что измеряемая величина диэлектрической проницаемости ТГС  $\epsilon_{22}(T)$ , являющаяся суммой индуцируемой и доменной компонент  $\epsilon_{22}(T) = \epsilon_{22}^{ind}(T) + \epsilon_{22}^{dom}(T)$ , определяется преимущественно второй из них. Согласно [14], при  $T < 47^\circ\text{C}$   $\epsilon_{22}^{ind}$  составляет лишь шестую часть  $\epsilon_{22}^{dom}$ , а в интервале  $47^\circ\text{C} - T_c$  — еще меньше. Поскольку абсолютная величина  $\epsilon_{22}^{dom}$  пропорциональна общей длине доменных стенок (и спонтанной поляризации  $P_s$ ), температурные и временные зависимости периметра доменных границ можно сравнить с соответствующими зависимостями диэлектрической проницаемости, полученными на тех же образцах.

На рис. 2 представлены временные зависимости приведенного периметра доменных границ (периметра, нормированного на его начальное значение  $L_0$ ) для исследованных кристаллов.

Полученные экспериментальные зависимости во всех случаях наилучшим образом описываются экспонентой  $y(t) = y_0 + A \exp(-t/\tau)$ , за исключением кристалла ТГС большой толщины, для которого эта зависимость описывается двумя экспонентами:  $y(t) = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ . Степенного закона изменения периметра доменных границ со временем не наблюдалось, что отчетливо видно из рис. 3, где для сравнения приведены экспоненциальная и степенная ( $L/L_0 \sim t^\eta$ ) аппроксимации экспериментальной временной зависимости приведенного периметра для номинально чистого ТГС.

Экспоненциальные времена релаксации  $\tau$  для исследованных кристаллов оказались одного порядка: 8–15 min, но какой-то закономерности в их величине в зависимости от дефектности кристалла не обнаружено; этот вопрос требует отдельного исследования.

Временные зависимости скорости бокового движения доменных стенок представлены на рис. 4 для кристаллов

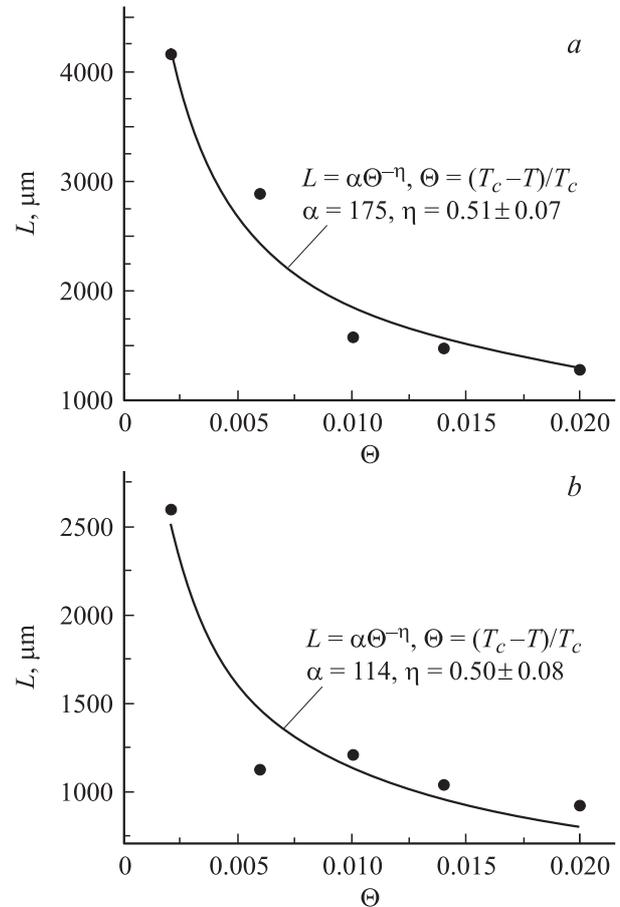


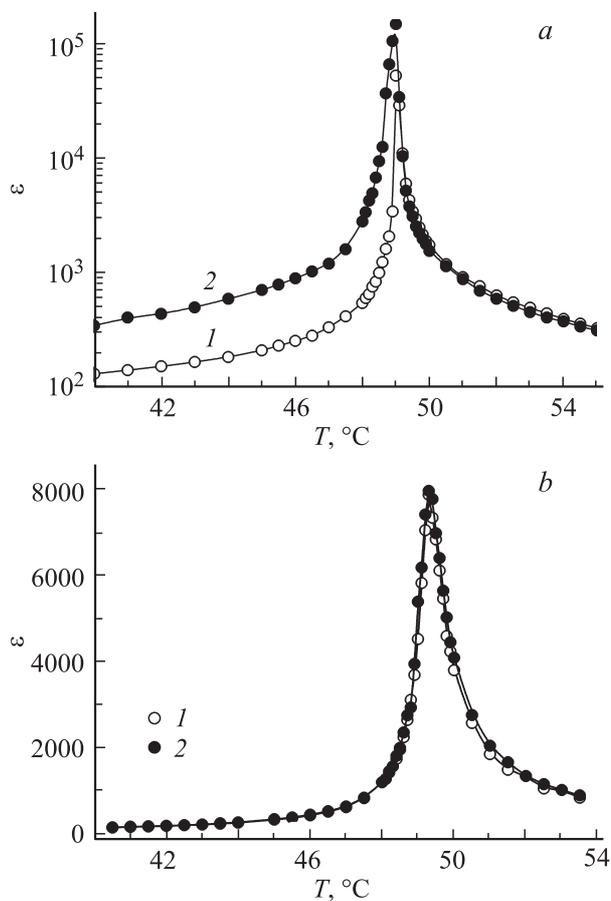
Рис. 5. Температурные зависимости периметра доменных границ номинально чистого ТГС через 25 (а) и 60 min (b) после перевода образца в сегнетоэлектрическую фазу.

номинально чистого ТГС и кристаллов с примесями аланина и хрома.

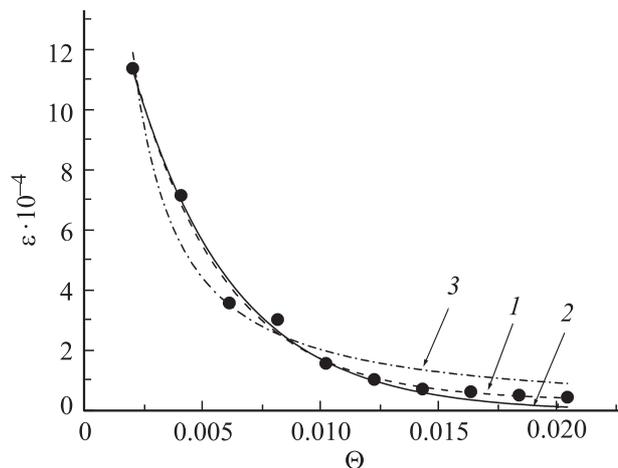
В работе [5] был исследован характер временных зависимостей скорости  $v$  самопроизвольного движения доменных стенок в кристалле ТГС, который является весьма сложным и различается не только для разных доменов, но и для разных концов одного и того же домена. Были выделены три основных вида зависимости  $v(t)$ : 1) скорость сначала постоянна, а затем уменьшается; 2) скорость только уменьшается со временем; 3) скорость сначала растет, а затем уменьшается. Второй тип зависимости  $v(t)$  наблюдается при наличии заметного взаимодействия стенок с дефектами с самого начала движения, в этом случае скорость убывает со временем по логарифмическому закону [5]:  $v = v_0 - A \lg t$ . Однако из рис. 4 видно, что и в чистых, и в примесных кристаллах ТГС, когда трудно предположить отсутствие взаимодействия стенок с дефектами, наблюдается единый — экспоненциальный — тип зависимости  $V(t)$ . При этом, как следует из рис. 1, а, b, при приближении к точке Кюри скорость движения стенки возрастает, в то время как характерное время релаксации практически не изменяется.

На рис. 5 приведены экспериментальные температурные зависимости периметра доменных границ номинально чистого ТГС и их аппроксимация степенной функцией  $L \sim \Theta^{-\eta}$ . Видно, что показатель степени, определяющий данные температурные зависимости, хорошо совпадает со значением, найденным в [13] для аналогичной зависимости плотности  $N$  доменных стенок. Считая, что обе эти величины ( $L$  и  $N$ ) определяют величину доменной составляющей диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС, мы измерили на образцах, использованных для получения АСМ-изображений доменной структуры, температурные зависимости диэлектрической проницаемости в режиме охлаждения с переводом образца через точку фазового перехода. В этом случае, как видно из рис. 6,  $a$ , доменная составляющая  $\varepsilon_{22}$  существенно выше, чем при измерении зависимости  $\varepsilon(T)$  при нагревании. Этот эффект тем сильнее, чем выше качество кристалла, и может совершенно отсутствовать в кристаллах с дефектами (рис. 6,  $b$ ).

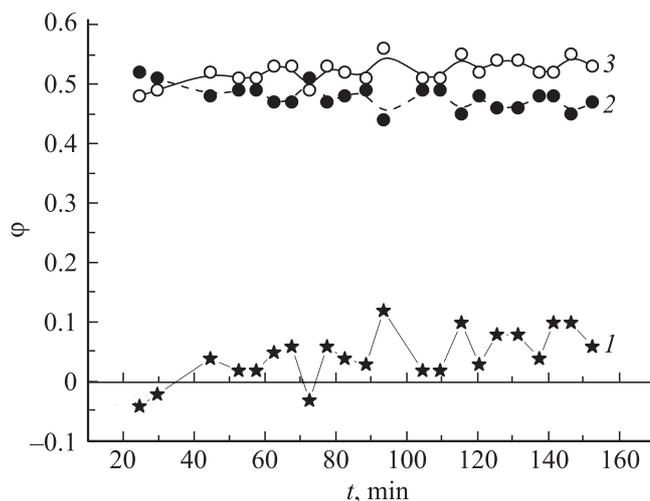
На рис. 7 на примере номинально чистого ТГС показана типичная для всех исследованных кристаллов зависимость  $\varepsilon(\Theta)$ , полученная в режиме охлаждения из парафазы. Видно, что степенная функция значительно хуже, чем экспоненты, описывает полученные экспери-



**Рис. 6.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов чистого ТГС ( $a$ ) и ТГС +  $L$ ,  $\alpha$ -аланин ( $b$ ), измеренные при нагревании (1) и при охлаждении (2).



**Рис. 7.** Зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной при охлаждении, от приведенной температуры для чистого кристалла ТГС. Точки — экспериментальная зависимость, линии: 1 — экспонента, 2 — две экспоненты, 3 — степенная функция.



**Рис. 8.** Временные зависимости удельных площадей доменов противоположного знака и коэффициента статической униполярности номинально чистого ТГС при  $\Delta T_c = 0.5$  К. 1 —  $\varphi(t)$ , 2 —  $\varphi^+(t)$ , 3 —  $\varphi^-(t)$ .

ментальные зависимости. Разброс значений показателя степенной функции  $\eta$  составил от  $-0.25$  для дейтерированного ТГС до  $-2.75$  для чистого ТГС высокого качества ( $\varepsilon_{\max} \sim 3 \cdot 10^5$ ). Это указывает на отсутствие полного и однозначного соответствия между поведением периметра доменных границ и диэлектрической проницаемости.

Временные зависимости удельных площадей доменов противоположного знака:  $\varphi^+ = S^+/S$  и  $\varphi^- = S^-/S$ , а также коэффициента статической униполярности  $\varphi = (S^+ - S^-)/S$ , где  $S$  — площадь полярного среза образца, представленные на рис. 8, подтверждают вывод работ [8–10] о консервативности исследуемой системы.

## Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 763 с.
- [2] Ф. Моравец, В.П. Константинова. Кристаллография **13**, 284 (1968).
- [3] В.П. Константинова, Я. Станковская. Кристаллография **16**, 158 (1971).
- [4] K. Dabrowska, W. Daszczyńska, A. Jaskiewicz. Acta Phys. Pol. A **51**, 539 (1977).
- [5] J. Fousek. Jpn. J. Appl. Phys. **6**, 950 (1967).
- [6] Л.И. Донцова. Доменная структура и процессы  $180^\circ$  переполаризации модельных сегнетоэлектриков. Докт. дис. Воронеж (1991). 460 с.
- [7] Л.И. Донцова, Э.С. Попов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **39**, 854 (1975).
- [8] N. Tomita, H. Orihara, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 1190 (1989).
- [9] H. Orihara, N. Tomita, Y. Ishibashi. Ferroelectrics **95**, 45 (1989).
- [10] V. Likodimos, M. Labardi, M. Allergini. Phys. Rev. B **61**, 14440 (2000).
- [11] V. Likodimos, M. Labardi, X.K. Orlik, L. Pardi, M. Allergini. Phys. Rev. B **63**, 064104 (2001).
- [12] V. Likodimos, M. Labardi, M. Allergini. Phys. Rev. B **66**, 024104 (2002).
- [13] E.Z. Luo, Z. Xie, J.B. Xu, I.H. Wilson. Phys. Rev. B **61**, 203 (2000).
- [14] А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова ФТТ **51**, 1338 (2009).