УДК 537.226.4

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ОДНООСНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

О. М. Голицына

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 17.07.2013 г.

Аннотация: впервые изучена эволюция 180-градусной доменной структуры при ее прямом наблюдении методом атомной силовой микроскопии в окрестности точки Кюри T_C (49 – 48 °C) кристалла TГС после быстрого охлаждения образцов из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. С использованием формализма двумерной модели Изинга построены корреляционные функции C(r, t) доменной структуры, которые позволяют описать ее релаксационную кинетику при фиксированной температуре.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, фазовый переход, доменная структура, корреляционная функция, корреляционная длина.

Abstract: for the first time the evolution of the 180 °-domain structure was studied during its direct observation by means of atomic force microscopy in the vicinity of Curie point T_C (49 - 48 °C) of TGS crystal after the rapid cooling of the samples from the paraelectric phase to the ferroelectric one. With using the formalism of the two-dimensional Ising model the correlation functions C(r, t) were calculated for the domain structure under its evolution. They allow to describe the relaxation kinetics of a domain structure at a fixed temperature.

Keywords: ferroelectric, phase transition, the domain structure, the correlation function, the correlation length.

введение

Формирование доменной структуры кристаллов триглицинсульфата (ТГС) после быстрого охлаждения из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую является существенно неравновесным процессом, который был детально изучен [1–3] в температурной области устойчивости спонтанной поляризации P_S , т.е. вдали от температуры фазового перехода T_C . Интерес представляет изучение этого процесса также в непосредственной близости от T_C , где флуктуации P_S значительно влияют на кинетику формирования и развития доменной структуры [4]. При приближении к температуре T_C геометрия доменов меняется [5–7], вследствие чего кинетика процессов релаксации доменной структуры к квазиравновесному состоянию становится иной. Однако, как следует из литературных источников, к настоящему времени в непосредственной близости от температуры фазового перехода (47 °C < T < 49 °C) такие экспериментальные исследования не проводились.

Поэтому в настоящей работе вблизи точки Кюри T_C (49 °C ÷ 48 °C) методом атомной силовой микроскопии (ACM) была исследована эволюция доменной структуры кристаллов ТГС, возникающей при фазовом переходе.

[©] Голицына О. М., 2013

Корреляционные эффекты при формировании доменной структуры...

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Визуализация доменных картин полярного среза исследуемых кристаллов проводилась методом атомной силовой микроскопии (ACM) пьезоотклика в контактном режиме (микроскоп Solver P47 Pro, кантилеверы NSG 11/TiN). Образцы переводились в парафазу и после 30-минутной выдержки при температуре ≈ 330 К охлаждались со скоростью 10 K/min до заданной температуры, точность стабилизации которой составляла $\pm 0,05$ К. Временной интервал от момента перехода через T_C до первого топографического сканирования поверхности образца варьировался в зависимости от температуры наблюдения $T_{\rm H}$. При фиксированной температуре $T_{\rm H} \leq {\rm T}_C - 1,0$ °C наблюдалась временная эволюция свежесформированной доменной структуры. Во всех случаях доменная картина фиксировалась для одной и той же области поверхности образца. Статические доменные картины обрабатывались с помощью программного пакета "Nova^C". Далее полученные картины сначала преобразовывались в точечные рисунки (рис. 1,2), затем переводились в цифровой формат в виде двоичного кода "+1" и "-1" (в котором "+1" соответствует доменам одного знака, "-" — противоположного) для последующего расчета кинетических параметров доменной структуры с использованием программного пакета "МАТНСАD".



Рис. 1. Доменные картины (50 × 50 мкм), наблюдаемые в кристалле $T\Gamma C$ при температуре $T = 48.9 \ ^{\circ}C$ в разные моменты времени.

ВЕСТНИК ВГУ. СЕРИЯ: ФИЗИКА. МАТЕМАТИКА. 2013. № 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно теории фазовых переходов 2 рода [8–10] критические явления для целого ряда модельных систем, где имеет место фазовый переход в упорядоченное состояние при конечных температурах, можно описать с привлечением двумерной модели Изинга. Характерной особенностью этой модели является наличие двух дискретных состояний спиновой переменной. В критической области (при $T \to T_C$) в результате тепловых колебаний спиновые конфигурации изменяются так, что спиновые флуктуации становятся значительными. Вводимые корреляционные функции определяют распределение спиновых флуктуаций вблизи критической точки T_C , где последние скоррелированы на большом расстоянии. Теория позволяет найти величину r_C — корреляционный радиус, которым определяется порядок величины расстояний, на которых корреляции начинают существенно уменьшаться. Изучая поведение r_C как энергетической характеристики, можно глубже понять особенности поведения исследуемой системы в критической области.

Обратимся к результатам эксперимента. На рис. 1 представлены фрагменты (50х50мкм) двумерных изображений поверхности образца исследуемого кристалла. Видно, что с момента первого наблюдения t = 2 мин (рис. 1,а) к моменту t=84 мин (рис. 1,е) после перевода через T_C доменная структура претерпевает существенные изменения. При понижении температуры все отмеченные особенности поведения доменной структуры качественно повторя-



Рис. 2. Доменные картины (50 × 50 мкм), наблюдаемые в кристалле $T\Gamma C$ при температуре T = 48,0 °C в разные моменты времени.

Корреляционные эффекты при формировании доменной структуры...

ются (рис. 2). Наблюдаются сложные превращения доменной структуры, сопровождающиеся схлопыванием мелких с неровными ветвистыми стенками доменов и развитием более крупных правильной формы полосчатых доменов. Изменение во времени геометрии доменов от сложной конфигурации с флуктуациями параметра порядка к более простой правильной конфигурации позволяют рассматривать описанные превращения как переход от неупорядоченного к упорядоченному состоянию системы.

Темные и светлые области отвечают состоянию доменных конфигураций с разнонаправленной поляризацией, поэтому такое состояние можно грубо представить с привлечением двумерной модели Изинга [11]. Рассматривая эволюционное упорядочивание доменной структуры в одноосном сегнетоэлектрике как аналог модели Изинга [11], можно с позиций статистической физики описать кинетику доменной структуры такого кристалла.

Так, в работах [1–2, 5–7] для изучения кинетики релаксации неравновесной доменной структуры при определении количественных характеристик этих процессов использовались статистические корреляционные функции параметра порядка вида:

$$C(r,t) \equiv \langle S(r,t)S(0,t) \rangle. \tag{1}$$

S(r,t) — параметр порядка, который в соответствии с моделью Изинга, формально используемой при описании фазового перехода "порядок-беспорядок" в одноосном TГС, может принимать значения +1 и -1 для доменов с противоположным направлением поляризации.

Корреляционная функция в таком представлении определяет степень сходства фиксируемых фрагментов статической доменной картины с разными значениями r в заданный момент времени, и чем сильнее это сходство, тем больше значение корреляционной функции. Изменение знака функции C(r,t) свидетельствует о попадании в область домена с противоположно направленным \vec{P}_S . Построение корреляционной функции дает возможность предсказать развитие доменной конфигурации на заданном расстоянии от начальной точки r = 0 в плоскости наблюдения доменной структуры.

На рис. 3 приведены пространственно- временные корреляционные функции C(r,t): для направления $r_{||}(X)$, совпадающего с кристаллографическим направлением [001] (рис. 3,а); для направления $r_{\perp}(Y)$, т.е. кристаллографического направления [100] (рис. 3,б) в различные моменты времени.



Рис. 3. Пространственно-временные корреляционные функции C(r,t) в различные моменты времени: а) в кристаллографическом направлении [001]; б) в кристаллографическом направлении [100]. T = 48,0 °C.

ВЕСТНИК ВГУ. СЕРИЯ: ФИЗИКА. МАТЕМАТИКА. 2013. № 2

О. М. Голицына

Можно заметить, что в обоих направлениях для разных моментов времени корреляционные функции от своего максимального значения (при r = 0) уменьшаются и обращаются в 0 при некотором значении r. Это значение r соответствует границе между двумя доменными областями с разнонаправленной поляризацией \vec{P}_S , т.е., определяет положение доменной стенки.

Величина $r = r_o$, определенная как расстояние между двумя последовательными равными 0 значениями C(r,t), соответствует ширине домена. Можно видеть (рис. 3), что происходит укрупнение доменной структуры: с течением времени r_o увеличивается. Отчетливый рост r_o наиболее выражен для кристаллографического направления [100].

Как следует из рис. За, в направлении [001] прослеживается повторяемость доменных картин (см. рис. 1, 2) в виде чередования доменов примерно одного размера с противоположным направлением вектора поляризации. В направлении [100] такая периодичность отсутствует, что связано с конфигурацией и размерами доменов в этом направлении (рис. 1,2).

Таким образом, построение корреляционной функции дает возможность оценить не только качественно, но и получить количественные статические величины, позволяющие определить степень упорядоченности доменной структуры, например, ширину доменов.

Применяя формализм модели Изинга для рассмотрения упорядочивания неравновесной доменной структуры в одноосном ТГС, используем понятие корреляционной длины ξ как меры расстояния, на котором флуктуации параметра порядка скоррелированы [12]. В теории фазовых переходов [8–10, 12, 13] для характеристики расходимости этой величины вводится показатель ν :

$$\xi \sim |T - T_C|^{-\nu}.\tag{2}$$

В нашем случае корреляционную длину можно рассматривать как меру среднего размера доменов r_o с одинаково ориентированным вектором \vec{P}_S .

Подобно [1–2, 5–7], определим корреляционную длину $L_{0,5}$ как расстояние, где корреляционная функция C(r = L(t), t) = 1/2 в данный момент времени (рис. 4).



Рис. 4. Определение корреляционной длины с помощью корреляционной функции: 1 — направление [100]; 2 — направление [001].

На рис. 5 приведена зависимость $L(t)/L_o$ (где L_o — значение корреляционной длины в момент времени t = 0) для разных температур. Возрастание зависимости $(L(t)/L_o)(t)$ (рис. 5) является еще одним подтверждением укрупнения доменной структуры, как отмечалось выше при анализе зависимостей C(r, t).

Natural lifetimes of excited states in the group II ions



Рис. 5. Зависимость относительной корреляционной длины $L_{0,5}/L_0$: 1 — в направлении [100], 2 — в направлении [001] при температуре а) $T_C - T = 0,1$ °C; и б) $T_C - T = 0,5$ °C.

Нелинейный характер зависимостей на рис. 5 позволяет аппроксимировать их, по аналогии с (2), степенной функцией вида:

$$L(t) \approx (t - t_o)^{\varphi},\tag{3}$$

где t_o — начальное время, соответствующее моменту перехода образца через T_C ; φ — показатель, характеризующий степень укрупнения доменов.

Правильность выбора аппроксимирующей функции проверялась построением зависимостей (3) в логарифмическом масштабе, откуда определялись значения показателя φ для разного удаления от T_C (таблица).

$T_C - T$, ° C	arphi[100]	$arphi_{[001]}$
0,1	0,74	0,62
0,3	0,50	0,52
0,5	0,47	0,51
0,7	0,36	0,36
1,0	0,34	0,33
4,0	0,34	
$3,0^{[6]}$	0,33 ^[6]	

Таблица 1. Значения показателя степени φ .

Можно видеть, что показатели φ степенного закона, получившие название критических индексов [13], имеют большой разброс значений в рассматриваемом температурном интервале. Феноменологическая теория Ландау предсказывает [14], что значение φ в критической области составляет ~ 0,5. Представленные в таблице значения свидетельствуют, что в интервале $T_C - T \sim 0.3 \div 0.5$ °C наблюдается хорошее соответствие с модельными представлениями теории Ландау. При удалении от T_C проявляются отклонения от классической теории: величина φ стремится к значению критического изинговского индекса, значение которого для одноосного магнетика лежит в пределах $0.33 \div 0.35$ [13]. Полученное нами вдали от T_C значение φ коррелирует также с известными литературными данными [1,2, 5–7].

Достаточно высокие значения φ в непосредственной близости от T_C (T_C – T = 0,1 °C)

59

свидетельствуют о слабой коррелированности доменных фрагментов.

выводы

Процессы формирования доменной структуры кристалла ТГС вблизи T_C описаны с помощью корреляционной функции C(r,t), позволяющей определить количественные характеристики эволюционирующей доменной структуры.

Рассчитанная корреляционная длина L, как мера среднего размера доменов с одинаково ориентированным вектором \vec{P}_S , меняется во времени по степенному закону.

Уменьшение значений φ при удалении от T_C говорит о замедлении процессов формирования доменной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Tomita N. Ferroelectric domain pattern evolution in quenched triglycine sulphate / N. Tomita, H. Orihara, Y. Ishibashi // Journ. Phys. Soc. Jap. -1989. - V. 58, Nº 4. - P. 1190-1198.

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

[3] 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 // Phys. Rev. B. -2000. - V. 61. - P. 203-206.

[4] Струков Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. — М.: Наука, 1983. — 240 с.

[5] Likodimos V. Kinetics of ferroelectric domains investigated by scanning force microscopy /

V. Likodimos, V. Labardi, M. Allegrini // Phys. Rev. B. - 2000. - V. 61, № 21. - P. 14440-14447.
[6] Thermally activated ferroelectric domain growth due to random defects / V. Likodimos [et

al.] // Phys. Rev. B. - 2001. - V. 63. - P. 064104-1-064104-4.

[7] Likodimos V. Domain pattern formation and kinetics on ferroelectric surfaces under thermal cycling using scanning force microscopy / Likodimos V., Labardi M., Allegrini M. // Phys. Rev. B. - 2002. - V. 66. - P. 024104-1-024104-7.

[8] Ландау Л. Д. Статистическая физика. Часть І / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М.: Физматлит, 2005. — 615 с.

[9] Фишер М. Природа критического состояния / М. Фишер. — М.: Мир, 1968. — 222 с.

[10] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Г. Стенли. — М.: Мир, 1973. — 425 с.

[11] Bray A.J. Theory of phase-ordering kinetics / A.J. Bray / Advances in Phys. -1994. - V. 43, \mathbb{N} 3. - P. 357–459.

[12] Ма Ш. Современная теория критических явлений / Ш. Ма. — М.: Мир, 1980. — 299 с.
[13] Паташинский А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов / А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. — М.: Наука, 1982. — 384 с.

[14] Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. — М.: Мир, 1981. — 736 с.

Голицына Ольга Михайловна, доцент кафедры общей физики ВГУ E-mail: golitsynaom@yandex.ru Teл.: (473)220-82-81 Golitsyna O.M., the candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of the General Physics Department, VSU E-mail: golitsynaom@yandex.ru Tel.: (473)220-82-81