

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

Мазур Ольга Юріївна

УДК 53.097:53.092:536.33:538.911:539.22

**КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ ДОМЕННИХ СТРУКТУР У
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ У ЗОВНІШНЬОМУ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики гірничих процесів НАН України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Стефанович Леонід Іллч,

Інститут фізики гірничих процесів НАН України,
заступник директора з наукової роботи.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор

Моїсеєнко Василь Миколайович,

Дніпровський національний університет

імені Олеся Гончара,

професор кафедри фізики твердого тіла

та оптоелектроніки;

доктор фізико-математичних наук, професор

Хоменко Олексій Віталійович,

Сумський державний університет,

професор кафедри прикладної математики

та моделювання складних систем.

Захист дисертації відбудеться «7» грудня 2018 р. о 14.15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 при Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара за адресою: 490010, м. Дніпро, вул. Наукова, 9, корп. 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 490010, м. Дніпро, вул. Казакова, 8.

Автореферат розісланий «31» жовтня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 08.051.02, к. ф.-м.н.



О.М. Галдіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Вивчення закономірностей формування доменних структур у сегнетоелектричних кристалах та можливість керування ними є важливою проблемою матеріалознавства сегнетоелектриків. Останні роки активно розвивається мікро- та нанодоменна інженерія, основним завданням якої є генерація в сегнетоелектриках стабільних регулярних доменних структур (РДС) для покращення нелінійнооптичних, електрооптичних та акустичних характеристик, наприклад, для виготовлення ефективних перетворювачів частоти когерентного випромінювання.

Дуже перспективним напрямком досліджень у цій галузі є пошук умов, зокрема зовнішніх термічних, механічних та польових впливів, за яких буде відбуватись формування самоорганізованих РДС. Нещодавні експерименти показали, що такі структури періодичного вигляду формуються при швидкому охолодженні зразка з параелектричної фази до сегнетоелектричної. У цій ситуації система є термодинамічно нерівноважною і, як наслідок, дуже чутливою до будь-яких зовнішніх впливів. Піддаючи зразок температурним, польовим та механічним впливам на стадії ранньої релаксації, можна ефективно змінювати доменну структуру (ДС). Тому значний інтерес представляє дослідження кінетики формування ДС в умовах далеких від стану термодинамічної рівноваги, коли екранування деполяризуючого поля стає неефективним.

Зусиллями багатьох дослідників вже досягнуто значних успіхів по створенню самоорганізованих ДС з нанодоменними променями у кристалах танталату літію та ніобату літію, зокрема шляхом переполаризації термодинамічно стійкої монодоменної структури лазерним впливом. Але такі методи супроводжуються великим ризиком руйнування кристалу, та залишається ряд невирішених проблем, зокрема, самочинне перемикавання поляризації та неможливість контролювати розмір доменів.

Кінетика перетворень, які здійснюються на мікроскопічному рівні при проходженні через точку фазового переходу, має свої особливості для кожного окремого сегнетоелектрика. Тому для виявлення загальних закономірностей переходів порядок – безлад представляється актуальним подальший розвиток феноменологічної теорії впорядкування. Це дозволить простежити зв'язок проблеми впорядкування із загальною теорією фазових перетворень та отримати результати, які мають фундаментальний характер при найпростіших припущеннях щодо характеру взаємодій у системі.

Саме актуальність теоретичних та експериментальних досліджень кінетичного аспекту впорядкування сегнетоелектриків різних типів та розробки інноваційних методів отримання стабільних доменних структур визначила мету та завдання дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота частково виконувалась у Донецькому фізико-технічному інституті ім. О.О. Галкіна Національної академії наук України та в Інституті фізики гірничих

процесів Національної академії наук України. Основні результати були отримані в ході виконання наступних держбюджетних науково-дослідних робіт:

- «Кінетика і механізми процесів переносу, впорядкування та фазових перетворень в низьковимірних та об'ємних легованих нерівноважних металевих і металооксидних системах» (2009–2014 рр., № держреєстрації 0109U004918);
- «Кінетика і механізми процесів переносу, впорядкування та фазових перетворень в низьковимірних та об'ємних легованих нерівноважних металевих, неметалевих та металооксидних системах» (2014–2018 рр., № держреєстрації 0114U006065);
- «Розробка оперативного способу прогнозу геологічних порушень вугільних пластів за зміною компонент, що містять водень, з урахуванням структурних властивостей» (2014–2016 рр., № держреєстрації 0114U000250).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи було встановлення закономірностей формування моно- і полідоменних структур у сильнонерівноважних умовах, які реалізуються на стадії релаксації після швидкого охолодження сегнетоелектричного зразка, та з'ясування впливу на цей процес статичних та високочастотних електричних полів, а також всебічного (гідростатичного) тиску.

Для досягнення поставленої мети у дисертації було поставлено й вирішено наступні завдання:

1. Розробити теоретичну модель для опису процесів релаксації та впорядкування сегнетоелектриків різної природи, які переведені у сильнонерівноважний стан.
2. Отримати систему релаксаційних рівнянь для середньої поляризації та її дисперсії, провести її асимптотичний і чисельний аналіз та дослідити можливі сценарії впорядкування, у залежності від початкових умов та керуючих параметрів.
3. Встановити фізичні фактори, які суттєво впливають на релаксацію сегнетоелектриків у сильнонерівноважних умовах після їх швидкого охолодження.
4. Виявити вплив початкових умов, які виникли після закінчення стадії швидкого охолодження сегнетоелектриків, на формування доменної структури в умовах дії зовнішнього статичного електричного поля різних напрямів.
5. Встановити роль гідростатичного тиску на формування тих чи інших доменних структур в умовах накладеного на систему зовнішнього статичного електричного поля або у випадку його відсутності.

Об'єкт дослідження – кінетика формування моно- і полідоменних структур в сегнетоелектричних кристалах на стадії фазових перетворень типу порядок – безлад першого та другого роду, які відбуваються в процесі ізотермічної релаксації після швидкого охолодження під впливом польових та механічних дій.

Предмет дослідження – вплив режимів релаксації сегнетоелектричних зразків та дії зовнішніх електричних полів як статичного, так і високочастотного характеру, а також гідростатичного тиску на характер сформованих у сегнетоелектриках моно- і полідоменних структур.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань в дисертаційній роботі використано аналітичний метод досліджень, що включає виведення релаксаційних диференціальних рівнянь у часткових похідних для нерівноважного параметру впорядкування з випадковими початковими умовами, а також кореляційний аналіз цих рівнянь. Крім цього, проведено якісний аналіз систем диференціальних рівнянь із застосуванням поняття фазового портрету. Чисельний аналіз повної системи еволюційних рівнянь на всіх етапах релаксації проводився за допомогою стандартних чисельних алгоритмів Рунге-Кутти з застосуванням сучасного математичного пакету програм MatLab.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше отримано такі результати:

1. На основі теоретичного аналізу та чисельного моделювання встановлено, що релаксація доменної структури сегнетоелектриків, яка виникає на стадії швидкого охолодження, в умовах електричних та механічних дій може відбуватись як безпосередньо, так і з перебуванням у квазістаціонарних полідоменних станах.
2. Теоретично встановлено, що на стадії релаксації до стану термодинамічної рівноваги середній розмір доменів полідоменної структури, яка виникла в результаті швидкого охолодження, зростає з часом за законом квадратного кореня, що якісно узгоджується з недавніми спостереженнями [Голицына, 2017] укрупнення доменів у номінально чистих і бездефектних кристалах ТГС.
3. У результаті комп'ютерного моделювання виявлено, що у сегнетоелектриках, які зазнають фазові переходи другого роду, при деяких значеннях керуючих параметрів системи на стадії ранньої релаксації спостерігається інкубаційний період очікування зародків сегнетоелектричних доменів, тривалість якого обернено пропорційна глибині переохолодження системи.
4. Використовуючи теоретичний аналіз та чисельне моделювання, виявлено, що одночасне накладення на релаксуючу систему електричного поля та гідростатичного тиску малої величини підвищує вірогідність формування термодинамічно стабільного полідоменного стану впорядкування.
5. Шляхом чисельного аналізу показано, що формування стабільних регулярних полідоменних структур симетричного вигляду носить пороговий характер залежно як від частоти, так і від амплітуди високочастотного зовнішнього електричного поля.
6. На прикладі кристалів танталату літію запропоновано інноваційний спосіб формування квазіодновимірних періодичних доменних структур, що базується на впливі на зразок, який знаходиться у сильнонерівноважних умовах, електричним полем у вигляді плоскополяризованої стоячої хвилі.

Обґрунтованість і достовірність наукових результатів забезпечується використанням апробованих математичних методів дослідження фізичних властивостей сегнетоелектриків, кореляцією з теоретичними результатами інших авторів і несуперечністю відомим фізичним моделям. Достовірність теоретичних розрахунків підтверджується обґрунтованістю припущень, а також узгодженістю з відомими експериментальними результатами.

Практичне значення отриманих результатів. На підставі результатів проведених теоретичних досліджень запропоновано нові ефективні методи формування як монодоменних, так і полідоменних структур, зокрема РДС мікронного та субмікронного масштабів у сегнетоелектриках, які зазнають фазові переходи першого та другого роду. Для цього на стадії, яка настає відразу після швидкого охолодження, коли система релаксує з термодинамічно нерівноважного стану, треба скористатися накладенням зовнішнього статичного електричного поля у комбінації з гідростатичним тиском, або застосовувати височастотне електричне поле у вигляді стоячих хвиль.

Особистий внесок здобувача. В дисертації використані результати, в отриманні яких автору належить значна роль. Опубліковані роботи написані в співавторстві з членами наукової групи. У спільних роботах з науковим керівником Л.І. Стефановичем [1–6] здобувач приймав участь у визначенні мети, проведенні теоретичних досліджень, виборі математичних методів обробки теоретичних результатів та в інтерпретації отриманих результатів, а також у написанні робіт. У роботах [7, 8] здобувачем було запропоновано методи виконання поставленого завдання, проведено чисельні експерименти та порівняльний аналіз отриманих результатів стосовно кінетики впорядкування різних типів сегнетоелектриків під впливом гідростатичного тиску, а також написання тексту робіт. В роботах [9–16] здобувачем була проведена критична оцінка стану проблеми отримання стабільних РДС, проведено теоретичне та чисельне дослідження, виконана обробка отриманих результатів, а також написання статей та тез конференцій.

Апробація результатів дисертації. Основний зміст дисертаційної роботи, її результати та висновки було висвітлено й обговорено на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях. Серед них:

1. VI Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Республика Беларусь, Минск, 2013 г.).
2. V Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація в твердих тілах» (Україна, Вінниця, 2015 р.).
3. Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (Україна, Суми, 2016 р.).
4. VII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Республика Беларусь, Минск, 2016 г.).
5. X Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (Україна, Київ, 2017 р.).
6. V International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Ukraine, Chernivtsi, 2017).
7. VI Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація в твердих тілах» (Україна, Вінниця, 2018 р.).
8. 18-та Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Україна, Львів, 2018 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані у 16 наукових працях, у тому числі 5 статтях у фахових реферованих журналах, 4 з яких входять до наукометричної бази даних «Scopus», і 11 збірниках матеріалів та тез конференцій.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 159 сторінках машинописного тексту, складається з анотацій на українській та англійській мовах, переліка умовних позначень, вступу, 4-х розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 2 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 115 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 29 рисунками. Список використаних джерел містить 126 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі представлена загальна характеристика роботи: обґрунтовано вибір теми дисертації, сформульовані основні цілі, завдання та методи досліджень, відзначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

Розділ 1 є оглядом сучасних досягнень та проблем дослідження кінетики впорядкування сегнетоелектричних кристалів та методів генерації стабільних доменних структур.

Основна мета сучасної доменної інженерії полягає у створенні прецизійних доменних структур, які можна було б використовувати для покращення характеристик пристроїв, які працюють на сегнетоелектричних матеріалах. Класичні підходи, такі як фоторефрактивний метод або дія електричним полем не дозволяють отримувати сучасні зразки, такі як РДС мікронного та нанорозмірного періоду. Тому вихід до субмікронного діапазону та пошук альтернативних методів генерації подібних структур є нагальною проблемою доменної інженерії.

Результати роботи дослідницької групи під керівництвом Шура показали, що генерувати мікрометрові РДС, які містять промені розміром у десятки – сотні нанометрів, можна при обробці готової монодоменної структури інфрачервоним або ультрафіолетовим опроміненням. Ще одним перспективним напрямком у створенні стабільних РДС є новітні технології, запропоновані Крутовим. Цей метод впливу на сегнетоелектрик гіперзвуком дозволяє уникнути більшості технологічних проблем та створювати прецизійні зразки малого періоду. Але основним його недоліком є необхідність виготовлення електроакустичних блоків з інтерферуючими під заданим кутом гіперзвуковими пучками, що ускладнює проведення експериментів у лабораторних умовах. Незважаючи на чисельні успіхи, залишаються певні технологічні проблеми та ряд теоретичних питань щодо формування доменних структур.

Особливий інтерес викликає дослідження систем, коли процес переходу кристалу з параелектричної (невпорядкованої) фази у сегнетоелектричну (впорядковану) відбувається у сильнонерівноважних умовах. На прикладі кристалів тригліцинсульфату було експериментально показано, що релаксаційні процеси суттєво залежать від швидкості охолодження, електричного поля та інших зовнішніх впливів. Це явище може бути використано для отримання самоорганізованих

регулярних доменних структур шляхом варіювання умовами релаксації сильнонерівноважної швидкоохолодженої системи.

Оскільки основним об'єктом дослідження в дисертації є умови виникнення та еволюції з часом сегнетоелектричних доменів при фазових перетвореннях типу порядок – безлад, у зразках які знаходяться у сильнонерівноважних умовах та зазнають різноманітні зовнішні впливи, теорію Ландау було обрано, як найбільш відповідний метод дослідження.

Розділ 2 присвячено теоретичному розгляду кінетики формування доменної структури та з'ясуванню, як впливають умови охолодження на подальшу еволюцію сильнонерівноважної системи до стану термодинамічної рівноваги. На основі отриманих теоретичних результатів були запропоновані прості та ефективні методи керування кінетикою формування доменних структур сегнетоелектриків.

Розглядається ситуація, яка виникає в результаті швидкого охолодження сегнетоелектричного кристалу з високотемпературної області (парафаза) у низькотемпературну (сегнетофаза), де перша фаза є нестійкою. Основним об'єктом дослідження є умови виникнення, а також еволюції з часом макроскопічних областей кристалу (сегнетоелектричних доменів), де спонтанна електрична поляризація P_s відмінна від нуля. Щоб кількісно охарактеризувати зміни, які відбуваються в системі при проходженні через критичну температуру T_c фазового перетворення порядок – безлад, вводять одну чи більше величин η_i , які називають параметрами порядку та у випадку сегнетоелектричного фазового переходу представляють собою проекцію вектору спонтанної поляризації на певний кристалографічний напрямок $\eta \equiv P_z$.

Для власного одновісного сегнетоелектрика, вільного від механічних напружень, у зовнішньому електричному полі напруженістю E термодинамічний потенціал Φ представляється у вигляді функціоналу Гінзбурга – Ландау

$$\Phi\{P, \nabla P\} = \Phi_0(T) + \int \left[\frac{1}{2} a(T_c - T) P_z^2 + \frac{1}{4} B P_z^4 + \frac{1}{2} G (\nabla P_z)^2 - P_z E_z \right] dV, \quad (1)$$

де E_z , P_z – компоненти векторів поляризації P та електричного поля E уздовж полярної осі кристалу z , а $\Phi_0(T)$ – частина термодинамічного потенціалу сегнетоелектрика, яка не залежить від параметру порядку. Температура вимірюється в енергетичних одиницях, тобто вважається, що постійна Больцмана $k_B = 1$. Оскільки характерний масштаб енергії у цій задачі порядку критичної температури впорядкування T_c , константи, які входять до функціоналу, можна оцінити, як $B \sim T_c$, $G \sim T_c r_0^2$, де r_0 – радіус взаємодії, тобто величина порядку декількох постійних решітки. Для простоти зовнішнє електричне поле, яке накладається на зразок, вважається у цьому розділі просторово однорідним та квазістаціонарним. Щодо поляризації зразка, то вона може мати довільну просторову неоднорідність.

Для опису релаксаційних процесів, які виникають у сильнонерівноважній системі, було використано рівняння Ландау – Халатникова та статистичний підхід. Оскільки для опису таких систем необхідно знати детальний просторовий розподіл параметру порядку $\pi(r, \tau)$ не в окремому домені, а по всьому кристаліту, то

проводився пошук основних фізично значущих характеристик цієї випадкової функції, таких як середнє (по кристалічному зерну) значення параметру порядку $\langle \pi(\mathbf{r}, \tau) \rangle \equiv \bar{\pi}(\tau)$ та двоточкова кореляційна функція (корелятор другого порядку) $\langle \xi(\mathbf{r}, \tau) \xi(\mathbf{r}', \tau) \rangle \equiv K(\mathbf{s}, \tau)$, $\mathbf{s} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, де введений центрований параметр порядку $\xi(\mathbf{r}, \tau) \equiv \pi(\mathbf{r}, \tau) - \bar{\pi}(\tau)$ та використано природне припущення про статистичну однорідність та ізотропію поля параметру порядку.

На основі теоретичного аналізу було отримано вираз, що описує часову залежність кореляційного радіусу

$$R_c(t) = r_0 / \sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{r_c^2(0) + (2t/3t^*)}, \quad (2)$$

який ми ототожнюємо з середнім розміром доменів $\bar{R}_d(t)$. Тут r_0 – характерний

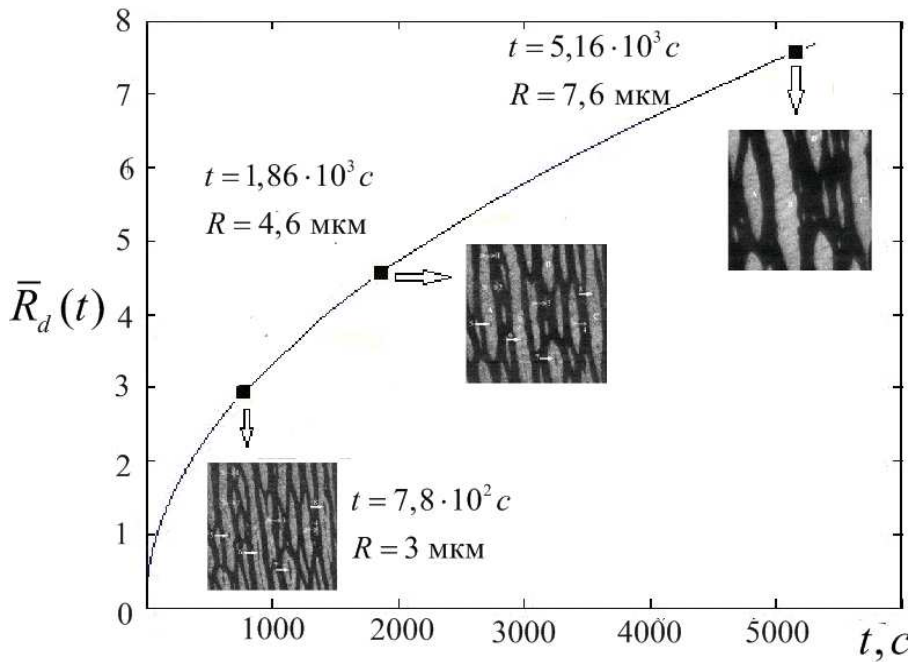


Рис. 1. Суцільною кривою зображено теоретичну часову залежність середнього розміру доменів для кристалу ТГС при глибині переохолодження $\alpha = 0,003$ та відповідні експериментальні доменні картини (50 мкм $\times$ 50 мкм) на полярному сколі кристалу ТГС у моменти часу: $7,8 \cdot 10^2$ с; $1,86 \cdot 10^3$ с; $5,16 \cdot 10^3$ с при $T = 321$ К з роботи [Голицына, 2017]

радіус міжмолекулярної взаємодії, який для кристалу ТГС становить $5 \cdot 10^{-9}$ м, а параметр переохолодження α вважається рівним 0,003, що відповідає умовам охолодження в нещодавно проведеному експерименті [Голицына, 2017]. На рис. 1 показано, що на стадії формування доменної структури спостерігається зростання з часом середнього характерного розміру доменів. Встановлена нами теоретично часова залежність кореляційного радіусу (2) добре корелює з нещодавніми експериментальними результатами [Голицына,

2017]. У вищезгаданій роботі було показано, що на початковій стадії еволюції в системі формується сукупність доменів малих розмірів, які з часом «схлопуються» або «зростаються», приводячи до зростання середнього характерного розміру домену.

Отримана нами теоретично залежність (2) не тільки дозволяє описати кінетику зростання доменів у нерівноважній області, яку спостерігали експериментально, але має й фундаментальний характер. Вона містить фактично один невідомий параметр

r_0 , що дозволяє на основі експериментальних спостережень розміру зростаючих доменів полідоменної структури кристалу знайти радіус міжатомної (або міжмолекулярної) взаємодії r_0 досліджуваних кристалів.

На базі розвиненого кореляційного аналізу вдалося отримати систему нелінійних диференціальних рівнянь для середньої поляризації $\bar{\pi}(\tau)$ та введеної кореляційної функції $K(s, \tau)$, яка не може бути розв'язана аналітичними методами. Але завдяки особливому виродженню за допомогою Фур'є-перетворення вона була зведена до системи звичайних диференціальних рівнянь для середньої поляризації $\bar{\pi}(\tau)$ та її дисперсії $D(\tau)$. Отримана система рівнянь має два фізично значущих параметри: параметр переохолодження α та зовнішнє електричне поле ε . За допомогою цих параметрів можна керувати процесом формування доменної

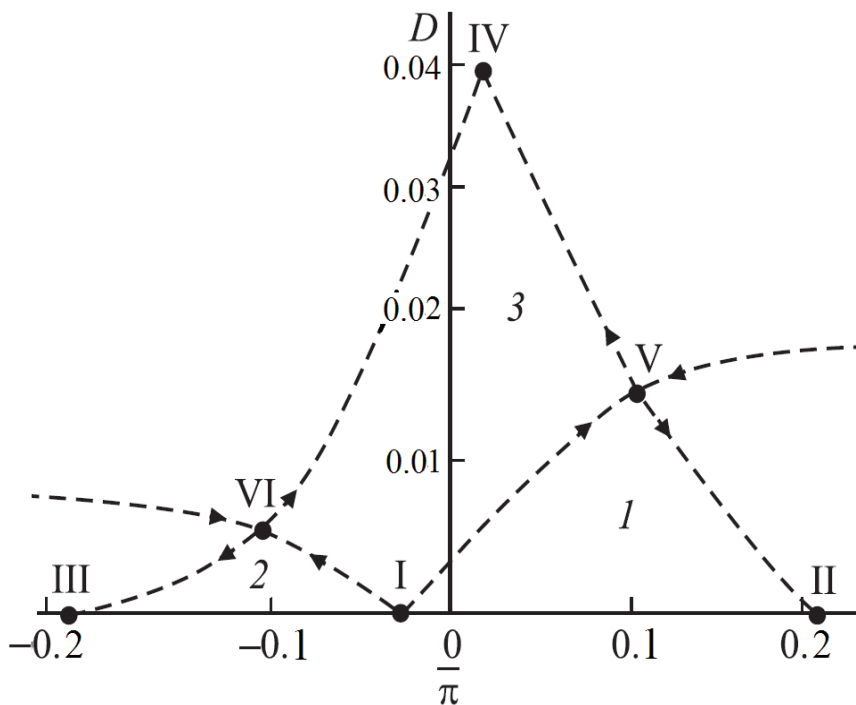


Рис. 2. Фазовий портрет системи у змінних $(\bar{\pi}, D)$ із зазначенням особливих точок і сепаратрис для $\varepsilon > 0$. Штрихові криві – сепаратиси. Римськими цифрами позначені особливі точки системи, арабськими – сектори фазового портрету

структури.

Але навіть ця спрощена система рівнянь не має аналітичного розв'язку, тому на основі концепції фазового портрету було знайдено особливі точки системи, які описують стаціонарні та проміжні фази впорядкування доменної структури. Для оцінки впливу глибини переохолодження та зовнішнього електричного поля на кінетику формування доменної структури було проведено чисельний експеримент з побудовою фазових портретів та еволюційних кривих в області нижче температури впорядкування ($T < T_C$), тобто коли $\alpha > 0$.

Було встановлено, що процес впорядкування системи суттєво залежить не лише від передісторії зразка, що є відомим фактом, але й від зовнішніх дій, яких вона зазнає в процесі релаксації до стану термодинамічної рівноваги. При проведенні чисельного експерименту вважалося, що сегнетоелектричний зразок охолоджується за відсутності електричного поля та зазнає зовнішню електричну дію лише на стадії релаксації. У цьому випадку було встановлено, що для неглибокого переохолодження в слабкому електричному полі має місце безпосередній перехід до монодоменого стану впорядкування (точки II і III на рис. 2). Якщо переохолодження є достатньо глибоким, то система одразу ж формує полідоменний

стан (точка IV на рис. 2). Раніше подібне кінетичне явище у кристалах ТГС спостерігалось експериментально [Luo, 2000].

У певному діапазоні значень параметру переохолодження та електричного поля процес релаксації відбувається супроводжуючись формуванням проміжних полідоменних фаз, які відрізняються вираженою асиметрією об'ємних частин доменів різних знаків. Формування таких метастабільних короткоіснуючих фаз відповідає «кінетичному гальмуванню» системи в околиці «сідлових» особливих точок V та VI на фазовому портреті (рис. 2).

Окрім цього, було встановлено, що на ранній стадії процесу спостерігається невелике зменшення дисперсії, особливо коли величина початкової дисперсії поляризації D_0 досить велика, а характерний розмір початкових неоднорідностей поляризації $r_c(0)$ порівняно малий. Подібне явище можна інтерпретувати як деяку початкову гомогенізацію системи, або інкубаційний період очікування зародків доменів при доменізації сегнетоелектрика. Вочевидь, це пов'язано з малим початковим розміром сформованих у процесі швидкого охолодження зародків доменів. Тому на ранніх етапах доменізації має місце зростання розміру початкових неоднорідностей поляризації. При цьому тривалість інкубаційного періоду обернено пропорційна глибині переохолодження зразка, тобто параметру α . Іншими словами, чим більше глибина переохолодження, тим менше інкубаційний час та відповідно, тим швидше починають формуватися великомасштабні неоднорідності поляризації (сегнетоелектричні домени).

Для оцінки впливу всебічного гідростатичного тиску на кінетику впорядкування сегнетоелектриків, у розглянутому функціоналі було передбачено залежність параметру переохолодження від величини гідростатичного тиску $\alpha(p) \equiv (T_c(p) - T)/T_c^{(0)}$. Для сегнетоелектриків, у яких температура впорядкування підвищується зі зростанням тиску ($\gamma = dT_c/dp > 0$), зокрема для кристалів ТГС, температура Кюрі записується, як $T_c(p) = T_c^{(0)}(1 + p/|p'|)$.

При дослідженні впливу механічних напружень функціонал (1) було модифіковано з урахуванням залежності параметру переохолодження від гідростатичного тиску $\alpha(p)$. Виявилось, що за відсутності тиску та при малих його значеннях на стадії охолодження формуються великомасштабні початкові неоднорідності поляризації, які призводять до переходу системи у стійкий полідоменний стан безпосередньо, або з перебуванням деякий час у «віртуальних» полідоменних станах, час існування яких визначається довжиною «сходінки» чи «плато» на еволюційних кривих. Встановлено, що великий гідростатичний тиск руйнує сформовані неоднорідності поляризації, сприяючи формуванню монодоменної структури.

Від напрямку вектору напруженості електричного поля, накладеного на систему в процесі охолодження, залежить, який тип доменів буде превалювати в цьому полідоменному стані (особлива точка IV на рис. 2). Ситуація з накладенням поля у напрямку, протилежному обраної кристалографічної осі, буде відображатися у другому квадранті фазового портрету (особлива точка V на рис. 2).

Розділ 3 присвячено дослідженню кінетики впорядкування сегнетоелектриків, які зазнають фазові перетворення першого роду, залежно від ступеню переохолодження зразка, накладеного зовнішнього електричного поля та гідростатичного тиску.

На прикладі кристалів нітриту натрію (NaNO_2) було розвинуто теоретичну модель на базі теорії Гінзбурга – Ландау для опису релаксаційних процесів. Врахування від’ємного коефіцієнта при доданку четвертого ступеня по параметру порядку у розглянутому функціоналі призводить до того, що фазовий перехід має характер перетворення першого роду. Утримання доданків шостого порядку обумовлює незначні поправки в кінцевих результатах, але забезпечує стійкість кристалу при великих значеннях параметру порядку.

Після проведення статистичного аналізу та спрощення системи рівнянь за допомогою Фур’є-перетворення було отримано систему диференціальних рівнянь для середньої поляризації $\bar{\pi}(\tau)$ та її дисперсії $D(\tau)$, яка містить два фізично значущих параметри: параметр переохолодження α та електричне поле ε . Був проведений аналітичний розгляд отриманої системи рівнянь на базі концепції фазового портрету.

Наявність секторів 1–3 на рис. 2, як і у випадку фазових переходів другого роду, вказує на суттєву роль початкових умов охолодження при формуванні доменної структури сегнетоелектрика. Задаючи різноманітні початкові стани системи $(\bar{\pi}_0, D_0)$ в околиці особливої точки I, виявляється, що система еволюціонує в одному з вказаних секторів до особливих точок II, III або IV.

Незважаючи на те, що знайдені особливі точки мають той самий характер, що й для фазових перетворень другого роду, координати всіх особливих точок, крім першої, кількісно відрізняються від координат, отриманих у розділі 2, оскільки мають кінцеві, а не нескінченно малі значення. Тому їх положення на фазовому портреті (рис. 2) слабо залежать від параметрів α і ε . Чисельний експеримент підтвердив очікування, які слідують з аналітичного розгляду системи рівнянь. Сегнетоелектрики, які зазнають фазові переходи першого роду, більш стійкі до зовнішніх впливів.

Якщо як на стадії охолодження, так і на стадії релаксації піддавати систему дії електричного поля з одним напрямком вектору напруженості, то формується виключно монодоменна структура з відповідним знаком вектору поляризації. Тому чисельний експеримент проводився для ситуації, коли на стадії охолодження система зазнає вплив «негативного» поля, тобто $(\varepsilon < 0)$, а на стадії релаксації на нього накладається електричне поле, спрямоване уздовж полярної осі кристалу $(\varepsilon > 0)$.

В цьому випадку під впливом електричного поля та, в залежності від параметру переохолодження, можливе формування трьох принципово різних термодинамічно стабільних доменних стани: два монодоменні з вектором поляризації уздовж та проти поля (точки II і III на рис. 2), а також стійкий полідомений стан (точка IV на рис. 2). Можна спостерігати дві полідоменні

асиметричні короткоіснуючі фази з векторами поляризації уздовж поля накладеного під час охолодження (точка V на рис. 2) та під час релаксації (точка VI на рис. 2).

Розмір початкових зародків доменів $r_c(0)$ залежить від швидкості охолодження нерівноважної системи. Чим менше швидкість охолодження, тим зародки доменів більшого розміру встигають сформуватися ще на стадії охолодження, і навпаки. Було встановлено, що при великих швидкостях охолодження (малі значення $r_c(0)$) за допомогою слабкого зовнішнього поля ε можна сформувати як стійкий полідоменний стан, який відповідає особливій точці IV на рис. 2, так і монодоменний стан, який відповідає особливій точці II на рис. 2. Якщо швидкість охолодження невелика (цьому відповідають значення $r_c(0) > 3$), то переорієнтувати поляризацію системи слабким зовнішнім полем ε не вдається і в результаті релаксації формується стійкий монодоменний стан, який відповідає особливій точці III на рис. 2.

Незважаючи на це, на практиці система одразу переходить до монодоменного стану з вектором поляризації, спрямованим уздовж «релаксаційного» поля. Для спостереження всіх інших фаз необхідно дуже точно підбирати величини керуючих параметрів, що доволі складно відтворити на практиці.

Для вирішення проблем створення полідоменних структур у сегнетоелектриках, які зазнають фазові переходи першого роду, було запропоновано накладати на релаксуючу систему не лише електричне поле, але й всебічний (гідростатичний) тиск. Тому розроблену модель було модифіковано з урахуванням впливу механічних напружень. На відміну від сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду, в цих сегнетоелектриках найбільш суттєву частку залежності термодинамічного потенціалу від тиску p в лінійному наближенні містять два параметри, а саме: $A(p) \sim (T_c(p) - T)/T_c^{(0)}$, який описує близькість температури T , до якої охолоджений зразок, до температури впорядкування $T_c(p)$, а також параметр $B(p) \sim (1 - p/p_{cr})$, який характеризує близькість накладеного на систему гідростатичного тиску p до трикритичного тиску p_{cr} сегнетоелектричного кристалу.

На відміну від сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду і під впливом гідростатичного тиску можуть сформувати як моно-, так і полідоменні структури, при фазових переходах першого роду під тиском, якщо в процесі охолодження не накладати на зразок електричне поле, то по його завершенні зразок релаксує лише до монодоменного стану зі знаком поляризації уздовж електричного поля, яке діяло на стадії охолодження. Тому тут розглядалась кінетика релаксації нерівноважної системи, яка знаходиться в умовах впливу як гідростатичного тиску, так і електричного поля з полярністю, протилежною полярності поля, яке діяло в процесі швидкого охолодження системи.

Отримані особливі точки не мають великих кінцевих значень на відміну від точок, отриманих при дослідженні системи, яка релаксує лише під впливом електричного поля. Тому накладення гідростатичного тиску сприяє зростанню дисперсії під впливом електричного поля, підвищуючи ймовірність неоднорідного

(полідоменного) впорядкування системи. Таким чином, буде переважним встановлення метастабільних і стійких полідоменних структур.

При фазовому переході першого роду під впливом накладеного тиску не тільки змінюється температура переходу T_C , але й коефіцієнт $B(p)$ термодинамічного потенціалу наближається до нуля. Таким чином, електричне поле має більший вплив на систему, оскільки фазовий перехід першого роду у цьому випадку все більш набуває риси фазового переходу другого роду.

Для виявлення особливостей впорядкування різних сегнетоелектриків під час уявного експерименту розглядались кристали з різними знаками баричних коефіцієнтів, але при одних і тих самих початкових умовах та величинах керуючих параметрів. У випадку сегнетоелектриків нітрату калію KNO_3 , у яких температура Кюрі $T_C(p)$ зі зростанням тиску підвищується ($\gamma > 0$), чисельний аналіз показав, що система може переходити в один з термодинамічно стійких станів та деякий час перебувати в метастабільній полідоменній фазі (рис. 3 а). У досить широкому діапазоні слабких тисків формується стабільна полідоменна структура. При підвищенні його значення в процесі релаксації спостерігається «боротьба» доменів різних знаків поблизу сідлової точки, що призводить до кінетичного гальмування системи. Більший тиск руйнує сформовані на стадії охолодження неоднорідності, призводячи до безпосереднього переходу системи у монодоменний стан (рис. 3 а).

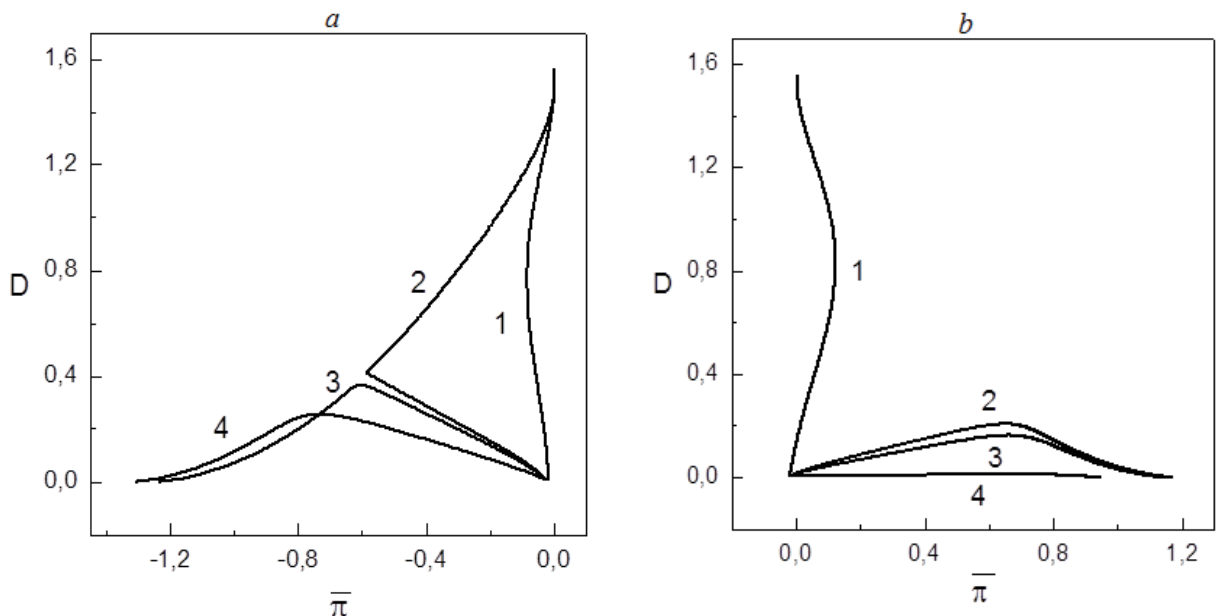


Рис. 3. Фазовий портрет системи, що описує динаміку формування ДС сегнетоелектриків KNO_3 (а) і $(NH_4)_2SO_4$ (б) при наступних початкових параметрах: $\bar{\pi}_0 = -0,02$, $D_0 = 0,006$, $\varepsilon = 0,02$, $\alpha = 0,05$, $r_c(0) = 2$. Криві 1 - 4 відповідають наступним величинам гідростатичного тиску відповідно: $0,01p'$; $0,2p'$; $0,25p'$; $0,8p'$

При розгляді сегнетоелектрика сульфату амонію $(NH_4)_2SO_4$, у якого баричний коефіцієнт температури переходу від'ємний ($\gamma < 0$), спостерігається зворотна ситуація. Слабкий гідростатичний тиск також сприяє встановленню полідоменної структури, оскільки не може зруйнувати неоднорідність, сформовану на стадії

охолодження. Але на відміну від кристалів нітрату калію, при незначному підвищенні тиску сульфат амонію плавно переходить у стабільний монодоменний стан, не зазнаючи «кінетичного гальмування» поблизу сідлової точки (рис. 3 б).

Таким чином, було встановлено, що хоча сегнетоелектрики, які зазнають фазові переходи першого роду, переважно релаксують до монодоменного стану, на практиці можливо сформувати стабільні полідоменні структури та спостерігати асиметричні полідоменні короткоіснуючі фази, якщо діяти на систему на стадії релаксації одночасно електричним полем та гідростатичним тиском.

Розділ 4 дисертації присвячено дослідженню умов формування мікронних та нанорозмірних регулярних доменних структур у сегнетоелектриках, які зазнають фазові переходи другого роду, під впливом високочастотного електричного поля у вигляді стоячої монохроматичної хвилі.

Класичним методом створення РДС є накладення на зразок електричного поля за допомогою смугових електродів, створених фотолітографічними методами. Однак, зростання доменів за межі електродів не дозволяє генерувати прецизійні РДС з нанорозмірним періодом. Дослідження показали, що значно ефективнішими будуть методи, які базуються на використанні сильнонерівноважних умов, в яких виникає самоорганізована доменна структура, що складається з нанорозмірних променів. Найбільших успіхів у цьому напрямку було досягнуто в монокристалах ніобату літію LiNbO_3 (LN) і танталату літію LiTaO_3 (LT), які відрізняються великими значеннями електрооптичних і нелінійнооптичних коефіцієнтів та мають відносно просту доменну структуру.

Нами розглянуто ситуацію, коли охолодження зразка відбувалося за відсутності зовнішнього електричного поля, а на стадії подальшої релаксації на зразок накладалося високочастотне електромагнітне поле, електрична складова якого має вигляд плоскополяризованої стоячої хвилі з вектором поляризації, колінеарним напрямку полярної осі монокристалу $E_z(x,t) = 2E_{mz} \cos(kx) \sin(\Omega t)$, де $|2E_{mz} \cos(ikx)|$ – просторово-неоднорідна амплітуда електричного поля, k – хвильовий вектор, Ω – частота зовнішнього електричного поля (в рад/с), x – напрямок розповсюдження полів, які формують стоячу хвилю.

Для проведення дослідження було визначено діапазон частот електричного поля, в якому можливе формування у сегнетоелектричному кристалі РДС мікронного просторового масштабу. Враховуючи, що $\lambda = 2\pi c/n\Omega$, де λ – довжина хвилі електричного поля, c – швидкість світла у вакуумі, n – показник заломлювання кристалу LT, для генерації РДС мікронного періоду $\lambda \sim 10^{-4} \div 10^{-3}$ м зразок на стадії релаксації до термодинамічної рівноваги необхідно піддати дії електричного поля у діапазоні частот $\Delta\Omega/2\pi = \Delta f = 4,8 \cdot 10^{10} \div 4,8 \cdot 10^{13}$ Гц.

Як і в попередніх розділах дисертації для якісного опису процесу переходу кристалів LT з нерівноважного стану в стан повної термодинамічної рівноваги було використано нерівноважний термодинамічний потенціал у вигляді функціоналу Гінзбурга – Ландау. Виведена система рівнянь для середньої поляризації та її дисперсії була розв'язана за допомогою концепції фазового портрету. Були отримані особливі точки системи, які описують кінцеві стани системи, а процес еволюції

системи до стану термодинамічної рівноваги в цілому було простежено при чисельному розв'язанні еволюційних рівнянь за допомогою пакету MatLab.

Варіюючи лише частоту або амплітуду електричного поля, можна суттєво впливати і на кінетику впорядкування, і на кінцевий результат еволюції нерівноважної системи. Було встановлено, що в діапазоні частот $\Delta f = 5,2 \cdot 10^{10} - 5,3 \cdot 10^{10}$ Гц система зазнає непрямий перехід, перебуваючи деякий час у «віртуальному» полідоменному стані, та ймовірність її подальшої еволюції до моночл полідоменного станів визначається точністю підбору інших умов охолодження.

При частотах $f < 5,2 \cdot 10^{10}$ Гц реалізується лише термодинамічно стійкий монодоменний стан. Чисельний аналіз показав пороговий характер формування РДС, оскільки ці структури реалізуються лише при частотах зовнішнього електричного поля, які перевищують $5,3 \cdot 10^{10}$ Гц, і характерний період вказаних структур виявляється масштабу декількох десятків або сотень мікрометрів. За допомогою комп'ютерного моделювання було встановлено, що формування РДС в залежності від амплітуди височастотного електричного поля також носить пороговий характер, а саме відбувається при малих значеннях амплітуди напруженості поля, які не досягають певної критичної величини (рис. 4). Тобто, якщо використати значення амплітуди електричного поля менше критичного значення, яке становить $E_{cr} = 1,26 \cdot 10^6$ В/м для кристалів танталату літію, то генеруються РДС, а інакше формуються монодоменні стани (рис. 4).

Аби упевнитися, що кінцеві доменні структури є термодинамічно стабільними, було передбачено відносно «різке» вимикання зовнішнього електричного поля тим або іншим чином. При чисельних розрахунках вимикання

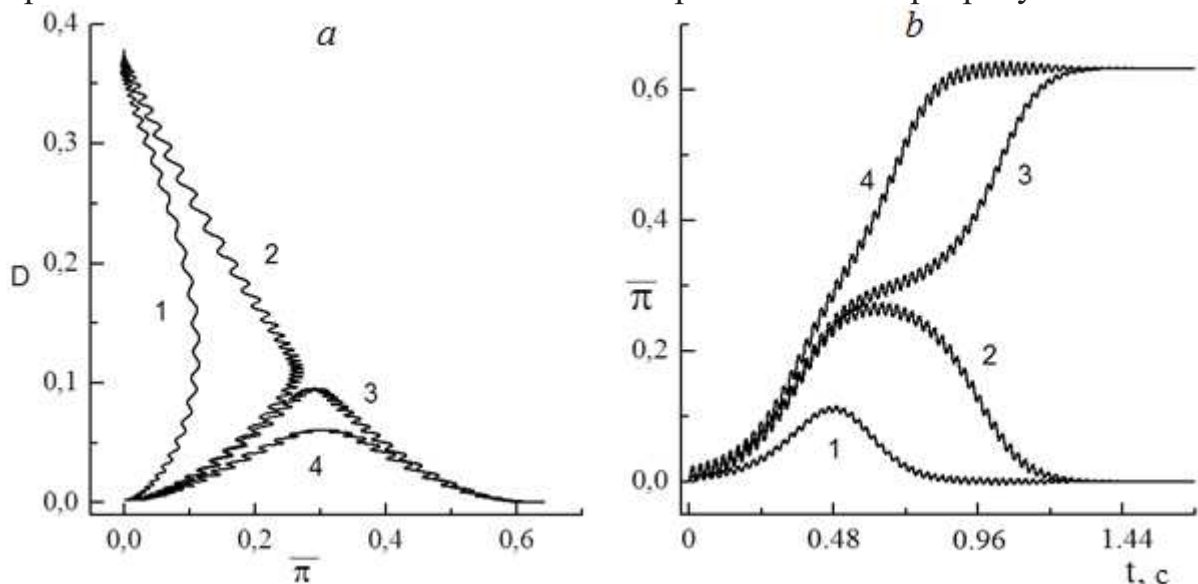


Рис. 4. (а) – фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\alpha = 0,04$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = 0$, $D_0 = 0,002$, $\beta = 0,2$, $\omega = 6$; (б) – еволюційні криві при тих самих значеннях параметрів. Криві 1-4 відповідають значенням амплітуди електричного поля ε_m (у безрозмірних одиницях), рівним $\{0,03; 0,058; 0,06; 0,07\}$ відповідно

зовнішнього електричного поля задавалося функцією $\varepsilon(\tau) = \varepsilon_m(1 - th\beta(\tau - \tau_f))$, де

τ_f – момент вимикання електричного поля (при розрахунках було використано безрозмірне значення $\tau_f = 50$). Швидкість вимикання поля визначається коефіцієнтом β , який у нас дорівнює значенню 0,2. Еволюційні криві (рис. 4 *b*) свідчать, що після вимикання електричного поля як монодоменні, так і полідоменні РДС залишаються досить стабільними. У другому розділі було показано, що сегнетоелектрики ТГС, які зазнають фазові перетворення другого роду типу порядок – безлад, під впливом зовнішнього постійного електричного поля еволюціонують до стану термодинамічної рівноваги протягом $0,9 \cdot 10^3 - 1,8 \cdot 10^3$ с. Як показують еволюційні криві (рис. 4 *b*) при впливі високочастотного електричного поля час формування стабільних доменних структур складає менше двох секунд. Тривалість життя проміжних «віртуальних» полідоменних фаз поблизу сідлової точки оцінюється в долях секунди. Після цього система продовжує еволюціонувати до стану термодинамічної рівноваги.

Для кристалів ніобату літію, які зазнають фазові переходи другого роду типу зміщення, розроблена модель є непридатною. Тому для цих кристалів був проведений якісний аналіз, який показав, що в останніх можна отримувати стійкі РДС, використовуючи електричні поля з меншою амплітудою, якщо їх частоти співпадають з частотами дипольно-активних оптичних коливань.

Очікується, що отримані результати можуть бути використані на практиці для керування формуванням доменної структури сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи першого та другого роду типу порядок – безлад, шляхом варіювання або комбінації таких зовнішніх впливів, як швидкість охолодження, температура переохолодження, зовнішнє електричне поле та гідростатичний тиск.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну наукову задачу встановлення закономірностей впливу зовнішніх дій на процеси релаксації сегнетоелектричної доменної структури з метою створення нових перспективних матеріалів. Результати виконаних досліджень дозволяють зробити наступні висновки:

1. У рамках феноменологічної моделі з використанням статистичного підходу теоретично досліджено релаксацію сегнетоелектриків, які зазнають фазові перетворення порядок – безлад як першого, так і другого роду в умовах далеких від термодинамічної рівноваги. Продemonстровано можливість формування проміжних полідоменних структур асиметричного вигляду, які є короткоіснуючими та суттєво відрізняються від кінцевих термодинамічно стабільних симетричних полідоменних структур.

2. Використовуючи теоретичний аналіз, на прикладі кристалів ТГС показано, що при неглибокому переохолодженні, тобто на стадії релаксації системи до повної термодинамічної рівноваги, середній розмір домену доменної структури, яка формується, зростає з часом за законом квадратного кореня, що якісно узгоджується з нещодавніми експериментальними спостереженнями укрупнення доменів [Голицына, 2017].

3. Завдяки чисельному аналізу на прикладі кристалів ТГС було вперше виявлено, що у сегнетоелектриках, які зазнають фазові переходи другого роду, на стадії ранньої релаксації спостерігається інкубаційний період очікування зародків сегнетоелектричних доменів, тривалість якого зворотно пропорційна глибині переохолодження системи.

4. Вперше теоретично встановлено, що одночасне накладення на релаксуючу систему електричного поля та невеликого гідростатичного тиску сприяє формуванню термодинамічно стабільного полідоменного стану впорядкування.

5. На основі чисельного аналізу виявлено, що у кристалах з різним знаком баричного коефіцієнту температури фазового переходу великі значення гідростатичного тиску сприяють формуванню монодоменних станів протилежних напрямів.

6. За допомогою статистичного підходу, концепції фазового портрету та чисельного експерименту було показано, що сегнетоелектрики, які зазнають фазові перетворення першого роду, більш стійкі до зовнішніх впливів та релаксують переважно до монодоменного термодинамічно стабільного стану. Але якщо на стадії релаксації систему одночасно піддати електричному полю та гідростатичному тиску, то можна значно полегшити процес формування стійких полідоменних структур.

7. На основі чисельного аналізу встановлено, що процес формування РДС носить пороговий характер в залежності як від частоти, так і від амплітуди накладеного на систему височастотного електричного поля.

8. На прикладі кристалів танталату літію запропоновано інноваційний спосіб формування квазіодновимірних періодичних доменних структур, який базується на дії на зразок, що знаходиться в сильнонерівноважних умовах, височастотним електричним полем у вигляді плоскополяризованої стоячої хвилі.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. 562–570.

2. Мазур О.Ю. Влияние гидростатического давления на кинетику упорядочения сегнетоэлектриков при фазовых переходах второго рода / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 7. – С. 1358–1364.

3. Мазур О.Ю. Влияние слабого внешнего электрического поля на кинетику упорядочения сегнетоэлектриков при фазовых переходах первого рода / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, № 8. – С. 1543–1551.

4. Мазур О.Ю. Влияние гидростатического давления на кинетику упорядочения сегнетоэлектриков при фазовых переходах первого рода / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович // Физика и техника высоких давлений. – 2016. – Т. 26, № 3-4. – С. 101–114.

5. Стефанович Л.И. Формирование регулярных доменных структур в сегнетоэлектриках при переключении поляризации в сильнонеравновесных условиях / Л.И. Стефанович, О.Ю. Мазур // Журнал нано- и электронной физики. – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 02032 (6с).

6. Мазур О.Ю. Влияние условий закалки на формирование доменной структуры сегнетоэлектриков / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко // VI Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013, Минск, Республика Беларусь: Сборник докладов. – Т. 2. – С. 218-219.

7. Мазур О.Ю. Кинетика формирования доменной структуры сегнетоэлектриков под влиянием гидростатического давления / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко // V Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 25–29 мая 2015, Великий Новгород, Российская Федерация: Сборник докладов. – С. 122–124.

8. Мазур О.Ю. Релаксация к термодинамическому равновесию сегнетоэлектриков в условиях воздействия гидростатического давления / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко // V Міжнародна наукова конференція «Структурна релаксація в твердих тілах», 25–28 травня 2015, Вінниця, Україна: Збірник тез. – С. 185.

9. Мазур О.Ю. Влияние условий закалки на кинетику формирования доменной структуры сегнетоэлектриков при фазовых переходах первого рода / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович // Наук.-техн. конф. «Фізика, електроніка, електротехніка», 18–22 квітня 2016, Суми, Україна: Збірник тез. – С. 37.

10. Мазур О.Ю. Влияние гидростатического давления на формирование доменной структуры сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход первого рода / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович // VII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», 22–25 ноября 2016, Минск, Республика Беларусь: Сборник докладов. – Т. 2. – С. 108–110.

11. Мазур О.Ю. Вплив високочастотного електричного поля на кінетику впорядкування доменної структури сегнетоелектриків при фазових переходах другого роду / О.Ю. Мазур, Л.І. Стефанович // X Міжнародна конф. студ., асп. та мол. вчен. «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 20-21 квітня 2017, Київ, Україна: Збірка тез. – С. 204–206.

12. Мазур О.Ю. Кинетика формирования регулярных доменных структур в сегнетоэлектриках с центром инверсии под воздействием высокочастотного электрического поля / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович // VII Международная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 29 мая – 2 июня 2017, Великий Новгород, Российская Федерация: Сборник докладов. – С. 175-176.

13. Mazur O.Yu. Effect of a high-frequency field on the ferroelectric nanoscale domain structure formation upon second order phase transition / O.Yu. Mazur, L.I. Stefanovich // V International research and practice conf. «NANO–2017», 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine: Abstract Book. – P. 496.

14. Мазур О.Ю. Вплив високочастотного електричного поля на релаксацію сегнетоелектричної доменної структури / О.Ю. Мазур, Л.І. Стефанович // VI Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах», 22–24 травня 2018, Вінниця, Україна: Збірка тез. – С. 240–243.

15. Мазур О.Ю. Релаксация сегнетоэлектрической доменной структуры, сформированной при быстром охлаждении / О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 28 мая – 2 июня 2018, Тверь, Российская Федерация: Сборник докладов. – С. 226-227.

16. Мазур О.Ю. Формування регулярних доменних структур в сегнетоелектриках під дією зовнішнього високочастотного електричного поля / О.Ю. Мазур, Л.І. Стефанович // 18-та Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики теорії конденсованої речовини, 7-8 червня 2018, Львів, Україна: Збірка тез. – С. 24

АНОТАЦІЇ

Мазур О.Ю. Кінетика формування доменних структур у сегнетоелектриках у зовнішньому електричному полі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2018.

Дисертацію присвячено вивченню кінетичних особливостей поведінки сегнетоелектриків у сильнонерівноважних умовах. На базі феноменологічної теорії Гінзбурга – Ландау та статистичного підходу розроблено теоретичну модель, яка описує кінетику сегнетоелектрика, який охолоджується з параелектричної фази у сегнетоелектричну фазу. На основі концепції фазового портрету та за допомогою чисельного експерименту проаналізовано вплив умов охолодження на процес еволюції системи до стану термодинамічної рівноваги. Встановлено, що варіюючи на стадії релаксації системи значеннями таких параметрів керування як температура охолодження, зовнішнє електричне поле та гідростатичний тиск, можна отримувати стійкі монодоменні та полідоменні структури. Показано, що процес еволюції може протікати як безпосередньо, так і з формуванням асиметричних метастабільних полідоменних станів. На прикладі кристалів ТГС встановлено, що на початку релаксації в системі може спостерігатися інкубаційний період, тривалість якого обернено пропорційна глибині переохолодження. На прикладі кристалів NaNO_2 встановлено, що сегнетоелектрики, які зазнають фазові переходи першого роду, більш стійкі до зовнішніх впливів та переважно релаксують до монодоменного стану. На прикладі кристалів KNO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показано, що в таких сегнетоелектриках можна формувати полідоменні структури, якщо на стадії релаксації впливати на них одночасно електричним полем та гідростатичним тиском. На прикладі сегнетоелектриків LN та LT розглянуто процес формування стійких регулярних доменних структур шляхом впливу високочастотного електричного поля на стадії релаксації. Встановлено, що формування РДС носить

пороговый характер та відбувається при частотах, вищих за $f_{cr} = 5,3 \cdot 10^{10}$ Гц, та при амплітудах менших за $E_{cr} = 1,26 \cdot 10^6$ В/м.

Ключові слова: сегнетоелектрик, доменна структура, регулярна доменна структура, фазовий перехід, кінетика, параметр порядку, швидке охолодження, релаксація, зовнішнє електричне поле, гідростатичний тиск.

Мазур О.Ю. Кинетика формирования доменных структур в сегнетоэлектриках во внешнем электрическом поле – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепр, 2018.

Диссертационная работа посвящена изучению кинетических особенностей поведения сегнетоэлектриков в сильнонеравновесных условиях и поиску инновационных методов генерации стабильных доменных структур разного типа, в том числе регулярных доменных структур в микронном, субмикронном и нанометровом диапазонах. На основе феноменологической теории Гинзбурга – Ландау и с помощью статистического подхода была разработана модель, которая описывает кинетику релаксации к состоянию термодинамического равновесия сегнетоэлектрика, охлажденного из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. Разработанная модель применима для изучения сегнетоэлектриков, испытывающих фазовые переходы как первого, так и второго рода типа порядок – беспорядок. На основе концепции фазового портрета и с помощью численного эксперимента изучено влияние условий охлаждения и внешних воздействий, таких как температура охлаждения, внешнее электрическое поле и гидростатическое давление, на процесс релаксации.

На примере кристаллов ТГС установлено, что сегнетоэлектрики, испытывающие фазовые переходы второго рода, восприимчивы к влиянию внешних воздействий и могут релаксировать к монодоменным и полидоменным состояниям. Установлено, что при глубоком переохлаждении преимущественно формируются полидоменные структуры. Показано, что на начальной стадии релаксации наблюдается инкубационный период – время ожидания зародыша электрического домена, длительность которого обратно пропорциональна глубине переохлаждения. Установлено, что процесс релаксации системы к состоянию термодинамического равновесия может протекать либо непосредственно, либо с формированием промежуточных короткоживущих состояний с выраженной асимметрией объемных долей доменов разных знаков. Варьирование значений внешнего электрического поля и гидростатического давления также приводит к различным сценариям эволюции системы с формированием в конечном итоге термодинамически стабильных моно- и полидоменных структур. Существование и длительность инкубационного периода на стадии ранней релаксации практически не зависит от налагаемого на систему внешнего электрического поля и определяется только глубиной переохлаждения образца. Общее время релаксации таких

сегнетоэлектриков к состоянию термодинамического равновесия (моно- или полидоменного) может занимать до $6 \cdot 10^3$ с.

На примере кристаллов NaNO_2 , испытывающих фазовые переходы первого рода, было показано, что такие сегнетоэлектрики более устойчивы к внешним воздействиям и релаксируют к монодоменному состоянию упорядочения. В этих сегнетоэлектриках начальная гомогенизация системы не наблюдается. Установлено, что для генерации в таких кристаллах устойчивых полидоменных структур и наблюдения асимметричных метастабильных фаз необходимо подвергать систему одновременно как электрическому, так и гидростатическому воздействию. На примере сегнетоэлектриков KNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показано, что чем ближе величина налагаемого на образец давления к трикритическому значению, тем больше фазовый переход приобретает черты фазового перехода второго рода, и тем легче формировать устойчивые полидоменные структуры.

На примере сегнетоэлектриков LT был рассмотрен процесс формирования стабильных РДС микронного диапазона путем воздействия на образец на стадии релаксации высокочастотным электрическим полем в виде монохроматической плоскополяризованной стоячей волны. Показано, что эволюция системы может протекать как непосредственно, так и с пребыванием в метастабильных фазах. Установлено, что процесс формирования РДС носит пороговый характер и происходит при воздействии на образец частотами большими, чем $f_{\text{cr}} = 5,3 \cdot 10^{10}$ Гц, и амплитудами меньшими, чем $E_{\text{cr}} = 1,26 \cdot 10^6$ В/м. Для доказательства стабильности полученных таким методом полидоменных структур полосчатого вида было обеспечено «выключение амплитуды» электрического поля, которое задавалось функцией $\varepsilon_m(\tau) = \varepsilon_m(1 - th\beta(\tau - \tau_f))$. Построенные эволюционные кривые и диаграммы поляризация – поле показали, что после выключения электрического поля наблюдается постепенное затухание осцилляций и стабилизация образованных доменных структур.

Для сегнетоэлектриков LN, испытывающих фазовые переходы типа смещения, разработанная модель не вполне применима. Однако, качественный анализ показал, что и в этих кристаллах можно получить РДС, используя частоты, совпадающие с частотами оптических (дипольно-активных) колебаний.

Ожидается, что полученные результаты могут быть использованы на практике для управления формированием доменной структуры сегнетоэлектриков, испытывающих фазовые переходы первого и второго рода типа порядок – беспорядок, путем варьирования или комбинации таких внешних воздействий, как глубина переохлаждения, внешнее электрическое поле, скорость охлаждения и гидростатическое давление.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, доменная структура, регулярная доменная структура, фазовый переход, кинетика, параметр порядка, быстрое охлаждение, релаксация, внешнее электрическое поле, гидростатическое давление.

Mazur O.Yu. Kinetics of the formation of domain structures in ferroelectrics in an external electric field. – Manuscript.

The thesis for the scientific degree of candidate in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 2018.

The thesis is devoted to the study of kinetic features of the behavior of ferroelectrics under strongly non-equilibrium conditions. The phenomenological Landau theory of the second order phase transition was used to describe all stages of relaxation of the domain structure to the thermodynamic equilibrium state depending on external effects imposed on the system on the stage of relaxation. The numerical analysis showed the ability to form stable domain structures of necessary type by varying the values of such managing parameters, as the depth of supercooling, electric field and hydrostatic pressure on the stage of relaxation to the state of thermodynamic equilibrium. In the case of ferroelectrics that undergo the first order phase transition, it was found, that it is possible to generate stable polydomain structures and to observe asymmetry polydomain phases by effect of an electric field and hydrostatic pressure to the system on the stage of relaxation. The kinetics of the rapid cooling of tantalate lithium crystals, which is under influence the high-frequency electric field in the form of the standing wave on the stage of relaxation, was investigated to find the formation conditions of regular domain structures with micron and nanoscale period. Numerous experiments allowed to establish, that the formation of polydomain structures has the threshold character and occurs at the frequencies higher than $f_{cr} = 5,3 \cdot 10^{10}$ Hz or at the amplitudes of electric field less than $E_{cr} = 1,26 \cdot 10^6$ V/m for tantalate lithium crystals. There was shown the ability of forming of micron and nanoscale RDS by varying values of control parameters.

Key words: ferroelectric, domain structure, regular domain structure, phase transition, kinetics, order parameter, rapid cooling, relaxation, external electric field, hydrostatic pressure.

Підписано до друку 29.10.2018. Формат 60х84/16
Папір друкарський. Друк плоский. Гарнітура Times New Roman Суг.
Ум. друк. арк. 0,88. Тираж – 100 прим. Зам. № 309.

Видавництво ПП «Ліра ЛТД», 49107,
м. Дніпро, вул. Наукова, 5.
Свідоцтво про внесення до Держреєстру
ДК № 6042 від 26.02.2018.