

Інститут фізики гірничих процесів
Національна Академія Наук України

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мазур Ольга Юріївна

УДК 53.097:53.092:536.33:538.911:539.22

ДИСЕРТАЦІЯ
КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ ДОМЕННИХ СТРУКТУР У
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ У ЗОВНІШНЬОМУ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

01.04.07 – фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних
наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

О.Ю. Мазур

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

Л.І. Стефанович

Дніпро – 2018

АНОТАЦІЯ

Мазур О.Ю. Кінетика формування доменних структур у сегнетоелектриках у зовнішньому електричному полі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 – Фізика та астрономія). – Інститут фізики гірничих процесів НАН України, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара МОН України, Дніпро, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вивченню кінетичних особливостей поведінки сегнетоелектриків у сильнонерівноважних умовах та ставить за мету запропонувати інноваційні методи генерації стійких доменних структур різного типу, у тому числі регулярних доменних структур у мікронному, субмікронному та нанометровому діапазонах.

Основним об'єктом дослідження є умови виникнення, а також еволюції з часом сегнетоелектричних доменів, які формуються в результаті швидкого охолодження зразка з неупорядкованої (параелектричної) фази в упорядковану (сегнетоелектричну) фазу. Для кількісної оцінки змін, які відбуваються в системі, вводиться параметр порядку, в якості якого виступає проекція вектору поляризації на один з кристалографічних напрямків $\eta_i = P_z$. Дослідження проводилось на прикладі сегнетоелектричних кристалів, які зазнають фазові перетворення як першого, так і другого роду типу порядок – безлад.

Для опису всіх етапів релаксації доменної структури до стану термодинамічної рівноваги, залежно від зовнішніх впливів, яких вона зазнає на стадії релаксації до стану термодинамічної рівноваги, була використана феноменологічна теорія фазових переходів другого роду Ландау. Для систем, які знаходяться поза флуктуаційної зони, нерівноважний термодинамічний

потенціал був представлений у вигляді функціоналу Гінзбурга – Ландау від компонент параметру порядку.

За допомогою релаксаційного рівняння Ландау – Халатникова та статистичного підходу було виведено систему нелінійних диференціальних рівнянь для середньої поляризації та її дисперсії.

На прикладі кристалів ТГС показано, що при неглибокому переохолодженні, тобто на стадії релаксації системи до повної термодинамічної рівноваги, середній розмір домена полідоменної структури, яка формується, зростає з часом за законом квадратного кореня, що якісно збігається з нещодавніми експериментальними спостереженнями.

Базуючись на концепції фазового портрету, знайдено стаціонарні стани системи, а чисельний експеримент дозволив простежити всі етапи еволюції доменних структур до стану термодинамічної рівноваги.

На прикладі сегнетоелектриків ТГС, які зазнають фазові переходи другого роду, було встановлено, що на стадії ранньої релаксації система зазнає початкову гомогенізацію – часову затримку в очікуванні зародку сегнетоелектричного домену. Було встановлено, що тривалість цього інкубаційного періоду обернено пропорційна глибині охолодження.

Чисельне рішення еволюційних рівнянь показало, що швидкість формування термодинамічно стійкого полідоменного стану визначається глибиною переохолодження системи. У певному діапазоні значень параметру переохолодження еволюція нерівноважної системи протікає з формуванням метастабільних полідоменних станів з вираженою асиметрією об'ємних часток доменів різних знаків. За умови неглибокого переохолодження система формує монодоменну структуру безпосередньо, минаючи чисельні доменні перетворення.

Чисельний аналіз показав, що формувати стійкі доменні структури необхідного типу можна, варіюючи значеннями таких керуючих параметрів,

як глибина переохолодження, електричне поле та гідростатичний тиск на стадії релаксації до стану термодинамічної рівноваги.

При дослідженні сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи першого роду, у функціоналі Гінзбурга – Ландау для забезпечення стабільності фаз при великих значеннях параметру порядку було додатково враховано доданки шостого ступеню по параметру порядку.

Аналітичний розгляд на основі концепції фазового портрету дозволив встановити, що на відміну від сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду, ці кристали більш стійкі до зовнішніх впливів. Чисельний експеримент, проведений на прикладі кристалів нітриту натрію, показав, що при дії на зразок на стадії охолодження та на стадії релаксації до стану термодинамічної рівноваги електричним полем одного знаку формується лише монодомenna структура з відповідним знаком вектору поляризації. Якщо на стадії охолодження та на стадії релаксації піддавати зразок електричним полям різних напрямків, то можливе формування полідомених стабільних та асиметричних квазірівноважних структур. Але спостерігати такі фази можна лише за умови дуже точного підбору величин електричного поля або параметру переохолодження. Інкубаційний період у таких кристалах не спостерігається.

Дослідження впливу гідростатичного тиску на процес еволюції сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи першого роду, проводилося на прикладі кристалів нітрату калію з позитивним баричним коефіцієнтом та сульфату амонію з від'ємним баричним коефіцієнтом температури фазового перетворення. На відміну від сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду, для опису цих кристалів додатково враховувалася залежність від тиску коефіцієнтів у функціоналі Гінзбурга – Ландау.

Було встановлено, що, якщо на стадії релаксації піддавати систему одночасно як гідростатичному тиску так і електричному полю, то можна отримувати стійкі полідомени структури та спостерігати асиметричні

полідоменні фази. Виявлено, що формування полідоменних структур відбувається у діапазоні слабких тисків. При великих значеннях тиску формується стійка монодоменна структура, напрямок вектору поляризації якої залежить не тільки від знаку електричного поля, накладеного на систему, але й від знаку баричного коефіцієнту температури фазового перетворення кристалу. Зокрема, встановлено, що, чим ближче величина тиску, який накладається на систему, до трикритичного значення, тим більше фазовий перехід набуває риси фазового переходу другого роду, і тим легше формувати полідоменні структури.

Було встановлено також залежність процесу еволюції від швидкості охолодження. Чим вона менше, тим більшого розміру встигають сформуватися домени на стадії швидкого охолодження, та тим більше ймовірність прямого переходу системи у стійкий монодоменний стан.

Для пошуку умов формування РДС мікронного та нанорозмірного періоду досліджувалася кінетика швидкого охолодження кристалу танталату літію, який на стадії релаксації зазнає вплив високочастотного електричного поля у вигляді стоячої хвилі. Чисельний аналіз показав, що у цьому випадку вдається отримати стійкі монодоменні структури та стабільні полідоменні структури, які мають періодичний характер. Окрім цього, при більш ретельному підборі початкових умов можна спостерігати квазірівноважні асиметричні фази з коротким часом існування.

Завдяки чисельному моделюванню вдалося встановити, що формування стійких полідоменних структур має пороговий характер та відбувається за частот, які перевищують $f_{cr} = 5,3 \cdot 10^{10}$ Гц або при амплітудах електричного поля, менших за $E_{cr} = 1,26 \cdot 10^6$ В/м для кристалів танталату літію. Отримані оцінки добре узгоджуються з результатами багаточисельних експериментальних робіт.

Еволюційні криві та діаграми поляризація – поле показують, що різке вимкнення електричного поля не порушує сформований полідоменний стан,

тобто РДС є достатньо стабільними та з перебігом часу не переходять у монодоменний стан.

З'ясування порогового характеру формування регулярних полідоменних структур дозволяє легко підібрати умови для створення РДС з нанорозмірним періодом при застосуванні електричного поля з частотами, більшими за критичну, та амплітудами, меншими за критичне значення.

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

Результати проведеного дослідження дозволяють відповісти на ряд фундаментальних питань стосовно кінетики впорядкування сегнетоелектричних систем, які зазнають зовнішні впливи на стадії релаксації після швидкого охолодження. 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.

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

Список публікацій здобувача:

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.

ABSTRACT

Mazur O.Yu. Kinetics of the formation of domain structures in ferroelectrics in an external electric field. – Qualifying scientific work printed as manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 «Solid State Physics» (104 – Physics and Astronomy). – Institute for Physics of Mining Processes, National Academy of Sciences of Ukraine, Oles Honchar Dnipro National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2018.

The thesis is devoted to the study of kinetic features of the behavior of ferroelectrics under strongly non-equilibrium conditions and aims to offer innovative methods for the generation of stable domain structures of different types, including regular domain structures in the micron and nanometer ranges.

The main subject of the investigation are the conditions for the formation and time evolution of ferroelectric domains, which are formed as a result of rapid cooling of the sample from the disordered (paraelectric) phase into the ordered (ferroelectric) phase. For a quantitative evaluation of the changes occurring in the system it is common practice to introduce the order parameter, which is the projection of the spontaneous polarization vector onto a specific crystallographic direction $\eta_i = P_z$. The investigation was carried using ferroelectric crystals that undergo the first and the second order phase transition of the order – disorder type.

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 to the stage of thermodynamic equilibrium. The nonequilibrium thermodynamic potential can be represented in the form of a Ginzburg – Landau functional of the components of the order parameter for the systems that are outside the fluctuation zone.

The system of nonlinear differential equations for the average polarization and its dispersion was derived using the Landau – Khalatnikov relaxation equation and the statistical approach.

Using the TGS crystals as an example, there was showed that in the case of shallow undercooling, i.e. at the stage of relaxation of the system to a state of complete thermodynamic equilibrium, the average size of forming domain increases with time according to the root law. It qualitatively coincides with the experimental observations in the recent work.

Using the concept of a phase portrait, there were found stationary states of the system, and the numerical experiment allowed to observe all stages of evolution of domain structures to the stage of thermodynamic equilibrium.

Using the TGS ferroelectrics, that undergo the second order phase transition, as an example, there was found, that the system experiences the initial homogenization on the stage of early relaxation – the time delay of the waiting ferroelectric domain nucleus. It was shown that the duration of this incubation period is inversely proportional to the depth of the undercooling.

The numerical solution of the evolution equations showed that the rate of the formation of a thermodynamically stable polydomain state is determined by the depth of the system's quenching. In some range of the values of the undercooling parameter the evolution of nonequilibrium system occurs with the formation of metastable polydomain states with asymmetry of volume fractions of domains of different signs. Under the condition of not deep undercooling the system forms monodomain structure directly without numerous domain transitions.

The numerical analysis showed the opportunity to form stable domain structures of necessary type by varying the values of such managing parameters, as the depth of undercooling, 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 in Ginzburg – Landau functional was additionally included a sixth-degree component

of order parameter to ensure the phase stability for large values of the order parameter.

The analytical investigation based on the phase portrait concept allowed to determine, that compare to the ferroelectrics that undergo a second order phase transition, these crystals are more stable to the external influences. The numerical experiment, made on an example of sodium nitrite crystals, showed, that in the case, when both on the stages of rapid cooling and on the relaxation stage to thermodynamic equilibrium the external electric field with the same sign is imposed on the sample, the monodomain structure with corresponding polarization vector forms only. In the case, when on the stage of rapid cooling and on the stage of the relaxation to the state of thermodynamic equilibrium the system undergoes the external electric fields with different directs, the formation of polydomain stable and asymmetric quasi-equilibrium structures is possible. But such phases can be observed only with the exact selection of values of electric field and supercooling parameter. The incubation period in these crystals is not observed.

The study of the influence of hydrostatic pressure on the evolution of ferroelectrics that undergo a first order phase transition, was made using potassium nitrate with positive baric coefficient phase transformation temperature and ammonium sulfate with negative one. In comparison with ferroelectrics that undergo second order phase transition, it is necessary to consider additional influence from pressure on the coefficients in Ginzburg – Landau functional.

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. It was shown, that the formation of polydomain structures takes place at the range of weak pressures. The stable monodomain structure with polarization vector, that influences as from direction of electric field, as from the sign of baric coefficient of temperature of phase transition, forms in large pressures. It was found, that as closer the value of pressure imposed on the system to the tricritical value, as more the phase transition

acquires features of the second order phase transition and as easier the polydomain structures form.

Also the influence of the evolution process of the cooling velocity was established. As less the cooling velocity is, as bigger domains are, that have time to form and as larger the possibility of direct transition of the system to monodomain state is.

The kinetics of the rapid cooling of tantalate lithium crystals, which test influence the high-frequency electric 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, submicron and nanoscale period. The numerical analysis showed, that in this case it is possible to obtain the stable monodomain structures and stable polydomain structures that are strip-shaped. Also it is possible to observe the quasi-equilibrium asymmetric short-living phases at more precise selection of initial conditions.

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. These estimations have a good agreement with numerous results of experimental work.

The evolution curves and polarization – electric field diagrams showed, that at the sharp turn off of electric field the formed polydomain structures are enough stable, that is over time they don't back to the monodomain state.

Exposure of the threshold character of the formation of regular polydomain structures enables the selection of conditions for making the nanoscale samples by using the frequencies higher than critical value or amplitudes less than critical one.

The developed model is inapplicable to describe the niobate lithium crystals that undergo second order phase transition displacement type. Therefore there was made the qualitative analysis, that showed the possibility to make stable regular

domain structures in these crystals using the electric fields with less amplitude, if their frequencies coincide with frequencies of optical (dipole-active) vibrations.

The results of this investigation help to answer a number of fundamental questions about kinetics of ordering of ferroelectric systems which are exposed to external influences at the stage of relaxation after rapid cooling. It is expected, that these results can be used in practice to control the formation of domain structure of ferroelectrics that undergo the first and the second order phase transition of the order-disorder type by varying and combination such external effects as cooling rate, undercooling temperature, external electric field and hydrostatic pressure.

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

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ		19
ВСТУП		20
РОЗДІЛ 1	ФОРМУВАННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ДОМЕННИХ СТРУКТУР: ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ОПИСУ КІНЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ (Огляд літератури)	28
1.1	Актуальні досягнення та проблеми кінетики впорядкування сегнетоелектриків	28
1.1.1	Перспективність використання сегнетоелектриків з РДС	34
1.1.2	Класичні методи формування РДС у сегнетоелектриках	34
1.1.3	Нові підходи у створенні стабільних РДС	35
1.2	Теоретичні моделі, щодо опису кінетики впорядкування сегнетоелектриків	38
1.2.1	Мікроскопічна теорія фазових перетворень	38
1.2.2	Феноменологічна теорія Ландау – Гінзбурга	41
1.3	Висновки до першого розділу	47
РОЗДІЛ 2	ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ ТЕРМІЧНИХ, ПОЛЬОВИХ ТА МЕХАНІЧНИХ ДІЙ НА КІНЕТИКУ ФОРМУВАННЯ ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ, ЯКІ ЗАЗНАЮТЬ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ДРУГОГО РОДУ	49
2.1	Вплив умов охолодження на кінетику формування доменної структури сегнетоелектриків	49
2.1.1	Об’єкт дослідження: кристали тригліцинсульфату (ТГС)	49
2.1.2	Загальний опис моделі	50

2.1.3	Кореляційний аналіз релаксаційних рівнянь	54
2.1.4	Асимптотична поведінка системи на великих часах	60
2.1.5	Аналіз процесу впорядкування на всіх його стадіях	64
2.1.6	Вплив переохолодження на формування доменної структур	65
2.1.7	Вплив зовнішнього електричного поля на формування доменної структур	68
2.2	Вплив гідростатичного тиску на кінетику впорядкування сегнетоелектричної доменної структур	71
2.2.1	Опис моделі	72
2.2.2	Аналіз кінетики впорядкування на всіх стадіях процесу релаксації	77
2.3	Висновки до другого розділу	81
РОЗДІЛ 3	ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ ТЕРМІЧНИХ, ПОЛЬОВИХ ТА МЕХАНІЧНИХ ДІЙ НА РЕЛАКСАЦІЮ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ, ЯКІ ЗАЗНАЮТЬ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ПЕРШОГО РОДУ	83
3.1	Вплив слабого зовнішнього електричного поля на кінетику впорядкування сегнетоелектриків при фазових перетвореннях першого роду	83
3.1.1	Об'єкти дослідження: кристали нітриту натрію, нітрату калію та сульфату амонію	83
3.1.2	Опис моделі та основні релаксаційні рівняння	85
3.1.3	Поведінка релаксуючої системи на великих	

	часах	87
3.1.4	Чисельний аналіз еволюційних рівнянь на всіх етапах впорядкування	91
3.1.5	Вплив глибини переохолодження на формування доменної структури	92
3.1.6	Вплив слабого зовнішнього електричного поля на процес впорядкування	95
3.1.7	Вплив швидкості охолодження на формування доменної структури	98
3.2	Вплив гідростатичного тиску на кінетику впорядкування сегнетоелектриків при фазових переходах першого роду	100
3.2.1	Загальний опис моделі	100
3.2.2	Асимптотична поведінка системи на великих часах	103
3.2.3	Аналіз повних еволюційних рівнянь	107
3.3	Висновки до третього розділу	111
РОЗДІЛ 4	ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ ВИСОКОЧАСТОТНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ФОРМУВАННЯ РЕГУЛЯРНИХ ДОМЕННИХ СТРУКТУР У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ НА СТАДІЇ ЇХ РЕЛАКСАЦІЇ ДО ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ	113
4.1	Кінетика впорядкування сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду під впливом високочастотного електричного поля	114
4.1.1	Об'єкти дослідження: кристали LT та LN	114
4.1.2	Опис методів дослідження	115

4.1.3	Вплив частоти високочастотного електричного поля на процес формування РДС	122
4.1.4	Вплив амплітуди високочастотного електричного поля на кінетику впорядкування РДС в кристалах LT	126
4.2	Особливості формування РДС у кристалах LN	129
4.3	Висновки до четвертого розділу	132
	ВИСНОВКИ	134
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	136
	ДОДАТКИ	152

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДС – доенна структура

РДС – регулярна доенна структура

ТГС – тригліцинсульфат

АТГС – тригліцинсульфат, легований молекулами *L*, α -аланіну

АТГСФ – тригліцинсульфат з подвійною домішкою фосфору та *L*, α -аланіну

АСМ – атомна силова мікроскопія

LN – ніобат літію (lithium niobate)

LT – танталат літію (lithium tantalate)

теорія ЛГД – теорія Ландау – Гінзбурга – Девоншира

плівки ЛБ – плівки Ленгмюра – Блоджетта

теорія КАІ – теорія Колмогорова – Аврамі – Ішибаши

модель ЛГ – модель Ландау – Гінзбурга

ІЧ - опромінення – інфра-червоне опромінення

ІЧ - імпульси – інфра-червоні імпульси

SBN – ніобат барію-стронцію (barium strontium niobate)

ВСТУП

Дисертаційна робота присвячена вивченню кінетичних особливостей поведінки сегнетоелектриків поблизу температури впорядкування, що дозволяє відповісти на багато фундаментальних питань фізики конденсованого стану в сильнонерівноважних умовах та запропонувати інноваційні методи отримання стабільних доменних структур різного типу, у тому числі РДС у субмікронному та нанометровому діапазонах.

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 [1]. 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 [2–5]. Але такі методи супроводжуються великим ризиком руйнування кристалу, та залишається ряд невирішених проблем, зокрема, самочинне перемикавання поляризації та неможливість контролювати розмір доменів [4, 5].

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 височастотних електричних полів, а також всебічного (гідростатичного) тиску.

Для досягнення поставленої мети у дисертації були поставлені й вирішені 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 в [1] 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 положень та висновків 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 нанорозмірного 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 [6–12] 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 [13, 14] 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 у написанні тексту робіт. В роботах [15–21] 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.).

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.

РОЗДІЛ 1. ФОРМУВАННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ДОМЕННИХ СТРУКТУР: ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ОПISУ КІНЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

1.1. Актуальні досягнення та проблеми кінетики впорядкування сегнетоелектриків

За останні десятиріччя досягнуто значних успіхів у створенні стабільних ДС із заданими параметрами. Це розширило сферу практичного застосування таких зразків, тому експериментальні дослідження зараз превалюють над теоретичними. Однак перші можуть дати лише якісні емпіричні пояснення спостережуваних ефектів. Вихід до нанорозмірної області, який послужив виникненню нової галузі досліджень – нанодоменної інженерії, відкриває багато нових прикладних можливостей, оскільки домени мікронного та субмікронного розміру відрізняються унікальними властивостями. Незважаючи на чисельні експериментальні дослідження кінетики впорядкування різних типів сегнетоелектричних кристалів, з теоретичної точки зору ця область вивчена недостатньо, і залишається питання яким чином описувати динаміку мікронних та нанорозмірних ДС.

Особливий інтерес викликає вивчення процесів формування та еволюції ДС у сильнонерівноважних умовах, зокрема при різкому переході через точку фазового перетворення порядок – безлад. У ранніх роботах при дослідженні сегнетоелектричних фазових переходів в неоднорідний стан в об'ємних зразках під дією зовнішнього електричного поля неявно передбачалось, що зразок охолоджується достатньо повільно (квазістатично), тобто фактично вивчався термодинамічний аспект фазового переходу. Але у більшості випадків ДС формується в процесі фазового перетворення конкретного зразка з параелектричного стану в полярний

(сегнетоелектричний) при швидкому охолодженні нижче температури впорядкування T_C .

Експериментальні дослідження процесів, які відбуваються у сегнетоелектриках в ізотермічних умовах на стадії релаксації, яка реалізується після швидкого їх охолодження, довгий час не проводилися через відсутність або технологічну обмеженість існуючого фізичного обладнання та неможливість візуалізувати розтягнутий у часі процес фазового перетворення. Вперше це було здійснено японськими дослідниками лише у 1989 році в [22] за допомогою поляризаційного мікроскопу та, використовуючи рідкі кристали. Їм вдалося вперше експериментально спостерігати в реальному часі та в реальному просторі процес формування ДС у монокристалі ТГС на стадії його релаксації до стану термодинамічної рівноваги після швидкого охолодження зразка з парафази у сегнетофазу при достатньо глибокому переохолодженні. В результаті їх спостережень було встановлено, що система залишається сильнонерівноважною на протязі десятків хвилин. Слід відзначити, що в роботі [22] було по суті здійснено два різних експерименти, а саме: коли еволюція ДС до стану термодинамічної рівноваги відбувалася без будь-якого зовнішнього впливу, та коли на стадії релаксації сегнетоелектричний зразок зазнавав впливу зовнішнього електричного поля з напруженням 300-500 В протягом декількох секунд. Отримані результати показали, що в результаті швидкого охолодження формується неоднорідна поляризація зразка, що складається з «протилежних» доменів і для якої характерна тенденція укрупнення, тобто поступове збільшення одних доменів за рахунок зникнення (переорієнтації) інших. Було показано, що якщо релаксація зразка відбувається в умовах накладеного зовнішнього електричного поля, то на стадії ранньої релаксації спостерігається менша неоднорідність. Це легко пояснюється властивістю електричного поля швидко переорієнтовувати вектор поляризації невеликих доменів відповідно напрямку накладеного зовнішнього поля. Однак, дія поля протягом декількох

секунд невзможі сформувати стійкий монодоменний стан. Тому навіть на 40-ій хвилині релаксації структура зразка залишалась полідоменною та спостерігалася тенденція укрупнення доменів.

Слід відзначити, що в роботі [22] спостерігалася кінетика формування ДС за умов дуже глибокого переохолодження (на 24 К). Тим не менш, вона стала важливим кроком у напрямку досліджень кінетики впорядкування сегнетоелектричних кристалів, оскільки показала можливість формування самоорганізованої ДС на стадії релаксації після швидкого охолодження зразка. Це може розглядатись, як перспективний альтернативний метод формування ДС, зокрема РДС, замість відомих методів примусової переорієнтації термодинамічно стабільної монодоменої структури.

Теоретичний підхід до вивчення кінетики фазового перетворення у неоднорідний (полідоменний) стан було запропоновано в роботах Даринського [23] і Стефановича [24] з використанням феноменологічної теорії Ландау фазових перетворень другого роду. Отримані результати знайшли якісне узгодження з експериментом [22]. Показано, що тонкі пластини при охолодженні завжди переходять в неоднорідний (полідоменний) сегнетоелектричний стан, а товсті зразки при досить малих переохолодженнях залишаються в однорідно поляризованому (монодоменому) стані. Розвинена в [23] теорія показала, що змінюючи глибину переохолодження зразка, можна отримувати різні періоди зміни поля поляризації виникаючої сегнетоелектричної фази. Це дає можливість керування доменною структурою сегнетоелектричної пластини шляхом підбору відповідного термічного режиму. Ця теорія не дозволяє детально розглянути кінетичні аспекти впорядкування, але вона сприяла проведенню подальших досліджень.

Детальне експериментальне вивчення релаксації сильнонерівноважної ДС розпочалося у 2000-х роках. Проведений у [22] експеримент був повторений у вдосконаленому та детальнішому вигляді у [25]. На відміну від

роботи [22], в роботі [25] було розглянуто випадки неглибокого переохолодження (на 0,9 К; 1,3 К; 2,3 К відповідно). Авторами [25] також були зроблені миттєві фотозображення тонких зразків ТГС, на яких спостерігалось формування ДС після швидкого охолодження з парафазу у сегнетофазу. Аналіз фотографій, зроблених поблизу від температури Кюрі, показав, що середній квадрат поляризації зразка є пропорційним параметру переохолодження, тобто $\langle P^2 \rangle \sim (T_C - T)$. Це добре узгоджується з висновками теорії Ландау та демонструє її придатність для опису кінетики впорядкування сильнонерівноважних сегнетоелектричних систем безпосередньо поблизу T_C .

Значних успіхів у дослідженні кінетики впорядкування ДС було досягнуто дослідницькою групою під керівництвом Дрождіна. Так у роботі [26] було проаналізовано три методи формування сильнонерівноважної ДС на прикладі кристалу ТГС: швидким охолодженням через точку фазового перетворення, польовим та термічним впливом. Результати показали, що ДС, сформована температурним відпалом при температурі 383 К протягом 60 хвилин або впливом постійного електричного поля $E = 2E_c$ (E_c – коерцетивне поле), яке накладалось на зразок при кімнатній температурі протягом 30 хвилин протилежно напрямку полярної осі кристалу, поверталася до вихідного стану під дією внутрішнього поля через 160 годин. Таким чином, було встановлено, що примусова переорієнтація монодоменого стану не є ефективним методом для управління формуванням ДС. Було встановлено, що лише при релаксації, обумовленій швидким охолодженням, формувалися принципово нові та термодинамічно стабільні полідоменні структури.

В роботі [26] на прикладі кристалів ТГС, АТГС та АТГСФ також було показано, що релаксаційні процеси, обумовлені швидким охолодженням ($2 \cdot 10^{-2}$ К/с) в сегнетофазу, протікають швидше, ніж при повільному (10^{-2} К/с) переході через точку фазового перетворення T_C .

Дослідження релаксації кристалу ТГС під дією електричного поля в інтервалі від $0,4E_c$ до $1,5E_c$ також було проведено у роботі [27], що дозволило

встановити певні аномальні залежності часів релаксації системи до стану термодинамічної рівноваги. Було показано, що в певних температурних та польових інтервалах як у номінально чистих, так і в дефектних кристалах, часи релаксації швидко зростають, що обумовлено спонтанними перебудовами ДС, які супроводжуються збільшенням числа та протяжності доменних стінок у кристалі. Дослідження домішкового (дейтерованого) ТГС показало, що він релаксує значно довше чистих та інших домішкових ТГС кристалів. Ті ж самі висновки були зроблені і в роботі [28], де досліджувалася кінетика ДС в кристалі ТГС, а нерівноважні умови створювалися за допомогою змінного електричного поля. У циклі робіт Голіциної [1, 29–31] детально вивчалися кінетичні аспекти та кореляційні ефекти при формуванні ДС одновісного сегнетоелектрика поблизу фазового переходу при швидкості охолодження 0,16 К/с. В роботі [29] експериментально підтверджено тенденцію укрупнення ДС, сформованих при переохолодженні на 4 К для чистих ТГС плівок (товщиною $5 \cdot 10^{-4}$ м та $15 \cdot 10^{-4}$ м), з домішкою фосфору, хрому та аланіну. В роботі [30] експерименти було повторено при тих самих швидкостях охолодження, але при значно менших глибинах переохолодження, а саме $T \leq T_C - 1$ К. В процесі релаксації після переведення зразка через точку T_C , яка відбувалася до двох годин, ДС зазнавала значних змін, що супроводжувалися схлопуванням малих доменів з нерівними стінками та розвитком більших доменів правильної форми періодичного вигляду. Візуалізовані у [1, 31] за допомогою атомного силового мікроскопу спостереження за перетворенням доменів у зразках кристалів ТГС (рис. 1.1) можна розглядати, як поступове укрупнення ДС.

В експериментах, проведених у [1, 31], температура, до якої проводилось охолодження зразків ТГС, була нижчою за T_C лише на 0,7 К та на 0,1 К. У вищезгаданих роботах було показано, що при таких температурах сегнетоелектричний кристал є сильнонерівноважною системою. Тобто навіть

незначні зміни зовнішніх умов призводять до суттєвих змін спонтанно-поляризованого стану кристалу, а відповідно, і його ДС. В останній роботі [1], яка була опублікована у 2017 році, було зроблено висновок, що поблизу T_C доменна структура поводить ся значно складніше, ніж це можна встановити з візуалізованих доменних картин. Ця поведінка, вірогідно, має інший просторовий масштаб та може бути виявлена лише із залученням більш потужних експериментальних методів дослідження та програм обробки зображень.

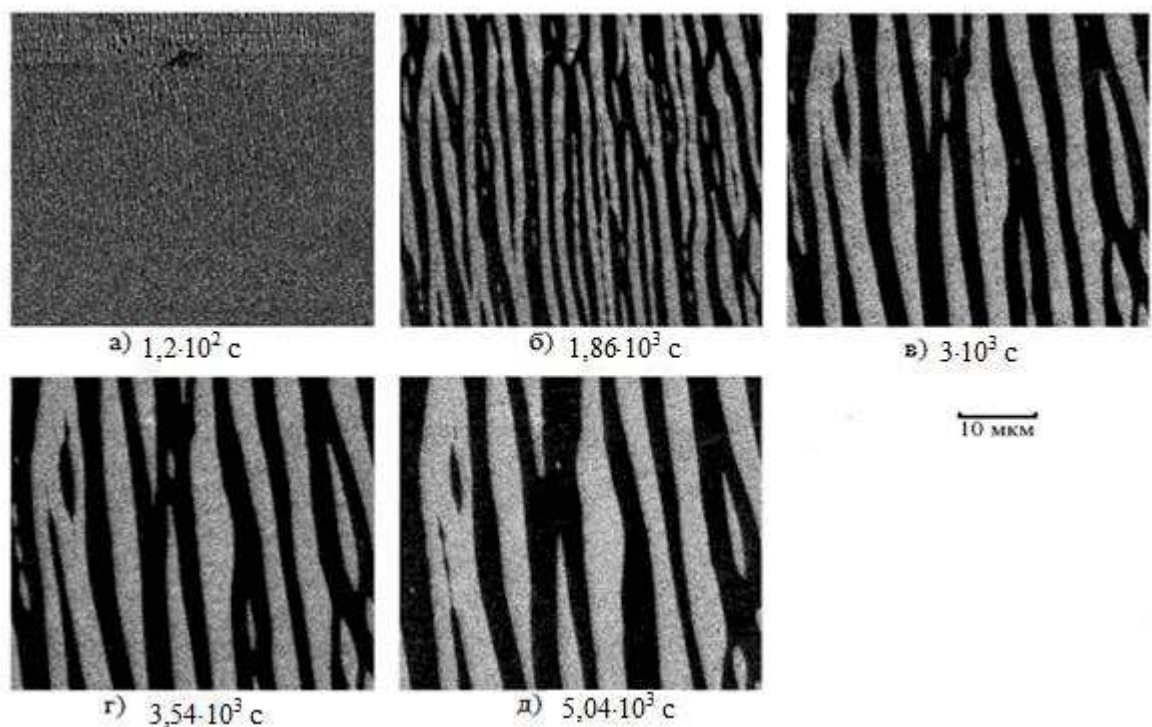


Рис. 1.1. Доменні картини (50×50 мкм), які спостерігалися методом АСМ у кристалах ТГС при температурі $T = 321,9$ К в різні моменти часу [30]

Проблема релаксаційної поведінки ДС більшості сегнетоелектриків залишається актуальною, оскільки результати, отримані за допомогою різних експериментальних методів, у більшості суперечать один одному [32–35]. Сегнетоелектрики, що піддані швидкому охолодженню в електричному полі, або навіть за його відсутності, можна розглядати, як термодинамічно нерівноважні та нелінійні системи, поведінка яких суттєво залежить від передісторії зразка. Їх ДС часто набуває фрактального вигляду, а її перебудова носить характер самоорганізації.

1.1.1. Перспективність використання сегнетоелектриків з РДС

Основна мета доменної інженерії полягає в розробці нових методів формування стабільних прецизійних РДС, що відкриває широкі перспективи покращення характеристик пристроїв, функціонуючих на сегнетоелектричних матеріалах. Якщо спочатку сегнетоелектричні РДС використовувались виключно для перетворення оптичного випромінювання у другу гармоніку, а потім для генерації та перетворення акустичних коливань [36–38], то зараз на базі РДС створюють сучасні високотехнологічні пристрої акустоелектроніки, фотоніки та лазерної техніки [39–42]. На цей час існує обширна література присвячена опису перспективності подібних матеріалів та методам їх досліджень. [43–50].

Як з'ясувалося, періодичні структури зі змінними від шару до шару оптичними, електричними, пружними та п'єзоелектричними характеристиками мають на практиці значні переваги відносно однорідних зразків, а саме можливість багатохвильового перетворення у другу гармоніку [38–41], підвищення швидкодії і перетворення в другу гармоніку імпульсів в кілька фемтосекунд (10^{-15} с) [36, 37] та значне підвищення коефіцієнту нелінійного перетворення.

1.1.2. Класичні методи формування РДС у сегнетоелектриках

Перші успішні експерименти по частотному перетворенню лазерного випромінювання та перетворенню акустичних хвиль були виконані ще у 70-х роках ХХ століття [50] з використанням природних доменних структур. Але через великий розкид їх параметрів та неможливість контролювати характеристики кристалів, в опто- та акустоелектроніці використовувалися лише монодоменні структури. Лише у середині 80-х років ХХ століття вдалося розробити достатньо досконалі РДС в кристалах танталату літію

(LT), ніобату літію (LN) та титанату барію [50]. Зараз існує багато методів, які дозволяють отримувати РДС з розміром доменів у декілька сотень мікрометрів, але майже всі вони мають невирішені технологічні проблеми [2, 51, 52]. Метод, що лідирує серед інших є метод Чохральського [37, 49, 53]. Інші методи: це дія електричним полем та фоторефрактивний метод [37, 49]. Хоча всі вони і досі використовуються, але розширення областей використання сегнетоелектричних матеріалів потребує розробки нових інноваційних підходів у генерації термодинамічно стабільних РДС.

1.1.3. Нові підходи у створенні стабільних РДС

Значних успіхів у дослідженні кінетики впорядкування мікро- та нанодоменів, які представляються дуже перспективними матеріалами, було досягнуто науковою групою під керівництвом Шура [54–59]. Основним напрямком досліджень цих авторів є розробка нових методів генерації РДС мікронного та нанорозмірного масштабу та дослідження механізмів формування нанодоменних структур із заданою геометрією під впливом піроелектричного поля в результаті впливу імпульсного лазерного опромінення, коли відбувається миттєвий розігрів приповерхневої області сегнетоелектрика, товщина якої складає порядку 50 мкм, а температура 873 К [59]. По закінченні дії лазерного імпульсу починається процес охолодження, який протікає просторово неоднорідно. Ефекти корельованого зародкоутворення, що виникають через часові та просторові температурні варіації, призводять до появи ланцюгів доменів, паралельного зростання та відштовхування променів нанодоменної ширини [59, 60].

В дисертаційних роботах Алікіна [61] та Кособокова [62] досліджувалася кінетика різних сегнетоелектричних кристалів під впливом радіаційного нагріву та імпульсного лазерного нагріву відповідно. В роботі [61] на прикладі кристалів LN було виявлено ефекти блокування наскрізного

розростання доменів, аномального зменшення порогової величини електричного поля (більш ніж у 20 разів) та досліджено процес генерації «сходинок» на доменних стінках. У роботі [62] найбільшу увагу привертає різноманіття типів виникаючих доменних структур при лазерному нагріві кристалів LN та LT до температури 650 К: доменні промені, ланцюги, лабіринти. Було показано, що формування лабіринтових структур та ізольованих доменів відбувається при охолодженні нагрітого зразка до температури фазового переходу. Показано, що багаторазовий імпульсний розігрів призводить до формування субмікронних «критичних» ДС: лабіринтних для кристалів LN та круглих доменів для кристалів LT.

У роботах [54–59, 62, 63] показано, що лазерний вплив дозволяє формувати різноманітні ДС з періодом у сотні мікрометрів та нанометрів. Зокрема, в роботах [62, 64] отримано експериментальні дані, які підтверджують, що після лазерного нагріву з частотами $10^{12} - 10^{14}$ Гц формувалися стійкі РДС з періодом у декілька сотень мікрометрів.

Експериментальні дослідження, представлені в [59], показали якісну відміну поверхневих ДС, які виникають після опромінення. Серед них було виділено три основні групи: ізольовані домени, які розподіляються квазірегулярно, періодичні полосові структури з середнім періодом більше 4 мкм та самоподібні (фрактальні) структури, які представляють собою ансамблі доменів, що містять зигзаги та рівносторонні трикутники [59]. Питання, пов'язані з умовами виникнення подібних структур, залишаються відкритими.

У роботі [65] було експериментально створено ДС кристалу ніобату барію-стронцію (SBN), легованого церієм $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$, яка була сформована з нанодоменних ансамблів при частковому перемиканні поляризації в результаті імпульсного опромінення з амплітудою поля, рівною $3,4 \cdot 10^5$ В/м та $6,8 \cdot 10^5$ В/м. Експериментальні дослідження показали суттєву залежність структури ансамблів доменів від амплітуди електричного

поля [65]. Було встановлено, що підвищення амплітуди імпульсів поля призводить до прискорення процесу перемикавання поляризації та зменшенню концентрації нанодоменів за ансамблем, і, як наслідок, ускладнює процес формування РДС.

В останні роки також підіймаються питання стосовно створення частково впорядкованих РДС, що обумовлено переходом на коротші довжини оптичних та акустичних хвиль [45]. Виникнення таких структур відбувається на початковій стадії процесу формування РДС в умовах сильнонерівноважного просторового впливу на зразки, який викликає локальне перемикавання поляризації, наприклад, гостросфокусованими лазерними або електронними пучками [45]. Інший метод формування таких зразків передбачає використання температурних інтервалів структурних переходів з неупорядкованого у впорядкований стан [45]. Обидва методи дозволяють отримувати як мікро-, так і нанодоменні структури, але досить довго вони були лише теоретичними моделями та лише нещодавно отримали експериментальне підтвердження [45, 66, 67].

Треба зазначити, що в роботах Шура зі співавторами [54–59] процес перемикавання, за допомогою якого формується РДС, стартує з монодоменового стану, який вже було сформовано. Тобто сильнонерівноважні умови, створені за допомогою зовнішніх впливів, призначені для перебудови існуючого монодоменового стану. Це пов'язано з необхідністю використання дуже потужних польових або термічних дій, що супроводжується великим ризиком руйнування кристалу в процесі вимушеної переполаризації.

Новітні технології формування стабільних РДС також було запропоновано у роботах Крутова та ін. [4, 68, 69]. Основні переваги термоінтерференційних методів формування РДС перед використанням фотолітографії та електронного променя – це мала тривалість технологічного процесу та можливість створювати структури «шар за шаром» з субмікронним періодом [69]. Наприклад, використання

інтерферуючих лазерних пучків дозволило створити РДС з періодом 0,7 мкм [4, 69], але в цьому випадку відбувається фотоіндукування носіїв заряду, що призводить до «небажаних» ефектів, зокрема деструкції температурної решітки. Для уникнення таких ефектів і створення стабільних РДС за відсутності тривалого технологічного процесу, автори [4] пропонують наводити інтерферуючі гіперзвукові пучки з рідкого середовища на $+c$ -поверхню сегнетоелектрика, яка згідно з експериментальними даними [70] є стартовою областю зародкоутворення при впливі електричного поля. В роботі [4] описана установка, яка дозволяє генерувати стабільні РДС як в тонких плівках, так і в об'ємних кристалах. Очікується, що за допомогою акустоінтерференційного методу можна значно зменшити тривалість технологічного циклу. Головний недолік його полягає у відсутності виготовлення електроакустичних блоків з інтерферуючими під заданим кутом гіперзвуковими пучками, тому виконання експериментів можливе лише у лабораторних умовах. Разом з цим автори зазначають, що орієнтуючись на масове виробництво РДС, виготовлення таких електроакустичних блоків можливо буде виправданим.

1.2. Теоретичні моделі, щодо опису кінетики впорядкування сегнетоелектриків

1.2.1. Мікроскопічна теорія фазових перетворень

Розгляд сегнетоелектричних фазових перетворень на основі мікроскопічного підходу було розвинено Ваксом [71, 72]. Але подібний підхід важко піддається узагальненню, оскільки він дозволяє лише якісно описати термодинамічні аспекти на прикладі конкретних сегнетоелектричних кристалів. З точки зору мікроскопічної теорії сегнетоелектричні властивості є колективним ефектом та результатом сумісної дії двох протидіючих факторів: статичної нестійкості симетричного стану кристалічної решітки та

теплових флуктуацій, які здійснюють (при $T > T_C$) динамічну стабілізацію цього стану. При побудові мікроскопічної моделі природно взяти за основу високосиметричну фазу, тобто затребувати, щоб симетрія гамільтоніану відповідала симетрії цієї фази.

У такій постановці задачі система з потенційною енергією має бути статично стійкою при нульових координатах, які відповідають ступеням свободи, або як то кажуть, в гамільтоніані системи має бути закладена тенденція до спонтанного порушення симетрії системи [73]. Серед факторів, які дестабілізують високосиметричний стан, можуть бути як диполь-дипольна взаємодія, так і одноіонне наближення. Дипольна взаємодія завжди сприяє формуванню поляризованого стану, тоді як одноіонний потенціал може мати різний вигляд в різних кристалах та грати різну роль при створенні впорядкованої фази. Фізичні властивості сегнетоелектричних кристалів суттєво залежать від вигляду одноіонного потенціалу, тому тут можна відзначити два принципово різні випадки:

1. Одноіонний потенціал з одним мінімумом, коли в кожній окремій елементарній комірці стабільним є неполяризований стан, і статична нестабільність симетричної фази кристалу цілком обумовлена взаємодією між елементарними комірками. Такі сегнетоелектрики називають сегнетоелектриками типу зміщення.
2. Одноіонний потенціал з кількома мінімумами, коли стійким з точки зору класичної механіки є поляризований стан ізольованої елементарної комірки, тобто в кристалі є готові електричні диполі. Роль взаємодій між комірками зводиться лише до впорядкування орієнтації цих диполів. Такі сегнетоелектрики відносяться до категорії кристалів типу порядок – безлад.

Якісні відмінності форми потенціалу в сегнетоелектриках типу зміщення та порядок – безлад призводять до того, що в них динаміка кристалічної решітки істотно розрізняється [72, 73].

У рамках мікроскопічного підходу сегнетоелектрики типу зміщення можна вважати слабоангармонічними. Завдяки цьому їх термодинаміку було описано досить детально на основі уявлень про «м'яку моду» – мода коливання, для якої квадрат частоти наближається до нуля у точці фазового перетворення [71]. У сегнетоелектриках типу порядок – безлад кристалічна решітка в гармонічному наближенні є абсолютно нестійкою, тобто «м'яка мода» не є позитивно визначеною. У даному випадку ангармонізм решітки не може вважатися малим та динаміка критичної підсистеми набуває нелінійного характеру, що ускладнює розробку теоретичних моделей для опису таких кристалів.

У роботі Вакса зі співавторами [71] наведений огляд сучасних мікроскопічних моделей та методів розрахунку термодинамічних властивостей систем для опису структурних фазових перетворень типу порядок – безлад. Але представлені моделі досліджені недостатньо навіть якісно, тому вони не дають чіткого опису термодинамічної поведінки сегнетоелектричних кристалів типу порядок – безлад. Загальною та очевидною проблемою мікроскопічної теорії є необхідність уточнення даних щодо структури та механізмів реальних фазових перетворень з метою деталізації мікроскопічних гамільтоніанів, включаючи опис можливих нелінійних взаємодій зі спотворенням решітки, з'ясуванням природи груп, які впорядковуються, та структур проміжних фаз у складних кристалах та ін. [71].

Нелінійність, яка характерна для сегнетоелектриків типу порядок – безлад, обумовлює суттєву залежність системи від передісторії зразка, її особливу сприйнятливність до зовнішніх впливів та чисельні сценарії еволюції структури до стану термодинамічної рівноваги. Тому саме такі сегнетоелектрики було обрано нами в якості об'єктів дослідження. Але, незважаючи на окремі досягнення мікроскопічного підходу, нам невідомі роботи, де було б розвинуто кінетичний аспект впорядкування в рамках мікроскопічної теорії.

1.2.2. Феноменологічна теорія Ландау – Гінзбурга

На даний момент найбільш простим та якісним методом опису фазових перетворень в сегнетоелектриках є використання теоретичних підходів, які базуються на феноменологічній теорії фазових переходів Ландау. Хоча спочатку передбачалося її використання для опису квазірівноважних властивостей фізичних систем, які зазнають фазові перетворення другого роду, даний феноменологічний підхід добре описує й сегнетоелектричні фазові переходи першого роду за умови їх близькості до фазових перетворень другого роду.

Теорія Ландау базується на принципах симетрії та використовує мінімум параметрів, які можуть бути знайдені або з експериментальних досліджень, або розраховані з перших принципів. На сучасному рівні розвитку та розуміння явищ у дипольно-впорядкованих середовищах ця теорія виконує роль мосту, який пов'язує мікроскопічні моделі з відомими макроскопічними ефектами, які спостерігають на експерименті. Як з'ясувалося, при певному ускладненні ця теорія має значно ширше застосування, ніж це передбачалося в оригінальній статті Ландау: вона має прогностичний характер у широкому інтервалі зовнішніх впливів – зовнішніх та внутрішніх полів, іонних заміщень, температури, одновісного і гідростатичного тиску [74]. Незважаючи на відносну математичну простоту, фізичні моделі, які базуються на теорії Ландау описують практично всі фазові перетворення, які спостерігають експериментально.

Загальний термодинамічний розгляд фазових перетворень базується на ідеях зміни симетрії термодинамічної системи при фазовому переході. Оскільки симетрія є якісною характеристикою системи, вона змінюється стрибком навіть при нескінченно малих змінах стану системи, тобто фазовий перехід відбувається при точно заданих значеннях параметрів системи (тиск,

температура та ін.). Кількісний опис ступеня симетрії та впорядкування системи здійснюється за допомогою параметра порядку фазового переходу.

Першим постулатом теорії Ландау є можливість розкладання термодинамічного потенціалу (енергії Гіббса) у ряд по параметру порядку:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha_0 \eta + A_0 \eta^2 + B_0 \eta^3 + C_0 \eta^4 + \dots, \quad (1.1)$$

де коефіцієнти α_0 , A_0 , B_0 , C_0 – це функції тиску p та температури T . Можливість такого розкладання в ряд обумовлюється тим, що поблизу температури фазового перетворення значення параметра порядку η може бути як завгодно малим. З урахуванням симетрії відносно величини η випливає, що $\alpha_0 \equiv 0$, $B_0 \equiv 0$.

Другим постулатом теорії Ландау є лінійна температурна залежність коефіцієнту A_0 поблизу точки переходу за умови сталості тиску:

$$A_0(T) = \alpha_0 (T - T_0), \quad (1.2)$$

де $\alpha_0 = (\partial A_0 / \partial T)|_{T=T_0}$ – константа. Слід зазначити, що параметри α_0 , C_0 від температури не залежать.

Теорія Ландау має деякі недоліки, зокрема грубі припущення щодо лінійної залежності коефіцієнтів розкладання термодинамічного потенціалу, а також можливість коректного розкладання лише за умови відсутності будь-яких особливостей функції в точці фазового переходу. Незважаючи на це, вона має широке застосування до фазових переходів різної природи [74–77].

Використання феноменологічної моделі Ландау для обчислення фізичних характеристик сегнетоелектричних зразків з урахуванням пружної енергії та неоднорідності спонтанної поляризації, тобто існування доменів, було вперше запропоновано Жирновим [78]. У цій роботі було отримано

співвідношення, яке зв'язує ширину домену, ширину доменної стінки та товщину кристалічного зразка, яке виражається через коефіцієнт у першому доданку в потенціалі Гінзбурга – Ландау. Нещодавно цей підхід був з успіхом застосований при описі доменів тригональних кристалів [79].

Досить часто для опису розмірних ефектів використовується модель Ландау – Гінзбурга – Девоншира (ЛГД), зокрема у таких «комерційних» сегнетоелектриках, як LT та LN [80], що дозволяє визначити вільну енергію для неоднорідних сегнетоелектриків кінцевого розміру, якщо у якості параметру порядку використовувати поляризацію [81].

У роботах Шура та ін. [54–59] відзначається, що через відсутність розгляду впливу деполяризуючого поля модель ЛГД не може дати достовірну інформацію щодо причин утворення різноманітних ДС, особливо за умов переходу в наномасштабну область. Зменшення розмірів макрочастинок до нанорозмірних об'єктів (плівки, нитки та ін.) призводить до різкого зростання ролі флуктуацій, що передбачає необхідність застосування флуктуаційної теорії для опису таких об'єктів. Але в роботах [82, 83] було зроблено припущення, що нанорозмірні сегнетоелектричні плівки перемикаються за допомогою власного (однорідного) механізму ЛГД. За допомогою рівняння Ландау – Халатникова було описано кінетику перемикання за механізмом ЛГД, та знайдено значення критичного коерцитивного поля, вище якого перемикання не відбувається. Однорідне ЛГД-перемикання, яке спостерігалось у плівках сегнетоелектричних полімерів [83–85] у нанорозмірній області, підштовхнуло авторів до висновку, що подібний характер сегнетоелектричного перемикання у полімерах є скоріше за все винятком та відображає лише специфіку полімеру. Але результати подальших досліджень зумовили необхідність переглянути зроблені раніше припущення.

Сегнетоелектричні явища у перовскітних плівках товщиною у три постійних решітки (1-2 нм) було розглянуто в роботах [86, 87], однак власний

характер перемикання не досліджувався. У роботі [88] було зроблено припущення про однорідний характер перемикання в нанорозмірних плівках титанату свинцю, але його кінетика не вивчалася. У роботі [89] кінетика перемикання у надтонких гетероепітаксціальних плівках титанату барію було досліджено у конденсаторі за допомогою атомного силового мікроскопу та вперше було виявлено однорідне власне перемикання. Було також експериментально встановлено, що критичне коерцитивне поле добре збігається з відповідним значенням, розрахованим з теорії ЛГД.

Отримані результати мають велике значення для опису кінетики нанорозмірних сегнетоелектричних полімерних плівок Ленгмюра – Блоджетта (ЛБ) [84, 90]. Важливою особливістю методу ЛБ є можливість змінювати товщину плівки з точністю до одного моношару (0,5 нм), тоді як сорт молекул та їх орієнтацію можна контролювати за допомогою еліпсометрії, тунельної та атомної силової мікроскопії. У рамках феноменологічного підходу ЛГД вдається пояснити особливості перемикання в ЛБ плівках, які не може пояснити теорія невласного механізму перемикання Колмогорова – Аврамі – Ішибаши (КАІ). Невласний режим перемикання КАІ нещодавно був встановлений у сильних електричних полях [91]. Експериментальні дослідження в [92] показали, що при переході від розгляду об'ємних кристалів до нанорозмірних сегнетоелектричних плівок відбувається конкуренція механізмів ЛГД та КАІ. Було зроблено припущення, що подібна конкуренція є спільною рисою всіх сегнетоелектричних плівок, товщина яких має розмір критичного зародка домену (1–10 нм). Тому хоча у нанорозмірній області співіснують обидва механізми перемикання (ЛГД і КАІ), неоднорідний механізм поступається місцем однорідному, і це нещодавно було підтверджено, виходячи з перших принципів [93].

Слід зазначити, що якісний розгляд кінетики впорядкування сегнетоелектричної системи в сильнонерівноважних умовах під дією

зовнішніх впливів, зокрема під дією електричного поля у рамках феноменологічного підходу проводився раніше у роботах [24, 94]. Але в цих роботах було розглянуто лише кінцеві стани ДС без огляду проміжних етапів еволюції системи до стану термодинамічної рівноваги. Отримані у цих роботах результати мають перспективне практичне значення, але стосуються лише конкретних сегнетоелектриків типу ТГС, що зумовило необхідність проведення більш широкого та глибинного дослідження кінетичного аспекту.

Оскільки при інтерпретації експериментальних результатів, отриманих на реальних речовинах, часто зупиняються на одноосній моделі сегнетоелектрика, то сучасна точність експериментальних методів не дозволяє, по суті, заходити в область непридатності теорії Ландау, різні її варіації залишаються найпростішими та достовірними інструментами побудови теорії впорядкування сегнетоелектричних кристалів. Зокрема, теорія ЛГД (однорідна поляризація) та теорія Ландау – Гінзбурга (ЛГ) (неоднорідна поляризація) дуже добре описують сегнетоелектричні явища в об'ємних системах, а теорія ЛГ з урахуванням граничних умов – у плівках [73]. Роботи [23–26, 80, 88, 89, 92–95] показують, що теорія ЛГ може з успіхом бути застосована не лише для якісного опису ефектів, які спостерігаються при сегнетоелектричному фазовому перетворенні, але й для:

- опису кінетики систем, які знаходяться в сильнонерівноважних умовах, включаючи область безпосередньо поблизу точки фазового переходу;
- опису розмірних ефектів та вивчення особливостей кінетики субмікронних зразків;
- опису механізмів перемикання тонких плівок з товщиною в декілька нанометрів.

У дисертаційній роботі було обрано саме модель ЛГ, завдяки її фізичній універсальності та математичній простоті, як найбільш придатної для феноменологічного опису кінетики впорядкування ДС сегнетоелектриків,

які зазнають фазові перетворення першого та другого роду типу порядок–безлад під дією зовнішніх впливів.

Слід зазначити, що в якості об'єктів дослідження у дисертації розглянуто одновісні сегнетоелектрики, які зазнають фазові перетворення типу порядок – безлад, де флуктуації параметру порядку пригнічуються дальнодіючим електричним полем, яке в них виникає. У зв'язку з цим вклад в аномалії дають лише флуктуації з певним напрямком хвильового вектору, які лежать у площині, що є перпендикулярною до полярної осі кристала. Тобто відбувається значне зменшення фазового об'єму флуктуацій, які аномально зростають при $T \rightarrow T_C$. Якщо у симетричній фазі спостерігається лінійний зв'язок між параметром порядку та механічними напруженнями, то відбувається подальше зменшення фазового об'єму інтенсивних флуктуацій. Аномальне зростання флуктуацій параметру порядку відбувається лише для хвильових векторів, напрямки яких співпадає з певними кристалографічними напрямками у кристалі. В результаті при $T \rightarrow T_C$ теплоємність у точці фазового перетворення залишається кінцевою, а розкладання термодинамічного потенціалу в ряд по ступеням параметра порядку можливе аж до найближчої околиці точки фазового перетворення [75].

Застосування тієї чи іншої теорії опису фазових переходів визначається числом Гінзбурга, яке характеризує інтенсивність теплових флуктуацій параметру порядку при фазовому переході другого роду. Воно визначається, як:

$$Gi \gg \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^6, \quad (1.3)$$

де r_0 – радіус взаємодії часток в системі, а r_c – характерний радіус кореляції далеко від температури фазового переходу. Коли $Gi \sim 1$ сили взаємодії між частками є короткодійними, та флуктуації грають велику роль. За умови:

$$Gi \ll \left| \frac{T - T_0}{T_0} \right| \ll 1 \quad (1.4)$$

цілком може бути застосовна теорія Ландау. Враховуючи надзвичайну малість числа Гінзбурга у сегнетоелектриках, можна вважати, що вищезгадана теорія придатна до використання практично до температури фазового перетворення за умови відсутності флуктуацій.

1.3. Висновки до першого розділу

За останні десятиріччя було досягнуто значних успіхів у дослідженні сегнетоелектричних явищ та у створенні високоефективних доменних структур, необхідних для розробки сучасної електронної та обчислювальної техніки. Але разом з цим залишається багато невирішених як прикладних, так і фундаментальних проблем. У роботах [23–31], де вивчалася кінетика сегнетоелектричних систем, які зазнають швидкого охолодження, досліджувалися лише процеси, які обумовлені безпосередньо самим фазовим перетворенням без урахування впливу зовнішніх дій.

У більшості експериментальних робіт [54–64] формування РДС, які показали більшу практичну ефективність та універсальність відносно однорідних зразків, відбувається на базі вже готового монодоменого стану. Це викликає ряд труднощів, серед яких основною є складність управління періодом ДС.

У роботах Шура [54–62] лазерне опромінення є джерелом сильнонерівноважних умов, які викликають самоорганізацію ДС та зростання нанодомених променів. Експерименти показали, що такий вплив дозволяє формувати стабільні РДС завдяки суттєвій сприйнятливості ДС відносно навіть незначних зовнішніх змін. Щодо інноваційних методів створення РДС, зокрема вплив гіперзвуку [4, 68], які дозволяють уникнути більшості

небажаних ефектів під час зростання доменів, то вони поки що знаходяться на стадії розробки та мають масу невирішених технологічних проблем. Тому залишаються актуальними пропозиції альтернативних методів генерації РДС.

В наступних розділах дисертації буде більш детально розглянуто кінетичний аспект фазових перетворень з урахуванням додаткових впливів на прикладі сегнетоелектриків типу порядок – безлад, які зазнають фазових перетворень першого та другого роду. Це викликано потребою запропонувати нові ефективні методи створення необхідних ДС, зокрема формування РДС шляхом створення сильнонерівноважних умов завдяки швидкому охолодженню зразка та додаткового використання високочастотного електричного поля. Очікується, що саме такий підхід значно полегшить управління формуванням ДС, в тому числі РДС мікронного, субмікронного та нанорозмірного масштабу.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ ТЕРМІЧНИХ, ПОЛЬОВИХ ТА МЕХАНІЧНИХ ДІЙ НА КІНЕТИКУ ФОРМУВАННЯ ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ, ЯКІ ЗАЗНАЮТЬ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ДРУГОГО РОДУ

Відомо, що на фізичні властивості сегнетоелектрика істотно впливає стан його доменної структури. Тому зусилля багатьох дослідників спрямовані на вивчення закономірностей формування статичних та динамічних властивостей ДС, а також на пошук надійних методів керування її параметрами та зрештою на створення сегнетоелектричних матеріалів з наперед заданими характеристиками. Незважаючи на значні успіхи у дослідженні кінетики сегнетоелектричних систем, головне питання стосовно того, як поведе себе сегнетоелектрик під дією зовнішніх впливів в умовах швидкого охолодження, залишається відкритим. У цьому розділі було поставлено за мету на прикладі кристалів ТГС теоретично розглянути кінетику формування ДС та з'ясувати, як впливають умови охолодження на подальшу еволюцію сильнонерівноважної системи до стану термодинамічної рівноваги. Крім того, на основі отриманих теоретичних результатів запропонувати прості та ефективні методи керування кінетикою формування ДС сегнетоелектриків.

2.1. Вплив умов охолодження на кінетику формування доменної структури сегнетоелектриків

2.1.1. Об'єкт дослідження: кристали тригліцинсульфату (ТГС)

Сегнетоелектричні властивості кристалів тригліцинсульфату $((\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ було відкрито у 1956 році Маттиасом, Міллером та Ремейком [96]. Це органічний одновісний сегнетоелектрик з фазовим переходом другого роду типу порядок – безлад, який можна спостерігати в

безпосередній близькості до T_C , яка становить 322,15 К. Тому, незважаючи на складність хімічної формули та кристалічної структури, сегнетоелектрична структура ТГС є досить простою та її можна описувати за допомогою теоретичних моделей з нехтуванням ефектами тунелювання. Завдяки цьому кристал ТГС став об'єктом активного теоретичного та експериментального дослідження [1, 22–31, 97–101].

Належність даного кристалу до типу порядок – безлад довгий час була під сумнівом, але більшість фізичних даних вказує саме на такий тип структурного фазового перетворення: відповідність моделі порядок – безлад з величиною постійної Кюри – Вейса та ентропією переходу, дебаєвська форма діелектричної релаксації, а також рентгенографічні дані, отримані Іто та Міцуї [96].

Кристали ТГС використовуються не тільки як модельні кристали в теорії, але й у виробництві електрооптичних приладів завдяки якісним оптичним характеристикам, зокрема, для створення приймачів інфрачервоного випромінювання.

2.1.2. Загальний опис моделі

Розглядається ситуація, яка виникає в результаті швидкого охолодження сегнетоелектричного кристалу з високотемпературної області (парафаза) у низькотемпературну (сегнетофаза), де перша фаза є термодинамічно 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. Більшість реальних сегнетоелектриків є багатовісними (відносно поляризації), тому процес розбиття на домени не такий однозначний, як у випадку одновісного кристалу. Кристал ТГС є одним з небагатьох сегнетоелектриків, який має центр інверсії та 180-градусну

доменну структуру і зазнає фазовий перехід другого роду типу порядок – безлад. Він дуже добре піддається модельним розрахункам, тому далі піде мова про структури зі 180-градусними доменами.

Щоб кількісно охарактеризувати зміни, які відбуваються у системі при проходженні через критичну температуру T_C фазового перетворення порядок – безлад, вводять одну чи більше величин η_i , які називають параметрами порядку. У випадку сегнетоелектричного фазового перетворення в якості параметру далекого порядку виступає проекція вектору спонтанної поляризації на певний кристалографічний напрямок, наприклад $\eta \equiv P_z$.

Відомо [94], що за відсутності зовнішнього електричного поля при температурі нижче T_C , тобто в низькосиметричній фазі сегнетоелектрика, спонтанно виникають стани, які відповідають різним (за знаком) значенням параметру порядку $\pm P_z$ (зазвичай вони називаються 180-градусними сегнетоелектричними доменами), які розподілені у просторі випадковим чином. Очевидно, що просторовий розмір доменів передбачається значно більшим, ніж параметр решітки.

Виникає питання, як глибина переохолодження впливає на процес формування ДС сегнетоелектрика, а також, як зміниться характер еволюції далекого порядку, якщо в момент завершення охолодження до зразка буде прикладено зовнішнє електричне поле певної величини ε , пов'язане з параметром порядку. Чи завжди буде відбуватися однорідне (монодоменне) впорядкування чи за певних умов може сформуватися досить розвинена полідоменна структура. У даному розділі під зовнішнім полем будемо мати на увазі однорідне квазістаціонарне електричне поле. Час його встановлення ($\tau_\varepsilon = \varepsilon/\dot{\varepsilon}$) вважається малим порівняно з часом формування (τ_d) та багато меншим за час коалесценції (τ_c) доменної структури ($\tau_\varepsilon \ll \tau_d \ll \tau_c$).

У кристалах ТГС флуктуаційна область поблизу температури фазового перетворення порядок – безлад дуже мала, тому, незважаючи на близькість температури спостереження T до критичної ($(T_C - T)/T_C \ll 1$), можна

вважати, що система знаходиться поза флуктуаційної області. Тоді для опису впорядкування сегнетоелектрика нерівноважний термодинамічний потенціал Гіббса кристалу (1.1) можна записати у вигляді функціоналу Гінзбурга – Ландау [76] від компонент параметру порядку. Для власного одновісного сегнетоелектрика, вільного від механічних напружень, у зовнішньому електричному полі напруженістю E функціонал Φ представляється як

$$\Phi\{P, \nabla P\} = \Phi_0(T) + \int \left[\frac{1}{2} a(T_C - T) P_z^2 + \frac{1}{4} B P_z^4 + \frac{1}{2} G (\nabla P_z)^2 - P_z E_z \right] dV, \quad (2.1)$$

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. Тут та далі 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 (2.1), 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 релаксації нерівноважної системи використовується рівняння Ландау – Халатникова для параметру порядку, який не зберігається $P_z(\mathbf{r}, t)$

$$\frac{\partial P_z}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \Phi}{\delta P_z}. \quad (2.2)$$

Тут γ – кінетичний коефіцієнт, який може бути представлений у вигляді $(t^*T_C)^{-1}$, де величина t^* може бути інтерпретована, як характерний час, необхідний для елементарної перебудови системи (наприклад, зміщення атомів або переорієнтації молекул).

Якщо відстань вимірювати в одиницях r_0 , а час – в одиницях t^* , то враховуючи (2.1) рівняння (2.2) набуває наступного безрозмірного вигляду:

$$\partial\pi/\partial\tau = \Delta\pi + \alpha\pi - \pi^3 + \varepsilon. \quad (2.3)$$

Тут введені наступні позначення: Δ – лапласіан, $\pi = P_z/P_s$ – безрозмірний параметр порядку, де P_s – поляризація насичення. Як видно, рівняння (2.3) містить два керуючих параметри: перший – безрозмірний параметр переохолодження $\alpha(T) = (T_C - T)/T_C$, який характеризує ступінь переохолодження системи відносно температури впорядкування T_C , другий – $\varepsilon = E_z/E_c$ – зовнішнє електричне поле, яке накладається на зразок та виражається в безрозмірних одиницях, де E_c – коерцитивне поле.

В роботі [94] була відзначена важлива роль, яку відіграє передісторія зразка при формуванні ДС. Початковий стан системи, яка впорядковується, треба задавати статистично, враховуючи, по-перше, що неоднорідності параметру порядку, сформовані в результаті швидкого охолодження зразка, розподілені у просторі випадковим чином, а по-друге, що завжди існують теплові флуктуації параметру порядку.

Для розв'язання задачі до рівняння (2.3) необхідно додати початкові умови, тобто потрібно задати значення параметру порядку $\pi(\mathbf{r}, \tau)$ в початковий момент часу: $\pi(\mathbf{r}, 0) \equiv \pi_0(\mathbf{r})$. Оскільки початкова умова є випадковою функцією координат, параметр порядку у довільний момент часу ($\tau \neq 0$) також буде випадковою функцією координат. Таким чином, рівняння (2.3) буде описувати просторово-часову еволюцію випадкового поля

параметру порядку, незважаючи на накладення на зразок просторово однорідного (і детермінованого) зовнішнього електричного поля ε .

2.1.3. Кореляційний аналіз релаксаційних рівнянь

Для опису релаксаційних процесів у системі, яка зазнає швидке охолодження, необхідно знати детальний просторовий розподіл параметру порядку $\pi(\mathbf{r}, \tau)$ не в окремому домені, а по всьому кристаліту. Тому при подальшому розгляді необхідно шукати основні фізично значущі характеристики цієї випадкової функції, наприклад, такі, 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)

$$\langle \xi(\mathbf{r}, \tau) \xi(\mathbf{r}', \tau) \rangle \equiv K(\mathbf{s}, \tau), \quad \mathbf{s} = \mathbf{r} - \mathbf{r}', \quad (2.4)$$

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.

Треба зазначити, що при $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ кореляційна функція переходить до певної функції, яка не залежить від координат

$$\langle \xi(\mathbf{r}, \tau) \xi(\mathbf{r}', \tau) \rangle \equiv K(0, \tau) = D(\tau), \quad (2.5)$$

де $D(\tau)$ – дисперсія випадкового поля центрованого параметру порядку ξ .

$$\langle \xi \rangle = \bar{\xi} = \langle \pi - \bar{\pi} \rangle = 0, \quad \langle \pi \rangle = \bar{\pi}. \quad (2.6)$$

Оскільки знаки усереднення та диференціювання по координатах можна міняти місцями, а випадкове поле параметру порядку є статистично однорідним, то $\langle \Delta\pi \rangle = 0$, а $\langle \xi \cdot \xi \rangle = K(0, \tau)$. З огляду на це кінетичне рівняння (2.3) набуває наступного вигляду

$$\frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \alpha\bar{\pi} - \bar{\pi}^3 - 3\bar{\pi}K(0, \tau) + \varepsilon. \quad (2.7)$$

Рівняння для середнього значення поляризації $\bar{\pi}(\tau)$ та корелятору другого порядку $K(s, \tau)$ можна отримати з базового релаксаційного рівняння (2.3) як методом усереднення самого рівняння, так і методом усереднення після попереднього помноження обох частин рівняння (2.3) на функцію поляризації в іншій точці зразка $\pi(\mathbf{r}', \tau)$.

$$\left\langle \pi(\mathbf{r}') \frac{\partial \pi(\mathbf{r})}{\partial \tau} \right\rangle = \langle \pi(\mathbf{r}') \Delta \pi(\mathbf{r}) \rangle + \alpha \langle \pi(\mathbf{r}) \pi(\mathbf{r}') \rangle - \langle \pi(\mathbf{r}') \pi^3(\mathbf{r}) \rangle + \varepsilon \langle \pi(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.8)$$

Щоб отримати замкнуту систему рівнянь для $\bar{\pi}(\tau)$ та $K(s, \tau)$, треба припустити, що корелятори третього порядку близькі до нуля

$$\langle \xi^2(\mathbf{r}) \xi(\mathbf{r}') \rangle \approx 0, \quad (2.9)$$

тобто можна нехтувати асиметрією випадкового поля параметру порядку, вважаючи його (в особливості на ранніх стадіях релаксації) близьким до гаусового для всіх $\mathbf{r}$ і $\mathbf{r}'$.

Треба зазначити, що для випадкових полів довільного виду процедура розчеплення корелятора четвертого порядку на добуток подвійних не є цілком коректною. Розчеплення виявляється можливим лише у двох крайніх

випадках, а саме: коли випадкове поле або має гаусовий характер, або є «двозначним». Як впливає з фізичного розгляду, заснованого на еквівалентності станів, які є рівними за величиною, але протилежними за знаком параметру порядку для достатньо великих часів ($\tau \gg \alpha^{-1}$), функція розподілу випадкового поля параметру порядку перетворюється у криву з двома гострими максимумами при рівноважних значеннях параметру порядку, тобто випадкове поле становиться фактично «двозначним». Саме у такому випадку для кореляторів четвертого порядку можна записати розчеплення наступного вигляду:

$$\langle \xi^3(\mathbf{r}, \tau) \xi(\mathbf{r}', \tau) \rangle \cong \langle \xi^2(\tau) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}, \tau) \xi(\mathbf{r}', \tau) \rangle \cong K(0, \tau) K(s, \tau), \quad (2.10)$$

розуміючи, що розчеплення (2.10) є, безумовно, наближенням.

Окрім того, передбачається, що в задачі, яка розглядається, існує лише один просторовий масштаб. Тоді природним є те, що функціональна залежність кореляційної функції четвертого порядку $\langle \xi^3(\mathbf{r}) \xi(\mathbf{r}') \rangle$ від $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ повинна в певній мірі повторювати функціональну залежність від відстані між точками $\mathbf{r}$ і $\mathbf{r}'$ для корелятора другого порядку $\langle \xi(\mathbf{r}) \xi(\mathbf{r}') \rangle \equiv K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$.

З урахуванням рівняння (2.3) та припущень (2.9), (2.10) кінцева система рівнянь для функцій $\bar{\pi}(\tau)$ і $K(s, \tau)$ набуває наступного вигляду:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} &= \frac{1}{2} (\alpha \bar{\pi} - 3K(0, \tau) \bar{\pi} - \bar{\pi}^3 + \varepsilon), \end{aligned} \right. \quad (2.11)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} &= \Delta K(s, \tau) + [\alpha - K(0, \tau) - 3\bar{\pi}^2] K(s, \tau). \end{aligned} \right. \quad (2.12)$$

Якщо провести подібні розрахунки для рівняння (2.7) в точці $\mathbf{r}'$, то буде отриманий аналогічний результат.

Система диференціальних рівнянь (2.11), (2.12) містить два фізично значущих параметри: параметр переохолодження α та зовнішнє електричне поле ε . Подібна система, з огляду на її нелінійний характер, не може бути розв'язана аналітичними методами. Однак завдяки особливому виродженню вона може бути зведена до системи звичайних диференціальних рівнянь для середнього значення параметру порядку $\bar{\pi}(\tau)$ та його дисперсії $D = D(\tau) \equiv K(0, \tau)$ за допомогою тривимірного Фур'є-перетворення рівняння (2.12) по просторовій змінній s (див. Додаток А),

Таким чином, ми отримаємо наступну систему еволюційних рівнянь

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[(\alpha - 3D(\tau) - \bar{\pi}^2) \bar{\pi} + \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} = [\alpha_{\text{eff}}(\tau) - D(\tau) - 3\bar{\pi}^2] D(\tau), \end{cases} \quad (2.13)$$

де введені позначення:

$$\alpha_{\text{eff}}(\tau) \equiv \alpha - 1 / r_c^2(\tau), \quad (2.14)$$

$$r_c(\tau) = \sqrt{r_c^2(0) + 2\tau/3}, \quad (2.15)$$

і враховане, що $r_c(0)$ – початковий безрозмірний кореляційний радіус, а τ – безрозмірний час, який визначається, як $\tau = t/t^*$, де t – час формування доменної структури у секундах, а t^* – характерний час переорієнтування структурних елементів кристалу. Останню величину (в секундах) для конкретного кристалу можна визначити, використовуючи відому формулу Ареніуса

$$t^* = \frac{\hbar}{k_B T_D} \cdot \exp\left(\frac{Q}{kT}\right), \quad (2.16)$$

де $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постійна Планка, T_D – температура Дебая, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана, T – температура спостереження, а Q – енергія активації. Використовуючи значення температури Дебая $T_D = 463$ К [100] та енергії активації $Q = 0,9$ еВ [101] для сегнетоелектрика ТГС, для температури спостереження $T = 321$ К за допомогою формули (2.16) можна визначити, що характерний час t^* для кристалів ТГС становить 0,5 с.

Еволюційний характер кореляційного радіусу системи $r_c(\tau)$ відповідно до (2.14) повністю визначається часовою залежністю параметру $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$. З виразу (2.15) слідує, що розміри доменів на великих часах зростають з часом за дифузійним законом, тобто пропорційно $\sqrt{\tau}$ (звичайно, за умови $\tau \gg r_c^2(0)$). Згідно до (2.14) та (2.15), часову залежність параметру $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$ можна записати, як

$$\alpha_{\text{eff}}(\tau) = \alpha - \left(\frac{2}{3} \tau + r_c^2(0) \right)^{-1}. \quad (2.17)$$

Було встановлено, що кореляційний радіус залежить не лише від часу та розміру початкових неоднорідностей, але й від глибини переохолодження. Оскільки кореляційний радіус ми ототожнюємо зі середнім характерним просторовим масштабом впорядкованих областей сегнетоелектрика (доменів) $\bar{R}_d(t)$, тому, щоб проаналізувати як змінюється на стадії релаксації середній розмір доменної структури з перебігом часу, необхідно записати формулу (2.15) у розмірному вигляді. З урахуванням (2.16) маємо

$$\bar{R}_d(t) = \frac{r_0}{\sqrt{\alpha}} \cdot \sqrt{r_c^2(0) + (2t/3t^*)}, \quad (2.18)$$

де r_0 – характерний радіус міжатомної взаємодії, що, як правило, становить декілька постійних решітки. Вважаючи, що для кристалу ТГС r_0 становить приблизно $5 \cdot 10^{-9}$ м, та вважаючи параметр переохолодження α рівним 0,003, можна простежити, як змінюється розмір доменів з часом на стадії релаксації доменної структури по завершенні швидкого охолодження (рис. 2.1).

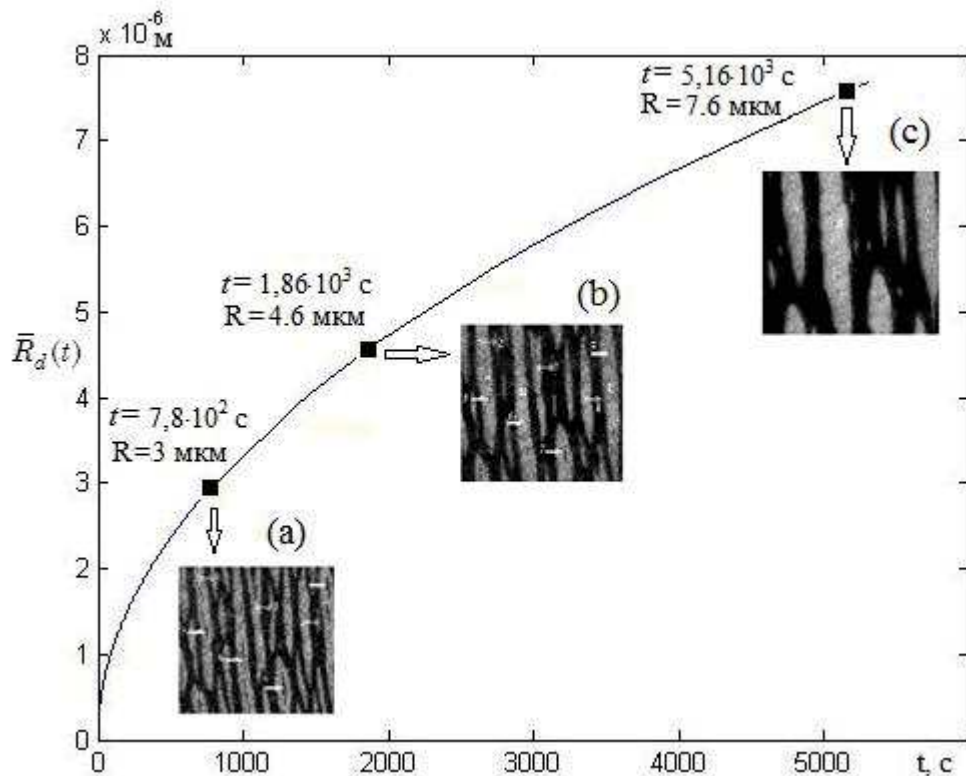


Рис. 2.1. Суцільною кривою зображено теоретичну часову залежність середнього розміру домену для кристалу ТГС, що відповідає виразу (2.18), для параметра переохолодження $\alpha = 0,003$. Точки (а), (b) та (с) відповідають характерним розмірам доменів на зображеннях, отриманих експериментально (див. [1] рис. 2.2)

На рис. 2.1 показано, що на стадії формування доменної структури спостерігається зростання середнього характерного розміру доменів. Встановлена нами теоретично часова залежність кореляційного радіусу добре корелює з нещодавніми експериментальними результатами 2017 року, отриманими у роботі [1]. Точки (а), (b), (с), що відмічені на рис. 2.1, відповідають моментам часу для фотографій доменної структури на рис. 2.2 з роботи [1]. У вищезгаданій роботі було показано, що на початковій стадії

еволюції в нерівноважній системі формується сукупність доменів малих розмірів, які з часом «схлопуються» або «зрощуються», приводячи до зростання з часом середнього характерного розміру домену.

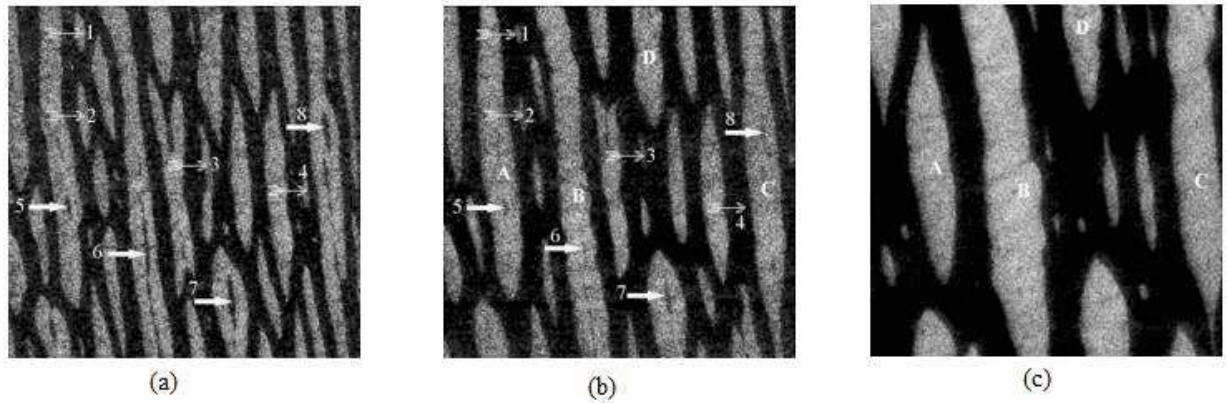


Рис. 2.2. Доменні картини ($50 \text{ мкм} \times 50 \text{ мкм}$) на полярному сколі кристалу ТГС у моменти часу: (а) – $7,8 \cdot 10^2 \text{ с}$, (б) – $1,86 \cdot 10^3 \text{ с}$, (с) – $5,16 \cdot 10^3 \text{ с}$ при $T = 321 \text{ К}$ [1]. Стрілками 1–4 відмічені приклади дрібних доменів «+», а 5–8 – доменів «-», які виникають всередині великих доменів протилежного знаку. Літерами А, В, С, D позначені приклади доменів, які скорочуються уздовж $[100]$ та розширюються уздовж $[001]$

2.1.4. Асимптотична поведінка системи на великих часах

Найбільший інтерес представляє дослідження системи рівнянь (2.13) поблизу температури впорядкування T_c , коли $\alpha \ll 1$ і початкова кореляційна довжина не надто велика, тобто виконуються умови $r_c^2(0) \ll (1/\alpha) \ll d^2$, де d – характерний розмір кристаліту (в одиницях r_0). Тоді асимптотично, тобто на досить великих часах $\tau \gg \tau_d \sim 1/\alpha$, система рівнянь (2.13) редукується до системи рівнянь з постійними коефіцієнтами

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[(\alpha - 3D(\tau) - \bar{\pi}^2) \bar{\pi} + \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} = (\alpha - D(\tau) - 3\bar{\pi}^2) D(\tau), \end{cases} \quad (2.19)$$

і наступними початковими умовами:

$$\bar{\pi}(0) = \bar{\pi}_0; \quad D(0) = D_0. \quad (2.20)$$

Тут $\bar{\pi}_0$ – середня поляризація зразка, яка виникла в результаті дії зовнішнього електричного поля $\mathcal{E}$, яке накладалося на сегнетоелектрик в процесі швидкого охолодження, а D_0 – початкова дисперсія поляризації зразка. Розв’язок системи рівнянь (2.19) з початковими умовами (2.20) дозволяє отримати певну усереднену інформацію, що стосується найпізніших стадій процесу впорядкування сегнетоелектрика.

Враховуючи, що на великих часах, тобто при $\tau \rightarrow \infty$, ліві сторони рівнянь (2.19) наближаються до нуля: $(d\bar{\pi}/d\tau) \rightarrow 0$, $(dD/d\tau) \rightarrow 0$, для знаходження особливих (стаціонарних) точок системи (2.19) отримуємо систему алгебраїчних рівнянь у змінних $\bar{\pi}$ і D , яка має вигляд

$$\begin{cases} \varepsilon + \alpha\bar{\pi} - 3D\bar{\pi} - \bar{\pi}^3 = 0, \\ (\alpha - D - 3\bar{\pi}^2)D = 0. \end{cases} \quad (2.21)$$

Дійсні рішення системи рівнянь (2.21) дають координати особливих (стаціонарних) точок на площині $(\bar{\pi}, D)$.

Для $\alpha < 0$, тобто при температурах ізотермічної витримки, які є вищими за температуру впорядкування ($T > T_C$), існує лише одна особлива точка, яка є стійким вузлом. Для малих ε координатами цієї точки є значення $\bar{\pi} = \varepsilon / |\alpha|$, $D = 0$. Це означає, що, незалежно від початкових умов, система намагатиметься перейти у неупорядкований стан. Перш за все, треба зазначити, що при $\varepsilon \neq 0$ середнє значення параметру порядку $\bar{\pi}$ стає відмінним від нуля в усій температурній області навіть, якщо електричне

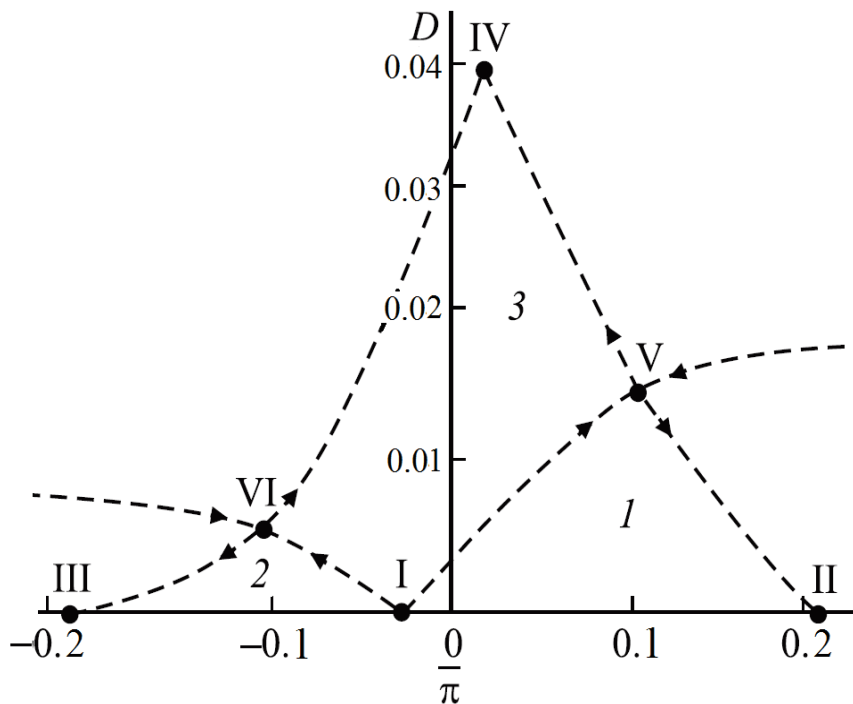


Рис. 2.3. Фазовий портрет системи у змінних $(\bar{\pi}, D)$ із зазначенням особливих точок і сепаратрис для $\varepsilon > 0$. Штрихові криві – сепаратрисі. Римськими цифрами позначені особливі точки системи, арабськими – сектори фазового портрету

поле ε є як завгодно малим. Іншими словами, через дію зовнішнього поля фазовий перехід становиться «розмитим», тобто спостерігається перехідний інтервал температур поблизу критичної точки T_C .

Для $\alpha > 0$, тобто при $(T < T_C)$, при не надто сильному полі існує ціла система

особливих точок. Однак лише точки, які локалізовані у верхній напівплощині фазового портрету (у змінних $\bar{\pi}, D$), мають фізичний сенс. Аналіз положення особливих точок проводився нами у випадку слабкого поля ($\varepsilon \ll \alpha^{3/2}$) [94].

Особлива точка I $(\bar{\pi} = -(\varepsilon / \alpha), D = 0)$, яка відповідає однорідному неупорядкованому стану, є нестійким вузлом (рис. 2.3).

Точка II $(\bar{\pi} = \sqrt{\alpha} + (\varepsilon / 2\alpha), D = 0)$ відповідає однорідному (монодоменному) впорядкуванню «з поляризацією уздовж зовнішнього поля». Вона є стійким вузлом (рис. 2.3).

Точка III $(\bar{\pi} = -\sqrt{\alpha} + (\varepsilon / 2\alpha), D = 0)$ також відповідає однорідному (монодоменному) впорядкованому стану, але «з поляризацією проти поля». Вона також є стійким вузлом (рис. 2.3).

Всі інші особливі точки (з $D \neq 0$) відповідають неоднорідним (полідоменним) типам впорядкування, тобто формуванню тих чи інших полідоменних структур.

Точка IV ($\bar{\pi} = \varepsilon/(2\alpha)$; $D = \alpha - 3\varepsilon^2/(4\alpha^2)$) (рис. 2.3) є стійким вузлом та відповідає можливості реалізації полідоменної структури. Той факт, що в цьому стані $\bar{\pi} \neq 0$ відповідає певній нееквівалентності доменів двох типів. Однак, в слабких полях ця відмінність мала (в міру малості відношення ε/α).

На фазовому портреті є також особливі точки сідлового типу. Перша з них – точка V («праве сідло») має координати ($\bar{\pi} = \sqrt{\alpha}/2 - \varepsilon/(4\alpha)$; $D = \alpha/4 + 3\varepsilon/(4\sqrt{\alpha})$) (рис. 2.3). Вона відповідає можливості реалізації такої нерівноважної асиметричної полідоменної структури, де об'ємна частка доменів одного типу (тобто з вектором поляризації, спрямованим уздовж поля) суттєво перевищує об'ємну частку доменів другого типу (з поляризацією проти поля). Точка VI («ліве сідло») з координатами ($\bar{\pi} = -\sqrt{\alpha}/2 - \varepsilon/(4\alpha)$; $D = \alpha/4 - 3\varepsilon/(4\sqrt{\alpha})$) також відповідає можливості реалізації нерівноважної асиметричної полідоменної структури. Однак, у цій ситуації об'ємна частка доменів з вектором поляризації, орієнтованим проти поля, суттєво перевищує об'ємну частку доменів з поляризацією за полем.

За умови відсутності зовнішнього електричного поля знайдена нами залежність середньої поляризації та її дисперсії від глибини переохолодження добре узгоджується з експериментальними результатами, отриманими в [25], де на кристалах ТГС було показано, що $\bar{\pi} \sim \sqrt{\alpha}$, а $D \sim \alpha$. Таким чином, розроблена нами теоретична модель не тільки достовірно описує кінетику формування доменної структури в умовах швидкого охолодження, але й дозволяє врахувати вплив зовнішнього електричного поля на процес впорядкування.

Дві сепаратриси, які проходять через «ліву» та «праву» сідлові точки, розділяють фазовий портрет на три сектори. Верхній центральний сектор (1) є «областю тяжіння» неоднорідного (полідоменного) стану, нижній правий (2) і нижній лівий (3) сектори відповідають двом областям тяжіння однорідних (монодоменних) станів. Залежно від початкових умов $(\bar{\pi}_0, D_0)$ фазові траєкторії системи локалізуються в одному з цих секторів. Це проілюстровано на фазовому портреті (рис. 2.3), де окрім особливих точок, знайдених аналітично, зображені й сепаратриси асимптотичної системи рівнянь (2.21).

2.1.5. Аналіз процесу впорядкування на всіх його стадіях

Для аналізу кінетики формування доменної структури сегнетоелектрика на всіх стадіях процесу, необхідно розв'язати повну систему еволюційних рівнянь для середнього значення поляризації та дисперсії (2.19). Зважаючи на нелінійний характер рівнянь вказаної системи, це вдасться виконати лише чисельними методами. При цьому до системи рівнянь треба додати початкові умови, тобто необхідно задати початкові середні значення поляризації зразка $\bar{\pi}_0$ та дисперсії поляризації D_0 . Вибір останніх диктується фізичними міркуваннями. Тут розглядається ситуація, коли в процесі швидкого охолодження зовнішнє електричне поле відсутнє (охолодження при нульовому полі), а накладення електричного поля на сегнетоелектрик відбувається вже на стадії релаксації, після завершення охолодження. Тоді зрозуміло, що у початковому стані, тобто безпосередньо після охолодження повинна виконуватися умова $\bar{\pi}_0 = 0$, тобто середня поляризація зразка буде відсутня. Щодо початкової дисперсії поляризації, то як наслідок зародження неоднорідностей поляризації вже у процесі швидкого охолодження вона, скоріш за все, буде ненульовою ($D_0 \neq 0$), і, безумовно, буде впливати на процес впорядкування. Однак, початкове значення дисперсії D_0 в процесі охолодження важко контролювати. Тому основними параметрами, які

керують процесом впорядкування є параметр переохолодження зразка α та напруженість зовнішнього електричного поля ϵ , величини яких легко варіювати у широких інтервалах.

Вибравши відповідні значення початкових умов, за допомогою пакету програм MatLab був проведений чисельний розв'язок повної системи (2.19). Завдяки останньому, виходячі з фізичних міркувань можливого експерименту, були отримані фазові траєкторії системи які було зображено на фазовому портреті динамічної системи, яка впорядковується. Окрім того, були отримані еволюційні криві для дисперсії та середньої поляризації зразка, які дозволяють уявити фізичну картину процесу впорядкування сегнетоелектрика в цілому.

2.1.6. Вплив переохолодження на формування доменної структури

Щоб проаналізувати вплив температури переохолодження на характер впорядкування сегнетоелектрика, спочатку ми варіювали значення параметру переохолодження $\alpha(T)$, тобто фактично змінювали кінцеву температуру ізотермічної витримки зразка. В результаті з'ясувалося, що змінюючи лише глибину переохолодження за температурою, можна суттєвим чином впливати не тільки на кінетику впорядкування сегнетоелектрика, але й на її кінцевий результат, не змінюючи інших параметрів системи.

Як видно з параметричних кривих (рис. 2.4), при малих глибинах переохолодження фазові траєкторії системи (криві 1 і 2) спрямовуються до правого стійкого вузлу II, що відповідає формуванню термодинамічно стійкого монодоменого стану сегнетоелектрика з поляризацією уздовж напрямку зовнішнього електричного поля. Як видно з рис. 2.4, навіть невелике збільшення параметру переохолодження призводить до того, що фазові траєкторії системи (криві 3 і 4) спрямовуються до стійкого вузлу IV,

що відповідає формуванню стійкого полідоменного стану впорядкування сегнетоелектрика.

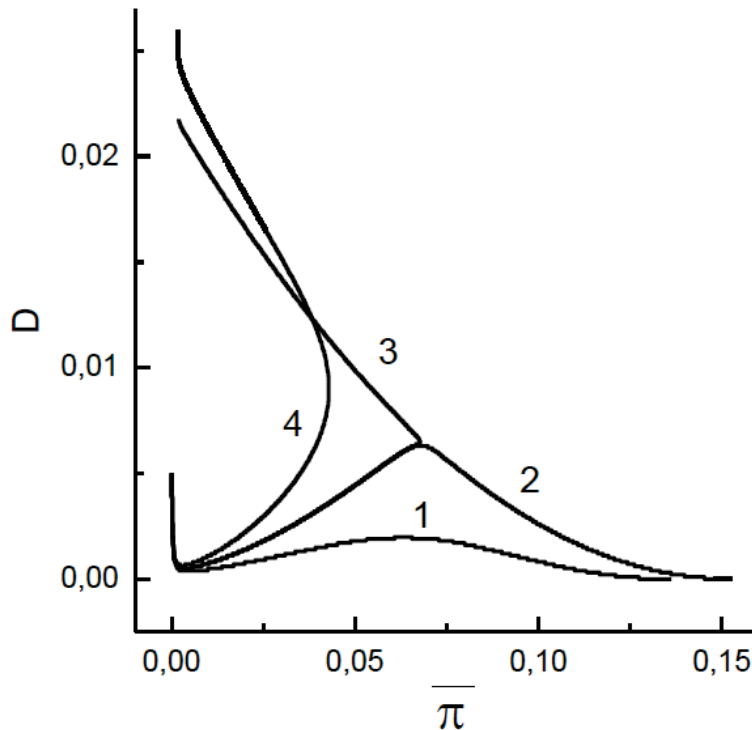


Рис. 2.4. Фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\varepsilon = 0,00008$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = 0$, $D_0 = 0,005$. Криві 1–4 відповідають параметрам переохолодження $\alpha(T)$: 0,018, 0,02283, 0,02284, 0,027 відповідно

На фазових траєкторіях системи, яка впорядковується (рис. 2.4), та на еволюційних кривих дисперсії поляризації (рис. 2.5, *b*) можна помітити, що на ранній стадії процесу релаксації спостерігається невелике, але помітне 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 просторовим масштабом флуктуацій поляризації, що були сформовані у процесі швидкого охолодження. Тому на ранніх етапах доменізації має місце зростання розміру початкових неоднорідностей поляризації за рахунок зменшення дисперсії. При цьому виявилось, що 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).

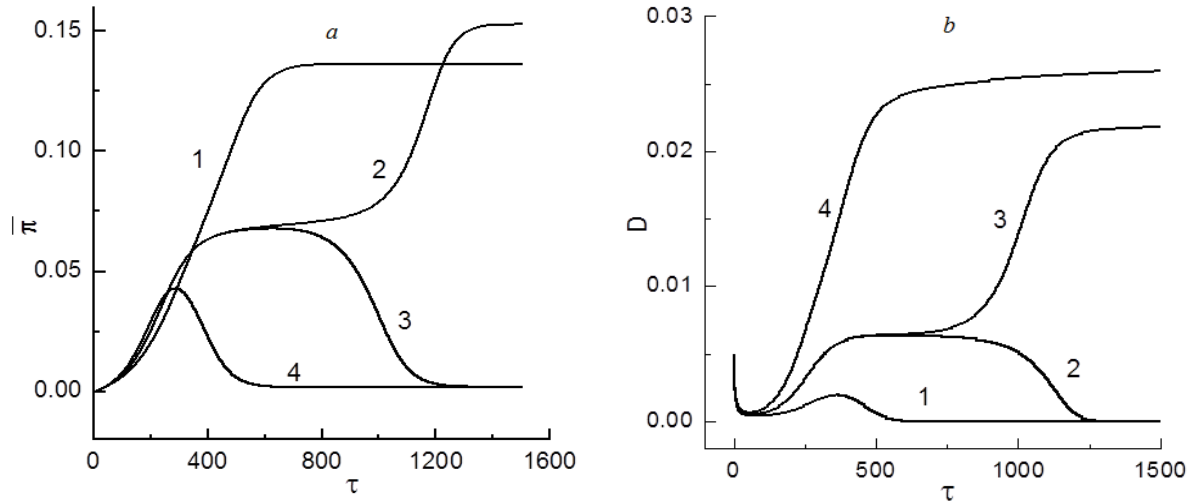


Рис. 2.5. Еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(\tau)$ та дисперсії $D(\tau)$ при тих самих значеннях параметрів α і ε та початкових умовах після охолодження системи, що й на рис. 2.4, як функції безрозмірного часу τ . Тут $\tau = t / t_i^*$, тобто час вимірюється в одиницях t_i^* де $i = 1; 2; 3; 4$

Далі при формуванні монодоменого стану (рис. 2.4, криві 1 і 2) дисперсія веде себе немонотонно. Спочатку вона зростає, однак, в подальшому, по мірі формування монодоменої структури з поляризацією за полем ($\bar{\pi} > 0$) ця тенденція змінюється на протилежну в результаті того, що прикладене до зразка зовнішнє електричне поле асиметризує систему в напрямку осі z .

Щоб наочно охарактеризувати кінетику формування ДС сегнетоелектрика, було побудовано еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(\tau)$ та її дисперсії $D(\tau)$ (рис 2.5). При цьому виявилася ще одна особливість процесу впорядкування: при проходженні фазових траєкторій поблизу особливої точки V система на деякий час наче «зависає» у цьому стані. На еволюційних кривих це проявляється у вигляді проміжної «сходінки» або «плато» (рис. 2.5 *a, b*, криві 2 і 3), що можна інтерпретувати, як формування

проміжної нерівноважної (асиметричної) полідоменної структури сегнетоелектрика. Подібні полідоменні стани виникають, як наслідок кінетичного гальмування процесу впорядкування, та є відносно короткоіснуючими, після чого система переходить або до термодинамічно стійкого монодоменного стану (рис. 2.5 *a, b*, крива 2), або до термодинамічно стійкого полідоменного стану (рис. 2.5 *a, b*, крива 3).

Для неглибокого переохолодження в слабкому електричному полі має місце безпосередній перехід до монодоменного стану впорядкування (крива 1 на рис. 2.4 та рис. 2.5 *a, b*). Якщо переохолодження є глибоким, то система одразу ж формує стійкий полідоменний стан, минаючи проміжний нерівноважний полідоменний стан (крива 4 на рис. 2.4 та рис. 2.5 *a, b*). Слід зазначити, що схильність сильнонерівноважної швидкоохолодженої сегнетоелектричної системи до полідоменного стану впорядкування при глибокому переохолодженні та до монодоменного стану при неглибокому переохолодженні вперше спостерігалася експериментально в кристалах ТГС [22, 25]. Це явище також розглядалося раніше теоретично в роботі [23]. Але в останній роботі процес еволюції нерівноважної системи в цілому та типи доменних структур, які при цьому формуються, розглянуто не було.

При зміні напрямку зовнішнього електричного поля на протилежний аналогічні явища будуть спостерігатися і поблизу особливої точки VI.

2.1.7. Вплив зовнішнього електричного поля на формування доменної структури

Для дослідження впливу зовнішнього електричного поля, яке накладається на зразок по завершенню охолодження, варіювалася величина та напрямок електричного поля без зміни інших параметрів системи.

Оскільки координати особливих точок системи являються функціями напруженості електричного поля, завдяки цьому відбувається асиметризація

фазового портрету, як видно з рис. 2.3. Зовнішнє електричне поле вважається позитивним ($\varepsilon > 0$), якщо воно спрямовано уздовж осі z . В цьому випадку особливі точки I, V і VI зміщуються вліво, а особливі точки II, III і IV, навпаки – управо, відповідно зміщуються й сепаратриси (рис. 2.3). Як показують чисельні розрахунки, в цьому випадку змінюючи величину та напрямок вектору напруженості електричного поля, можна суттєвим чином впливати не тільки на кінетику впорядкування, але й на її кінцевий результат.

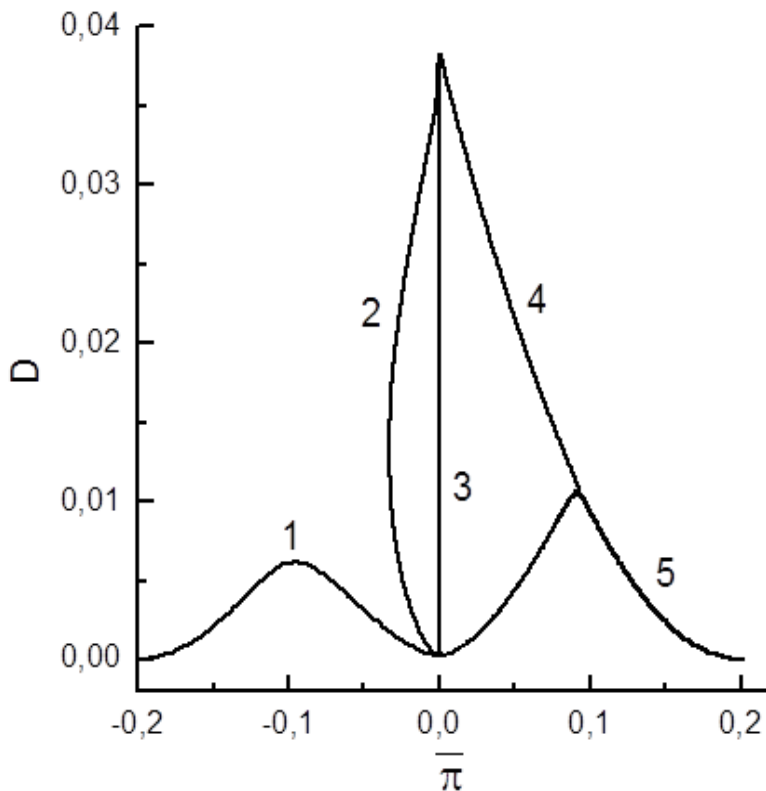


Рис. 2.6. Фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\alpha(T) = 0,04$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = 0$, $D_0 = 0,001$. Криві 1–5 відповідають значенням поля ε : -0,000100; -0,00004; 0; 0,0000832; 0,0000833 відповідно

Як видно з параметричних кривих (рис. 2.6), якщо поле спрямовано проти осі z і досить велике, то формується однорідний (монодомений) стан (крива 1). Зменшення величини поля, без зміни його напрямку вже не забезпечує монодоменого впорядкування. Це впливає з того, що фазова траєкторія системи спрямовується до

стійкого вузлу IV (рис. 2.6, крива 2), що відповідає формуванню стійкого полідоменого стану.

Якщо скористатися формулою (2.16), то можна визначити характерний час t^* для кристалу ТГС. З урахуванням того, що його температура Дебая $T_D = 463$ К [100] та енергія активації $Q = 0,9$ еВ [101], для температури спостереження $T \approx 309$ К ми отримали значення $t^* = 1,84$ с.

Як видно з рис. 2.6, за відсутності поля ($\varepsilon = 0$) фазова траєкторія (крива 3) також спрямовується до стійкого вузлу IV, який відповідає полідоменному стану. При зміні напрямку електричного поля спостерігається аналогічна картина, тобто при малих значеннях поля знову формується полідоменний стан (рис. 2.6, крива 4). Отже, за відсутності зовнішнього електричного поля та при малих його значеннях єдиним термодинамічно стабільним станом сегнетоелектрика є саме полідоменний стан впорядкування. Зростання величини поля призводить до формування монодоменного стану уздовж осі z (рис. 2.6, крива 5).

Щоб простежити у деталях проміжні стадії формування ДС сегнетоелектрика залежно від накладеного в момент охолодження електричного поля, як у підрозділі 2.1.6, були побудовані еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(t)$ та дисперсії $D(t)$ зразка (рис. 2.7).

В результаті було виявлено, що якщо параметричні фазові траєкторії на фазовому портреті (рис. 2.6) проходять далеко від сідлових точок V і VI, то система або безпосередньо переходить у монодоменний стан (рис. 2.6, крива 1), або формує стійку полідоменну структуру (рис. 2.6, криві 2, 3). Однак, якщо фазові траєкторії проходять поблизу сідлової особливої точки V (рис. 2.6, криві 4, 5), тут так само, як у підрозділі 2.1.6, проявляється кінетичне гальмування процесу впорядкування, і система наче «зависає» у цих станах. На еволюційних кривих поляризації це проявляється у вигляді проміжної «сходинок» (рис. 2.7 *a*, крива 5; рис. 2.7 *b*, крива 4) або «плато» (рис. 2.7 *a*, крива 4; рис. 2.7 *b*, крива 5). Це відповідає формуванню у сегнетоелектричному зразку проміжної нерівноважної полідоменної структури («віртуальної фази»). Ця структура існує відносно короткий час, після чого система переходить або в один з термодинамічно стабільних монодоменних станів (рис. 2.7, *a*, крива 5; рис. 2.7, *b*, крива 5) або в термодинамічно стабільний полідоменний стан (рис. 2.7, *a*, крива 4; рис. 2.7, *b*, крива 4).

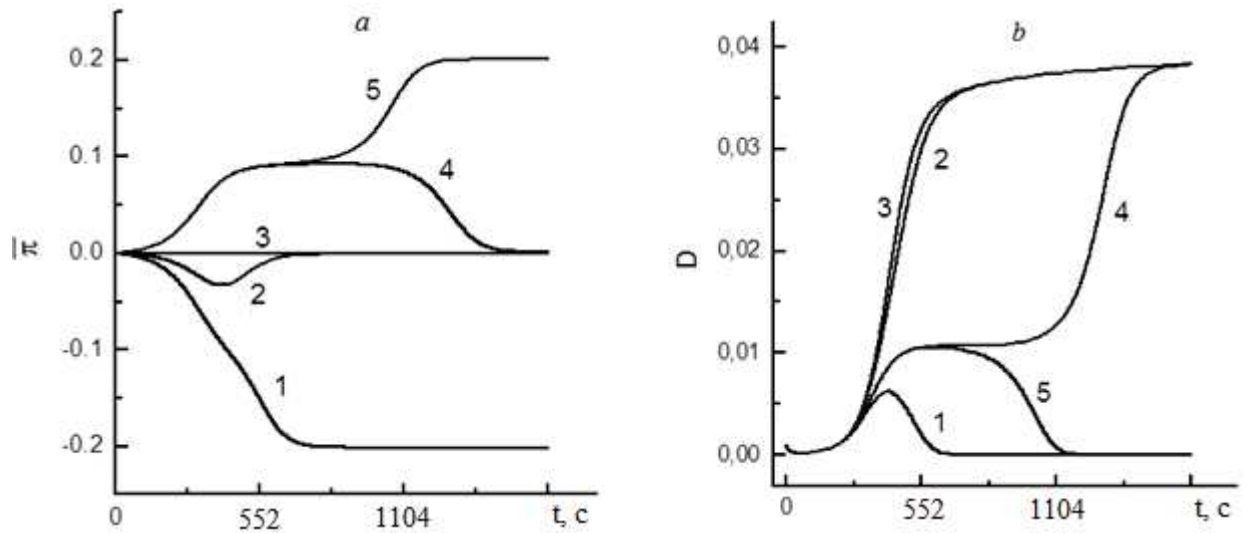


Рис. 2.7. Еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(t)$ та дисперсії $D(t)$ при тих самих значеннях параметрів α і ε та початкових умовах після охолодження системи, що й на рис. 2.6

Криві 2, 3 на рис. 2.7, *b* відповідають безпосередньому переходу у термодинамічно стабільний полідоменний стан. Крім того, на всіх еволюційних кривих дисперсії поляризації (рис. 2.7 *b*) на ранній стадії релаксаційного процесу спостерігається незначне зменшення дисперсії (інкубаційний період). При цьому в слабких полях тривалість такого інкубаційного періоду фактично не залежить від величини та напрямку напруженості електричного поля.

Якщо зовнішнє поле спрямувати проти осі z , то при точному підборі початкових умов «віртуальні» (квазістаціонарні) полідоменні стани можуть спостерігатися і поблизу сідлової особливої точки VI.

2.2. Вплив гідростатичного тиску на кінетику впорядкування сегнетоелектричної доменної структури

У цьому підрозділі було поставлено за мету на прикладі одновісного кристалу ТГС проаналізувати, як поведе себе ДС сегнетоелектрика на стадії релаксації під впливом гідростатичного тиску, і чи можна останній використовувати для керування формуванням ДС. Тому теоретичну модель,

яка була розглянута у попередньому розділі було модифіковано з урахуванням дії на систему всебічного (гідростатичного) тиску.

2.2.1. Опис моделі

Якщо охолодження системи відбувається у відсутності зовнішнього електричного поля, то, незважаючи на присутність сегнетоелектричних доменів, середня поляризація зразка не з'являється. У цьому підрозділі розглядається ситуація, коли вже на стадії швидкого охолодження на сегнетоелектрик накладається слабе зовнішнє однорідне статичне електричне поле, яке сприяє появі у зразку зародків поляризації, орієнтованих за напрямком поля. По завершенню стадії швидкого охолодження системи зовнішнє електричне поле вимикається і в цей час, коли нерівноважна система релаксує до стану термодинамічної рівноваги, на неї накладається гідростатичний тиск.

При розгляді кінетики однорідного та неоднорідного впорядкування сегнетоелектриків раніше передбачалося, що енергії взаємодії атомів є постійними величинами [94, 102]. Це припущення, однак, виправдано лише у тому випадку, якщо вважати, що параметр решітки не залежить від складу та ступеня порядку в розташуванні атомів, а також за відсутності будь-яких механічних впливів на сегнетоелектричний кристал. Якщо ж у процесі релаксації системи до термодинамічної рівноваги на нього накладається гідростатичний тиск p , то кристалічна решітка деформується і природньо виникає питання, як це може вплинути на кінетику формування ДС сегнетоелектрика.

Як відомо, зі зміною тиску змінюється об'єм V кристалу та відносні відстані r між його структурними складовими (атомами або молекулами). Вважаємо, що зміна міжмолекулярних відстаней підпорядковується лінійному закону

$$r = r_0 \left(1 - \frac{1}{3} \kappa p \right) = r_0 - \beta p, \quad (2.22)$$

де r_0 – відстань між сусідніми молекулами за відсутності тиску, тобто при $p = 0$; $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial p)$ – стисливість; $\beta = (1/3)\kappa r_0^3 > 0$, причому $\beta p \ll r_0$. Відповідно до цього, енергію впорядкування можна представити у вигляді ряду по ступеням тиску

$$w = w_0 \left(1 - \frac{\sigma\beta}{w_0} p - \frac{\tilde{\gamma}\beta^2}{w_0} p^2 \right), \quad (2.23)$$

де w_0 – енергія межмолекулярної взаємодії. Для кристалів ТГС порядок її величини складає 0,1 еВ.

Враховуючи, що енергія впорядкування позитивна, можна легко записати вираз для температури впорядкування при певному тиску p

$$T_C(p) = T_C^{(0)} \left(1 - \frac{\sigma\beta}{T_C^{(0)}} p - \frac{\tilde{\gamma}\beta^2}{T_C^{(0)}} p^2 \right). \quad (2.24)$$

Оскільки квадратичні за тиском доданки ($\sim p^2$) в (2.24) значно менше членів, пропорційних p , то ними можна знехтувати. Тоді енергія впорядкування приймає вигляд $w = w_0 - \sigma\beta p$ [102]. Великий тиск руйнує впорядкування, а тому розгляд кінетики процесу було проведено при малих значеннях даного параметру, коли виконується нерівність $p \ll |\sigma|/|\tilde{\gamma}|\beta$. У такому наближенні формулу (2.24) зручно представити у вигляді

$$T_C(0) = T_C^{(0)} (1 - p/p') = T_C^{(0)} + \gamma p, \quad (2.25)$$

де $p' = (T_C^{(0)} / \sigma \beta)$ – характерний внутрішній тиск кристалу, γ – баричний коефіцієнт зміни температури фазового перетворення.

Температура впорядкування залежить від кристалічних особливостей сегнетоелектрика. Таким чином, при зміні міжмолекулярних (або міжатомних) відстаней та об'єму кристалу спостерігається зміщення температури впорядкування сегнетоелектрика T_C . Згідно з (2.24), можна записати зв'язок між баричним коефіцієнтом температури фазового переходу, який характеризує зсув температури Кюрі з тиском та стисливістю кристалу κ :

$$\gamma \equiv \left. \frac{dT_C}{dp} \right|_{p=0} = \frac{1}{3} \sigma r_0 \kappa. \quad (2.26)$$

Як видно з виразів (2.25, 2.26), температура впорядкування стає залежною від величини гідростатичного тиску p . Характер цієї залежності визначається знаком σ : якщо $\sigma > 0$, то тиск знижує температуру впорядкування, та, навпаки, підвищує її, якщо $\sigma < 0$. Враховуючи, що дослідження проводиться на прикладі сегнетоелектричних кристалів ТГС, температура впорядкування яких підвищується з ростом тиску [99] ($\gamma = dT_C/dp > 0$) і, відповідно, $\sigma < 0$, формула (2.25) набуває вигляду

$$T_C(p) = T_C^{(0)} \left(1 + \frac{p}{|p'|} \right). \quad (2.27)$$

Оскільки накладення гідростатичного тиску не змінює симетрію системи, опис процесу впорядкування можна здійснити за допомогою вже розглянутого функціоналу Гінзбурга – Ландау (2.1), але з урахуванням впливу механічних напружень він набуває такого вигляду

$$\Phi\{P, \nabla P\} = \int \left[T_c^{(0)} \left(-\frac{\alpha(p)}{2} \pi^2 + \frac{1}{4} \pi^4 \right) + \frac{1}{2} G (\nabla P_z)^2 - P_z E_z \right] dV, \quad (2.28)$$

де $\alpha(p) \equiv (T_c(p) - T)/T_c^{(0)}$ – параметр переохолодження, який описує близькість температури T до температури впорядкування $T_c(p)$, яка тепер також залежить від величини гідростатичного тиску p . Релаксаційні процеси, як і раніше, можна описувати за допомогою рівняння Ландау – Халатникова (2.2). Враховуючи те, що параметр переохолодження залежить від впливу механічних напружень, та розглядається ситуація, коли залишкова поляризація, яка виникла у процесі охолодження, еволюціонує в ізотермічних умовах лише під впливом механічних напружень, рівняння (2.3) можна переписати так, що в ньому доданок з електричним полем є відсутнім

$$\frac{\partial \pi}{\partial \tau} = \Delta \pi + \alpha(p) \pi - \pi^3. \quad (2.29)$$

Кореляційний аналіз, розвинений у попередньому розділі дисертації, завдяки своїй універсальності може бути використаний і для опису кінетики системи, яка релаксує в умовах накладеного на неї гідростатичного тиску. Використовуючи рівняння (2.4)–(2.10), вдається отримати наступну систему диференціальних рівнянь для функцій $\bar{\pi}(\tau)$ та $K(s, \tau)$:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha(T, p) \bar{\pi} - 3K(0, \tau) \bar{\pi} - \bar{\pi}^3 \right], \\ \frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = \Delta K(s, \tau) + \left[\alpha(T, p) - K(0, \tau) - 3\bar{\pi}^2 \right] K(s, \tau). \end{cases} \quad (2.30)$$

Ця система містить два параметри, які дозволяють на практиці керувати процесом впорядкування – це температура ізотермічної витримки

та тиск, які містяться в одній функції $\alpha(T, p)$. Система (2.29) не піддається аналітичному розв'язанню, але, використовуючи викладки, наведені у Додатку А, вона може бути зведена до більш простої системи звичайних диференціальних рівнянь

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} [\alpha(T, p) - 3D(\tau) - \bar{\pi}^2] \bar{\pi}, \\ \frac{dD(\tau)}{d\tau} = [\alpha_{\text{eff}}(T, p, \tau) - D(\tau) - 3\bar{\pi}^2] D(\tau), \end{cases} \quad (2.31)$$

де $D(\tau) = K(0, \tau)$ – дисперсія параметру порядку. Причому функція $\alpha_{\text{eff}}(T, p, \tau)$ в даному випадку також залежить від гідростатичного тиску

$$\alpha_{\text{eff}}(T, p, \tau) = \alpha(T, p) - 1/r_c^2(\tau), \quad (2.32)$$

де $r_c(\tau)$ – кореляційний радіус, що визначається формулою (2.15). Це дозволяє оцінити час формування ДС, тобто t_d . В розмірних позначеннях маємо

$$t_d \approx t^* \cdot [\alpha(T, p)]^{-1} = t^* \cdot \left(1 + \frac{p}{p'} - \frac{T}{T_c^{(0)}} \right)^{-1}. \quad (2.33)$$

Як видно, при фіксованій температурі зростання гідростатичного тиску прискорює процес впорядкування сегнетоелектрика.

2.2.2. Аналіз кінетики впорядкування на всіх стадіях процесу релаксації

Орієнтуючись на практичне призначення моделі, треба зазначити, що найбільший інтерес викликає розгляд системи (2.31) в околиці точки впорядкування, де кореляційна довжина мала, тобто виконується нерівність $r_c^2(0) \ll 1/\alpha(p) \ll d^2$, де d – розмір кристаліту (в одиницях r_0). Тоді система (2.31) набуває вигляду

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} [\alpha(T, p) - 3D(\tau) - \bar{\pi}^2] \bar{\pi}, \\ \frac{dD(\tau)}{d\tau} = [\alpha(T, p) - D(\tau) - 3\bar{\pi}^2] D(\tau), \end{cases} \quad (2.34)$$

з початковими умовами

$$\begin{cases} \bar{\pi}(0) = \bar{\pi}_0, \\ D(0) = D_0. \end{cases}$$

Для проведення якісного аналізу щодо кінцевої стадії процесу впорядкування, можна скористатися асимптотичною системою рівнянь для великих часів, коли $\tau \rightarrow \infty$

$$\begin{cases} \bar{\pi}^3 + 3D\bar{\pi} - \alpha(T, p)\bar{\pi} = 0, \\ [\alpha(T, p) - D - 3\bar{\pi}^2]D = 0. \end{cases} \quad (2.35)$$

Використовуючи концепцію фазового портрету, були знайдені корені системи (2.35), тобто координати особливих точок на фазовій площині $(\bar{\pi}, D)$. Оскільки початкова система рівнянь (2.31) має нелінійний характер,

вибір системою кінцевого рівноважного стану суттєво залежить від початкових умов $(\bar{\pi}_0, D_0)$, з яких стартує процес релаксації по завершенні швидкого охолодження.

При температурі вище температури впорядкування ($T > T_C$), коли $\alpha(T, p) < 0$, існує лише одна особлива точка з координатами $(\bar{\pi} = 0, D = 0)$, яка є стійким вузлом. У цьому випадку при будь-яких початкових умовах система переходить у неупорядкований стан. В температурній області нижче температури впорядкування ($T < T_C$), де $\alpha(p) > 0$, виникає ціла система особливих точок. З огляду на те, що гідростатичний тиск не порушує симетрію системи, еволюцію ДС достатньо простежити у першому квадранті фазового портрету (рис. 2.8).

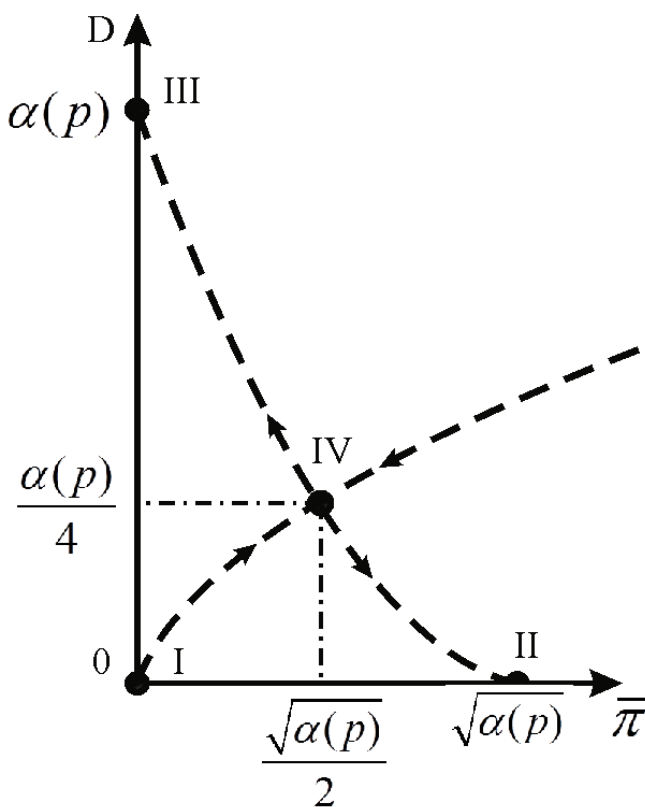


Рис. 2.8. Фазовий портрет системи у змінних $(\bar{\pi}, D)$ із зазначенням особливих точок і сепаратрис. Штрихові криві – сепаратрисі. Римськими цифрами позначені особливі точки системи

Перша особлива точка I $(\bar{\pi} = 0, D = 0)$ є нестійким вузлом (рис. 2.8).

Друга особлива точка II $(\bar{\pi} = \sqrt{\alpha(p)}, D = 0)$ – це стійкий вузол, який відповідає монодоменному типу впорядкування (рис. 2.8).

Третя особлива точка III $(\bar{\pi} = 0, D = \alpha(p))$ відповідає неоднорідному (полідоменному) стану, в якому однакові об'ємні частки областей з поляризацією різних знаків, що впливає з нульового середнього параметру порядку. Це стійкий вузол, в якому полідоменна структура

стабільна та зберігається досить довго (рис. 2.8).

Четверта особлива точка ($\bar{\pi} = \sqrt{\alpha(p)}/2$, $D = \alpha(p)/4$) є сідловою та розташовується на перетині сепаратрис, які розділяють фазовий портрет на два сектори. Вона також відповідає за формування полідоменної структури. В яку саме «зону тяжіння» потрапить фазова траєкторія – до нижнього сектору, який «веде» в монодомений стан, чи до верхнього, який відповідає формуванню стійкої полідоменної структури, залежить від початкового стану системи, температури переохолодження та величини гідростатичного тиску.

Щоб дослідити кінетику впорядкування сегнетоелектричного кристалу на всіх стадіях необхідно чисельне розв'язання системи (2.31). А це, крім параметру переохолодження та тиску, потребує задання початкових умов, а саме: середнього значення поляризації $\bar{\pi}_0$, початкової дисперсії D_0 та початкового кореляційного радіусу $r_c(0)$. Ці величини ми обирали, виходячи з фізичних міркувань.

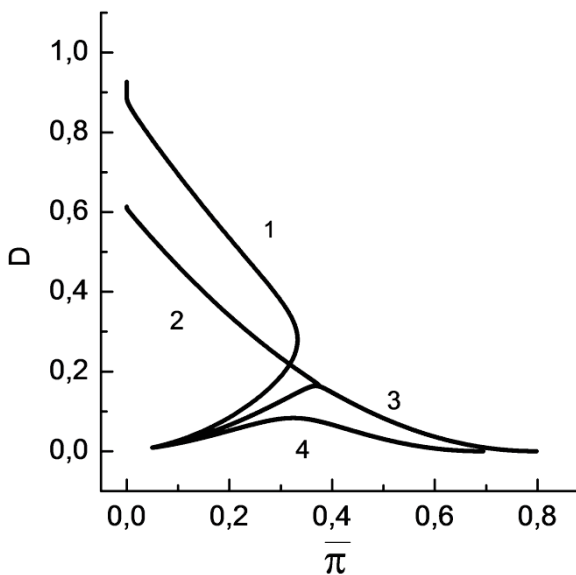


Рис. 2.9. Фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\alpha(T) = 0,05$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = 0,05$, $D_0 = 0,009$. Криві 1–4 відповідають значенням тиску: 0; 0,1205; 0,1206; 0,18 ГПа відповідно

Використовуючи поняття фазового портрету, методом чисельного експерименту вдалося знайти параметричні залежності дисперсії D від середньої поляризації $\bar{\pi}$ зразка, тобто фазові траєкторії системи (рис. 2.9). Щоб простежити релаксацію сегнетоелектрика у часі, як у відсутності гідростатичного тиску, так і під його впливом, були отримані еволюційні криві, шляхом чисельного розв'язання системи (рис. 2.10) для різних значень гідростатичного тиску. Виявилось, що, варіюючи лише

величину гідростатичного тиску, можна суттєво впливати не тільки на кінетику, але й на кінцевий результат впорядкування.

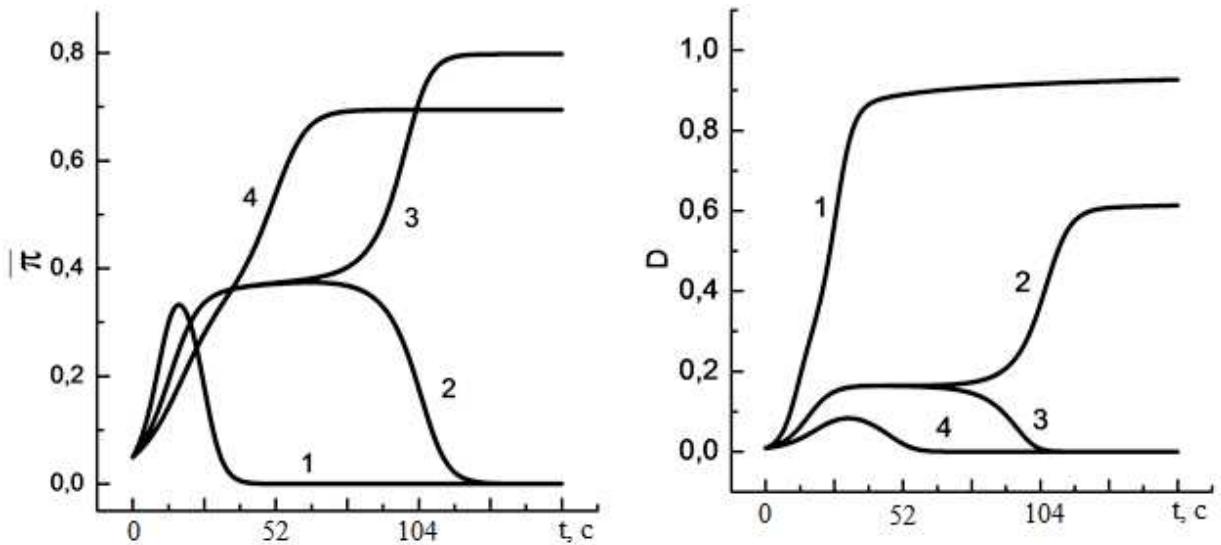


Рис. 2.10. Еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(t)$ та дисперсії $D(t)$, які описують релаксацію системи після швидкого охолодження системи, при тих самих значеннях параметрів та початкових умовах, що й на рис. 2.9

Для кристалів ТГС простий аналіз показує, що при позитивному баричному коефіцієнті ($\gamma > 0$), коли тиск підвищує температуру впорядкування, зростання тиску сприяє формуванню монодоменної структури в точці II замість формування полідоменних станів, які відповідають точкам III та IV (рис. 2.8).

Характер кривих, як на фазовому портреті (рис. 2.8), так і на рис. 2.9 та рис. 2.10, показує, що формування монодоменних та полідоменних станів відбувається немонотонно. У міру наближення до особливої точки IV нерівноважна система на деякий час затримується в проміжному асиметричному полідоменному стані особливого типу з превалюванням об'ємної частки доменів одного знаку. Від напрямку вектору напруженості електричного поля, накладеного на систему в процесі охолодження, залежить, який тип доменів буде превалювати в цьому полідоменному стані (IV). Ситуація з накладенням поля у напрямку, протилежному обраній кристалографічній осі, буде відображатися в другому квадранті фазового

портрету. Кінетичне гальмування процесу впорядкування поблизу точки IV наочно проявляється на еволюційних кривих 2 і 3 (рис. 2.10) у вигляді проміжних «сходинок» чи «плато». Ці еволюційні криві дозволяють також оцінити час існування цього кінетично загальмованого («віртуального») полідоменного стану. За відсутності тиску спостерігається безпосередній перехід у стабільний полідоменний стан у точці III (крива 1, рис. 2.10). При більших значеннях гідростатичного тиску система прагне сформувати термодинамічно стійкий монодоменний стан, минаючи проміжну «віртуальну» фазу (крива 4, рис. 2.10).

Порівняльний аналіз динаміки зростання кореляційного радіусу, тобто часу формування доменної структури після охолодження (рис. 2.3) з еволюційними кривими, які описують релаксацію під впливом гідростатичного тиску та електричного поля (рис. 2.7 та рис. 2.10 відповідно) свідчить, що доменна структура під дією зовнішніх впливів формується значно швидше.

2.3. Висновки до другого розділу

Результати теоретичних досліджень даного розділу наведено у наступних публікаціях [6–10]. На основі результатів, отриманих у цьому розділі, можна зробити наступні висновки:

1. Для сегнетоелектриків типу порядок – безлад у рамках теорії ЛГ та статистичного підходу завдяки чисельному аналізу показано, що процес еволюції швидкоохолодженої (тобто сильнонерівноважної) системи до стану термодинамічної рівноваги на всіх його стадіях суттєво залежить як від початкових умов охолодження, так і від зовнішніх впливів, яким система була піддана під час її релаксації до стану термодинамічної рівноваги.

2. Часова залежність середнього розміру доменів полідоменної структури в кристалах ТГС, яка отримана у дисертації в аналітичному

вигляді, якісно корелює з результатами роботи [1], де спостерігалось зростання доменної структури в кристалах ТГС за допомогою АСМ.

3. Встановлено, що в слабких полях та за відсутності електричного впливу превалюючим є формування саме полідоменних структур. І навпаки, виявилось, що у сильних електричних полях єдиним термодинамічно стабільним станом сегнетоелектрика є монодоменна структура з відповідним знаком вектору поляризації.

4. Отримані еволюційні криві свідчать, що при певних температурах охолодження, значеннях електричного поля та гідростатичного тиску в сегнетоелектриках можуть сформуватися проміжні метастабільні полідоменні стани. Від термодинамічно стабільних полідоменних структур, де параметр порядку практично нульовий, вони відрізняються малим часом існування та вираженою асиметрією об'ємних часток доменів з поляризацією уздовж та проти поля.

5. Встановлено, що на початкових стадіях процесу впорядкування спостерігається певна початкова гомогенізація системи, яка, вочевидь, пов'язана з малим початковим розміром сформованих на стадії охолодження зародків доменів. Зростання розміру початкових неоднорідностей поляризації відбувається завдяки згладжуванню амплітуди дрібномасштабних просторових неоднорідностей поляризації. До того ж, тривалість цього інкубаційного періоду обернено пропорційна параметру переохолодження α , тобто глибині переохолодження зразка.

6. При дослідженні впливу гідростатичного тиску виявилось, що за відсутності тиску та при малих його значеннях на стадії охолодження формуються великі початкові неоднорідності, які призводять до переходу системи в стійкий полідоменний стан безпосередньо, або з перебуванням у «віртуальних» полідоменних фазах. Встановлено, що великий гідростатичний тиск руйнує сформовані неоднорідності поляризації, сприяючи формуванню монодоменної структури.

РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ ТЕРМІЧНИХ, ПОЛЬОВИХ ТА МЕХАНІЧНИХ ДІЙ НА РЕЛАКСАЦІЮ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ, ЯКІ ЗАЗНАЮТЬ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ПЕРШОГО РОДУ

У другому розділі дисертації були розглянуті сегнетоелектрики, які зазнають фазові переходи другого роду, але у більшості кристалів спостерігається фазове перетворення першого роду, близьке до другого. Зокрема, це справедливо для кристалів нітриту натрію (NaNO_2), який знаходить різноманітне практичне застосування. Розуміння кінетики його фазового перетворення в кількісному відношенні може дати цінну основу для подальших фундаментальних та прикладних досліджень. Цей розділ присвячений дослідженню релаксації сегнетоелектриків, які зазнають фазові перетворення першого роду на прикладі кристалів нітриту натрію, нітрату калію (KNO_3) та сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ після швидкого охолодження під дією зовнішнього електричного поля та гідростатичного тиску. Щоб уникнути розгляду впливу на фазовий перехід температурних градієнтів та механічних напружень вважається, що швидкому охолодженню піддаються тонкі кристалічні зразки, тому вказаними ефектами можна знехтувати.

3.1. Вплив слабого зовнішнього електричного поля на кінетику впорядкування сегнетоелектриків при фазових перетвореннях першого роду

3.1.1. Об'єкти дослідження: кристали нітриту натрію, нітрату калію та сульфату амонію

Нітрит натрію (NaNO_2) є сегнетоелектричним кристалом з фазовим переходом першого роду, близьким до другого, типу порядок – безлад та температурою Кюрі $T_C \approx 437 \text{ K}$. На відміну від кристалів ТГС, цей

сегнетоелектрик має відносно просту кристалічну структуру, завдяки чому ідеально підходить для різноманітних досліджень у якості модельного об'єкту [96]. Незважаючи на те, що у нього параелектрична неупорядкована фаза відокремлюється від впорядкованої сегнетоелектричної синусоїдальною антисегнетоелектричною фазою, яка стабільна лише у температурному інтервалі в 1 К, сегнетоелектричні властивості нітриту натрію досліджені дуже добре, а також широко використовуються при створенні сучасних матеріалів, зокрема в нанопористих матрицях [103–105].

Кристали нітрату калію (KNO_3), де також спостерігається фазовий перехід першого роду типу порядок – безлад, представляються дуже перспективними матеріалами при створенні приладів енергонезалежної пам'яті. Сегнетоелектрична фаза у цьому матеріалі формується лише при охолодженні та у вузькому температурному інтервалі [106]. Однак, при дослідженні композитних матеріалів на основі нітрату калію виявилось, що сегнетофаза може бути розширена з 15 К (в об'ємному зразку) до 27 К та 30 К у зразках з розмірами частинок 160 нм та 23 нм відповідно [107, 108]. Тому цей сегнетоелектрик знайшов широке застосування саме при створенні нанорозмірних приладів.

Сульфат амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ є сегнетоелектричним кристалом з фазовим переходом першого роду типу порядок – безлад, який відбувається при температурі 223,65 К [96]. Незважаючи на те, що сегнетоелектричні властивості цього кристала були відомі досить давно, механізм фазового перетворення у ньому є досить складним та до кінця незрозумілим. Щодо опису перебудови кристалічної решітки поблизу температури Кюрі, то виникають певні труднощі, оскільки ця перебудова призводить до значної деформації зразка в сегнетоелектричній фазі. Наприклад, у роботі [109] було показано, що сегнетоелектричний фазовий перехід у сульфаті амонію супроводжується спонтанним закручуванням зразка. Хоча сульфат амонію вважається «слабким» сегнетоелектриком, який до того ж має різні аномальні

властивості, це не заважає активно його використовувати при розробці інноваційних матеріалів, зокрема нанопористих матриць [110].

3.1.2. Опис моделі та основні релаксаційні рівняння

Як було зазначено, феноменологічна теорія ЛГ, яка призначалася для опису фазових перетворень другого роду, може бути з успіхом застосована для опису кінетики кристалів, які зазнають фазові перетворення першого роду. У другому розділі передбачалося, що процес охолодження системи відбувається за відсутності зовнішнього поля, коли із завершенням охолодження, незважаючи на наявність поляризованих областей різних знаків, зразок у середньому не поляризований, тобто $\langle P_z \rangle = 0$. У цьому розділі розглядається ситуація, коли в процесі швидкого охолодження на зразок накладається електричне поле, яке за напрямком є зворотнім по відношенню до полярної осі кристалу. Виникає питання дослідити, як може змінитися характер еволюції сегнетоелектрика, якщо по завершенні охолодження (тобто на стадії релаксації) на нього накладається електричне поле вздовж полярної осі кристалу.

Для сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи першого роду, термодинамічний потенціал у вигляді функціоналу Гінзбурга – Ландау (1.1) має наступний вигляд

$$\Phi\{P, \nabla P\} = \Phi_0(T) + \int \left[\frac{1}{2} a (T_c - T) P_z^2 - \frac{1}{4} B P_z^4 + \frac{1}{6} C P_z^6 + \frac{1}{2} G (\nabla P_z)^2 - P_z E_z \right] dV, \quad (3.1)$$

де введені ті ж самі позначення, що й для функціоналу (2.1), а коефіцієнти a , B , C , G є позитивними величинами. Врахування від'ємного коефіцієнту при доданку четвертого ступеня по параметру порядку у функціоналі (3.1)

призводить до того, що фазовий перехід має характер перетворення першого роду. Утримання доданків шостого порядку обумовлює лише незначні поправки у кінцевих результатах, але забезпечує стійкість кристалу при великих значеннях параметру порядку. Як і в другому розділі дисертації, релаксацію системи до стану термодинамічної рівноваги будемо описувати рівнянням Ландау – Халатникова (2.2). Після стандартної процедури обезрозмірювання, яка була описана у другому розділі, з урахуванням функціоналу (3.1), рівняння (2.3) набуває наступного вигляду:

$$\frac{\partial \pi}{\partial \tau} = \Delta \pi + \alpha \pi + \pi^3 - \pi^5 + \varepsilon. \quad (3.2)$$

На базі розвиненого у другому розділі кореляційного аналізу (рівняння (2.4)–(2.10)) вдалося отримати наступну замкнуту систему еволюційних рівнянь для середньої поляризації та кореляційної функції

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} &= \frac{1}{2} \left[\alpha \bar{\pi} + \bar{\pi}^3 (1 - 10K(0, \tau)) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}K(0, \tau) - 5\bar{\pi}K^2(0, \tau) + \varepsilon \right], \\ \frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} &= \Delta K(s, \tau) + \\ &+ \left(\alpha + 3\bar{\pi}^2 + K(0, \tau) - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2 K(0, \tau) - K^2(0, \tau) \right) K(s, \tau). \end{aligned} \right. \quad (3.3)$$

Зважаючи на нелінійний характер, отримана система рівнянь не може бути розв’язана аналітично. Проте завдяки особливій виродженості та із застосуванням Фур’є-перетворення (див. Додаток А) систему (3.3) вдається привести до системи звичайних диференціальних рівнянь

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha \bar{\pi} + \bar{\pi}^3 (1 - 10D(\tau)) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}D(\tau) - 5\bar{\pi}D^2(\tau) + \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} = \left[\alpha_{\text{eff}}(\tau) + 3\bar{\pi}^2 + D(\tau) - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2 D(\tau) - D^2(\tau) \right] D(\tau). \end{cases} \quad (3.4)$$

Як було показано у попередньому розділі дисертації, залежність коефіцієнта переохолодження $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$ від часу, який минув з моменту завершення стадії швидкого охолодження зразку, визначається характером еволюції кореляційного радіусу (2.14)–(2.17). Таким чином, на кінетику формування ДС сегнетоелектрика буде впливати не тільки зовнішнє електричне поле ε та температура переохолодження через параметр α , але й середній розмір початкових неоднорідностей поляризації, тобто $r_c(0)$.

3.1.3. Поведінка релаксуючої системи на великих часах

З практичної точки зору найбільший інтерес викликає дослідження системи (3.4) поблизу температури впорядкування T_C , та при малих значеннях початкового кореляційного радіусу $r_c(0)$. На великих часах, тобто коли $\tau \rightarrow \infty$, коефіцієнт $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$ переходить у постійний параметр переохолодження $\alpha = \text{const}$, а система диференціальних рівнянь (3.4) перетворюється на систему рівнянь з постійними коефіцієнтами

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha \bar{\pi} + \bar{\pi}^3 (1 - 10D) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}D - 5\bar{\pi}D^2 + \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} = \left[\alpha + 3\bar{\pi}^2 + D - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2 D - D^2 \right] D. \end{cases} \quad (3.5)$$

Але навіть ця система не має аналітичного, розв'язку. Тому для проведення якісного аналізу можна використати асимптотичну систему рівнянь, для якої повинні виконуватися умови стаціонарності ($d\bar{\pi}/d\tau \rightarrow 0$, $dD/d\tau \rightarrow 0$):

$$\begin{cases} \alpha\bar{\pi} + \bar{\pi}^3(1-10D) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}D - 5\bar{\pi}D^2 + \varepsilon = 0, \\ (\alpha + 3\bar{\pi}^2 + D - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2D - D^2)D = 0. \end{cases} \quad (3.6)$$

Розв'язок нелінійної системи алгебраїчних рівнянь (3.6) дає можливість знайти положення особливих точок та проаналізувати поведінку сепаратрис на фазовому портреті системи, яка впорядковується.

Для кристалів нітриту натрію, які розглядаються в цьому розділі, в області температур $T > T_C$, як і у випадку фазових переходів другого роду, існує лише одна особлива точка (нестійкий вузол) з координатами $(\bar{\pi} = \varepsilon/|\alpha|, D = 0)$, яка відповідає невідпорядкованому стану. Тому охолодження системи до температури вище температури Кюрі не представляє особливого інтересу.

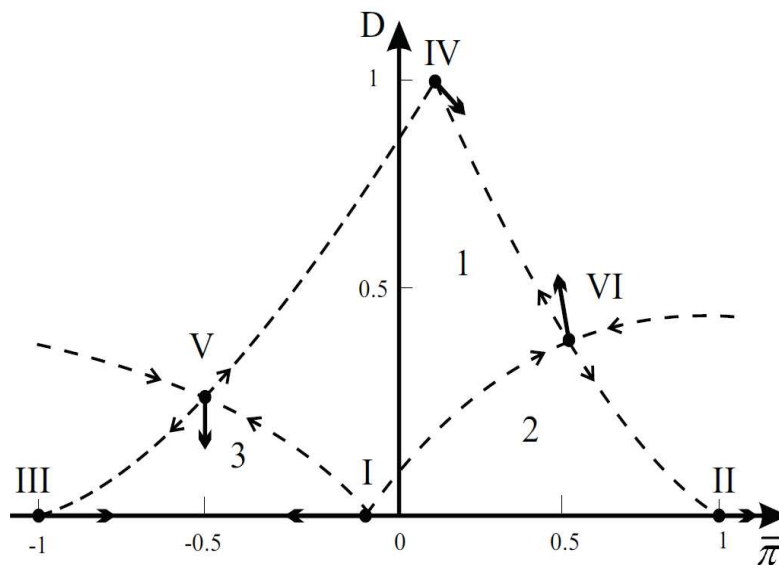


Рис. 3.1. Фазовий портрет системи у змінних $(\bar{\pi}, D)$ із зазначенням особливих точок та сепаратрис для $\varepsilon > 0$. Штрихові криві – сепаратрисі. Римськими цифрами позначені особливі точки системи, арабськими – сектори фазового портрету. Жирні стрілки вказують напрямки зміщення особливих точок при зростанні зовнішнього поля ε

Якщо достатньо швидко охолодити сегнетоелектричну систему до температур нижче температури впорядкування ($T < T_C$), коли $\alpha > 0$, параелектрична фаза стає нестійкою відносно варіації початкових параметрів охолодження. При ненульових значеннях початкової поляризації та дисперсії $(\bar{\pi}_0 \neq 0, D_0 \neq 0)$,

вона буде прагнути впорядкуватися, що можна побачити, якщо побудувати фазовий портрет асимптотичної системи (3.6) (рис. 3.1). Розв'язок нелінійної

алгебраїчної системи (3.6) показує, що в цій температурній області існує шість фізично значущих особливих точок, які розташовані у верхній напівплощині фазового портрету (рис. 3.1).

Перша особлива точка I з координатами $(\bar{\pi} = -\varepsilon/\alpha, D=0)$ є нестійким вузлом та характеризує неупорядкований стан системи (рис. 3.1).

Друга точка II з координатами $(\bar{\pi} = 1 + (\alpha + \varepsilon)/2, D=0)$ є стійким вузлом та відповідає монодоменному типу впорядкування системи з поляризацією, яка спрямована уздовж зовнішнього поля (рис. 3.1).

Третя особлива точка III з координатами $(\bar{\pi} = -1 + (\varepsilon - \alpha)/2, D=0)$ також є стійким вузлом та відповідає монодоменному стану впорядкування, але з поляризацією, спрямованою проти поля (рис. 3.1).

Четверта точка IV з координатами $(\bar{\pi} = \varepsilon/2, D=1+\alpha)$ є стійким вузлом, який характеризує можливість виникнення термодинамічно стійкої полідоменної структури. Середнє значення параметру порядку відмінно від нуля $(\bar{\pi}_0 \neq 0)$, що означає нерівність об'ємних часток областей з поляризацією різних знаків. Проте ця нееквівалентність є малою в міру малості величини зовнішнього поля ε .

П'ята точка V з координатами $(\bar{\pi} = -(1 + \varepsilon/\alpha)/2, D=1/2 - 3\varepsilon/2\alpha)$ є сідловою («ліве сідло») та відповідає асиметричному метастабільному полідоменному стану, в якому об'єм доменів з вектором поляризації, спрямованим проти поля, значно перевищує об'ємну частку доменів з поляризацією уздовж поля. Сектор 1, вказаний на фазовому портреті (рис. 3.1) є «зоною тяжіння» полідоменого стану, а сектор 3 – монодоменого стану з поляризацією проти поля.

Точка VI з координатами $(\bar{\pi} = (1 - \varepsilon/\alpha)/2, D=1/2 + 3\varepsilon/2\alpha)$ принципово відрізняється від точки V лише знаком поляризації превалюючої частки доменів. Вона також є сідловою («праве сідло»), проте відповідає

полідоменній структурі, в якій загальний об'єм доменів з поляризацією за напрямком поля значно перевищує об'єм макрообластей з вектором поляризації проти поля. Сепаратриси, які перетинаються в точці VI, відокремлюють сектори 1 і 2 (рис. 3.1), які представляють собою області тяжіння полідоменного і монодоменного ($\bar{\pi} > 0$) станів впорядкування сегнетоелектрика відповідно.

Наявність секторів 1–3 на рис. 3.1, як і у випадку фазових переходів другого роду, вказує на суттєву роль початкових параметрів охолодження при формуванні ДС сегнетоелектрика. Якщо задавати довільні початкові стани системи $(\bar{\pi}_0, D_0)$ в околиці особливої точки I, то виявляється, що система буде еволюціонувати в одному з вказаних секторів до особливих точок II, III або IV. Однак на практиці цього найпростіше досягти, підібравши відповідні параметри, а саме: швидкість охолодження, кінцеву температуру переохолодження або величину і напрямок зовнішнього електричного поля. Тоді окрім цих рівноважних структур, вдається спостерігати квазірівноважні асиметричні полідоменні стани з переважно негативним (точка V на рис. 3.1) або позитивним (точка VI на рис. 3.1) напрямками поляризації. Поблизу сідлових точок нерівноважна система з огляду її кінетичного гальмування на короткий час затримується у «віртуальному» (нерівноважному) асиметричному полідоменному стані, після чого продовжує релаксувати до термодинамічно рівноважних станів 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 підрозділі 2.1.4, оскільки мають кінцеві, а не нескінченно малі значення. Тому їх положення на фазовому портреті (рис. 3.1) слабо залежать від параметрів α і ε .

Знаючи початковий нерівноважний стан системи після охолодження, можна з певною долею ймовірності передбачити її подальшу еволюцію. Так, якщо в початковому стані середня поляризація зразка відмінна від нуля ($\bar{\pi}_0 \neq 0$) та перевищує по модулю середню величину неоднорідностей $\sqrt{D_0}$, система в процесі релаксації перейде у монодоменний стан.

Якщо ж в результаті охолодження виникають достатньо розвинені зародки сегнетоелектричних доменів, а початковий параметр порядку малий ($\bar{\pi}_0 < \sqrt{D_0}$), то система прагне сформувати стійку полідоменну структуру, яка відповідає точці IV (рис. 3.1). Незважаючи на достатньо великий характерний час існування, цей полідоменний стан не є термодинамічно стабільним, тобто за відсутності дальньої взаємодії система з часом буде переходити в один з термодинамічно стійких монодоменних станів (точки II і III). Цей процес переходу відбувається через стадію формування і росту доменів, до тих пір поки їх розміри не стануть сумірними з розмірами кристалітів. Знання координат особливих точок дозволяє проаналізувати їх поведінку залежно від величини зовнішнього електричного поля ε . Виявилося, що зростання зовнішнього електричного поля ($\varepsilon > 0$) за величиною призводить до зміщення особливих точок, внаслідок чого сектори 1 і 3 будуть зменшуватись, а сектор 2 – навпаки розширюватись. Таким чином, зростає ймовірність формування монодоменного стану з поляризацією уздовж поля. Напрямок зміщення особливих точок на фазовому портреті (рис. 3.1) вказано жирними стрілками.

3.1.4. Чисельний аналіз еволюційних рівнянь на всіх етапах впорядкування

У другому розділі розглядалася ситуація, коли охолодження системи відбувалося за відсутності електричного поля, та вивчався процес впорядкування сегнетоелектрика, який зазнає електричний вплив лише на

стадії релаксації. Різноманіття фазових траєкторій у сегнетоелектриках з фазовим переходом другого роду, які виникають при різних початкових умовах, стало можливим завдяки нелінійності системи та нескінченно малим значенням координат особливих точок. Кінцеві величини в точках, які отримані з системи рівнянь (3.6), вказують на меншу сприйнятливості сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи першого роду, до зовнішніх впливів. Це підтвердив і чисельний аналіз. При розгляді випадку, коли система охолоджується за відсутності електричного поля, реалізується лише монодоменна структура з вектором поляризації, спрямованим уздовж електричного поля, накладеного на зразок на стадії релаксації, тобто по завершенню охолодження. Аналогічна ситуація спостерігається, коли на зразок накладається електричне поле одного знаку як на стадії охолодження, так і на стадії релаксації. Тому в цьому розділі розглянуто особливості кінетики впорядкування сегнетоелектрика, коли на стадії охолодження на зразок накладається електричне поле, спрямоване проти полярної осі кристалу ($\epsilon < 0$), а після охолодження він релаксує під впливом позитивного поля ($\epsilon > 0$).

3.1.5. Вплив глибини переохолодження на формування доменної структури

Щоб дослідити, який вплив надає глибина переохолодження зразка на формування ДС сегнетоелектрика, вивчався процес впорядкування, коли змінювалася лише кінцева температура ізотермічної витримки, тобто при варіюванні лише параметру $\alpha(T)$. Як виявилось, коли охолодження і релаксація системи відбувається під впливом зовнішніх полів протилежних знаків, при зміні глибини переохолодження можуть реалізуватися як полідоменний, так і монодоменні стани з протилежним знаком вектору поляризації.

Аналіз параметричних кривих на рис. 3.2 показує, що при малих глибинах переохолодження система переходить у монодомений термодинамічно стійкий стан (крива 1) з вектором поляризації, спрямованим уздовж поля, накладеного на стадії релаксації (стійкий вузол на рис. 3.1). Незначне зростання глибини переохолодження, тобто зростання параметру $\alpha(T)$, призводить до того, що фазові траєкторії системи, яка впорядковується, спрямовуються до стійкого вузлу IV (крива 2, рис. 3.2), який відповідає полідоменній структурі. Однак, щоб отримати на практиці кінетично загальмовані полідоменні стани, які відповідають «правому сідлу» (точка VI на рис. 3.1), необхідно максимально наблизити початкові параметри до координат точки I та підібрати кінцеву температуру охолодження з великою точністю, що в умовах реального експерименту виявляється дуже проблематичним.

Якщо ж трохи збільшити параметр $\alpha(T)$, то можна отримати стійкий

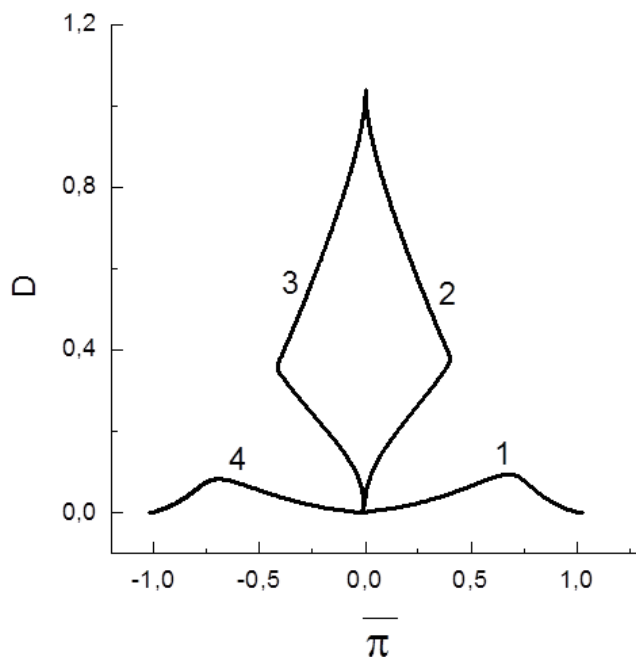


Рис. 3.2. Фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\varepsilon = 0,001$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = -0,02$, $D_0 = 0,001$. Криві 1–4 відповідають параметрам переохолодження $\alpha(T)$: 0,048; 0,048174; 0,048175; 0,0485 відповідно

полідоменний стан, який відповідає точці IV (крива 3 на рис. 3.2). Ця фазова траєкторія показує, що система еволюціонує іншим шляхом, оскільки з'являється значна частка доменів, вектор поляризації яких спрямований протилежно вектору напруженості накладеного поля. Як і у випадку кривої 2, відбувається кінетичне гальмування системи в околиці «лівого сідла» (точка V), що відповідає асиметричному полідоменному стану. Видно, що фазові

траєкторії 2 і 3 приводять систему в полідоменний стан, для якого характерна близькість об'ємних часток доменів різних знаків ($\bar{\pi} \approx 0$). Подальше зростання глибини переохолодження приводить систему (крива 4 на рис. 3.2) в монодоменний стан з поляризацією, спрямованою уздовж поля, яке накладено в процесі охолодження (стійкий вузол III на рис. 3.1). Це свідчить про те, що при глибокому охолодженні одразу ж виникають великомасштабні домени, які в процесі релаксації будуть зростати, перетворюючись в монодоменну структуру. При цьому накладене в процесі релаксації зовнішнє електричне поле зворотного знаку вже не в змозі переорієнтувати ці домени.

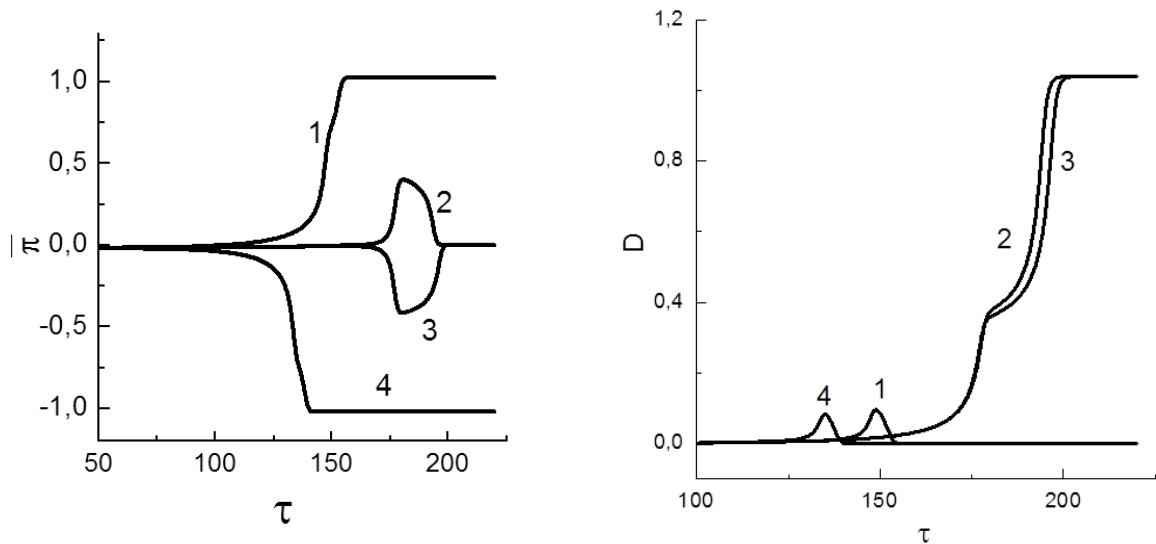


Рис. 3.3. Еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(\tau)$ та дисперсії $D(\tau)$ при тих самих значеннях параметрів α і ε та початкових умовах охолодження системи, що й на рис. 3.2. Тут $\tau = t/t_i^*$, тобто час вимірюється в одиницях t_i^* , де $i=1, 2, 3, 4$

Чисельний аналіз системи рівнянь (3.6) показав, що при впорядкуванні сегнетоелектричних систем саме монодоменні структури є переважними, тоді як асиметричні полідоменні фази реалізуються лише при дуже точному підборі параметру $\alpha(T)$. Можливість виникнення метастабільних станів, у яких система затримується на деякий час, проявляється у вигляді «сходинок» чи «плато» на еволюційних кривих для середньої поляризації та дисперсії (рис. 3.3).

Параметричні криві 1 і 4 (рис. 3.2) проходять далеко як від сепаратрис, так і від «сідлових» точок V і VI, тому для них ці особливості на практиці не проявляються (рис. 3.3). Різкі злами на фазових траєкторіях 2 і 3 (рис. 3.2) свідчать про непрямий перехід у стійкий полідоменний стан (точка IV на рис. 3.1), показуючи, що має місце кінетичне гальмування в околиці «сідлових» точок V і VI (рис. 3.1), внаслідок чого виникають короткоіснуючі асиметричні полідоменні стани (рис. 3.3).

3.1.6. Вплив слабого зовнішнього електричного поля на процес впорядкування

В якості другого керуючого параметру для сегнетоелектрика, який впорядковується, можна обрати зовнішнє електричне поле ε , яке вмикається

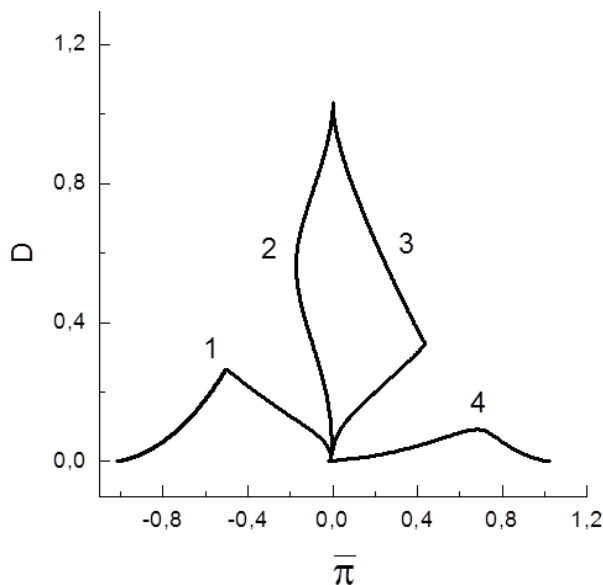


Рис. 3.4. Фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\alpha(T) = 0,04$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = -0,02$, $D_0 = 0,001$. Криві 1–4 відповідають значенням поля ε : 0,00083235; 0,000832368; 0,000832375; 0,000835 відповідно

по завершенню охолодження зразка. Просторові неоднорідності поляризації, які виникають у процесі охолодження зразка і мають напрямок спонтанної поляризації проти полярної осі кристалу, по завершенню охолодження повинні або зростати, або переорієнтовуватися. Щоб простежити, як впливає електричне поле на процес впорядкування системи, розглядалася ситуація, коли воно спрямовано уздовж

полярної осі кристалу та змінюється лише його величина без зміни знаку та початкових параметрів системи. Як видно з параметричних залежностей

дисперсії від середньої поляризації (рис. 3.4), змінюючи лише величину напруженості електричного поля ε , можна впливати як на кінетику формування ДС, так і на кінцеві стани впорядкування. Якщо після охолодження на зразок накласти зовнішнє електричне поле, зворотної полярності відносно поляризації $\bar{\pi}_0$, яка виникла в процесі охолодження, але дуже слабе за величиною, то воно не зможе переорієнтувати вже сформовані домени негативної полярності.

Характерний час для нітриту натрію (NaNO_2) обчислено за формулою (2.16) з урахуванням його температури Дебая $T_D = 400 \text{ K}$ [111], та енергії активації $Q = 1,105 \text{ eV}$ [112]. Так для температури спостереження $T = 419 \text{ K}$ він становить $t^* = 0,35 \text{ c}$.

В результаті нерівноважна система еволюціонує до стійкого вузлу III (рис. 3.1), який відповідає монодоменному стану з поляризацією, спрямованою проти полярної осі кристалу (крива 1 на рис. 3.4). Такий перехід може відбуватися безпосередньо або через формування нерівноважної асиметричної полідоменної структури. Незначне зростання поля ε сприяє формуванню стійкої полідоменної структури (точка IV на рис. 3.1). Однак, в цей стан система може потрапити й іншими шляхами (фазові траєкторії 2 і 3 на рис. 3.4), проходячи поблизу особливих точок V або VI. Якщо далі підвищувати напруженість електричного поля, то можна переорієнтувати всі домени (крива 4 на рис. 3.4), і в результаті подальшої коалесценції доменів сформується термодинамічно стійкий монодоменний стан з вектором поляризації, спрямованим уздовж накладеного поля (точка II на рис. 3.1).

Як і у випадку термічної дії, при відповідному підборі зовнішнього електричного поля релаксація системи також може супроводжуватися кінетичним гальмуванням, яке відповідає формуванню проміжних полідоменних структур. Цим ситуаціям відповідають фазові траєкторії 1 і 3 на рис. 3.4, які проходять в околиці відповідних сідлових точок V і VI. Тут

система на деякий час затримується в нерівноважних асиметричних полідоменних станах, після чого продовжує релаксувати до тих чи інших термодинамічно стійких станів. Таке своєрідне кінетичне гальмування системи поблизу «сідлових» точок наочно проявляється на еволюційних кривих у вигляді «плато» та «сходинки» (криві 1 і 3 на рис. 3.5).

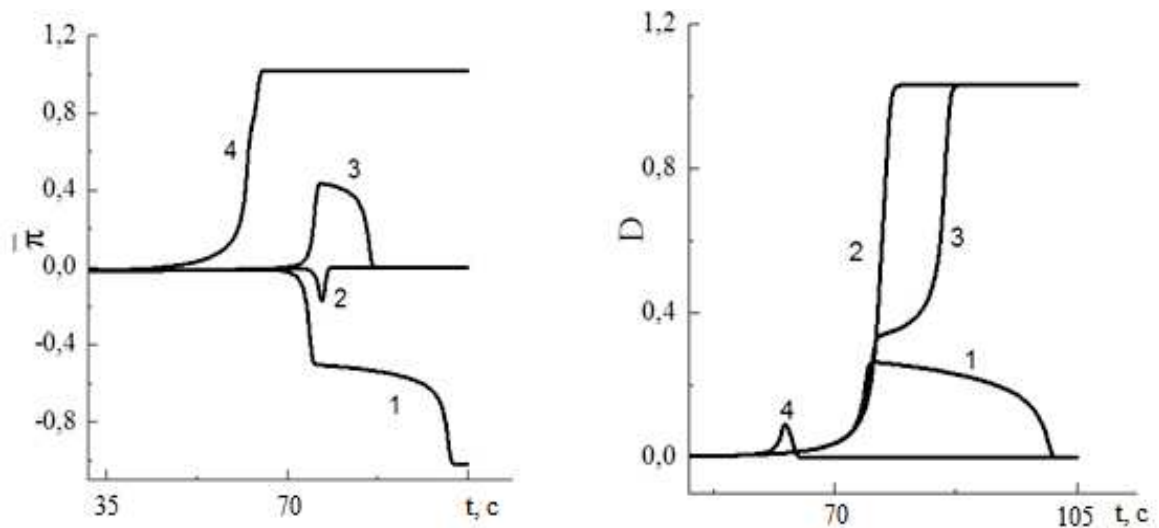


Рис. 3.5. Еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(t)$ та дисперсії $D(t)$ при тих самих значеннях параметрів α і ε та початкових умовах охолодження системи, що й на рис. 3.4

Фазові траєкторії 2 і 4 на рис. 3.4 демонструють більш ймовірні шляхи прямих переходів в стійкі вузли IV і II, минаючи «віртуальні» фази. Щодо фазових траєкторій 1 і 3 (рис. 3.4), то вони показують, що метастабільні стани є однією з проміжних стадій релаксації, прояв яких можливий поза залежністю від кінцевого результату впорядкування. Для реалізації нерівноважних асиметричних полідоменних станів необхідно спеціально підібрати величину електричного поля ε , щоб фазові траєкторії 1 і 3 (рис. 3.4) проходили поблизу сепаратрис і в околиці особливих точок V і VI (рис. 3.1) відповідно, що досить проблематично. Враховуючи це, можна зробити висновок, що за допомогою польового впливу в сегнетоелектриках, які зазнають фазові переходи першого роду, на практиці можна реалізувати лише монодоменні структури, а полідоменний стан можна спостерігати лише в умовах уявного експерименту.

3.1.7. Вплив швидкості охолодження на формування доменної структури

При фазових переходах першого роду в нітриті натрію важливим аспектом при аналізі кінетики впорядкування є з'ясування впливу характерного розміру зародків доменів $r_c(0)$, сформованих на стадії охолодження сегнетоелектрика, на можливість управління формуванням тих

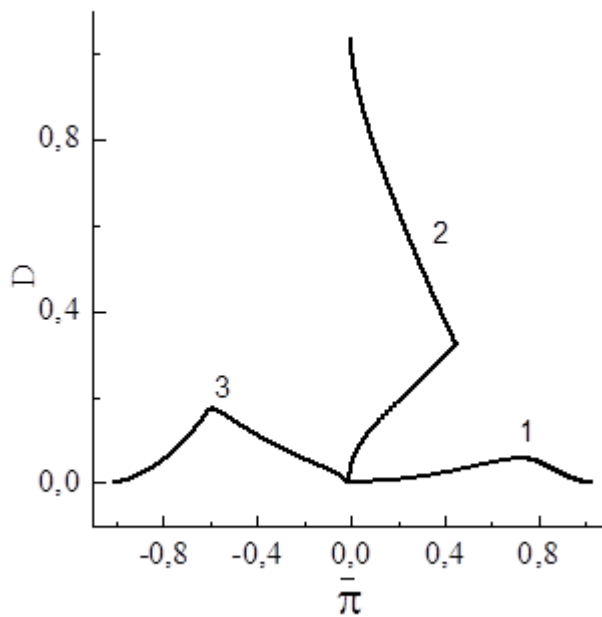


Рис. 3.6. Фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\alpha(T) = 0,04254$, $\bar{\pi}_0 = -0,02$, $D_0 = 0,005$, $\varepsilon = 0,00110015$. Криві 1–3 відповідають безрозмірним значенням параметру $r_c(0)$: 2; 3 і 10 відповідно

або інших станів впорядкування за допомогою слабого зовнішнього поля на стадії релаксації.

Розмір початкових зародків доменів $r_c(0)$ залежить від швидкості охолодження нерівноважної системи. Чим менше швидкість охолодження, тим більшого розміру зародки доменів встигають сформуватися ще на стадії швидкого охолодження, і навпаки. Регулюючи в експерименті швидкість охолодження сегнетоелектрика,

можна не змінюючи інших параметрів, отримувати необхідні стани впорядкування зразка.

Для реалізації цього уявного експерименту проводився чисельний розв'язок повної системи рівнянь (3.4) та його візуалізація на параметричних (рис. 3.6) та еволюційних кривих (рис. 3.7). При цьому варіювався лише розмір сформованих неоднорідностей поляризації $r_c(0)$, а параметр переохолодження α , зовнішнє поле ε і початкові умови системи $(\bar{\pi}_0, D_0)$

залишались незмінними. 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. 3.6 йому відповідає фазова траєкторія 2), так і монодоменний стан, який відповідає особливій точці II (фазова траєкторія 1 на рис. 3.6).

Якщо швидкість охолодження невелика (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 (фазова траєкторія 3 на рис. 3.6). При цьому і в даній ситуації можливе формування нерівноважних асиметричних полідоменних станів, які відповідають «сідловим» точкам V і VI. В явному вигляді це проявляється на еволюційних кривих 2 і 3 (рис. 3.7) у вигляді проміжних «сходинок» та «плато». Виявлена нами суттєва залежність

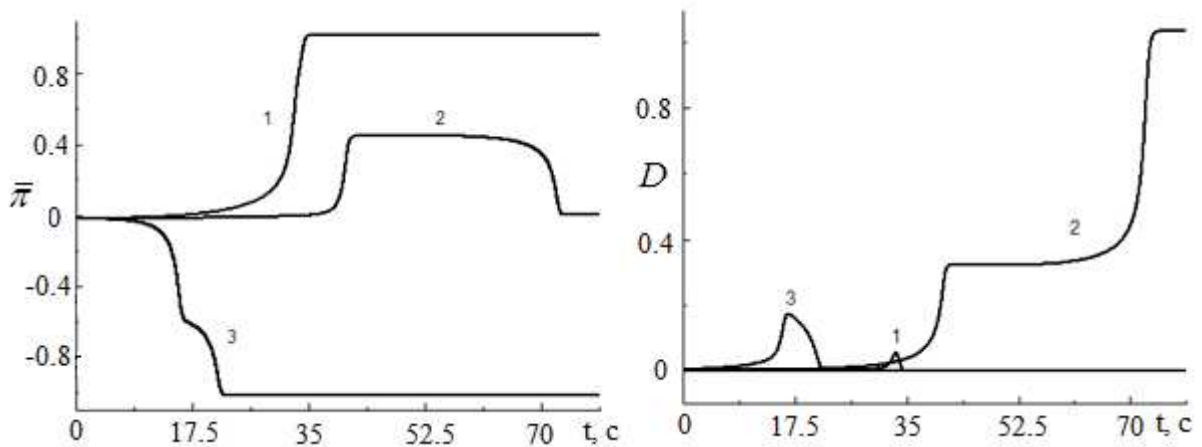


Рис. 3.7 Еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(t)$ та дисперсії $D(t)$ при тих самих значеннях параметрів α і ε та початкових умовах охолодження системи, що й на рис. 3.6

кінетики формування ДС сегнетоелектрика від швидкості охолодження добре корелює з відомими експериментальними результатами [26].

3.2. Вплив гідростатичного тиску на кінетику впорядкування сегнетоелектриків при фазових переходах першого роду

При дослідженні сегнетоелектриків, які зазнають фазові перетворення першого роду, стало зрозуміло, що такі системи схильні впорядковуватися переважно до монодоменного стану. Оскільки виявилось, що польових дій недостатньо для спрямованого управління доменною структурою, виникла ідея, що можна вплинути на процес впорядкування, якщо накладати на зразок не тільки електричні поля, але й гідростатичний тиск. У цьому підрозділі розглядається ситуація, коли на стадії охолодження на зразок накладається зовнішнє електричне поле, що спрямоване проти полярної осі кристалу, а на стадії подальшої релаксації він знаходиться під впливом електричного поля зворотної полярності та гідростатичного тиску, оскільки це значно спрощує інтерпретацію результатів та дозволяє застосовувати значно більший тиск без руйнування кристалу.

3.2.1. Загальний опис моделі

Як і у випадку фазових переходів другого роду, в рамках феноменологічного підходу зміну температури фазового переходу зі зростанням тиску в лінійному наближенні можна записати у вигляді

$$T_C(p) = T_C^{(0)} + \gamma p, \quad (3.7)$$

де $\gamma = (\partial T_C / \partial p)|_{p=0}$ – баричний коефіцієнт температури Кюрі, $T_C^{(0)}$ – температура Кюрі сегнетоелектрика за відсутності тиску, тобто при $p = 0$. Залежно від співвідношення величин та знаків пружних характеристик кристалу, гідростатичний тиск може як підвищувати, так і знижувати температуру фазового переходу. У випадку кристалів нітрату калію KNO_3 під

тиском спостерігається зростання температури Кюрі з позитивним баричним коефіцієнтом, тобто виконується формула (2.27). Зростання температури Кюрі з підвищенням тиску у цих сегнетоелектриках сприяє збереженню сегнетофази [104] та може бути пов'язано зі збільшенням енергії диполь-дипольної взаємодії за рахунок зменшення відстані між диполями. Це передбачається моделлю Ізінга для фіксованих диполей [96]. У випадку кристалів сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, для яких баричний коефіцієнт від'ємний [113], температура впорядкування відповідає виразу (2.25), тобто всебічний гідростатичний тиск зсовує температуру Кюрі в область більш низьких температур. Оскільки надто великий тиск може зруйнувати кристал, дослідження треба проводити при малих значеннях величини зовнішнього тиску p , коли останній значно менший за внутрішньокристалічний тиск p' , тобто виконується нерівність $p \ll p'$.

При розгляді процесу впорядкування сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи першого роду, з урахуванням як польових дій, так і гідростатичного тиску, функціонал Гінзбурга – Ландау (3.1) набуває вигляду

$$\Phi_p = \int \left[T_C^{(0)} \left(-\frac{A(p)}{2} P_z^2 - \frac{B(p)}{4} P_z^4 + \frac{C}{6} P_z^6 \right) + \frac{1}{2} G (\nabla P_z)^2 - P_z E_z \right] dV. \quad (3.8)$$

Найбільш суттєву частку залежності термодинамічного потенціалу (3.8) 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. Як і раніше, динаміку системи в ізотермічних умовах з урахуванням накладеного тиску можна описувати за допомогою рівняння Ландау – Халатникова (2.2). Це дозволяє отримати в безрозмірних змінних

наступне рівняння, яке описує просторово-часову еволюцію випадкового поля параметру порядку:

$$\frac{\partial \pi}{\partial \tau} = \Delta \pi + \alpha(p)\pi + \beta(p)\pi^3 - \pi^5 + \varepsilon, \quad (3.9)$$

де $\alpha(p)$ і $\beta(p)$ – безрозмірні параметри, які є функціями накладеного на кристал зовнішнього гідростатичного тиску.

Обмежуючись лише визначенням середнього значення параметру порядку та двоточної кореляційної функції, процедура розчеплення кореляторів четвертого порядку на корелятори другого порядку може бути застосована і на випадок, коли величина тиску відмінна від нуля ($p \neq 0$). В результаті отримаємо замкнуту систему рівнянь для функцій $\bar{\pi}(\tau)$ і $K(s, \tau)$

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2}[\alpha(p)\bar{\pi} + 3\beta(p)\bar{\pi}K(\tau)] + \\ + \frac{1}{2}[-5\bar{\pi}K^2(\tau) + \beta(p)\bar{\pi}^3 - 10\bar{\pi}^3K(\tau) - \bar{\pi}^5 + \varepsilon], \\ \frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = \Delta K(s, \tau) + \\ + [\alpha(p) + \beta(p)(3\bar{\pi}^2 + K(\tau)) - 5\bar{\pi}^2(2K(\tau) + \bar{\pi}^2) - K^2(\tau)]K(s, \tau). \end{cases} \quad (3.10)$$

Ця система містить три параметри, а саме: електричне поле, гідростатичний тиск і параметр переохолодження, які дозволяють на практиці керувати процесом впорядкування. З огляду нелінійного характеру правих частин цієї системи вона не має аналітичного розв'язку, але за допомогою Фур'є-перетворення (див. Додаток А) може бути зведена до системи звичайних диференціальних рівнянь наступного вигляду

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} &= \frac{1}{2} \left[\alpha(p) \bar{\pi} + 3\beta(p) \bar{\pi} D(\tau) \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \left[-5\bar{\pi} D^2(\tau) + \beta(p) \bar{\pi}^3 - 10\bar{\pi}^3 D(\tau) - \bar{\pi}^5 + \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} &= \left[\alpha_{\text{eff}}(p, \tau) + 3\beta(p) \bar{\pi}^2 \right] D(\tau) + \\ &+ \left[-\beta(p) D(\tau) - 10\bar{\pi}^2 D(\tau) - 5\bar{\pi}^4 - D^2(\tau) \right] D(\tau). \end{aligned} \right. \quad (3.11)$$

де застосовані ті ж самі позначення, що й в попередньому підрозділі.

3.2.2. Асимптотична поведінка системи на великих часах

Найбільш явно сегнетоелектричні властивості проявляються поблизу температури переходу. На великих часах система (3.11) набуває вигляду

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} &= \frac{1}{2} \left[\alpha(p) \bar{\pi} + \beta(p) \bar{\pi}^3 + 3\beta(p) \bar{\pi} D - \bar{\pi}^5 - 10\bar{\pi}^3 D - 5\bar{\pi} D^2 - \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} &= \left[\alpha(p) + 3\beta(p) \bar{\pi}^2 + \beta(p) D - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2 D - D^2 \right] D. \end{aligned} \right. \quad (3.12)$$

З розв'язку повної системи (3.12) з відповідними початковими умовами $\bar{\pi}(0) = \bar{\pi}_0$, $D(0) = D_0$ можна отримати вичерпну інформацію про всі етапи процесу впорядкування під час її релаксації до стану термодинамічної рівноваги. Але система (3.12) також не може бути розв'язана аналітично. На відміну від сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду та під впливом гідростатичного тиску можуть формувати як моно-, так і полідоменні структури, при фазових переходах першого роду під тиском, якщо в процесі охолодження не накладати на зразок електричне поле, то з його завершенням зразок релаксує лише до монодоменного стану зі знаком поляризації уздовж електричного поля, яке діяло на стадії охолодження. Тому тут розглядається кінетика релаксації нерівноважної системи, яка

знаходиться в умовах впливу як гідростатичного тиску, так і електричного поля з полярністю, протилежною полярності поля, яке діяло на стадії охолодження зразка.

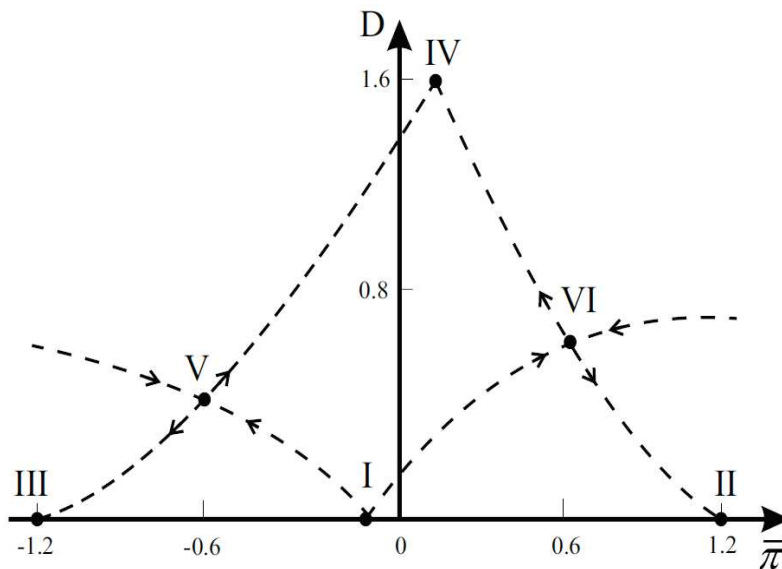


Рис. 3.8. Фазовий портрет системи у змінних $(\bar{\pi}, D)$ із зазначенням особливих точок та сепаратрис для $\varepsilon > 0$. Штрихові криві – сепаратрисі. Римськими цифрами позначені особливі точки системи

Якщо охолодити зразок до температур, які перевищують температуру Кюрі ($T > T_C(p)$), коли $\alpha(p) < 0$, то з'ясується, що для обох типів сегнетоелектриків (KNO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) на фазовому портреті (рис. 3.8) існує лише одна особлива точка I (стійкий вузол), яка відповідає неупорядкованому стану (пара-

електрична фаза). Особливий інтерес представляє ситуація, коли охолодження відбувається до температур, які є нижчими за температуру Кюрі ($T < T_C(p)$), тобто параметр переохолодження в цьому випадку є позитивним ($\alpha(p) > 0$). В цьому разі завдяки нелінійному характеру системи рівнянь (3.12) на фазовому портреті виникає ціла низка особливих точок і сепаратрис. Як наслідок, нерівноважна система (сегнетоелектрик) стає дуже сприйнятливою до зміни початкових параметрів охолодження, а також зовнішніх керуючих параметрів, які впливають на неї в процесі релаксації до стану термодинамічної рівноваги. Треба зазначити, що навіть дуже слабе зовнішнє електричне поле, яке накладається під час охолодження, робить середню початкову поляризацію відмінною від нуля та «розмиває» фазовий перехід. Розв'язок асимптотичної системи (3.12) дає у верхній (фізичній) напівплощині координати шести особливих точок (рис. 3.8).

Точка I з координатами $(\bar{\pi} = -\varepsilon/\alpha(p), D=0)$ є нестійким вузлом. Тому, чим ближче величини початкових параметрів до точки I, тим з більшою долею ймовірності система зможе опинитися в метастабільному полідоменному стані з асиметрією об'ємної частки доменів з різними знаками вектору поляризації.

Точка II з координатами $(\bar{\pi} = \sqrt{b(p)} + (\varepsilon + \alpha(p))/2b^{3/2}(p), D=0)$ є стійким вузлом, який характеризує однорідний (монодоменний) стан з вектором поляризації, спрямованим уздовж поля, накладеного на систему.

Точка III з координатами $(\bar{\pi} = -\sqrt{b(p)} + (\varepsilon - \alpha(p))/2b^{3/2}(p), D=0)$ також є стійким вузлом та відповідає монодоменному впорядкуванню, але з поляризацією, спрямованою «проти поля».

Точка IV з координатами $(\bar{\pi} = \varepsilon/2b^2(p), D = b(p) + \alpha(p)/b(p))$ описує неоднорідний (полідоменний) стан, який досить довго залишається стабільним. Ця точка є стійким вузлом та відповідає полідоменній структурі з незначною середньою поляризацією, тобто об'ємні частки доменів «різних знаків» майже однакові. Незначне зміщення точки IV в область з ненульовою поляризацією і, як наслідок, асиметрія фазового портрету обумовлені впливом електричного поля, накладеного на систему на стадії релаксації, тобто після етапу швидкого охолодження. Напрямок цього поля визначає, в який бік від осі дисперсії буде зміщена точка IV. Через складність системи (3.12) знайти явний вигляд залежності координати дисперсії від величини електричного поля виявилось неможливим. Однак якісний аналіз системи (3.12) показав, що поправка до координати дисперсії буде пропорційною ε^2 і має від'ємний знак, тобто збільшення електричного поля зменшує дисперсію точки IV, що природно з точки зору якісного розгляду.

Точка V – сідлова точка («ліве сідло»), яка має координати $(\bar{\pi} = -1/2(\sqrt{b(p)} + \varepsilon/\alpha(p)), D = 1/4(b(p) - 2\varepsilon\sqrt{b(p)}/\alpha(p)))$ та описує мета-

стабільний полідоменний стан з превалюючою об'ємною часткою доменів з поляризацією, спрямованою протилежно напрямку полярної осі кристалу.

Точка VI також є сідловою («праве сідло»), має координати $\left(\bar{\pi} = 1/2\left(\sqrt{b(p) - \varepsilon/\alpha(p)}\right), D = 1/4\left(b(p) + 2\varepsilon\sqrt{b(p)/\alpha(p)}\right)\right)$ та відповідає метастабільній структурі, в якій превалює частина доменів з поляризацією, спрямованою уздовж електричного поля. Хоча якісно ця точка майже не відрізняється від точки V, її дисперсія трохи більша, а середня поляризація є трохи меншою за величиною. Це означає, що для точки V гідростатичний тиск та електричне поле працюють спільно, тобто при збільшенні їх величин ліве сідло зміщується далі в область з негативною поляризацією. Це призводить до збільшення об'ємної частки доменів з поляризацією в цьому напрямку і, відповідно, викликає зниження дисперсії. У випадку з точкою VI ситуація є зворотною, оскільки гідростатичний та польовий впливи працюють «один проти одного». За умови збільшення тиску ця точка зміщується уздовж осі поляризації у бік її збільшення, проте електричне поле частково гальмує цей процес. Чим більше напруженість електричного поля, тим менше середня поляризація, тобто тим більше неоднорідностей поляризації виникає у системі, що супроводжується підвищенням дисперсії.

Слід зазначити, що отримані особливі точки не мають великих кінцевих значень на відміну від точок, отриманих при дослідженні системи, яка релаксує лише під впливом електричного поля. Це означає, що в цьому випадку система є більш сприйнятливою до зовнішніх впливів, та її особливі точки знаходяться ближче одна до одної, ніж у системі, яка розглядалася у підрозділі 3.1. Таким чином, коли гідростатичний тиск та електричне поле діють одночасно, це прискорює процес еволюції ДС сегнетоелектрика до стану термодинамічної рівноваги.

Оскільки при фазових переходах першого роду вже на стадії переохолодження з'являються зародки кінцевого розміру, то на даному етапі ймовірності формування однорідного та неоднорідного станів впорядкування

в сегнетоелектрику однакові. У системі, яка розглядалася в підрозділі 3.1, спостерігалася ситуація, коли на стадії охолодження з'являлися зародки великого розміру, і для системи переважним було формування монодоменної структури. У даному ж випадку накладення гідростатичного тиску сприяє зростанню дисперсії під впливом електричного поля, підвищуючи ймовірність неоднорідного (полідоменного) впорядкування системи. Таким чином, встановлення метастабільних та стійких полідоменних структур буде переважним, ніж в системі, яка розглядалася в підрозділі 3.1. Треба зазначити, що при фазовому переході першого роду під впливом накладеного тиску не тільки змінюється температура переходу T_C , але й наближається до нуля коефіцієнт $B(p)$ термодинамічного потенціалу (3.8). Таким чином, електричне поле має більш значний вплив на систему, оскільки фазовий перехід першого роду у цьому випадку все більше набуває риси фазового переходу другого роду.

3.2.3. Аналіз повних еволюційних рівнянь

Розглянемо тепер ситуацію, коли на етапі швидкого охолодження на зразок накладається електричне поле, спрямоване проти полярної осі кристалу ($\epsilon < 0$), а після формування початкових неоднорідностей критичного розміру в процесі подальшої релаксації в умовах всебічного стиснення на кристал діє електричне поле, спрямоване уздовж полярної осі ($\epsilon > 0$). В цьому випадку, як початкова поляризація $\bar{\pi}_0$, так і початкова дисперсія D_0 відмінні від нуля. Під час чисельного експерименту ставилося за мету провести аналіз повної системи рівнянь (3.11), коефіцієнти якої $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$ залежать не тільки від тиску та температури, але й від часу релаксації системи. Для виявлення особливостей впорядкування сегнетоелектриків різної природи під час чисельного експерименту розглядалися кристали з

різними знаками баричних коефіцієнтів, але при одних і тих же початкових умовах та величинах керуючих параметрів.

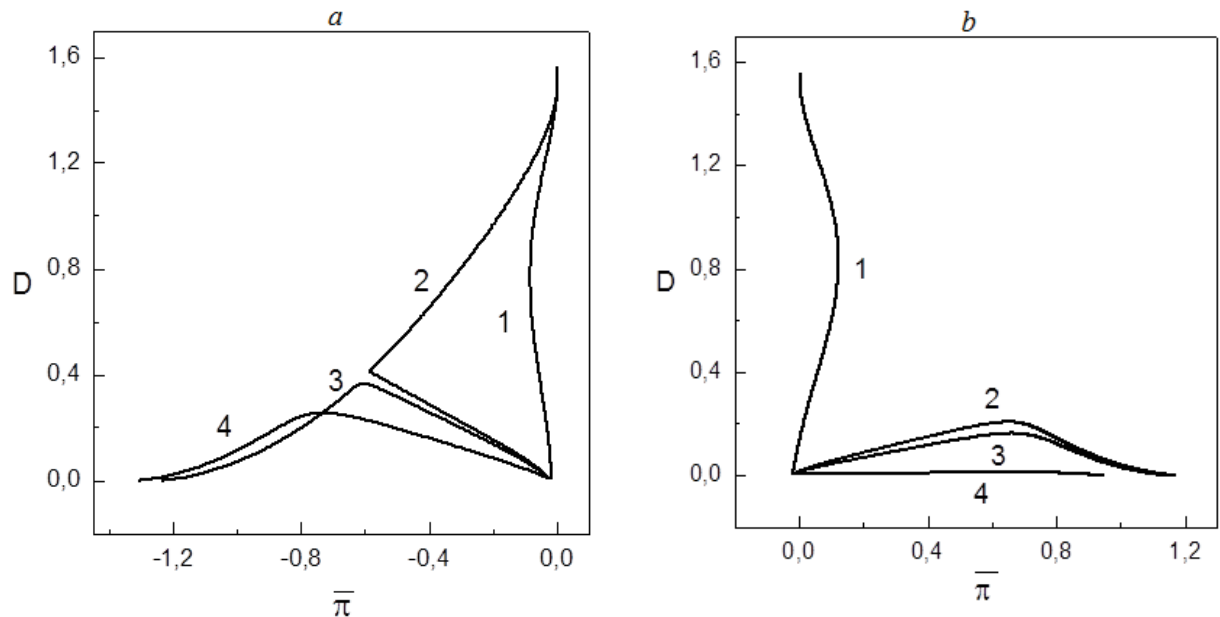


Рис. 3.9. Фазовий портрет системи, що описує динаміку формування ДС сегнетоелектриків KNO_3 (a) і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b) при наступних початкових параметрах: $\bar{\pi}_0 = -0,02$, $D_0 = 0,006$, $\varepsilon = 0,02$, $\alpha = 0,05$, $r_c(0) = 2$. Криві 1–4 відповідають наступним величинам гідростатичного тиску відповідно: $0,01p'$; $0,2p'$; $0,25p'$; $0,8p'$

У випадку сегнетоелектриків KNO_3 , в 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 на деякий час затримуватися у метастабільній полідоменній фазі. Розрахунки свідчать, що в процесі переохолодження в кристалі формуються неоднорідності поляризації, які сприяють встановленню стійкої полідоменної структури. Слабкий гідростатичний вплив не може зруйнувати ці неоднорідності поляризації, які сформовані на стадії охолодження, і це сприяє формуванню полідоменної структури (рис. 3.9 a, крива 1). Щоб визначити реальний час формування доменної структури у секундах, треба знову скористатися формулою (2.16), та визначити в цьому випадку характерний часовий параметр t^* .

При підвищенні тиску еволюція системи відбувається зовсім іншим шляхом, оскільки тиск починає руйнувати поляризаційні неоднорідності, які виникли на етапі швидкого охолодження. Як наслідок система переходить у проміжний метастабільний стан (точка V), де затримується на деякий час, після чого переходить до стійкого полідоменного стану (рис. 3.9 а, крива 2).

Більш сильний тиск руйнує домени, які формуються при охолодженні, на дрібні частки, які легше переорієнтувати полем, накладеним під час релаксації (рис. 3.9 а, крива 3), однак, доменна структура все одно деякий час знаходиться в стані «боротьби» між доменами різних знаків (метастабільна фаза).

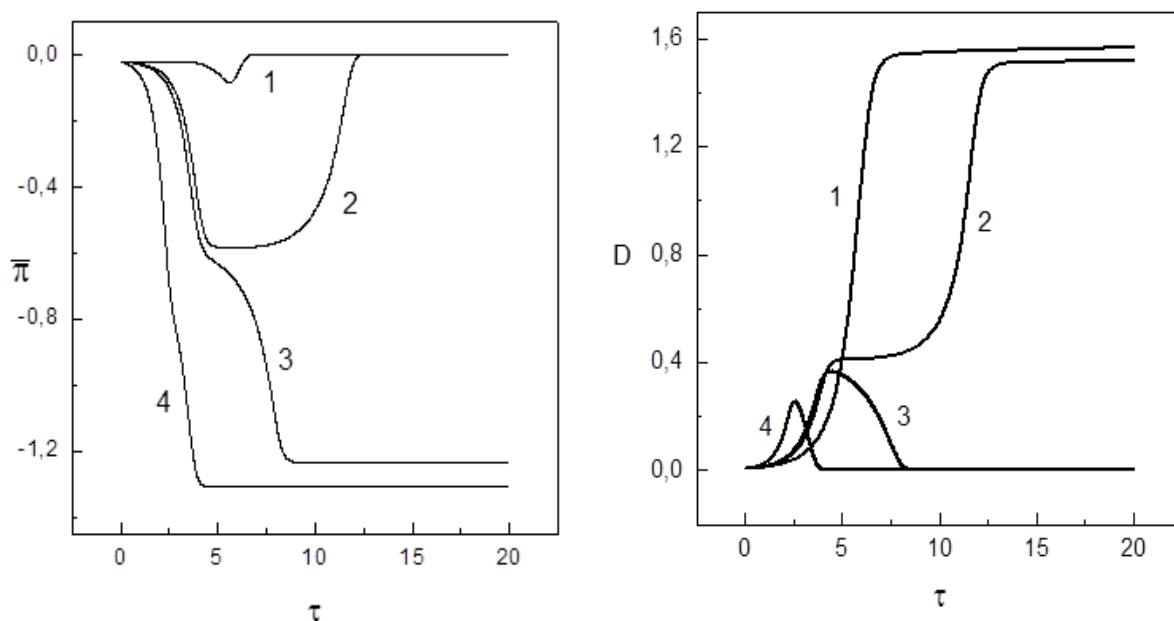


Рис. 3.10. Еволюція середньої поляризації та дисперсії для кристалів KNO_3 при тих самих значеннях параметрів, що й на рис. 3.9. Тут час τ вимірюється в одиницях t^*

Перебування системи у «віртуальному» полідоменному стані (рис. 3.9 а, криві 2, 3) добре простежуються на еволюційних графіках (рис. 3.10) у вигляді «сходинок» або «плато». Крива 4 на рис. 3.9 а показує, що при достатньо великому тиску система може безпосередньо переходити у стійкий монодоменний стан, минаючи проміжні метастабільні доменні стани. Чим ближче величина накладеного на кристал тиску до трикритичного

значення, тим більш ймовірним є перехід системи у стійкий монодомений стан.

При розгляді сегнетоелектрика $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, у якого баричний коефіцієнт температури переходу є від'ємним ($\gamma < 0$), спостерігається зворотна ситуація.

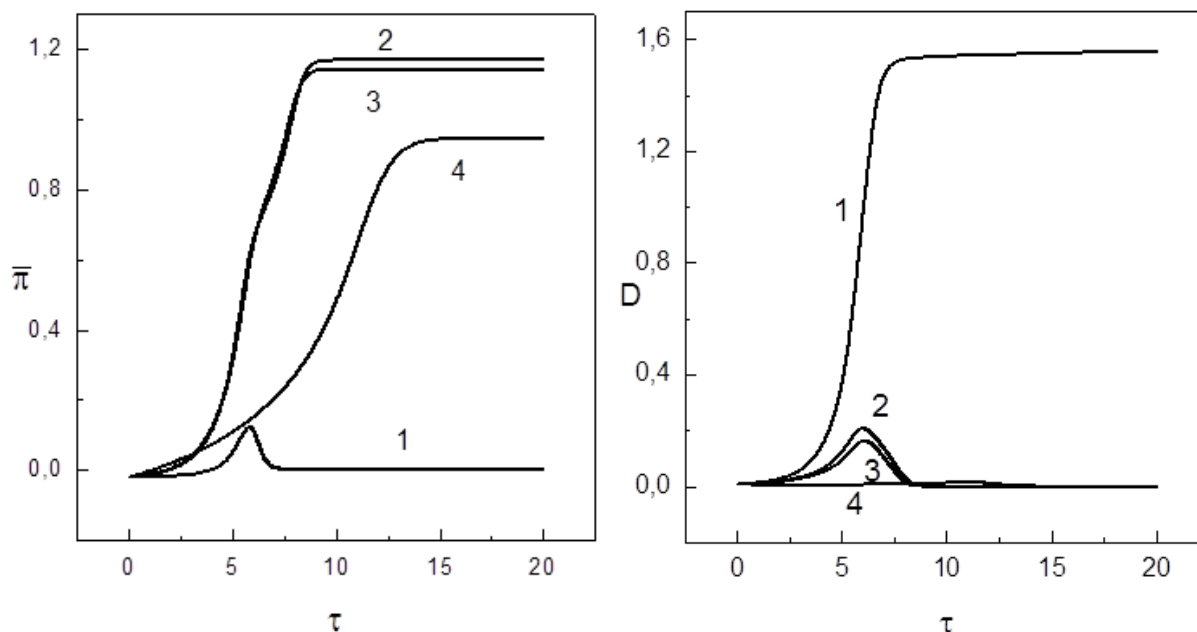


Рис. 3.11. Еволюція середньої поляризації та дисперсії для кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при тих самих значеннях параметрів, що й на рис. 3.9. Тут час τ вимірюється в одиницях t^*

Слабкий гідростатичний тиск також сприяє встановленню полідоменої структури (рис. 3.9, *b*), оскільки не може зруйнувати неоднорідності, сформовані на стадії охолодження. Але на відміну від кристалів нітрату калію, при незначному підвищенні тиску сульфат амонію практично напямку переходить в стабільний монодомений стан, не зазнаючи «кінетичного гальмування» поблизу сідлової точки VI (рис. 3.9, *b*).

Навіть на еволюційних графіках тенденція встановлення «віртуальної» фази майже не проявляється (рис. 3.11). Це свідчить, що відносно невеликий тиск руйнує сформовані у процесі охолодження неоднорідності поляризації, а накладене на стадії релаксації електричне поле переорієнтує домени уздовж «свого» напрямку. Треба зазначити, що досліджуючи кристал сульфату амонію в інтервалі слабких тисків, можна також спостерігати у ньому непрямі переходи системи у стан термодинамічної рівноваги з перебуванням

у метастабільних станах. В такому діапазоні тисків термодинамічно стабільна структура нітрату калію буде переважно полідоменною.

3.3. Висновки до третього розділу

Результати теоретичних досліджень даного розділу наведено у наступних публікаціях [11–14]. Для сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи першого роду типу порядок – безлад у рамках феноменологічної теорії ЛГ та статистичного підходу було побудовано теоретичну модель, яка дозволяє простежити вплив швидкості охолодження зразка, та інші особливості формування та еволюції доменної структури, що на стадії охолодження зазнає польових та механічних впливів.

1. Завдяки чисельному аналізу виявлено, що при дуже точному підборі керуючих параметрів (температура переохолодження, зовнішнє електричне поле, гідростатичний тиск) релаксація сегнетоелектричної системи супроводжується кінетичним гальмуванням системи, але початкова гомогенізація, як у випадку фазових переходів другого роду, не спостерігається.

2. За допомогою комп'ютерного моделювання показано, що сегнетоелектрики, які зазнають фазові переходи першого роду, є більш стійкими відносно керуючих параметрів. Встановлено, що для даних систем переважним є формування монодоменної структури, хоча в умовах чисельного експерименту при дуже точному підборі початкових умов можна спостерігати полідоменні структури (як стаціонарні, так і квазістаціонарні асиметричні).

3. Чисельний розв'язок еволюційних рівнянь дозволив виявити суттєву залежність кінетики формування ДС сегнетоелектрика від швидкості охолодження. А саме, показано, що релаксація полідоменної структури, яка формується, до стану термодинамічної рівноваги протікає тим швидше, чим

швидше відбувається охолодження зразка з парафази до сегнетофази. Це якісно корелює з відомими експериментальними результатами [26].

4. На основі теоретичного аналізу встановлено, що одночасне накладення на релаксуючу систему зовнішнього електричного поля та гідростатичного тиску малої величини сприяє встановленню термодинамічно стабільного полідоменного стану впорядкування. Така комбінація зовнішніх впливів значно полегшує на практиці процес формування полідоменних структур.

5. Якісний аналіз показав, що система стає більш сприйнятливою до зовнішніх впливів в міру близькості величини накладеного на кристал тиску до трикритичної величини, коли фазовий перехід набуває риси фазового переходу другого роду. Встановлено, що у сегнетоелектриках з протилежними знаками баричного коефіцієнту великий гідростатичний тиск сприяє формуванню монодоменних станів.

РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ ВИСОКОЧАСТОТНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ФОРМУВАННЯ РЕГУЛЯРНИХ ДОМЕННИХ СТРУКТУР У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ НА СТАДІЇ ЇХ РЕЛАКСАЦІЇ ДО ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

В останні роки активно розвивається мікро- та нанодоменна інженерія, основними задачами якої є створення у сегнетоелектриках стабільних РДС для покращення нелінійнооптичних, електрооптичних та акустичних характеристик зразків, наприклад для розробки ефективних перетворювачів частоти когерентного випромінювання. Особливе місце серед таких структур займають РДС мікронного і субмікронного періодів, які зазвичай отримують накладенням на зразок електричного поля за допомогою смугових електродів, створених фотолітографічними методами. Однак, зростання доменів за межами електродів не дозволяє традиційними методами генерувати прецизійні РДС з нанорозмірним періодом.

Наявні технології створення таких зразків також стикаються з рядом технологічних проблем, зокрема це мимовільне злиття доменів та часткова зворотна переполяризація. В першому розділі дисертації показано, що раніше були здійснені успішні спроби використовувати останній «небажаний» ефект для створення нанорозмірних РДС [54, 58]. Однак, останні дослідження показали, що значно ефективнішими будуть методи, які базуються на використанні сильнонерівноважних умов, у яких виникає самоорганізована ДС, 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 ДС, яку легко візуалізувати різними методами з високим просторовим розрізнюванням [114].

Як було показано у попередніх розділах дисертації, одним з найпростіших та найефективніших способів реалізації сильнонерівноважних умов у сегнетоелектриках є швидке охолодження системи з високотемпературної (параелектричної) фази у низькотемпературну (сегнетоелектричну) фазу. Виникає питання, який вплив будуть надавати періодичні польові дії на кінетику формування ДС. Наприклад, в роботі [115] було встановлено, що зовнішня періодична дія суттєво впливає на кінетику фрагментації металів при інтенсивній пластичній деформації, а саме, її частота та амплітуда суттєво змінює характер поведінки системи.

З огляду на це, в якості альтернативного методу формування стабільних мікронних та субмікронних РДС пропонується використовувати явище перемикавання поляризації шляхом дії на сегнетоелектричний кристал на стадії його релаксації до стану повної термодинамічної рівноваги високочастотним монохроматичним електричним полем у вигляді стоячих хвиль. В даному розділі буде розглянуто кінетику формування РДС мікронного та нанорозмірного періоду на прикладі кристалів LT, які зазнають вплив зовнішнього високочастотного монохроматичного електричного поля спеціального вигляду на стадії релаксації одразу після охолодження.

4.1. Кінетика впорядкування сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду під впливом високочастотного електричного поля

4.1.1. Об'єкти дослідження: кристали LT та LN

Танталат літію (LiTaO_3) та ніобат літію (LiNbO_3) зараз часто називають «комерційними» сегнетоелектриками, оскільки вони знайшли застосування у приладобудуванні, завдяки унікальним фізичним властивостям та активному розвитку нанодоменної інженерії. Ці кристали мають дуже широкий діапазон прозорості, високий поріг оптичного руйнування, великі значення

електрооптичних констант та п'єзоелектричних коефіцієнтів [59]. Вони застосовуються в п'єзотехніці, квантовій опто- та акустoeлектроніці, зокрема при виготовленні ліній затримки на поверхневих акустичних хвилях, електрооптичних модуляторів лазерного випромінювання, генераторів оптичних гармонік, запису оптичної інформації та ін. [104]. Ці кристали є дуже перспективними матеріалами для створення хвилеводів методом протонного заміщення. Треба зазначити, що в даному випадку кристал LT має суттєву перевагу, оскільки на відміну від ніобату літію, його електрооптичні властивості змінюються слабо [35], тоді як кристали LN потребують додаткового відпалу.

З самого початку досліджень одразу стало зрозуміло, що діелектричні властивості кристалів LT та LN значно відрізняються від подібних властивостей усіх інших сегнетоелектриків, а саме: спонтанна поляризація та коерцитивне поле в них зростають з ростом температури. Зараз встановлено, що для обох кристалів характерний фазовий перехід другого роду [59]. Щодо типу структурного перетворення, то ніобат літію можна віднести до кристалів типу зміщення [59], тому для кристалів LN в дисертації був проведений лише якісний аналіз кінетичних аспектів. Стосовно танталату літію треба зазначити, що хоча спочатку вважалося, що він так само є сегнетоелектриком типу зміщення, але у роботі [102] приведено достовірні експериментальні дані про те, що в кристалах LT домінуючим механізмом фазового перетворення є перехід типу порядок – безлад. Температура Кюрі становить 1483 К для сегнетоелектриків LN [116, 117] та від 850 К до 970 К для кристалів LT [118], залежно від стехіометричного складу кристалу.

4.1.2. Опис методів дослідження

Для розробки теоретичної моделі та проведення чисельного аналізу в якості об'єкту досліджень було обрано кристал LT, який зазнає єдиний

фазовий перехід другого роду типу порядок – безлад з параелектричної фази в сегнетоелектричну. Як і у випадку інших одноосних сегнетоелектриків, для кристалів танталату літію у сегнетофазі також існує «спонтанний» лінійний електрооптичний ефект, що призводить до зміни показника заломлювання світла, яке розповсюджується уздовж полярної осі кристалу при накладенні зовнішнього електричного поля. Завдяки цій властивості даний кристал легко піддається теоретичному дослідженню з подальшою експериментальною перевіркою методами оптичної мікроскопії.

Розглянемо ситуацію, коли на етапі швидкого охолодження зразка зовнішнє електричне поле є відсутнім, а на стадії подальшої релаксації на зразок накладається високочастотне електромагнітне поле, електрична складова якого має вигляд плоскополяризованої стоячої хвилі з вектором поляризації, колінеарним напрямку полярної осі монокристалу

$$E_z(x, t) = 2E_{mz} \cos(kx) \sin(\Omega t), \quad (4.1)$$

де $|2E_{mz} \cos(ikx)|$ – просторово-неоднорідна амплітуда електричного поля, k – хвильовий вектор, Ω – циклічна частота зовнішнього електричного поля (в рад/с), x – напрямок розповсюдження електричних полів, які створюють стоячу хвилю.

Виникає питання, при яких значеннях частот електричного поля формується стабільна полідоменна РДС та який її характерний період? Тобто необхідно визначити 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 (період ДС), c – швидкість світла у вакуумі, n – показник заломлювання кристалу ЛТ, для генерації РДС мікронного періоду $\lambda \sim 10^{-5} \div 10^{-3}$ м зразок на стадії релаксації до термодинамічної рівноваги необхідно піддати дії електричного поля (4.1) 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 кількісного опису процесу переходу кристалів ЛТ з нерівноважного стану в стан повної термодинамічної рівноваги можна скористатися нерівноважним термодинамічним потенціалом у вигляді функціоналу Гінзбурга – Ландау (1.1). Для одновісного сегнетоелектрика, вільного від механічних напружень, з урахуванням (4.1) він має наступний вигляд

$$\Phi\{P, \nabla P\} = \Phi_0(T) + \int \left[\frac{1}{2} a(T_C - T) P_z^2(x, t) + \frac{1}{4} B P_z^4(x, t) + \frac{1}{2} G (\nabla P_z(x, t))^2 - P_z E_z(x, t) \right] dV, \quad (4.2)$$

де $P_z(x, t)$, $E_z(x, t)$ – компоненти векторів поляризації $\mathbf{P}$ та напруженості електричного поля $\mathbf{E}$ уздовж полярної осі кристалу z . Інші позначення відповідають поясненням до розглянутого раніше функціоналу (2.1).

Динаміка системи описується за допомогою рівняння Ландау – Халатникова (2.2), але тут кінетичний коефіцієнт визначається виразом $\gamma = (t^* T_C)^{-1}$, де t^* – характерний час елементарного акту перебудови системи, що визначається виразом (2.16). Оскільки у сегнетоелектриках, які зазнають фазового переходу типу порядок – безлад, частота зовнішнього електричного поля, що накладається, не перевищує частоти власних коливань атомів, то вищими похідними по часу в лівій частині динамічного рівняння (2.2) можна знехтувати. Тому розглянуте раніше рівняння (2.3) має наступний вигляд

$$\frac{\partial \pi}{\partial \tau} = \Delta \pi + \alpha \pi - \pi^3 + \varepsilon(x, \tau). \quad (4.3)$$

Тут $\pi = P_z/P_s$ — безрозмірний параметр порядку (де P_s – поляризація насичення гістерезисної кривої); $\varepsilon(x, \tau) = E_z(x, \tau)/E_c = \varepsilon_m \cos(kx) \sin(\omega \tau)$ – зовнішнє електричне поле в безрозмірних одиницях, де ε_m – безрозмірна

амплітуда електричного поля, E_c – коерцитивне поле. Процедура розчеплення кореляторів, яка застосовувалася раніше (рівняння (2.4)–(2.10)), досить універсальна та підходить для опису випадку, коли система зазнає зовнішній вплив з просторово-періодичним розподілом електричного поля. Природно очікувати, що в даному випадку просторовий розподіл індукованої поляризації у зразку (особливо, на кінцевій стадії релаксації) буде визначатися зовнішнім електричним полем та мати регулярний характер. Тобто для опису кінетики впорядкування системи, яка зазнає швидкого охолодження, можна знову обмежитися розглядом середніх по зразку значень параметру порядку. Цей підхід дозволяє отримати наступну систему рівнянь для функцій $\bar{\pi}(\tau)$ и $K(x, \tau)$

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2}(\alpha\bar{\pi} - 3K(0, \tau)\bar{\pi} - \bar{\pi}^3 + \varepsilon(\tau)), \\ \frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = \Delta K(s, \tau) + (\alpha - K(0, \tau) - 3\bar{\pi}^2)K(s, \tau). \end{cases} \quad (4.4)$$

Окрім електричного поля, дана система містить параметр переохолодження α , варіювання величини якого також впливає на формування РДС, одночасно з високочастотною польовою дією. З огляду нелінійного характеру системи (4.4), вона не може бути вирішена аналітично, але так само як і в попередніх розділах, вона може бути зведена до системи звичайних диференціальних рівнянь за допомогою Фур'є-перетворення по просторовій змінній s (див. Додаток А)

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2}((\alpha - 3D(\tau) - \bar{\pi}^2)\bar{\pi} + \varepsilon(\tau)), \\ \frac{dD(\tau)}{d\tau} = (\alpha_{\text{eff}}(\tau) - D(\tau) - 3\bar{\pi}^2)D(\tau), \end{cases} \quad (4.5)$$

де введені ті ж самі позначення, що й для системи (2.30).

При розгляді системи поблизу стану термодинамічної рівноваги, тобто на великих часах $\tau \rightarrow \infty$, система рівнянь (4.5) набуває вигляду

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2}((\alpha - 3D(\tau) - \bar{\pi}^2)\bar{\pi} + \varepsilon(\tau)), \\ \frac{dD(\tau)}{d\tau} = (\alpha - D(\tau) - 3\bar{\pi}^2)D(\tau). \end{cases} \quad (4.6)$$

Оскільки навіть система (4.6) не може бути розв'язана аналітично, як і у попередніх розділах вона розглядається за допомогою якісного аналізу з урахуванням умов стаціонарності на основі концепції фазового портрету.

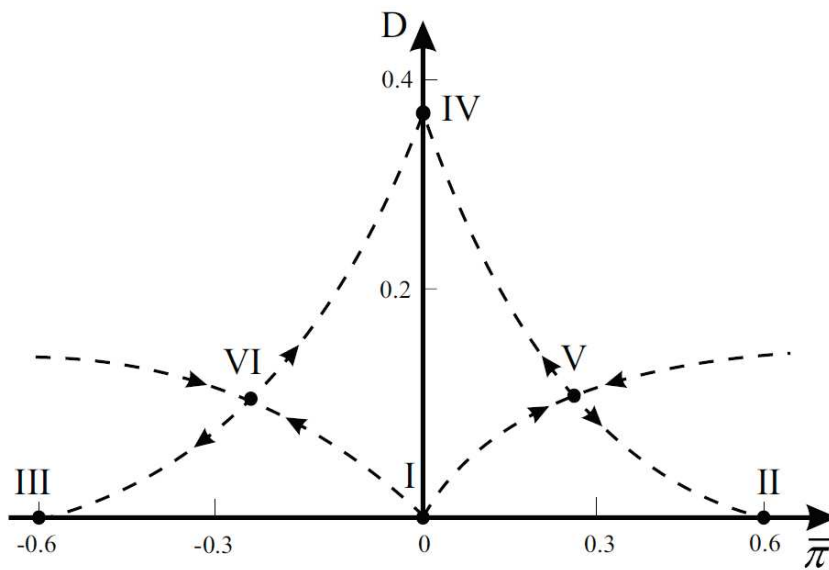


Рис. 4.1. Фазовий портрет системи у змінних $(\bar{\pi}, D)$ з позначенням особливих точок і сепаратрис. Штрихові криві — сепаратрисі. Особливі точки позначені римськими цифрами

Малий розмір зародків доменів, які формуються на стадії охолодження, обумовлює можливість протікання еволюції поляризованих областей на стадії релаксації за різними сценаріями, залежно від зовнішніх впливів, які накладаються на нерівноважну систему.

Для отримання сегнетоелектричних РДС розглядається ситуація, коли швидко охолодження відбувається за відсутності зовнішнього електричного поля, а на стадії подальшої релаксації зразок піддається зовнішній

високочастотній електричній дії (4.1). Просторовий розподіл цього електричного поля й визначає характер кінцевої ДС сегнетоелектрика.

Для кристалів LT, якщо провести охолодження до температур, що перевищують температуру Кюрі $T > T_C$, то на фазовому портреті існує лише одна особлива точка I з координатами $(\bar{\pi} = 0, D = 0)$ (рис. 4.1). Вона характеризує неупорядкований стан системи, який не представляє суттєвого інтересу. Але при швидкому охолодженні до температур, що є нижчими за температуру Кюрі $T < T_C$ парафаза стає термодинамічно нерівноважною, тобто суттєво сприйнятливою до варіації початкових параметрів охолодження та будь-яких зовнішніх впливів. Розв'язок асимптотичної системи (4.6) дозволяє отримати фазовий портрет з шістьма особливими точками, які розташовані у верхній напівплощині фазового портрету (рис. 4.1).

Детальний аналіз аналогічного фазового портрету при температурах нижче температури Кюрі $T < T_C$ був проведений у другому розділі дисертації. Там було показано, що система може еволюціонувати до трьох термодинамічно стійких доменних станів, які відповідають точкам II, III і IV (рис. 4.1). Оскільки в цьому розділі у деякий момент часу τ_f передбачається вимикання зовнішнього електричного поля ($\varepsilon \rightarrow 0$ при $\tau > \tau_f$), то особливі (стаціонарні) точки системи від зовнішнього поля ніяк не залежать. У цьому випадку точка I з координатами $(\bar{\pi} = 0, D = 0)$ є нестійким вузлом і характеризує початковий неупорядкований стан системи (рис. 4.1). Особлива точка II з координатами $(\bar{\pi} = \sqrt{\alpha}, D = 0)$ і точка III з координатами $(\bar{\pi} = -\sqrt{\alpha}, D = 0)$ є стійкими вузлами і відповідають монодоменим станам впорядкування з поляризацією удовж та проти поля відповідно (рис. 4.1). Основним завданням цього розділу є пошук умов, які дозволяють отримувати РДС, тому особливий інтерес викликає розгляд точки IV з координатами $(\bar{\pi} = 0, D = \alpha)$. Вона відповідає розвиненій термодинамічно стабільній полідомений структурі. У попередніх розділах було показано, що реалізація

цього типу структури шляхом варіювання початкових умов відбувається значно легше для сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду, що підтверджує наш вибір для проведення модельних розрахунків саме кристалів LT.

Особлива точка V («сідло») з координатами ($\bar{\pi} = \sqrt{\alpha}/2$, $D = \alpha/4$) і точка VI («сідло») з координатами ($\bar{\pi} = -\sqrt{\alpha}/2$, $D = \alpha/4$) відповідають метастабільним полідоменним станам, які характеризуються асиметрією об'ємних частин доменів з вектором поляризації уздовж та проти поля. В якому саме квадранті фазового портрету буде розвиватися еволюція нерівноважної системи, визначається випадковими факторами. Якщо на етапі ранньої релаксації поляризація кристаліту, індукована зовнішнім полем, буде спрямована уздовж полярної осі кристалу, то система буде еволюціонувати через точку V до точки II, у зворотному випадку – через точку VI до точки III. Ці стани є «віртуальними» полідоменними фазами, в яких система знаходиться незначний час, а потім переходить в один з термодинамічно стійких станів. Час перебування системи в квазістаціонарному стані визначається тим, наскільки точно підібрані початкові умови відносно точки I. З точки зору практики ці стани не представляють особливого інтересу.

Під час опису динаміки системи та пошуку умов формування РДС, важливо переконатися, що після формування стаціонарного стану структура буде стабільною після завершення зовнішнього впливу. Тому при подальших чисельних розрахунках слід передбачити вимикання електричного поля ($\epsilon \rightarrow 0$) тим або іншим чином.

4.1.3. Вплив частоти високочастотного електричного поля на процес формування РДС

Щоб описати еволюцію ДС у кристалах LT на протязі усього релаксаційного процесу необхідно розв'язати повну систему еволюційних рівнянь (4.5). Чисельний аналіз проводився для випадку, коли на етапі швидкого охолодження зразка зовнішнє поле є відсутнім, тобто середня початкова поляризація зразка вважалася нульовою $\bar{\pi}_0 = 0$. І лише після швидкого охолодження в область температур нижче T_C , коли релаксація ближнього порядку вже відбулася, на систему накладається високочастотне електричне поле у вигляді стоячої хвилі (4.1). Щоб з'ясувати, яким буде характер еволюції ДС, та в якому діапазоні частот реалізуються полідоменні

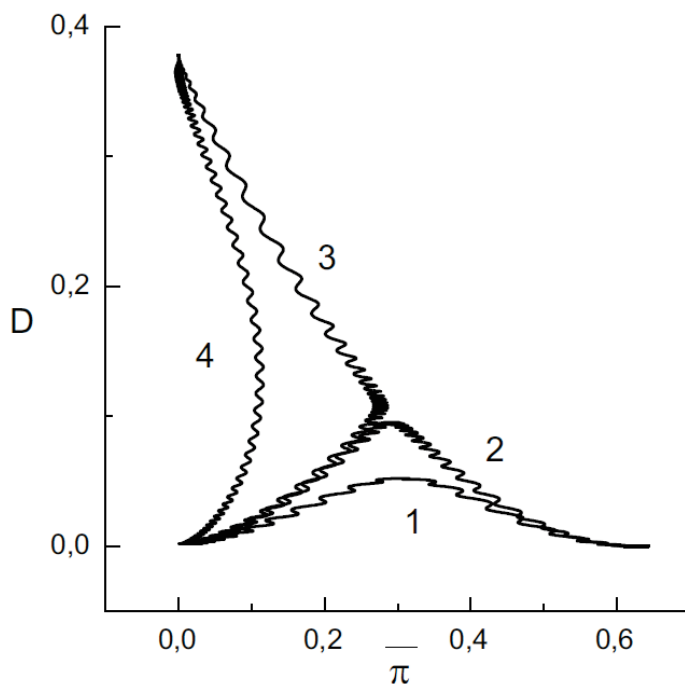


Рис. 4.2. Фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\alpha = 0,04$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = 0$, $D_0 = 0,002$, $\varepsilon_m = 0,05$. Криві 1–4 відповідають значенням частот електричного поля ω (у безрозмірних одиницях), що дорівнюють {4; 5; 5.1; 10} відповідно

структури, які відповідають точці IV на фазовому портреті (рис. 4.1), проводився чисельний аналіз системи (4.5).

Як виявилось, варіюючи лише частоту електричного поля, можна суттєво впливати і на кінетику впорядкування, і на кінцевий результат еволюції нерівноважної системи.

На рис. 4.2 видно, що сегнетоелектрик може переходити як в монодоменні стани (криві 1, 2), так і в стійкий полідоменний стан (криві 3, 4). Окрім цього, у випадку кривих 1 і 4 спостерігається перехід до

термодинамічної рівноваги безпосередньо, тоді як криві 2 і 3 описують процес впорядкування системи, який протікає з формуванням проміжних («віртуальних») полідоменних станів (рис. 4.2). Це наочно простежується на еволюційних кривих середньої поляризації (рис. 4.3) у вигляді «сходинки» та «плато» (криві 2, 3). Еволюційні криві для дисперсії ми не приводимо через те, що у випадку РДС вони не мають особливого фізичного сенсу.

На рис. 4.2 представлена ситуація, коли нерівноважна система еволюціонує в першому квадранті фазового портрету (рис. 4.1). У другому квадранті фазового портрету (рис. 4.1) еволюція системи буде протікати аналогічно. Параметричні криві (траєкторії системи на фазовому портреті) (рис. 4.2), що отримані чисельними методами, дозволяють простежити процес впорядкування сегнетоелектричного зразка в цілому.

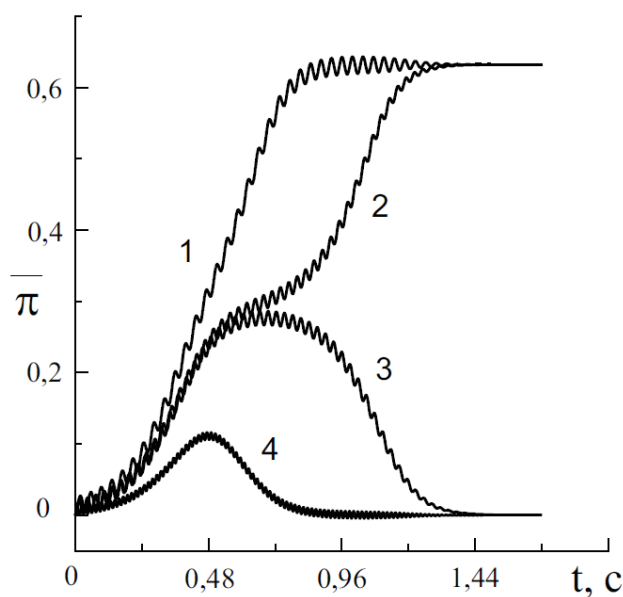


Рис. 4.3. Еволюційні криві для середньої поляризації $\bar{\pi}(\tau)$ при тих самих значеннях параметрів α , ε і ω та початкових умовах після охолодження системи, що й на рис. 4.2

При не дуже великих частотах зовнішнього електричного поля вдається простежити процес еволюції системи на рівні осциляцій, що добре видно на еволюційному графіку для середньої поляризації (рис. 4.3).

Аби упевнитися, що кінцеві ДС є термодинамічно стабільними, необхідно передбачити відносно «різке» вимикання зовнішнього електричного поля тим або іншим чином. На рис. 4.3 видно, що при плавному

вимиканні електричного поля, відбувається поступове зникнення часових осциляцій середньої поляризації, що свідчить про термодинамічну стабільність як монодоменного, так і полідоменного станів впорядкування.

При чисельних розрахунках вимикання зовнішнього електричного поля здійснювалося за допомогою функції «вимикання амплітуди» цього поля

$$\varepsilon_m(\tau) = \varepsilon_m(1 - th\beta(\tau - \tau_f)), \quad (4.7)$$

де τ_f — момент вимикання електричного поля (при розрахунках було

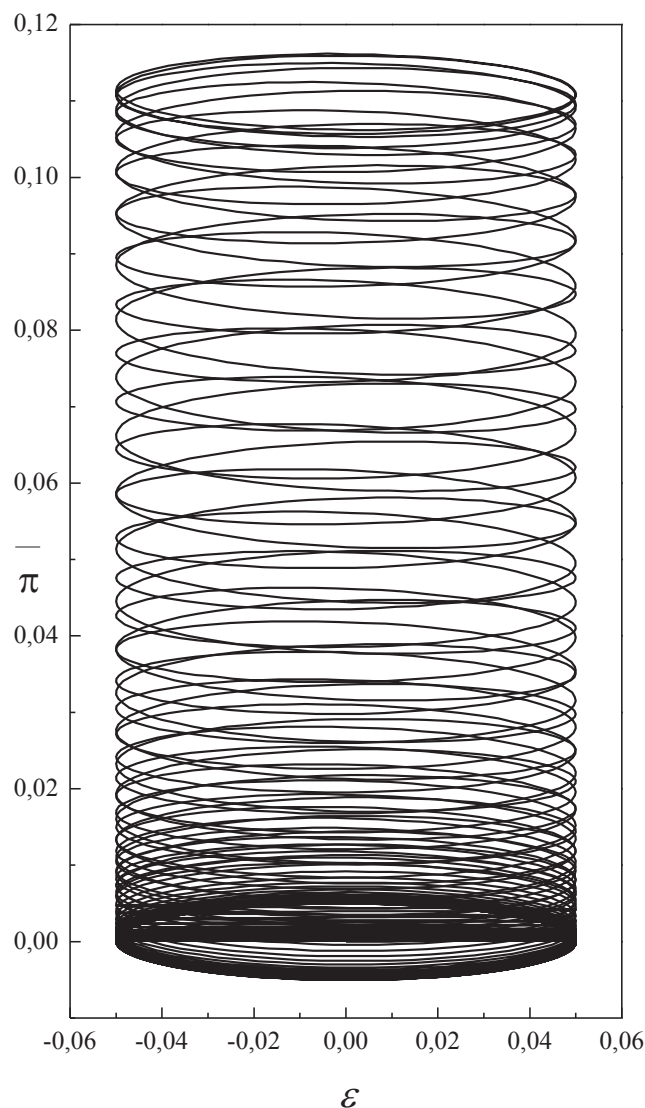


Рис. 4.4. Діаграми поляризація–поле при тих самих значеннях параметрів, що й на рис. 4.2 для частоти $\omega = 5,1$

використано безрозмірне значення $\tau_f = 50$). Швидкість вимикання поля в (4.7) визначається коефіцієнтом β , його значення прийнято рівним 0,2. Чисельне розв'язання системи рівнянь (4.5) проводилося у безрозмірних змінних. Однак, використовуючи фізичні характеристики, які відносяться до кристалів LT, можна легко знайти розмірні частоти, при яких реалізуються термодинамічно стабільні РДС.

Знаючи для кристалу LT температуру сегнетоелектричного фазового переходу ($T_C = 933$ К) [119], температуру Дебая ($T_D = 452$ К) [120] та енергію активації

($Q = 0,55$ eV) [121], можна визначити діапазон частот для встановлення монодоменного та полідоменного станів упорядкування. Визначивши за

допомогою формули (2.16) характерний час t^* для кристалу LT та враховуючи, що $\Omega = \omega/t^*$, можна розрахувати значення частот f (у Гц), при яких кристал LT релаксує до монодоменного або полідоменного стану впорядкування.

Таким чином, криві 1–4 відповідають наступним значенням частот $f = \{4,1 \cdot 10^{10}; 5,2 \cdot 10^{10}; 5,3 \cdot 10^{10}; 10,5 \cdot 10^{10}\}$ Гц відповідно. У діапазоні частот $\Delta f = 5,2 \cdot 10^{10} \div 5,3 \cdot 10^{10}$ Гц система зазнає перехід через «віртуальну» полідоменну фазу, та ймовірність її еволюції до моно- чи полідоменного станів визначається точністю підбору інших умов охолодження. Однак, можна помітити, що при частотах $f < 5,2 \cdot 10^{10}$ Гц реалізується лише термодинамічно стійкий монодоменний стан. Чисельний розв'язок системи еволюційних рівнянь (4.5) показав пороговий характер формування РДС, оскільки вони реалізуються лише при частотах зовнішнього електричного поля, що перевищують $5,3 \cdot 10^{10}$ Гц і характерний період вказаних структур виявляється порядку декількох десятків або сотень мікрометрів.

Додатковим доказом того, що сформовані РДС є стабільними та не залежать від зовнішніх впливів за відсутності дальнодіючого поля, є діаграми поляризація – поле, отримані для порогових (критичних) частот (рис. 4.4). Згущення горизонтальних траєкторій у діапазоні безрозмірних значень середньої поляризації $\bar{\pi} = 0,1 \div 0,12$ показує, що при наближенні системи до сідлової точки вона на деякий час затримується у «віртуальному» полідоменному асиметричному стані, після чого продовжує релаксувати до стабільного полідоменного стану, де середня поляризація має нульове значення, $\bar{\pi} = 0$. Горизонтальні траєкторії на рис. 4.4 показують, що після вимкнення електричного поля система залишається в полідоменному стані, тобто не повертається у монодоменний стан.

4.1.4. Вплив амплітуди високочастотного електричного поля на кінетику впорядкування РДС в кристалах LT

У рамках проведеного дослідження було встановлено пороговий характер формування РДС, залежно від частоти накладеного на зразок зовнішнього електричного поля. Далі ми спробували з'ясувати, чи має місце аналогічний пороговий характер процес утворення РДС в залежності від амплітуди високочастотного електричного поля. З цією метою було проведено комп'ютерний експеримент, в якому в системі (4.5) варіювалася лише амплітуда електричного поля, а інші параметри охолодження залишалися незмінними. Безрозмірну частоту накладеного електричного поля було обрано рівною $\omega = 6$, що відповідає випадку, коли еволюція системи знаходиться досить близько до сідлової точки, де система зазнає кінетичного гальмування.

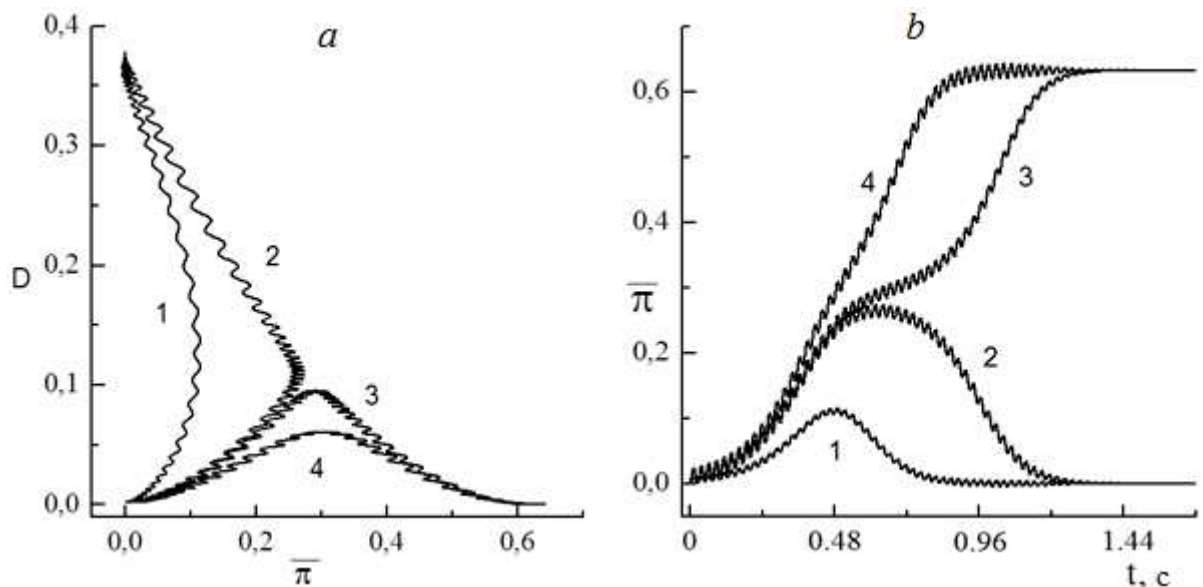


Рис. 4.5. (а) – фазові траєкторії системи при значеннях параметрів $\alpha = 0,04$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = 0$, $D_0 = 0,002$, $\beta = 0,2$, $\omega = 6$; (б) – еволюційні криві при тих самих значеннях параметрів. Криві 1–4 відповідають значенням амплітуди електричного поля ε_m (у безрозмірних одиницях), рівним $\{0,03; 0,058; 0,06; 0,07\}$ відповідно

Параметричні криві на фазовому портреті системи, отримані чисельними методами (рис. 4.5 *a*), дозволяють простежити еволюцію ДС до стану термодинамічної рівноваги. Можна побачити, що при невеликих амплітудах електричного поля система безпосередньо переходить у полідоменний стан, який відповідає РДС з мікрометровим періодом (крива 1 на рис. 4.5). Причому це відбувається у досить широкому діапазоні малих амплітуд поля. Але при перевищенні деякої критичної величини цього параметру електричне поле переорієнтує всі виникаючі домени у «свій» бік, формуючи стабільну монодоменну структуру (крива 4 на рис. 4.5). Криві 2, 3 (рис. 4.5) свідчать, що процес переходу системи як у монодоменний, так і в полідоменний стан може протікати з формуванням проміжних «віртуальних» полідоменних станів.

Еволюційні криві (рис. 4.5 *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 15–30 хвилин [1, 6]. Як показують еволюційні криві (рис. 4.5 *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.

За допомогою чисельних розрахунків було встановлено, що формування РДС в залежності від амплітуди напруженості високочастотного електричного поля також носить пороговий характер, а саме, відбувається при малих значеннях амплітуди поля, які не досягають деякої критичної величини. Знаючи коерцитивне поле для кристалу LT, яке становить $E_c = 2,1 \cdot 10^7$ В/м [63], можна знайти критичну величину амплітуди поля, яка

«розділяє» діапазони, в яких формуються полідоменні та монодоменні структури. Оскільки, порогова амплітуда електричного поля в безрозмірних одиницях становить $\varepsilon_m = 0,06$, то амплітуда напруженості електричного поля у розмірних величинах є досить значною $E_{cr} = 1,26 \cdot 10^6$ В/м. Тобто, якщо використати значення амплітуди електричного поля менше ніж вищезгадане, то ми отримаємо РДС, а інакше формуються монодоменні стани. Слід відзначити, що на шляху до стану термодинамічної рівноваги доменна структура зразка не є стаціонарною. Так у процесі формування монодоменної структури відбувається поступове зростання та злиття доменів одного знаку за рахунок переполяризації та коалесценції «протилежних» сусідніх доменів.

Що ж стосується дрібномасштабних неоднорідностей поляризації, що виникли на стадії швидкого охолодження, то з них під впливом високочастотного електричного поля (у вигляді стоячої хвилі) в кінцевому підсумку формується РДС відповідного просторового періоду. Однак, цей періодичний полідоменний стан спочатку не є термодинамічно рівноважним, і після вимикання зовнішнього електричного поля розмір доменів виявляє

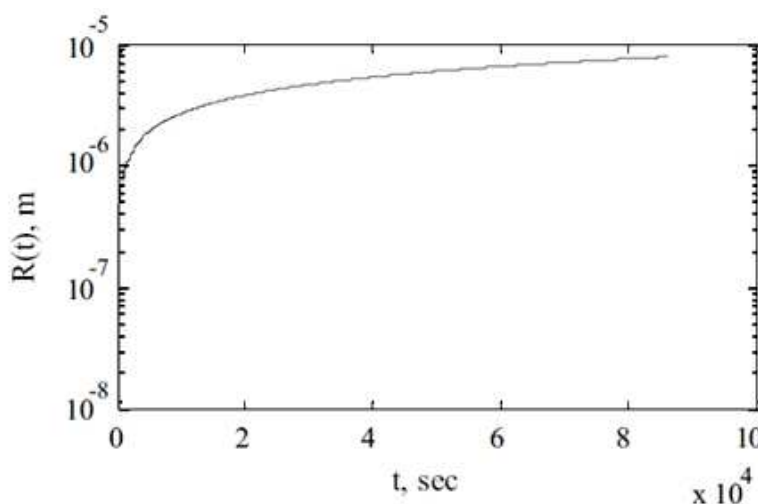


Рис. 4.6. Еволюція просторового періоду РДС з часом для кристалу LT, яка відповідає теоретичній залежності (2.18) для параметра переохолодження $\alpha = 0,04$

тенденцію до зростання. В рамках наших досліджень у розділі 2 дисертації за допомогою кореляційного аналізу була отримана часова залежність (2.18). Вона дозволяє оцінити характер еволюції з часом просторового періоду РДС, який залежить від глибини переохолодження системи і фізичних властивостей

кристалу. Використовуючи фізичні характеристики кристалу LT [119-121] за

формулою (2.18) була побудована залежність, яка описує процес зростання періоду РДС $R(t)$ (рис. 4.6). Як видно з рис. 4.6, після глибокого переохолодження, та під час релаксації на стадії дії зовнішнього високочастотного електричного поля спочатку виникають домени розміром декілька мікрометрів. У процесі подальшої релаксації (після вимикання поля) протягом доби домени зростають до кількох сотень мікрометрів, після чого період сформованої полідоменної структури практично припиняє зростання – крива виходить на насичення. Відомо, що подібні явища спостерігалися і при формуванні полідоменного стану, який формувався завдяки імпульсним лазерним впливам [122, 123].

4.2. Особливості формування РДС у кристалах LN

Сегнетоелектрик LN має таке ж саме широке застосування в нанодоменній інженерії, як і кристал LT. Але в результаті рентгенографічних, теплових, діелектричних і піроелектричних досліджень кристал ніобату літію було віднесено до сегнетоелектриків, які зазнають фазові переходи другого роду типу зміщення [124]. Основна концепція фазових переходів другого роду для таких кристалів передбачає наявність в спектрі «м'якої» моди – моди коливання, для якої квадрат частоти прагне до нуля в точці фазового переходу [74]. Такі особливості кристалу ніобату літію, як відсутність м'якої моди та аномально зростаюча інтенсивність квазіпружного розсіювання світла поблизу температури фазового переходу T_C дозволяють припустити, що структурний перехід у кристалах ніобату літію набуває характеру фазового переходу типу порядок – безлад [124].

З експериментальних досліджень кристалів ніобату літію відомо, що в цих кристалах можна виділити чотири фундаментальних дипольно-активних оптичних коливання. Згідно з [124], їх обернені довжини хвиль становлять $\lambda_1^{-1} = 2,52 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$; $\lambda_2^{-1} = 2,74 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$; $\lambda_3^{-1} = 3,33 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$; $\lambda_4^{-1} = 6,35 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$.

Подальші дослідження показали, що жодна з фундаментальних оптичних мод не має характерної для «м'якої» моди температурної залежності $\omega_{k0}^2 \sim (T - T_C)$ [74, 124].

За відсутності точного експериментального визначення характеру фазового переходу поблизу T_C питання про можливість застосування розробленої моделі для опису кінетики впорядкування кристалу ніобату літію залишається відкритим. Однак, можна провести якісний аналіз умов формування РДС в кристалі LN, знаючи фундаментальні частоти дипольно-активних коливань.

Враховуючи, що $f = c/\lambda$, можна отримати наступні розмірні значення резонансних частот зовнішнього електричного поля: $f_1 = 7,56 \cdot 10^{12}$ Гц; $f_2 = 8,22 \cdot 10^{12}$ Гц; $f_3 = 1,0 \cdot 10^{13}$ Гц; $f_4 = 1,91 \cdot 10^{13}$ Гц, при яких будуть сформовані РДС наступних періодів: $\lambda_1 = 3,97 \cdot 10^{-5}$ м, $\lambda_2 = 3,65 \cdot 10^{-5}$ м, $\lambda_3 = 3,0 \cdot 10^{-5}$ м, $\lambda_4 = 1,57 \cdot 10^{-5}$ м відповідно. Слід відзначити, що завдяки резонансним умовам, для створення РДС вищезгаданих дискретних просторових періодів у кристалах LN потрібні зовнішні електричні поля значно меншої амплітуди ніж у кристалах LT.

Очікується, що релаксація РДС у кристалах LN також буде протікати, з поступовою коалесценцією доменів. Виведена в розділі 2 дисертації залежність (2.18) має універсальний вигляд і дозволяє якісно описати тенденцію укрупнення періоду доменної структури у кристалах LN. Знаючи такі фізичні характеристики цього сегнетоелектрика, як температура фазового переходу ($T_C = 1483$ К) [122], температура Дебая ($T_D = 503$ К) [125] та енергія активації ($Q = 2,15$ еВ) [126], було побудовано часову залежність просторового періоду РДС (рис. 4.7) згідно з виразом (2.18).

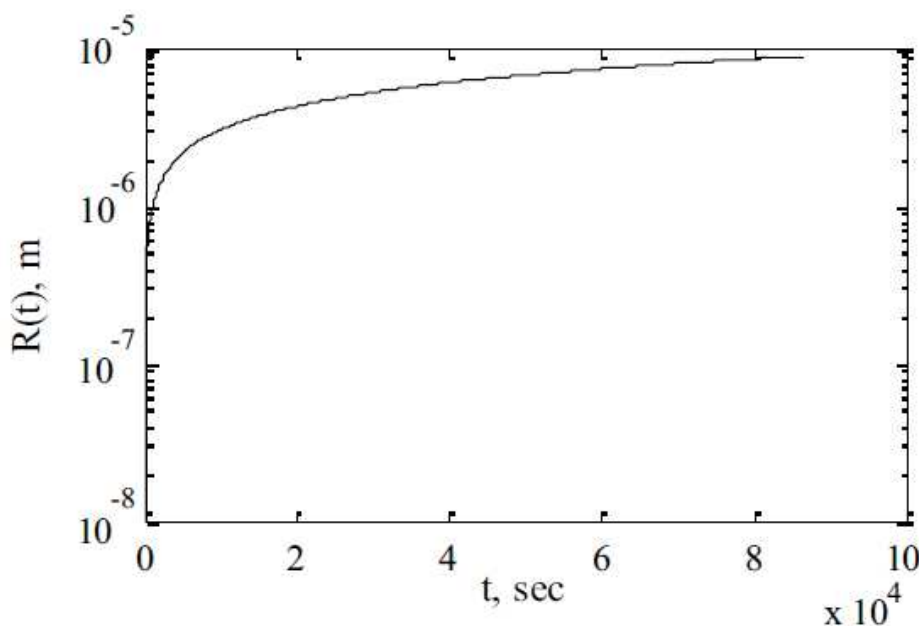


Рис. 4.7. Еволюція просторового періоду РДС з часом для кристалу LN, яка відповідає теоретичній залежності (2.18) для параметра переохолодження $\alpha = 0,04$

Слід відзначити, що формування самоподібних доменних структур періодичного характеру у кристалах LN спостерігалось експериментально в роботі [122]. При цьому було використано лазерний розігрів, завдяки тепловому впливу ультрафіолетового лазерного опромінювання на вже сформовану термодинамічно стійку монодоменну структуру. Було показано, що релаксація доменної структури протікає в три етапи, супроводжуючись поступовим укрупненням доменів, що добре узгоджується з виведеною нами залежністю (2.18) та зображеною на (рис. 4.7). Так само, як і у випадку сегнетоелектрика LT, в кристалі LN на стадії охолодження виникають домени розміром декілька мікрометрів, які поступово зростають до кількох сотень мікрометрів, де крива виходить на насичення.

Класичні методи формування мікронних та субмікронних РДС, такі, як лазерний розігрів [122], передбачають переорієнтацію термодинамічно стабільної монодоменної структури, що потребує використання великих інтенсивностей високочастотного опромінення та супроводжується суттєвим розігрівом та ризиком руйнування кристалу.

Ми сподіваємося, що запропонований в дисертації метод формування РДС малого періоду виявиться зручнішим, оскільки базується на

використанні сильнонерівноважних умов, коли вдається запобігти тепловому розігріву зразка. Перевагою методу є те, що ці умови створюються, завдяки швидкому охолодженню зразка, коли доменна структура виявляється на стадії формування, тобто є дуже чутливою на будь-які зовнішні дії. При цьому амплітуда напруженості зовнішнього поля, що індукуює РДС, є відносно малою і не пошкоджує зразок.

4.3. Висновки до четвертого розділу

Результати теоретичних досліджень даного розділу наведено у наступних публікаціях [15–21]. У рамках феноменологічної теорії Гінзбурга – Ландау та статистичного підходу на прикладі сегнетоелектриків LT було проведено дослідження кінетичного аспекту формування ДС, зокрема формування РДС з мікрометровими періодами, та зроблено висновки:

1. Встановлено, що впливаючи на сегнетоелектричний зразок на стадії релаксації високочастотним електричним полем у вигляді стоячої хвилі, можна сформувати термодинамічно стабільні РДС мікрометрового просторового масштабу. Чисельний аналіз показав, що процес еволюції сильнонерівноважної сегнетоелектричної системи до стану термодинамічної рівноваги може протікати як безпосередньо, так і з формуванням асиметричних полідоменних станів, що існують короткий час.

2. Завдяки чисельному аналізу також з'ясовано, що процес формування РДС носить пороговий характер, тобто відбувається при частотах, які перевищують критичне значення, яке для кристалу LT становить $f_{cr} = 5,3 \cdot 10^{10}$ Гц.

3. Встановлено, що при формуванні мікронних та нанорозмірних РДС суттєве значення має не лише частота високочастотного електричного поля, але і його амплітуда. Чисельний аналіз показав, що формування стійких РДС може відбуватися лише за амплітуд, менших за критичну величину, яка для

кристалу LT становить $E_{cr} = 1,26 \cdot 10^6$ В/м, при безрозмірній частоті накладеного електричного поля, що дорівнює $\omega = 6$.

4. Якісний теоретичний аналіз на прикладі кристалів LN показав, що завдяки резонансним умовам, для формування РДС дискретних періодів у сегнетоелектриках типу зміщення потрібні зовнішні електричні поля значно меншої амплітуди ніж у кристалах LT.

ВИСНОВКИ

Розширення сфер застосування сегнетоелектричних матеріалів потребує розробки та запровадження нових інноваційних підходів для створення термодинамічно стабільних полідоменних станів та РДС. Тому проведені у дисертаційній роботі дослідження кінетичного аспекту процесу впорядкування сегнетоелектриків, які завдяки швидкому охолодженню виявляються у стані далекому від термодинамічної рівноваги, дозволяють інакше поглянути на існуючі проблеми та запропонувати нові методи покращення характеристик ДС у сегнетоелектриках, а також їх фоторефрактивних, п'єзоелектричних та нелінійнооптичних властивостей завдяки створенню термодинамічно стійких нанорозмірних РДС.

Основні результати дисертації представлені наступними висновками:

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. Продемонстровано 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 [1].

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 високочастотного 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, високочастотним електричним полем у вигляді плоскополяризованої стоячої хвилі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Спонтанная кинетика доменной структуры триглицинсульфата вблизи точки Кюри / [О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, А.Д. Коробова и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 42–50.
2. Иевлев А.В. Формирование микро- и нанодоменных структур в сегнетоэлектрических материалах методами сканирующей зондовой микроскопии: автореф. дисс. на соискание ученой степени к. ф.-м. н.: спец. 01.04.07 / Иевлев Антон Владимирович. – Екатеринбург, 2012. – 24 с.
3. Мингалиев Е.А. Формирование нанодоменных структур при переключении поляризации в сильнонеравновесных условиях в монокристаллах германата свинца, ниобата лития и танталата лития: автореф. дисс. на соискание ученой степени к. ф.-м. н.: 01.04.07 / Мингалиев Евгений Альбертович. – Екатеринбург, 2011. – 24 с.
4. Крутов В.В. Создание микро- и нанодоменных структур в сегнетоэлектриках с использованием интерферирующего гиперзвука / В.В. Крутов, А.С. Сигов, А.А. Щука // Нано- и микросистемная техника. – 2016. – Т.18, № 1 – С. 32–39.
5. Ultraviolet light generation in a periodically poled MgO:LiNbO₃ waveguide / [T. Sugita, K. Mizuuchi, Y. Kitaoka et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 1, No. 3B. – P. 1751–1753.
6. 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.
7. 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 года. Минск, Республика Беларусь. Сборник докладов. – 2013. – Т. 2. – С. 218–219.

8. 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.

9. 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 года. Великий Новгород, Российская Федерация. Сборник докладов. – 2015. – С. 122–124.

10. 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 року. Вінниця, Україна. Збірник тез. – 2015. – С. 185.

11. 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.

12. 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 року. Суми, Україна. Збірник тез. – 2016. – С. 37.

13. 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.

14. 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 года. Минск, Республика Беларусь. Сборник докладов. – 2016. – Т. 2. – С. 108–110.

15. 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).

16. 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. вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». 20-21 квітня 2017 року. Київ, Україна. Збірка тез. – 2017. – С. 204–206.

17. 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 года. Великий Новгород, Российская Федерация. Сборник докладов. – 2017. – С. 175-176.

18. 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. – 2017. – P. 496.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

22. Tomita N. Ferroelectric domain pattern evolution in quenched triglycine sulphate / N. Tomita, H. Orihara, Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jap. 1989. – Vol. 58, No. 4. – P. 1190–1198.

23. Даринский Б.М. Кинетика фазового перехода в неоднородное состояние в сегнетоэлектрической пластине / Б.М. Даринский, А.П. Лазарев, А.С. Сигов // ЖЭТФ. – 1998. – Т. 114, № 6(12). – С. 2238–2245.

24. Stefanovich L.I. Formation and growth dynamics of domains under phase transitions in an external field / L.I. Stefanovich // Физика низких температур. – 1998. – Т. 24, №. 9. – С. 856–860.

25. 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 et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, No. 1. – P. 203–206.

26. Никишина А.И. Релаксация доменной структуры примесных кристаллов триглицинсульфата под действием внутреннего поля / А.И. Никишина, С.Н. Дрождин, О.М. Голицына // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 1073–1074.
27. Релаксация доменной структуры кристаллов ТГС и ДТГС в процессе статической переполяризации / [С.Н. Дрождин, О.М. Голицына, А.И. Никишина и др.] // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 497–500.
28. Голицына О.М. Релаксация доменной структуры в кристалле ТГС, стимулированная переменным электрическим полем / О.М. Голицына, С.Н. Дрождин // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 2. – С. 320–323.
29. Дрождин С.Н. Температурное и временное поведение параметров доменной структуры кристаллов триглицинсульфата вблизи фазового перехода / С.Н. Дрождин, О.М. Голицына // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 5. – С. 853–858.
30. Голицына О.М. Корреляционные эффекты при формировании доменной структуры одноосного сегнетоэлектрика вблизи фазового перехода / О.М. Голицына // Вест. ВГУ: сер. Физ. Мат. – 2013. – № 2. – С. 54–60.
31. Временные зависимости параметров доменной структуры кристалла ТГС вблизи температуры фазового перехода / [О.М. Голицына, М.В. Гречкина, С.Н. Дрождин и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т.18, № 4. – С. 494–504.
32. Kinetics of the field induced commensurate to ferroelectric phase transition in thiourea / [K-D Liss, M. Kaiser, J. Hlinka et al.] // Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – Vol. 36. P. A172–A176.
33. Pertsev N.A. Polarization Instability in Polydomain Ferroelectric Epitaxial Thin Films and the Formation of Heterophase Structures / N. A. Pertsev, V. G. Koukhar // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84, No. 16. – P. 3722–3725.

34. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А.А. Блистанов. – М.:МИСИС, 2000. – 432 с.
35. Диэлектрическая релаксация в кристаллах ТГС и ДТГС при изменении внешнего электрического поля и температуры / [В.В. Иванов, М.В. Колышева, Е.А. Клевцова и др.] // Материаловедение. – 2001. – № 7. – С. 6–9.
36. Голенищев-Кутузов А.В. Индуцированные доменные структуры в электро- и магнитоупорядоченных веществах / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 136 с.
37. Голенищев-Кутузов А.В. Фотонные и фононные кристаллы: формирование и применение в опто- и акустоэлектронике / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 158 с.
38. Acoustic wave filter based on periodically poled lithium niobate/ [F. Bassignot, G. Ulliac, E. Courjon et al.] // Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control IEEE Transactions. – 2012. – Vol. 59. – P. 1942–1949.
39. Acoustic resonator based on periodically poled transducers: Concept and analysis / [F. Bassignot, E. Courjon, G. Ulliac et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 064106-1–064106-6.
40. Acoustic resonator based on periodically poled transducers: Fabrication and characterization / [F. Bassignot, E. Courjon, G. Ulliac et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 074108.
41. Surface acoustic wave generation in ZX-cut LiNbO₃ superlattices using coplanar electrodes / [D. Yulistira, S. Benchabane D. Janner et al.] // App. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – P. 052901-1–052901-3.
42. Гейко П.П. Нелинейные кристаллы с наведенной структурой для получения перестраиваемого по частоте излучения / П.П. Гейко // Изв. Высш. Уч. Зав. Физ. – 2012. – Т. 55, № 9/2. – С. 193–194.

43. Surface domain engineering in congruent lithium niobate single crystals: A route to submicron periodic poling / [A. C. Busacca, C.L. Sones, V. Apostolopoulos et al.] // J. Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81 – P. 4946–4948.
44. X-Ray analysis of $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ crystals / [O.A. Bibikova, M.D. Volnyanskii, L.Ya. Sadovskaya et al.] // Вісник Дніпр. Універ. Сер.: «Фізика, Радіоелектроніка». – 2014. – Т. 22, № 1. – С. 63–67.
45. Формирование субмикронных частично упорядоченных доменных структур в сегнетоэлектрических и магнитных материалах / [Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, А.В. Голенищев-Кутузов и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 2149–2151.
46. Щербина В.В. Формирование и исследование планарных волноводных и периодических доменных структур в кристаллах ниобата лития / В.В. Щербина, М.В. Бородин, С.А. Смычков // Физика и электроника. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 243–247.
47. Wolk T. Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching / T. Wolk, M. Wohlecke. – Springer Series of Material Science (115). – 2008. – 262 p.
48. Gruverman A. Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends / A. Gruverman, A. Kholkin // Rep. Prog. Phys. – 2006. – Vol. 69. – P. 2443–2474.
49. Пащенко В.П. Управляемый пьезоматериал на основе индуцированного пьезоэффекта в сегнетоэлектриках титаната-бария-стронция: автореф. дисс. на соискание ученой степени к. ф.-м. н.: спец. 01.04.07 / Пащенко Владимир Петрович. – Санкт-Петербург, 2014. – 18 с.
50. Голенищев-Кутузов А.В. Индуцированные домены и периодические структуры в электро- и магнитоупорядоченных веществах / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин // УФН. – 2000. Т. 170, № 7 – С. 697–712.

51. Formation of nano-scale domain structures in lithium niobate using high-intensity laser irradiation / [D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur, S.A. Negashev et al.] // *Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 373. – P. 133–138.
52. Nanoscale surface domain formation on the +z face of lithium niobate by pulsed ultraviolet laser illumination / [C.E. Valdivia, C.L. Sones, J.G. Scott et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 022906-1–022906-3.
53. Периодическая доменная структура в кристаллах LiNbO_3 : Y, выращиваемых методом Чохральского / [Н.Ф. Евланова, И.И. Наумова, Т.О. Чаплина и др.] // *Физика твердого тела*. – 2000. – Т. 42, № 9. – С. 1678–1681.
54. Кинетика доменов при создании периодической доменной структуры в ниобате лития / [В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев, Р.Г. Бачко и др.] // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41, № 10. – С. 1831–1837.
55. Shur V.Ya. Domain Engineering in Lithium Niobate and Lithium Tantalate: Domain Wall Motion / V.Ya. Shur // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol. 340. – P. 3–16.
56. Shur V.Ya. Domain Nanotechnology in Lithium Niobate and Lithium Tantalate Crystals / V.Ya. Shur // *Ferroelectrics*. – 2010. – Vol. 399. – P. 97–106.
57. Regular Ferroelectric Domain Array in Lithium Niobate Crystals for Nonlinear Optic Applications / [V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva et al.] // *Ferroelectrics*. – 2001. – Vol. 236. – P. 129–144.
58. Nanoscale backswitched domain patterning in lithium niobate / [V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76, No. 2. – P. 143–145.
59. Шур В.Я. Уч. пос.: Исследование кинетики субмикронных и нанодоменных структур в сегнетоэлектрических монокристаллах при внешних воздействиях / В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев. – Екатеринбург, 2007. – 105 с.

60. Лобов А.И. Экспериментальное и теоретическое исследование кинетики нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития: автореф. дисс. на соискание ученой степени к. ф.-м. н.: спец. 01.04.07 / Лобов Алексей Иванович. – Екатеринбург, 2008. – 24 с.
61. Аликин Д.О. Исследование эволюции микро- и нанодоменной структуры в монокристаллах ниобата лития, облученных ионами: автореф. дисс. на соискание ученой степени к. ф.-м. н.: спец. 01.04.07 / Аликин Денис Олегович. – Екатеринбург, 2012. – 24 с.
62. Кособоков М.С. Формирование микро- и нанодоменных структур в ниобате лития и танталате лития после импульсного лазерного нагрева: автореф. дисс. на соискание ученой степени к. ф.-м. н.: спец. 01.04.07 / Кособоков Михаил Сергеевич. – Екатеринбург, 2016. – 23 с.
63. Коханчик Л.С. Формирование регулярных доменных структур и особенности переключения спонтанной поляризации в кристаллах танталата лития при дискретном облучении электронами / Л.С. Коханчик, Д.В. Иржак // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 285–289.
64. Micro- and Nanodomain Structures Produced by Pulse Laser Heating in Congruent Lithium Tantalate / [V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, D.K. Kuznetsov et al.] // Ferroelectrics. – 2013. – Vol. 443, No.1. – P. 92–105.
65. Формирование ансамблей нанодоменов при переключении поляризации в монокристаллах $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ / [В.Я. Шур, В.А. Шихова, Д.В. Пелегов и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 2195–2199.
66. Voelker U. Domain morphology from *k*-space spectroscopy of ferroelectric crystal / U. Voelker, K. Betzler // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 132104.
67. Исаков Д.В. Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов ниобата бария-стронция методом генерации второй гармоники /

Д.В. Исаков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 11. – С. 2199–2206.

68. Биимпульсная гетеротермальная технология формирования доменных структур в сегнетоэлектриках / [В.В. Крутов, Э.А. Засовин, В.Г. Михалевич и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 5. – С. 908–910.

69. Термоинтерференционный принцип формирования регулярных доменных структур в сегнетоэлектриках / [В.В. Крутов, Э.А. Засовин, В.Г. Михалевич и др.] // Радиотехника. – 2007. – № 9. – С. 5–10.

70. First-order quasi-phase matched LiNbO_3 waveguide periodically poled by applying external field for efficient blue second-harmonic generation / [M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 62, No. 3. – P. 435–437.

71. Вакс В.Г. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок – беспорядок в кристаллах / В.Г. Вакс, В.И. Зиненко, В.Е. Шнейдер // УФН. – 1983. – Т. 141, № 4. – С. 629–673.

72. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков / В.Г. Вакс. – М.: Наука, 1973. – 328 с.

73. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский. – Л.: Наука, 1985. – 396 с.

74. Ищук В.М. Том 1: Сегнето-антисегнетоэлектрические фазовые переходы / В.М. Ищук. – Донецк: Изд-во «Ноулидж», 2012. – 590 с.

75. Струков Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1983. – 240 с.

76. Ландау Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – 584 с.

77. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 528 с.

78. Жирнов В.А. К теории доменных стенок в сегнетоэлектриках / В.А. Жирнов // ЖЭТФ. – 1958. – Т. 35, № 5 (11). – С. 1175–1180.
79. Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: Lithium niobate and lithium tantalate / [D.A. Scrymgeour, V. Gopalan, A. Itagi et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71, No. 5. – P. 184110–184111.
80. Domain Wall Width in Different Ferroelectrics via Perturbation Route / [A. Bandyopadhyay, A. Sengupta, K. Choudhary et al.] // World J. of Cond. Matt. Phys. – 2012. – Vol. 2. – P. 91–95.
81. Characterization of submicron particles of tetragonal BaTiO₃ / [R. Asiaie, W. Zhu, S.A. Akbar et al.] / Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 8, No. 1. – P. 226–234.
82. Intristic Ferroelectric Coercive Field / [S. Ducharme, V.M. Fridkin, A.V. Bune et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84. – P. 175–179.
83. Kinetics of ferroelectric switching in ultrathin films / [G. Vizdrik, S. Ducharme, V.M. Fridkin et al.] // Phys. Rev. B – 2003. – Vol. 68. – P. 094113–094114.
84. Дисперсия времени переключения и сохранение бистабильных состояний в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра – Блоджетт / [А.Р. Гейвандов, С.П. Палто, С.Г. Юдин и др.] // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 126, № 1. – С. 99–112.
85. Homogeneous switching in ultrathin ferroelectric films / [R. Gaynutdinov, S. Yudin, S. Ducharme et al.] // J. Phys.: Cond. Matter. – 2011. – Vol. 24, No. 1. – P. 015902.
86. Ferroelectricity and Nentragonality in Ultrathin PbTiO₃ Films / [C. Lichtensteiger, J.-M. Triscone, J. Junquera et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 94, No. 2. – P. 047603–047801.

87. Coercive field of ultrathin $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ epitaxial films / [N.A. Pertsev, J.R. Conteras, V.G. Kukhar et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83. – P. 3356–3359.
88. Polarization Swithing without Domain Formation at the Intrinsic Coercive Field in Ultrathin Ferroelectric PbTiO_3 / [M.J. Highand, T.T. Fister, M.-I. Richard et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 105, No. 10. – P. 167601–167801.
89. Polarization switching kinetics in ultrathin ferroelectric barium titanate film / [R. Gaynutdinov, M. Minnekaev, S. Mitko et al.] // Phys. B: Cond. Matt. – 2013. – Vol. 424, № 9. – P. 8–12.
90. Двумерные сегнетоэлектрики / [Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто и др.] // УФН. – 2000. – Т. 170, № 3. – С. 247–262.
91. A ferroelectric memristor / [A. Chanthbouala, V. Garcia, R.O. Cherifi et al.] // Nat. Mat. – 2012. – Vol. 11, No. 9. – P. 860–864.
92. Фридкин В.М. Сегнетоэлектричество в наноразмерной области / В.М. Фридким, С. Дюшарм // УФН. – 2014. – Т. 184, № 6. – С. 645–651.
93. McCash K. Competing polarization reversal mechanisms in ferroelectric nanowires / K. McCash, A. Srikanth, I. Ponomareva // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86, No. 12. – P. 214108–214109.
94. Stefanovich L.I. Hysteretic phenomena and switching effects under phase transitions in external field / L.I. Stefanovich // Физика низких температур. – 1999. – Т. 25, №. 1. – С. 33–37.
95. Bandyopadhyay A.K. Solitons and critical breakup fields in lithium niobate type uniaxial ferroelectrics / A.K. Bandyopadhyay, P.C. Ray, V. Gopalan // Eur. Phys. J. B. – 2008. – Vol. 65, No. 9. – P. 525–531.
96. Лайнс. М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 736 с.

97. Кинетика электронной эмиссии из сегнетоэлектрического кристалла ТГС / [А.А. Сидоркин, С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская и др.] // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 4. – С. 725–726.
98. Воздействие слабых импульсных магнитных полей на кристаллы триглицинсульфата / [М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 3. – С. 513–517.
99. Шут В.Н. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата с неоднородным распределением примеси хрома / В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, С.Р. Сырцов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 115–118.
100. Модели и расчет аномального поведения тепловых и электрических свойств совершенных кристаллов триглицинсульфата / [В.И. Алтухов, И.С. Касьяненко, Б.А. Казаров и др.] // Physical and Mathematical Science. – 2015. – № 2. – С. 708–712.
101. Гладкий В.В. Медленная релаксация полидоменного сегнетоэлектрика в слабых электрических полях / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 2. – С. 353–357.
102. Стефанович Л.И. Влияние давления на кинетику упорядочения сплавов / Л.И. Стефанович // Физика и техника высоких давлений. – 1999. – Т. 21, № 10. – С. 33–39.
103. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества / И.С. Желудев. – М.: Атомиздат, 1973. – 472 с.
104. Вторичное излучение синтетического опала, заполненного сегнетоэлектриком нитритом натрия / [Ю.П. Войнов, Н.Ф. Габитова, В.С. Горелик и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 7. – С. 1333–1337.
105. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах / [С.В. Барышников,

Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1172–1176.

106. Горелик В.С. Оптические и диэлектрические свойства наноструктурированных фотонных кристаллов, заполненных сегнетоэлектриками и металлами / В.С. Горелик // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 7. – С. 1252–1258.

107. Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses / [R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353, No. 47-51. – P. 4457–4461.

108. Милинский А.Ю. Диэлектрические свойства системы нитрат калия – нитрат аммония / А.Ю. Милинский, А.А. Антонов // Физика конденсированного состояния. – 2015. – № 3. – С. 39–47.

109. Необычное спонтанное закручивание кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в крутильном маятнике ниже точки Кюри / [С.А. Гриднев, О.Н. Иванов, Л.П. Михайлова и др.] // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 693–696.

110. Диэлектрические свойства нанопористой матрицы MCM-41, заполненной сегнетоэлектриком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / [С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский и др.] // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 987–990.

111. Brehat F. Analysis of the temperature-dependent lattice modes in sodium nitrite by infrared spectroscopy / F. Brehat, B. Wyncke // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1985. – No 18. – P. 1705–1720.

112. Freeman E.S. The kinetics of the thermal decomposition of sodium nitrate and of the reaction between sodium nitrite and oxygen / E.S. Freeman // J. of Physical Chemistry. – 1956. – No. 11. – P. 1487–1493.

113. Gaba V.M. Baric shift of phase transition in ammonium sulfate crystals / V.M. Gaba // Acta Physica Polonica A. – 2010. – Vol. 117, No. 1. – P. 126–128.

114. Nanoscale imaging of domains and domain walls in periodically poled ferroelectrics using atomic force microscopy / [J. Wittborn, C. Canalias, K.V. Rao et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – No. 80. – P. 1622.
115. Влияние внешнего периодического воздействия на кинетику фрагментации металлов при интенсивной пластической деформации / [А.В. Хоменко, Д.С. Трощенко, Д.В. Бойко и др.] // *Журнал нано- и электронной физики.* – 2015. – Т. 7, № 1. – С. 01039 (11с).
116. Ан Фам Май. Исследование физических аномалий в монокристаллах LiNbO_3 : автореф. дисс. на соискание ученой степени к. ф.-м. н.: спец. 01.04.04 / Фам Май Ан. – Волгоград, 2014. – 16 с.
117. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
118. Пугачев А.М. Исследование фазового перехода в танталате лития методом бриллюэновской спектроскопии / А.М. Пугачев, С. Кожима, Х. Анвар // *Физика твердого тела.* – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 988–989.
119. Abrahams S.C. Ferroelectric lithium tantalate-1 single crystal X-ray diffraction study at 24°C / S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1967. – Vol. 28. – P. 1685–1692.
120. Atomic Layer Deposition of Lithium Tantalate Solid-State Electrolytes / [J. Liu, M.N. Banis, X. Li et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2013. – Vol. 117. – P. 20260–20267.
121. Крук А.А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: автореф. дисс. на соискание ученой степени к. ф.-м. н.: спец. 01.04.07 / Крук Александр Александрович. – Апатиты, 2015. – 24 с.
122. Формирование самоорганизованных нанодоменных структур в ниобате лития после импульсного нагрева инфракрасным лазером / [М.С. Кособоков, В.Я. Шур, Е.А. Мингалиев и др.] // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57, № 10. – С. 1967–1971.

123. Dynamics of ferroelectric domain growth in the field of atomic force microscope / [A. Argonin, M. Molotskii, Y. Rosenwaks et al.] // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – P. 104012 (6).

124. Аникьев А.А. Плотность одно- и двухчастичных состояний в кристаллах ниобата лития / А.А. Аникьев // Оптические приборы и системы: сборник статей. – 2013. – С. 229–247.

125. Abrahams S.C. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C / S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – P. 997–1012.

126. Jorgensen P.J. High temperature transport processes in lithium niobate / P.J. Jorgensen, R.W. Bartlett // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – Vol. 30. – P. 2639–2648.

ДОДАТОК А

Фур'є перетворення рівняння (2.12)

$$\frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = \Delta K(s, \tau) + [\alpha - K(0, \tau) - 3\bar{\pi}^2] K(s, \tau). \quad (\text{A.1})$$

Пряме та зворотнє Фур'є-перетворення рівняння (A.1):

$$\begin{aligned} K(s, \tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}(q, \tau) \exp(iqs) d^3q, \\ \tilde{K}(q, \tau) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} K(s, \tau) \exp(-iqs) d^3s. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Враховуючи співвідношення (A.2), рівняння (A.1) можна переписати, як

$$\frac{d\tilde{K}(q, \tau)}{d\tau} = \left(-q^2 + [\alpha - K(0, \tau) - 3\bar{\pi}^2] \right) \tilde{K}(q, \tau). \quad (\text{A.3})$$

Після інтегрування та розв'язання звичайного диференційного рівняння (A.3), вдається отримати наступний вираз

$$K(0, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}(q, \tau) d^3q = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}(q, 0) \exp(-q^2\tau) d^3q \cdot \exp\left(\alpha\tau - \int_0^\tau (K(0, \tau') - 3\bar{\pi}^2) d\tau'\right). \quad (\text{A.4})$$

Після введення позначення $\varsigma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}(q, 0) \exp(-q^2\tau) d^3q$ права частина рівняння (A.4) набуває вигляду

$$K(0, \tau) = \varsigma(\tau) \exp\left(\alpha\tau - \int_0^\tau (K(0, \tau') - 3\bar{\pi}^2) d\tau'\right). \quad (\text{A.5})$$

Після диференціювання по часу виразу (A.5) отримуємо рівняння

$$\frac{dK(0, \tau)}{d\tau} = \dot{\varsigma}(\tau) \exp\left(\alpha\tau - \int_0^\tau (K(0, \tau') - 3\bar{\pi}^2) d\tau'\right) + \alpha K(0, \tau) - (K(0, \tau) - 3\bar{\pi}^2) K(0, \tau). \quad (\text{A.6})$$

Якщо домножити перший доданок правої частини рівняння (A.6) на $\varsigma(\tau)$ та розділити на нього ж, то рівняння (A.6) записується, як

$$\frac{dK(0, \tau)}{d\tau} = \left(\frac{\dot{\varsigma}(\tau)}{\varsigma(\tau)} + \alpha - K(0, \tau) + 3\bar{\pi}^2(\tau) \right) K(0, \tau). \quad (\text{A.7})$$

Порівняння рівнянь (А.7) та (А.1) показує, що $\frac{\dot{\varsigma}(\tau)}{\varsigma(\tau)} = -q^2$. Щоб знайти $\varsigma(\tau)$

та $\dot{\varsigma}(\tau)$, необхідно знати $\tilde{K}(q, 0)$

$$\tilde{K}(q, 0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} K(s, 0) \exp(-iqs) d^3s. \quad (\text{A.8})$$

Якщо припустити, що початкова кореляційна функція має гаусову форму

$$K(s, 0) = K_0 \exp(-s^2 / (2r_c^2(0))), \quad (\text{A.9})$$

де $r_c(0)$ - початковий кореляційний радіус. Тоді, підставляючи (А.9) у (А.8)

та, тричі використовуючи інтеграл Гаусу $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\pi/\alpha}$, приходимо

до наступного виразу

$$\tilde{K}(q, 0) = \frac{K_0 r_c^3(0)}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3r_c^2(0)q^2}{2}\right). \quad (\text{A.10})$$

За допомогою (А.10) функцію $\varsigma(\tau)$ можна переписати, як

$$\varsigma(\tau) = \frac{K_0 r_c^3(0)}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-q^2 \left(\frac{3r_c^2(0)}{2} + \tau\right)\right) d^3q. \quad (\text{A.11})$$

З використанням інтегралу Гаусу, функцію (А.11) можна переписати, як

$$\varsigma(\tau) = \frac{K_0}{3\sqrt{3}} \cdot \left(1 + \frac{2\tau}{3r_c^2(0)}\right)^{-3/2}, \quad (\text{A.12})$$

а часова похідна від функції $\varsigma(\tau)$ відповідно становить

$$\dot{\varsigma}(\tau) = -\frac{K_0}{3\sqrt{3}r_c^2(0)} \left(1 + \frac{2\tau}{3r_c^2(0)}\right)^{-5/2}. \quad (\text{A.13})$$

Тоді

$$\frac{\dot{\varsigma}(\tau)}{\varsigma(\tau)} = -\frac{1}{r_c^2(0) \left(1 + 2\tau/3r_c^2(0)\right)}. \quad (\text{A.14})$$

Оскільки за визначенням

$$\frac{1}{r_c^2(\tau)} \equiv \frac{\int q^2 \tilde{K}(\mathbf{q}, \tau) d^3 q}{\int \tilde{K}(\mathbf{q}, \tau) d^3 q} = -\frac{\dot{\zeta}(\tau)}{\zeta(\tau)}, \quad (\text{A.15})$$

то з урахуванням (A.14) можна записати наступний вираз для кореляційного радіусу неоднорідності, як функції часу

$$r_c(\tau) = \sqrt{r_c^2(0) + 2\tau/3}. \quad (\text{A.16})$$

Тоді рівняння (A.7) набуває вигляду

$$\frac{dD(\tau)}{d\tau} = \left(\alpha - \frac{1}{r_c^2(\tau)} - D(\tau) + 3\pi^2 \right) D(\tau). \quad (\text{A.17})$$

ДОДАТОК Б

Список публікацій здобувача

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.

Продовж. дод. Б

Апробація результатів дисертації

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. VI Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 15–18 октября 2013 г., форма участі – постерна доповідь);
2. V Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 25–29 мая 2015 г., форма участі – публікація тез).
3. V Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація в твердых тілах» (Вінниця, 25–28 травня 2015 р., форма участі – публікація тез).
4. Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, 18–22 квітня 2016 р., форма участі – публікація тез).
5. VII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 25–28 ноября 2016 г., форма участі – публікація тез).
6. X Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (Київ, 20–21 квітня 2017 р., форма участі – публікація тез).
7. VII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 29 мая – 2 июня 2017 г., форма участі – публікація тез).

8. V International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Chernivtsi, 23–26 August 2017, форма участі – постерна доповідь).
9. VI Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація в твердых тілах» (Вінниця, 22–24 травня 2018 р., форма участі – усна доповідь).
10. VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 28 мая – 2 июня 2018 г., форма участі – публікація тез).
11. 18-та Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики теорії конденсованої речовини (Львів, 7-8 червня 2018 р., форма участі – усна доповідь).