Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

УДК 537.226

Оригинальная статья

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ДОМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Н.Н. Большакова, Е.В. Вахтеров, А.И. Иванова, Б.Б. Педько, Е.М. Семенова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

semenova_e_m@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.065

Аннотация: В работе представлены результаты исследований термоиндуцированных доменных процессов в хромсодержащих кристаллах триглицинсульфата. Показано, что изменение температуры кристаллов ТГС: Cr^{3+} в отсутствие внешних электрических полей сопровождается перестройкой доменной структуры, которая наиболее интенсивно происходит в области фазового перехода. Деполяризующее поле величиной $\sim 1,4 \cdot 10^5$ В·м⁻¹, которое порождается градиентным изменением температуры образца, вызывает процесс переключения его доменной структуры. В неотожженных кристаллах при концентрациях примеси, превышающих $5 \cdot 10^{-3}$ вес. % процессы переключения затруднены, а интенсивность термоиндуцированных доменных процессов существенно ниже аналогичных для образцов с меньшим содержанием примеси. На интенсивность процессов переключения кристаллов ТГС: Cr^{3+} существенное влияние оказывает скорость их нагревания. Зависимости интегрального числа скачков переполаризации от скорости нагревания образцов $N = f(V)$ носят экстремальный характер. Экстремумы кривых $N = f(V)$ лежат в интервалах скоростей $(0,2 - 0,8)$ К·с⁻¹. Доменная структура кристаллов ТГС: Cr^{3+} состоит из матрицы основного домена, линзовидных и ламелеобразных доменов. Под воздействием электронного пучка наблюдается эволюция доменной структуры, сопровождающаяся ростом доменов, их слиянием и переключением образца. Высокотемпературный отжиг кристаллов приводит к их полидоменизации.

Ключевые слова: триглицинсульфат, доменная структура, лиганд, процессы переключения, отжиг.

1. Введение

Среди различных задач, относящихся к физике конденсированного состояния вещества, значительное внимание уделяется выяснению взаимосвязей между структурными состояниями и физическими свойствами кристаллов. В последние годы внимание исследователей направленно на полярные диэлектрики. Это обусловлено тем, что к чисто научному аспекту проблемы добавляется определенный практический интерес, вызванный разработкой и применением принципиально нового типа приемников излучения и систем тепловидения. Главной проблемой, определяющей дальнейшее развитие инфракрасной техники, является повышение ее чувствительности. Решение данной задачи заключается в поиске оптимального пироактивного материала, обладающего наиболее высоким порогом точности и надежности. Из всех известных в настоящее время полярных диэлектриков самым подходящим для использования в

качестве активного элемента пирозлектрического приемника или преобразователя излучения является кристалл триглицинсульфата (ТГС) и его изоморфы [1-4].

Имея целый ряд преимуществ по сравнению с другими сегнетоэлектриками, кристаллы ТГС не лишены определенных недостатков, главным из которых является неустойчивость монокристаллического состояния. Для устранения этого несовершенства применяется ряд методов, наиболее распространенным из которых является введение в кристалл в процессе его выращивания активных примесей типа внедрения и замещения [1, 2, 5-8].

Работа преобразователей инфракрасного излучения должна быть обеспечена при различных внешних воздействиях, в том числе и экстремальных. В связи с этим необходимо знать поведение функционального материала на основе ТГС в этих условиях. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о термоиндуцированных процессах переключения хромсодержащих кристаллов триглицинсульфата.

2. Объекты и методы исследования

Исследования проведены на образцах монокристаллов ТГС, легированных ионами хрома различных концентраций. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины полярного среза, на которые наносились серебряные электроды методом вакуумного напыления. Кристаллы подвергались отжигу при температуре 100 °С в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением. Петли диэлектрического гистерезиса образцов получены методом Сойера-Тауера [9, 10]. Емкость образцов измерена компенсационным методом. Относительная диэлектрическая проницаемость рассчитана по формуле плоского конденсатора. Термоиндуцированные процессы перестройки доменной структуры кристаллов изучены методом теплового эффекта Баркгаузена (ТЭБ). Интенсивность доменных процессов оценивалась по скорости следования скачков переключения [7, 11]. Доменная структура кристалла визуализирована с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV на свежем сколе образца [12, 13]. Определение и расчёт характеристик переключения проведены с погрешностями, не превышающими 10 %.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследования диэлектрических свойств и процессов переключения хромсодержащих кристаллов триглицинсульфата (ТГС: Cr^{3+}) в переменных электрических полях показали, что петли диэлектрического гистерезиса неотожженных образцов прямоугольны и практически не искажены для

концентраций примеси, не превышающей $4 \cdot 10^{-3}$ вес.%. Повышение содержания хрома в кристалле до $5,9 \cdot 10^{-3}$ вес.% и $7,3 \cdot 10^{-3}$ вес.% сопровождается тенденцией к перетяжке петель, что свидетельствует об увеличении дефектности образцов и затруднении процессов переключения кристаллов. Отжиг устраняет искажения петель.

В Таблице 1 приведены результаты измерений и расчета диэлектрической проницаемости и характеристик петли гистерезиса для исследуемых кристаллов. Видно, что в результате отжига кристаллов величины относительной диэлектрической проницаемости ε в пределах (9–17)%, коэрцитивного поля E_C – от 9% до 18%, тангенса угла диэлектрических потерь (7–18)% и коэффициента униполярности η – от 3% до 16% уменьшаются, по сравнению с их значениями до отжига образцов. Значения переключаемой поляризации P для отоженных образцов выше аналогичных до отжига на (4–15)%.

Таблица 1. Характеристики диэлектрических свойств и процессов переключения кристаллов ТГС: Cr^{3+} до отжига (1), после отжига (2).

Cr^{3+} 10^{-3} вес.%	ε		$P, 10^{-2}, \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$		$E_C, 10^4, \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$		$\text{tg} \delta$		η	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0	60	50	2,3	2,5	5,8	3,2	0,09	0,07	0,31	0,26
3,0	40	35	2,0	2,3	6,5	5,3	0,11	0,09	0,35	0,33
3,5	30	25	1,4	1,6	10,0	8,5	0,09	0,08	0,30	0,20
5,9	46	42	2,5	2,6	6,7	5,4	0,14	0,12	0,30	0,28
7,3	33	30	2,3	2,5	7,6	6,7	0,14	0,13	0,23	0,18

Кристаллы группы триглицинсульфата относятся к коллинеарным сегнетоэлектрикам, поэтому непосредственно поляризационно-оптическим методом их доменная структура не различается. Термоиндуцированные процессы переключения хромсодержащих кристаллов триглицинсульфата изучены методом ТЭБ. Перед нагреванием кристаллы поляризовались внешним полем. Температура образцов изменялась со скоростью $0,25 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$.

На рис. 1 (линии 1) представлены температурные зависимости скорости следования скачков переключения для неотожженных образцов ТГС: Cr^{3+} . При нагревании исследуемых кристаллов от $T = 0^\circ \text{C}$ скачки переключения появляются при температуре $\sim 10^\circ \text{C}$. Наиболее интенсивно они следуют в области фазового перехода, происходящего при температуре порядка 50°C .

В кристаллах беспримесного ТГС (см. рис. 1 а) наибольшая скорость следования скачков переключения поляризации составляет порядка

100 импульсов в секунду. Для образца, содержащего $3,0 \cdot 10^{-3}$ вес.% примеси, максимум кривой $\dot{N}(T)$ соответствует скорости порядка 600 с^{-1} , а для образца с концентрацией хрома $3,5 \cdot 10^{-3}$ вес.% $\dot{N}_{\text{max}} \sim 280 \text{ с}^{-1}$. С увеличением концентрации хрома до $3,5 \cdot 10^{-3}$ вес.% область термоиндуцированной интенсивной перестройки доменной структуры кристалла ТГС существенно расширяется (см. рис. 1 в) по сравнению с представленными на рис. 1 а, б. При концентрациях примеси хрома $5,9 \cdot 10^{-3}$ вес.% и $7,3 \cdot 10^{-3}$ вес.% (см. рис. 1 г, рис. 1 д) доменная структура интенсивно перестраивается в достаточно узком интервале температур ($25-50$) °С, а максимальные значения для кривых $\dot{N}(T)$ составляют порядка 40 с^{-1} и 4 с^{-1} соответственно.

Рис. 1. Температурные зависимости скорости следования скачков переключения, полученные для неотожжённых (1) и отождённых (2) кристаллов ТГС: Cr^{3+} : а – $C = 0$, б – $C = 3,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%, в – $C = 3,5 \cdot 10^{-3}$ вес.%, г – $C = 5,9 \cdot 10^{-3}$ вес.%, д – $C = 7,3 \cdot 10^{-3}$ вес.%.

В случае кристаллов ТГС: Cr^{3+} при концентрациях примеси $(3,0-3,5) \cdot 10^{-3}$ вес.% интенсивность процессов перестройки доменной структуры значительно выше, чем в беспримесном кристалле ТГС (см. рис. 1). Это свидетельствует о том, что в данном случае примеси являются центрами зародышеобразования и вовлекают в процесс переполяризации все новые домены. При концентрациях примеси $(5,9-7,3) \cdot 10^{-3}$ вес.% интенсивность процессов перестройки доменной структуры кристаллов существенно снижается. По-видимому, большое содержание примеси становится стопором для движения доменных стенок.

Кристаллы ТГС: Cr^{3+} подвергались отжигу при температуре 100°C в течение шести часов с последующим медленным охлаждением. На рис. 1

(линии 2) представлены температурные зависимости скорости следования скачков переключения для исследованных кристаллов после их отжига.

Видно, что скачкообразные процессы переключения в отожженных кристаллах ТГС:Cr³⁺ происходят более интенсивно, чем аналогичные до отжига кристаллов. Температурный интервал начала перестройки доменной структуры смещается в область более низких температур на (5–8)К. Кривые $\dot{N}(T)$ проходят через максимумы в районе фазового перехода кристаллов порядка 50 °С. Наблюдается отличие вида кривых $\dot{N}(T)$ для кристалла содержащего 3,5·10⁻³ вес.% примеси до и после его отжига (см. рис.1 в). В состаренном кристалле область интенсивной перестройки доменной структуры существенно более широкая, чем аналогичная для отожженного кристалла. По-видимому, это обусловлено миграцией освободившихся после отжига дефектов и увеличением подвижности доменных стенок.

Интенсивность процессов переключения кристаллов группы ТГС существенно зависит не только от концентрации примеси, но и от скорости их нагревания. Зависимости интегрального числа скачков переполяризации от скорости нагревания образцов $N = f(V)$ носят экстремальный характер (см. рис. 2). Экстремумы кривых $N = f(V)$ лежат в интервалах скоростей (0,4–0,6) К·с⁻¹.

Рис. 2. Зависимости интегрального числа скачков переключения от скорости нагревания кристаллов ТГС:Cr³⁺: а — $C = 0$; б — $C = 3,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%, в — $C = 3,5 \cdot 10^{-3}$ вес.%.

Экстремальные зависимости $N = f(V)$ свидетельствуют о том, что

при малой скорости изменения температуры доменная структура перестраивается медленно. С увеличением скорости нагревания интенсивность доменных процессов увеличивается, достигая максимума при определенной для каждого кристалла скорости. При более высоких скоростях нагревания число скачков Баркгаузена вновь уменьшается. Изменение температуры является только необходимым условием скачкообразного изменения поляризации кристалла. Достаточным условием следует считать наличие определенной скорости изменения этого воздействия. С другой стороны, возникновение скачков переполаризации при изменении температуры кристаллов группы ТГС связано с появлением деполяризующего внутреннего электрического поля [11]. Расчет полей, проведенных для центральной части пластины при направлении теплового потока вдоль оси [001] кристалла и скорости нагревания $0,25 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ показал, что в центральной части пластины ТГС:Cr³⁺ возникает деполяризующее поле $\sim 1,4 \cdot 10^5 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$. Коэрцитивные поля для хромсодержащих кристаллов ТГС имеют порядок $0,7 \cdot 10^5 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$. Деполяризующее поле указанной выше величины вполне способно вызвать процесс переключения доменной структуры.

Рис. 3. Доменная структура ТГС:Cr³⁺ ($C = 5,9 \cdot 10^{-3}$ вес.%) до отжига: а – $U_y = 1,5 \text{ кВ}$, б – $U_y = 2,5 \text{ кВ}$. Увеличение $\times 150$.

Напряженность деполяризующего поля прямо пропорциональна скорости нагревания образца. При малых скоростях нагревания поле невелико, поэтому и число скачков переключения незначительное. С увеличением скорости нагревания скачкообразные процессы происходят более интенсивно (максимумы кривых). В области высоких скоростей нагревания переключение происходит слишком быстро, и число скачков уменьшается.

Процессы переключения сегнетоэлектрических кристаллов осуществляются путем зарождения доменов новой фазы, движением доменных стенок и их объединением. Домены в кристаллах ТГС:Cr³⁺

визуализированы с помощью растрового электронного микроскопа на свежем сколе образца, содержащего $C = 5,9 \cdot 10^{-3}$ вес.% примеси хрома. Доменная структура кристалла ТГС:Cr³⁺ до его отжига представлена на рис. 3. В матрице основного домена (см. рис. 3 а) выявляется незначительное количество линзовидных доменов, которые занимают порядка 3 % объема образца. С ростом ускоряющего напряжения (U_y) до 2,5 кВ исходные линзовидные домены увеличиваются в размерах и преобразуются в ламели (см. рис. 3 б).

Изображения доменной структуры кристалла ТГС:Cr³⁺ после его отжига приведены на рис. 4. Видно, что при $U_y = 2$ кВ структура в основном состоит из стержней, внутри которых наблюдается незначительное количество линзообразных доменов. Рост ускоряющего напряжения от 2,5 кВ до 4 кВ приводит к укрупнению стержневидной доменной структуры. При дальнейшем увеличении ускоряющего напряжения до 6 кВ начинается зарядка поверхности образца, что затрудняет наблюдение доменной структуры.

Полученные результаты согласуются с приведенными в работе [12], в которой показано, что доменная структура кристаллов ТГС с хромом отличается высокой степенью статической униполярности. Иногда в монодоменных областях встречаются отдельные линзовидные домены, которые на порядок отличаются друг от друга в размерах, а также скопления линзовидных доменов, которые, срастаясь, образуют сложный «узор».

Известно [12], что введение в растущий кристалл ТГС ионов хрома приводит к стабилизации униполярного состояния. Однако из-за неоднородного вхождения в кристалл ионов хрома наряду с монодоменными участками наблюдаются участки с большим числом доменов с искривленными стенками. Эффективные размеры сечения доменов меняются примерно на порядок от 1500 до 17000 нм. Такой разброс значений указывает на неоднородность распределения примеси. Дефекты и примесь хрома способствуют созданию непереключаемых областей и усиливают униполярность сегнетоэлектрика. В образцах, легированных хромом, примесь приводит к усложнению доменной структуры (к срастанию линз), что, возможно, говорит о неравномерном вхождении ее в кристаллическую решетку ТГС.

Среди примесей типа внедрения наиболее сильное влияние на процессы переполяризации кристаллов ТГС оказывает хром [8,11]. При вхождении ионов хрома в растущий кристалл ТГС формируется кластер – объемный и полярный хелатный комплекс. Он состоит из центрального иона:Cr³⁺, атомов азота и кислорода глициновых молекул *GII* и *GIII*, и

атомов кислорода сульфатных групп. Химическая формула комплекса имеет вид: $Cr^{3+}(NH_2CH_2COO)_2 \cdot H_2CO_4^{2-} \cdot HSO_{4-}$, что дает основание предполагать возможность возникновения дефекта в виде иона HSO_{4-} .

Рис. 4. РЭМ-изображения доменной структуры, полученные для образца кристалла ТГС: Cr^{3+} ($C = 5,9 \cdot 10^{-3}$ вес.%) при увеличении $\times 200$: а – ускоряющее напряжение $U_y = 2,0$ кВ; б – $U_y = 2,5$ кВ, в – $U_y = 3,0$ кВ, г – $U_y = 4,0$ кВ, д – $U_y = 5,0$ кВ, е – $U_y = 6,0$ кВ.

Положение протонов при группах SO_{4-} связаны с направлением вектора спонтанной поляризации, что лежит в основе механизма ее стабилизации в хромсодержащих кристаллах ТГС. Внедряясь в

кристаллическую решетку и образуя объемные заряженные комплексы, хром изменяет габитус кристалла ТГС, приводит к возникновению внутреннего смещающего поля и закреплению спонтанной поляризации.

4. Заключение

Комплексные исследования процессов переключения и диэлектрических свойств хромсодержащих кристаллов триглицинсульфата показали, что как под воздействием переменного электрического поля, так и при изменении температуры в отсутствие поля в них происходят процессы перестройки доменной структуры. Установлено, что в неотожженных кристаллах при концентрациях примеси, превышающих $5 \cdot 10^{-3}$ вес. % процессы переключения затруднены, а интенсивность термоиндуцированных доменных процессов существенно ниже аналогичных для образцов с меньшим содержанием примеси.

В результате отжига кристаллов значения коэрцитивных полей уменьшаются, а переключаемой поляризации увеличиваются. Изменение температуры кристаллов ТГС: Cr^{3+} в отсутствие внешних электрических полей сопровождается перестройкой доменной структуры, которая наиболее интенсивно происходит в области фазового перехода. На интенсивность процессов переключения кристаллов ТГС: Cr^{3+} существенное влияние оказывает скорость их нагревания. Зависимости интегрального числа скачков переполяризации от скорости нагревания образцов $N = f(V)$ носят экстремальный характер. Доменная структура кристаллов ТГС: Cr^{3+} состоит из матрицы основного домена, линзовидных и ламелеобразных доменов. Под воздействием электронного пучка наблюдается эволюция доменной структуры, сопровождающаяся ростом доменов, их слиянием и переключением образца. Высокотемпературный отжиг кристаллов приводит к их полидоменизации.

Влияние лигандов на структуру и физические свойства кристаллов зависит не только от их концентрации, но и от сил хелатных связей, соответствующих примесей внутри структуры кристаллической решетки ТГС. Искажения кристаллической решетки ТГС вокруг примесей Cr^{3+} велико, поэтому вокруг них образуются сильные внутренние поля.

Библиографический список:

1. **Juliana, S.G.** Studies on growth, mechanical, spectral and dielectric properties of triglycine sulpho phosphate crystals doped with *L*-tartaric acid / S.G. Juliana, P. Selvarajan, S. Perumal // International Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2016. – V. 3. – I. 9. – P. 78-81.
2. **Batra, A.K.** Growth and characterization of doped DTGS crystals for infrared sensing devices / A.K. Batra, M.D. Aggarwal, R.B. Lal // Materials Letters. – 2003. – V. 57. – I. 24-25. – P. 3943-3948. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00244-1.
3. **Fugiel, B.** Quasi-pyroelectricity in the TGS crystal / B. Fugiel // Philosophical Magazine. – 2019. – V. 99. – I. 11. – P. 1327-1334. DOI: 10.1080/14786435.2019.1580398.
4. **Gaur, S.P.** Low temperature growth of pyroelectric triglycine sulfate single crystal for passive infrared

- sensing / S.P. Gaur, Sandhya, S. Kumar et al. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2115. – I. 1. – P. 030400-1-030400-4. DOI: 10.1063/1.5113239.
5. **Terasawa, Y.** Preferences of polarity and chirality in triglycine sulfate crystals by alanine ghost / Y. Terasawa, T. Kikuta, M. Ichiki et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – V. 151. – Art. № 109890. – 7 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109890.
6. **Alexandru, H.V.** Pure and doped triglycine sulfate crystals / H.V. Alexandru // Annals of the New York Academy of Sciences. – 2009. – V. 1161. – I. 1. – P. 387-396. DOI: 10.1111/j.1749-6632.2008.04080.x.
7. **Багрышева, И.С.** Процессы переключения дейтерированных кристаллов триглицинсульфата / И.С. Багрышева, Н.Н. Большакова, А.И. Иванова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып.11. – С. 40-47. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.040.
8. **Rudyak, V.M.** Investigation of pyroelectric properties of triglycine sulphate crystals doped with metal ions / V.M. Rudyak, A.A. Bogomolov, N.N. Bolshakova et al. // Ferroelectrics. – 1981. – V. 33. – I. 1. – P. 25-30. DOI: 10.1080/00150198108008065.
9. **Pecherskaya, E.A.** The use of the Sawyer-Tower method and its modifications to measure the electrical parameters of ferroelectric materials / E. A. Pecherskaya // Measurement Techniques. – 2007. – V. 50. – I. 10. – P. 1101-1107. DOI: 10.1007/s11018-007-0205-1.
10. **Bouregba, R.** Numerical extraction of the true ferroelectric polarization due to switching domains from hysteresis loops measured using a Sawyer-Tower circuit / R. Bouregba, G. Poullain // Ferroelectrics. – 2002. – V. 274. – I. 1. – P. 165-181. DOI: 10.1080/00150190213947.
11. **Рудяк, В.М.** Процессы переключения в нелинейных кристаллах / В.М. Рудяк. – М: Наука, 1986. – 244 с.
12. **Иванова, А.И.** Температурные наблюдения эволюции доменной структуры триглицинсульфата методом РЭМ / А.И. Иванова, Р.М. Гречишкин, Н.Н. Большакова, В.А. Беляков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 9. – С. 49-53.
13. **Большакова, Н.Н.** Влияние ионов ниобия на диэлектрические и переполаризационные свойства кристаллов титаната бария / Н.Н. Большакова, С.Д. Завьялова, Г.М. Некрасова, Е.М. Семенова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 42-52. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.042.

References:

1. Juliana S.G., Selvarajan P., Perumal S. Studies on growth, mechanical, spectral and dielectric properties of triglycine sulpho phosphate crystals doped with *L*-tartaric acid, *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016, vol.3, issue 9, pp. 78-81.
2. Batra A.K., Aggarwal M.D., Lal R.B. Growth and characterization of doped DTGS crystals for infrared sensing devices, *Materials Letters*, 2003, vol. 57, issue 24-25, pp. 3943-3948. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00244-1.
3. Fugiel B. Quasi-pyroelectricity in the TGS crystal, *Philosophical Magazine*, 2019, vol. 99, issue 11, pp. 1327-1334. DOI: 10.1080/14786435.2019.1580398.
4. Gaur S.P., Sandhya, Kumar S. et al. Low temperature growth of pyroelectric triglycine sulfate single crystal for passive infrared sensing, *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2115, issue 1, pp. 030400-1-030400-4. DOI: 10.1063/1.5113239.
5. Terasawa Y., Kikuta T., Ichiki M. et al. Preferences of polarity and chirality in triglycine sulfate crystals by alanine ghost, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, vol. 151, art. no. 109890. 7 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109890.
6. Alexandru H.V. Pure and doped triglycine sulfate crystals, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2009, vol. 1161, issue 1, pp. 387-396. DOI: 10.1111/j.1749-6632.2008.04080.x.
7. Bagrysheva I.S., Bolshakova N.N., Ivanova A.I. et al. Protessy pereklyucheniya deiterirovannykh kristallov triglitsinsul'fata [Deuterated triglicine sulfate crystals switching processes], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, vol. 11, pp. 40-47. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.040. (In Russian).
8. Rudyak V.M., Bogomolov A.A., Bolshakova N.N. et al. Investigation of pyroelectric properties of triglycine sulphate crystals doped with metal ions, *Ferroelectrics*, 1981, vol. 33, issue 1, pp. 25-30. DOI: 10.1080/00150198108008065.
9. Pecherskaya E.A. The use of the Sawyer-Tower method and its modifications to measure the electrical parameters of ferroelectric materials, *Measurement Techniques*, 2007, vol. 50, issue 10, pp. 1101-1107. DOI: 10.1007/s11018-007-0205-1.
10. Bouregba R., Poullain G. Numerical extraction of the true ferroelectric polarization due to switching domains

from hysteresis loops measured using a Sawyer-Tower circuit, *Ferroelectrics*, 2002, vol. 274, issue 1, pp. 165-181. DOI: 10.1080/00150190213947.

11. Rudyak V.M. *Processy pereklyucheniya v nelinejnyh kristallah* [Switching processes in nonlinear crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1986, 244 p. (In Russian).

12. Ivanova A.I., Grechishkin R.M., Bolshakova N.N., Belyakov V.A. Temperature observation of the evolution of the domain structure of Triglycine Sulphate by SEM, *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2015, vol. 9, issue 5, pp. 908-912. doi: 10.1134/S1027451015050079.

13. Bolshakova N.N., Zaviyalova S.D., Nekrasova G.M., Semenova E.M. Vliyanie ionov niobiya na dielektricheskie i perepolarizatsionnye svoystva kristallov titanata bariya [Effects of niobium-doping on the dielectric and switching properties of barium titanate crystals], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, vol. 12, pp. 42-52. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.042. (In Russian).

Original paper

THERMAL-INDUCED DOMAIN PROCESSES IN TRIGLYCINE SULFATE CRYSTALS WITH CHROMIUM IMPURITIES

N.N. Bolshakova, E.V. Vahterov, A.I. Ivanova, B.B. Ped'ko, E.M. Semenova

Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.065

Abstract: The article presents the results of studies of thermally induced domain processes in chromium-containing crystals of triglycine sulfate (TGS). It is shown that a change in the temperature of TGS:Cr³⁺ crystals in the absence of external electric fields is accompanied by a rearrangement of the domain structure, that occurs most intensively in the region of the phase transition. A depolarizing field of $\sim 1,4 \cdot 10^5$ V m⁻¹, which is generated by a gradient change in the temperature of the sample, causes the process of switching its domain structure. In unannealed crystals at impurity concentrations exceeding $5 \cdot 10^{-3}$ wt.%, switching processes are hindered, and the intensity of thermally induced domain processes is significantly lower than that for samples with a lower impurity content. The intensity of the switching processes of TGS:Cr³⁺ crystals is significantly influenced by the rate of their heating. The dependences of the integral number of polarization-reversal jumps on the heating rate of the samples $N = f(V)$ are extreme. The extrema of the $N = f(V)$ curves lie in the rate intervals (0,2–0,8) K·sec⁻¹. The domain structure of TGS:Cr³⁺ crystals consists of a matrix of the main domain, lenticular and lamellar domains. Evolution of the domain structure is observed under the influence of an electron beam, accompanied by the growth of domains, their coalescence, and sample switching. High-temperature annealing of crystals leads to their polydomenization.

Keywords: triglycine sulfate, domain structure, ligand, switching processes, annealing.

Большакова Наталья Николаевна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Вахтеров Евгений Викторович – аспирант кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Педько Борис Борисович – к.ф.-м.н., декан физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Семенова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Nataly N. Bolshakova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Evgeniy V. Vahterov – postgraduate student, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physics Department, Tver State University

Boris B. Ped'ko – Ph. D., Dean of the Faculty of Physics and Technology, Tver State University

Elena M. Semenova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 10.09.2021; после рецензирования/revised: 12.10.2021; принята/accepted 15.10.2021.