

# Воздействие слабых импульсных магнитных полей на кристаллы триглицинсульфата

© М.Н. Левин, В.В. Постников\*, М.Ю. Палагин\*\*, А.М. Косцов

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

\* Воронежская государственная лесотехническая академия,  
394613 Воронеж, Россия

\*\* Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

E-mail: levin@lev.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2002 г.)

В окончательной редакции 17 июня 2002 г.)

Впервые обнаружено влияние слабых ( $\leq 0.02$  Т) импульсных магнитных полей на сегнетоэлектрические и диэлектрические характеристики номинально чистых кристаллов триглицинсульфата. После кратковременного (секунды) импульсного магнитного воздействия наблюдались долговременные (сотни часов) изменения коэрцитивного поля, температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и времени релаксации диэлектрической проницаемости вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Предполагается, что обнаруженные эффекты обусловлены откреплением доменных стенок и дислокаций от стопоров с последующим формированием новых дефектной и доменной структур.

К настоящему времени накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных, свидетельствующих об уникальной способности относительно слабых ( $< 1$  Т) импульсных магнитных полей (ИМП) существенным образом воздействовать на реальную структуру и свойства немагнитных твердотельных материалов различной природы. В качестве примеров индуцированных ИМП эффектов можно назвать распад примесных фаз в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) [1], изменение пластичности (магнитопластический эффект) ЩГК и немагнитных металлов [2–4], структурные изменения в кристаллах кремния [5], полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$  [6,7],  $A^{II}B^{VI}$  [8], оксидных стеклах [9], молекулярных кристаллах [10] и кристаллизующихся полимерах [11,12].

Известно, что чувствительность к воздействию магнитных полей могут проявлять и сегнетоэлектрики [13]. Сильные магнитные поля ( $> 10$  Т) способны изменить фундаментальные характеристики сегнетоэлектриков: температуру Кюри, частоту мягкой моды [14,15]. Меньшие поля ( $< 1$  Т) влияют на динамику доменной структуры, взаимодействуя с магнитными моментами движущихся доменных стенок (магнитодоменный эффект) [16–18]. Магнитодоменным эффектом, в частности, объясняется магнитное воздействие на стартовые поля хаоса в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) [19]. В магнитных полях меняется характер взаимодействия подвижных заряженных дефектов с доменными стенками, что проявляется, например, в изменении характера диэлектрических потерь [20]. Недавно сообщалось о прямом наблюдении магнитопластического эффекта в сегнетоэлектрических кристаллах [21].

Все это свидетельствует о целесообразности поиска и возможности обнаружения новых индуцированных ИМП эффектов в сегнетоэлектриках.

В данной работе впервые исследовалось влияние слабых ( $\leq 0.02$  Т) ИМП на сегнетоэлектрические, диэлектрические и структурные характеристики номинально чистых кристаллов ТГС. Кристалл ТГС  $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$  был выбран в качестве модельного объекта исследования, поскольку его доменная структура отличается высокой чувствительностью к внешним воздействиям, а сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства достаточно хорошо изучены [22,23].

## 1. Методика эксперимента

Прежде всего подчеркнем, что в отличие от большинства ранее проводившихся исследований в данной работе контролировались изменения характеристик сегнетоэлектрика не во время магнитного воздействия, а после него.

В качестве сегнетоэлектрических характеристик кристалла ТГС измерялись коэрцитивное поле  $E_c$  и точка Кюри — температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$ . Диэлектрические характеристики исследовались по температурным зависимостям активной составляющей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta(T)$  вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Изменения реальной структуры кристалла ТГС, обусловленной его дефектностью, контролировались косвенно: по температурной зависимости времени изотермической релаксации диэлектрической проницаемости кристалла,

выведенного из состояния термодинамического равновесия воздействием ИМП. Последний метод основан на рассмотрении динамики системы доменная стенка–точечные дефекты и ранее успешно использовался для исследования реальной структуры кристалла ТГС при выведении его из термодинамического равновесия электрическим полем [24,25].

Образцы в виде прямоугольных пластин  $7 \times 7$  mm толщиной 0.5 mm с полярной осью  $Y$ , перпендикулярной большим граням, вырезались из монокристалла номинально чистого ТГС, выращенного методом регулируемого понижения температуры пересыщенного водного раствора. После полировки образцов и промывки их в безводном этиловом спирте на большие грани методом термического напыления в вакууме наносились серебряные электроды. Перед исследованиями образцы отжигались на воздухе при  $T = 350$  K в течение 3 h.

Воздействие ИМП осуществлялось сериями  $N = 1500$  симметричных треугольных импульсов с длительностью  $\tau = 40$   $\mu$ s, амплитудой  $B = 0.02$  T и частотой следования 20 ms. ИМП создавалось периодическим разрядом конденсатора через низкоиндуктивный соленоид и контролировалось по току разряда в цепи соленоида и по напряжению индукции на тестовой катушке индуктивности. Обработка ИМП проводилась в сегнетофазе при  $T = 293$  K и в парафазе при  $T = 328$  K. Сегнетоэлектрическая ось  $Y$  ориентировалась параллельно или перпендикулярно силовым линиям магнитного поля.

Измерения спонтанной поляризации и частотной зависимости коэрцитивного поля  $E_c$  проводилось по стандартной методике Сойера–Тауэра [22].

Измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь до и после обработки образцов ИМП выполнялись с помощью моста Tesla VM484 (синусоидальным тестовым сигналом с частотой  $\omega = 10^4$  Hz и амплитудой 0.5 V) в специальном термостате с регулировкой температуры системой ВРТ-2. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления с погрешностью  $\leq 2.5 \cdot 10^{-3}$  K. Скорость изменения температуры регулировалась в процессе нагрева и составляла 1.2 K/h вблизи  $T_c$ .

Эксперимент проводился в следующей последовательности. После измерений исходных значений  $\epsilon'(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  образец извлекался из термостата и помещался в соленоид, где подвергался воздействию ИМП. После обработки ИМП образец вновь включался в измерительную схему в термостате, температура в котором поддерживалась на 1.5 K ниже исходного значения  $T_c$ .

На серии образцов, вырезанных из одного кристалла, были проведены исследования изотермической релаксации диэлектрической проницаемости после воздействия ИМП в температурном интервале 318–322.5 K, прилегающем к точке Кюри со стороны полярной фазы. Обработка и измерения при заданной для каждого образца температуре проводились in situ в специальной измерительной капсуле из молибденового стекла

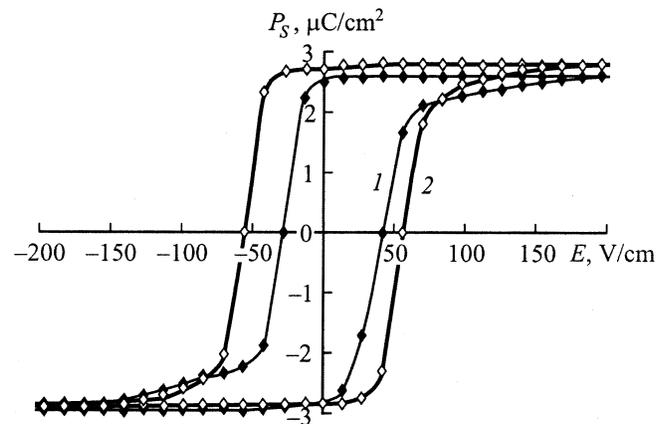
с бифилярно намотанным нагревателем. Капсула с образцом, измерительными электродами и платиновым термометром помещалась внутрь соленоида, в котором создавалось ИМП. Отметим, что платиновый термометр не деградировал в результате воздействия ИМП в отличие от первоначально использованного германиевого измерителя температуры. Вся система тщательно теплоизолировалась, а регулировка температуры в капсуле осуществлялась системой ВРТ-2. Временные зависимости релаксации диэлектрической проницаемости регистрировались при температуре воздействия с момента выключения ИМП.

## 2. Результаты эксперимента

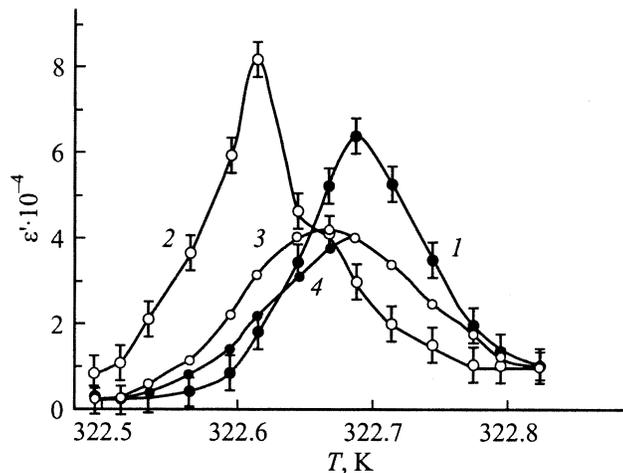
Воздействие ИМП приводило к долговременному изменению сегнетоэлектрических параметров кристаллов ТГС, а именно к увеличению коэрцитивного поля  $E_c$  и смещению точки Кюри  $T_c$ .

Типичные петли сегнетоэлектрического гистерезиса до и после воздействия ИМП в сегнетофазе представлены на рис. 1. Отметим, что исходная петля смещена по оси напряжений. Воздействие ИМП приводило к расширению сегнетоэлектрической петли и устранению ее исходной асимметрии. Исходная форма петли гистерезиса полностью восстанавливалась через десять суток после воздействия ИМП, если образец хранился при комнатной температуре на воздухе.

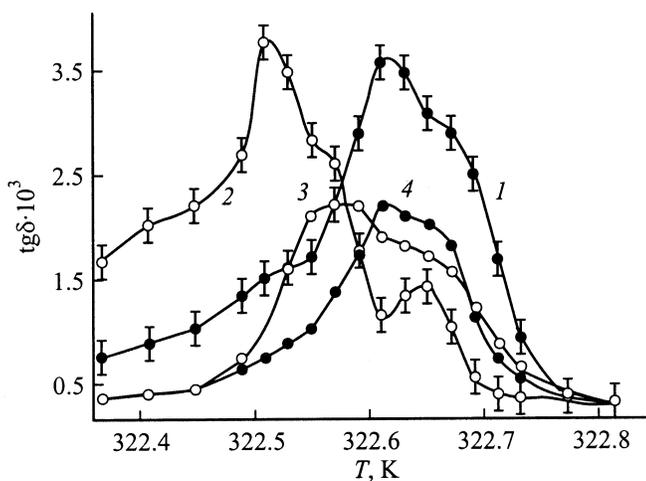
Направление смещения точки Кюри зависело от того, в каком фазовом состоянии образец подвергался воздействию ИМП. Как видно из температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$ , представленных на рис. 2, при обработке образца в полярной фазе температура сегнетоэлектрического перехода уменьшалась на  $\Delta T_c \sim 0.1$  K. Смещение точки Кюри, определяемое по зависимостям  $\epsilon'(T)$ , подтверждается таким же смещением основного максимума температурной зависимости



**Рис. 1.** Влияние обработки ИМП образца ТГС в сегнетофазе при  $T = 293$  K на форму петли сегнетоэлектрического гистерезиса. 1 — для исходного образца, 2 — после воздействия ИМП в течение 30 s. Измерения проводились при  $T = 310$  K.



**Рис. 2.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$  образца ТГС, обработанного ИМП в сегнетофазе при  $T = 293$  К (в течение 30 с). 1 — исходная, 2–4 — через 1, 24 и 48 h после воздействия ИМП соответственно.



**Рис. 3.** Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  образца ТГС, обработанного ИМП в сегнетофазе при  $T = 293$  К. 1 — исходная, 2–4 — через 1, 24 и 48 h после воздействия ИМП соответственно.

$\text{tg}\delta(T)$ , приведенной на рис. 3. При повторных измерениях на тех же образцах происходило возвращение  $T_c$  к исходному значению.

Зависимости  $\varepsilon'(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  образцов, обработанных ИМП в парафазе, приведены на рис. 4 и 5 соответственно. В этом случае смещение максимумов  $\varepsilon'(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  происходит на  $\Delta T_c \sim 0.1$  К в сторону больших температур. При повторных измерениях исходное значение  $T_c$  восстанавливалось.

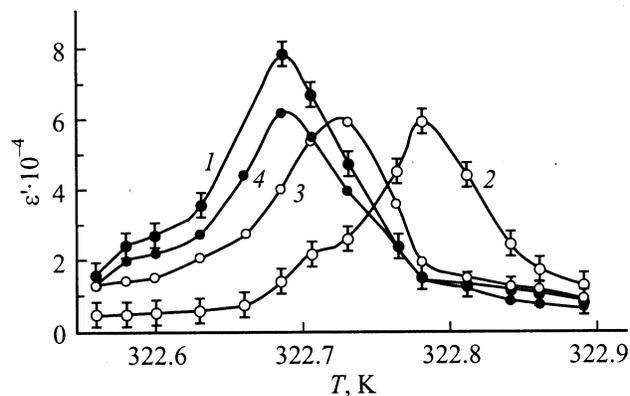
Воздействие ИМП вызывало также существенное изменение формы зависимостей  $\varepsilon'(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  в области сегнетоэлектрического перехода.

Уменьшение  $T_c$  кристалла, обработанного ИМП с сегнетофазе, происходило с повышением максимума ди-

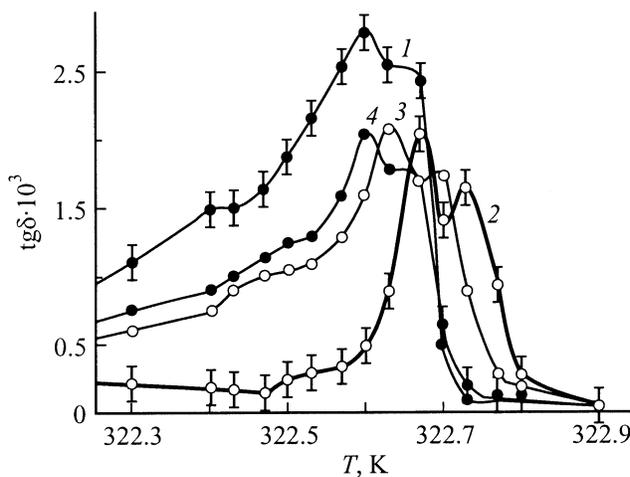
электрической проницаемости (рис. 2), а восстановление исходного значения  $T_c$  сопровождалось снижением этого максимума ниже исходного значения. Обработка ИМП кристалла в парафазе приводила сразу к снижению максимума его диэлектрической проницаемости (рис. 4).

Основной особенностью индуцированного ИМП изменения температурных зависимостей  $\text{tg}\delta(T)$  является расщепление исходного пика  $\text{tg}\delta(T)$  на два, что имело место при обработке кристалла ТГС как в сегнетофазе (рис. 3), так и в парафазе (рис. 5). При повторных измерениях не наблюдалась тенденция к восстановлению формы  $\text{tg}\delta(T)$  с одним максимумом.

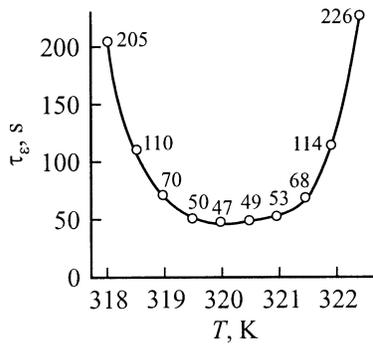
На рис. 6 представлена температурная зависимость времени изотермической релаксации диэлектрической проницаемости кристалла ТГС  $\tau_\varepsilon(T)$ , полученная из семейства кривых изотермической релаксации диэлектрической проницаемости серии образцов, каждый из



**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$  образца ТГС, обработанного ИМП в парафазе при  $T = 328$  К (в течение 30 с). 1 — исходная, 2–4 — через 1, 24 и 48 h после воздействия ИМП соответственно.



**Рис. 5.** Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  образца ТГС, обработанного ИМП в парафазе при  $T = 328$  К. 1 — исходная, 2–4 — через 1, 24 и 48 h после воздействия ИМП соответственно.



**Рис. 6.** Зависимость времени релаксации диэлектрической проницаемости от температуры, при которой проводилась обработка ИМП, для образцов ТГС. Длительность обработки всех образцов 30 с.

которых обрабатывался ИМП и релаксировал при указанной на рисунке температуре.

Описанные выше эффекты возникали при обработке кристаллов ТГС ИМП с магнитной компонентой, направленной вдоль полярной оси  $Y$ , и отсутствовали при обработке образцов с осью  $Y$ , перпендикулярной магнитному полю.

### 3. Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что воздействие слабых ИМП на кристаллы ТГС вызывают значительные изменения коэрцитивного поля, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь этих кристаллов.

Поскольку представленные в работе эффекты обнаружены впервые и полная феноменологическая картина не выяснена, на данном этапе исследований возможна лишь предположительная интерпретация полученных результатов.

Увеличение коэрцитивного поля в результате воздействия ИМП может быть проявлением увеличения дефектности кристалла ТГС, затрудняющей переполяризацию сегнетоэлектрика за счет дополнительного взаимодействия дефектов с доменными стенками.

Усиление пиннинга (закрепления доменных стенок дефектами) уменьшает вклад бокового движения доменов в диэлектрическую проницаемость, что позволяет объяснить ее снижение после обработки образцов в парафазе. Поскольку перед измерением  $\epsilon'(T)$  обработанный в парафазе образец переводился в сегнетофазу, доменная структура формировалась в кристалле, дефектность которого была изменена воздействием ИМП.

При магнитной обработке в сегнетофазе сразу после воздействия ИМП наблюдалось повышение диэлектрической проницаемости кристалла ТГС.

Обнаруженный эффект может быть обусловлен откреплением доменных стенок от исходных точечных

дефектов-стопоров подобно тому, как известный магнитопластический эффект обусловлен откреплением дислокаций от парамагнитных стопоров. Предполагаемое открепление доменных стенок от стопоров в ИМП увеличивало их подвижность и соответственно вклад боковых смещений доменов в диэлектрическую проницаемость кристалла, а закрепление доменных стенок на вновь образованных дефектах еще не успевало произойти. При больших временах хранения образцов после обработки ИМП происходит диффузионное собирание дефектов на доменных стенках и дополнительное закрепление доменной структуры на индуцированных ИМП дефектах, что приводит к снижению диэлектрической проницаемости, наблюдаемому при повторных измерениях.

Устранение смещения петли сегнетоэлектрического гистерезиса вдоль оси напряжений, наблюдавшееся в результате воздействия ИМП, свидетельствует об исчезновении внутреннего электрического поля, имевшегося в исходном кристалле. Внутреннее поле могло быть создано полярными дефектами, упорядоченно закрепленными на доменных стенках. Исчезновение внутреннего поля в результате воздействия ИМП может быть следствием открепления дефектов от доменных стенок и разупорядочения их электрических моментов.

Известно, что внутреннее поле влияет на температуру сегнетоэлектрического перехода; классическим примером этого является повышение значения точки Кюри при легировании кристалла ТГС аланином [22].

Уменьшение внутреннего поля за счет разупорядочения дефектов при откреплении их от доменных стенок позволяет объяснить снижение температуры фазового перехода  $T_c$  в результате обработки ИМП кристалла в сегнетофазе, а обратный процесс (упорядочение дефектов при закреплении их на доменных стенках) — повышение  $T_c$  при обработке кристалла в парафазе.

Зависимость  $\tau_\epsilon(T)$ , представленная на рис. 6, имеет вид, характерный для ранее исследованной зависимости времени релаксации  $\tau_2(T)$  системы доменная стенка–точечные дефекты, выведенной из равновесия электрическим полем [24,25]. Это подтверждает предположение о том, что воздействие ИМП на кристалл ТГС в сегнетофазе выводит его из состояния равновесия за счет открепления доменных стенок от стопоров. Согласно [24,25], уменьшение времени релаксации системы на левой ветви зависимости  $\tau_\epsilon(T)$  объясняется температурным повышением коэффициента диффузии точечных дефектов, открепленных от стенок, а увеличение времени релаксации системы на правой ветви зависимости  $\tau_\epsilon(T)$  обусловлено ослаблением взаимодействия доменных стенок со стопорами при приближении кристалла к точке фазового сегнетоэлектрического перехода.

Можно предположить, что в отличие от электрического воздействия ИМП не только открепляет доменные стенки от стопоров, но и приводит к образованию новых дефектов, отличающихся от исходных. Не исключено, что в их образовании участвуют исходные дефекты

и/или продукты их распада, открепленные ИМП как от доменных стенок, так и от имеющихся в кристалле дислокаций.

Таким образом, совокупность индуцированных ИМП изменений сегнетоэлектрических и диэлектрических характеристик кристаллов ТГС может быть обусловлена откреплением исходных дефектов от доменных стенок и дислокаций, а также распадом исходных комплексов точечных дефектов с последующим образованием подвижными точечными дефектами метастабильных дефектных комплексов и формированием новой доменной структуры.

Парадоксальность обнаруженных эффектов заключается в том, что энергетическое воздействие магнитных полей с индукцией  $B \sim 0.02$  Т пренебрежимо мало и не может быть причиной наблюдаемых явлений ( $\mu_B V < 10^{-4} kT$  при  $B \leq 0.02$  Т, где  $\mu_B$  — магнетон Бора). Индуцируемые ИМП электрические поля также вряд ли ответственны за возникновение наблюдавшихся эффектов, поскольку они направлены нормально к полярной оси  $180^\circ$  сегнетоэлектрика и не превышают  $10$  В/см (см. оценку в [5]).

Считается, что воздействие слабых магнитных полей на диамагнитные кристаллы обусловлено снятием запретов на электронные переходы с изменением спина, приводящие к изменению прочности химических связей в дефектных комплексах [26,27]. Так, синглет-триплетными переходами в короткоживущих радикальных парах, образуемых парамагнитными точечными дефектами с оборванными связями в ядре дислокации, объясняется открепление дислокаций от стопоров при магнитоэластических эффектах.

Известно, что номинально чистые кристаллы ТГС не свободны от парамагнитных примесей, включая центры  $Fe^{3+}$  [22]. Не исключено, что эти центры стабилизируют некие комплексы, способные к распаду в ИМП. Однако микроскопическая природа дефектов, являющихся стопорами доменных стенок в кристаллах ТГС, в настоящее время не установлена [28], что затрудняет анализ механизмов обнаруженных эффектов.

Отметим, однако, отличие индуцированных ИМП эффектов, обнаруженных в ТГС, от магнитоэластических эффектов в ШГК и металлах. Эффекты в ТГС наблюдались в полях  $\leq 0.02$  Т, т.е. ниже типичного порога магнитоэластических эффектов  $\sim 0.1$  Т, проходящих по известному  $\Delta g$ -механизму [27]. Столь слабые магнитные поля характерны для сверхтонкого взаимодействия электронных и ядерных спинов [29]. Это позволяет предположить участие протонов водородных связей в электронных переходах, ответственных за индуцированные ИМП эффекты в ТГС. В пользу сделанного предположения свидетельствовало бы обнаружение изменений реальной структуры ТГС и/или других кристаллов с водородными связями в результате резонансного (отличающегося сверхтонкое взаимодействие от  $\Delta g$ -механизма [29]) воздействия слабого постоянного магнитного поля.

## Список литературы

- [1] Г.И. Дистлер, В.М. Каневский, В.В. Москвин, С.Н. Постников, Л.А. Рябинин, В.П. Сидоров, Г.Д. Шнырев. ДАН СССР **268**, 3, 591 (1983).
- [2] В.И. Альшиц, Р. Воска, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. ФТТ **35**, 1, 70 (1993).
- [3] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Д.В. Лопатин, А.А. Баскаков. Кристаллография **63**, 6, 1115 (1998).
- [4] О.А. Дацко. ФТТ **44**, 2, 289 (2002).
- [5] М.Н. Левин, Б.А. Зон. ЖЭТФ **111**, 4, 1373 (1997).
- [6] В.Н. Давыдов, Е.А. Лоскутова, Е.Н. Найдено. ФТП **23**, 9, 1596 (1989).
- [7] В.И. Алексеенко. ЖТФ **70**, 6, 63 (2000).
- [8] В.П. Власов, Ф.А. Зайтов, В.М. Каневский, А.А. Пурцхванидзе, Г.М. Шаляпина. ФТТ **34**, 10, 3264 (1992).
- [9] В.И. Алексеенко. ЖТФ **68**, 10, 50 (1998).
- [10] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 2, 110 (1999).
- [11] М.Н. Левин, Н.Н. Матвеев. ЖФХ **75**, 10, 1886 (2001).
- [12] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ФТТ **43**, 9, 827 (2001).
- [13] H. Schmid. Ferroelectrics **161**, 1-4, 1 (1994).
- [14] R. Comes, S.M. Shapiro, B.C. Frases, G. Shirane. Phys. Rev. B **24**, 1559 (1981).
- [15] В.П. Зенченко, Б.Г. Вехтер, И.Б. Берсукер. ЖЭТФ **82**, 5, 1628 (1982).
- [16] С.А. Флерова, О.Е. Бочков, И.Л. Цинман. ФТТ **24**, 8, 2505 (1982).
- [17] С.А. Флерова, И.Л. Цинман. Кристаллография **32**, 4, 1047 (1987).
- [18] О.Л. Орлов, С.А. Попов, С.А. Флерова, И.Л. Цинман. Письма в ЖТФ **14**, 2, 118 (1988).
- [19] С.А. Гриднев, К.С. Дрождин, В.В. Шмыков. ФТТ **42**, 2, 318 (2000).
- [20] С.А. Гриднев, К.С. Дрождин, В.В. Шмыков. Кристаллография **42**, 6, 1135 (1997).
- [21] Б.И. Смирнов, Н.Н. Песчанская, В.И. Николаев. ФТТ **43**, 12, 2154 (2001).
- [22] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [23] М.В. Цедрик. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Наука и техника, Минск (1986). 216 с.
- [24] Б.Н. Прасолов, И.А. Сафонова. Изв. РАН. Сер. физ. **59**, 9, 69 (1995).
- [25] Б.Н. Прасолов, Н.В. Постникова, И.А. Сафонова. Изв. РАН. Сер. физ. **61**, 5, 1002 (1997).
- [26] Yu. Golivin, R.B. Morgunov. Chem. Rev. **23**, 23 (1998).
- [27] M. Molotskii. Mat. Sci. Eng. A **287**, 248 (2000).
- [28] А.В. Шильников, А.П. Поздняков, В.Н. Нестеров, В.А. Федорихин, Л.А. Шувалов. ФТТ **43**, 8, 1516 (2001).
- [29] А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в спиновых реакциях. Наука, Новосибирск (1978). 296 с.