

Селективное воздействие слабого постоянного магнитного поля на кристаллы триглицинсульфата

© М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин*

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия
E-mail: levin@lev.vsu.ru

* Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2002 г.
В окончательной редакции 10 февраля 2003 г.)

Впервые обнаружен эффект селективного воздействия постоянного магнитного поля на характеристики номинально чистых кристаллов триглицинсульфата. В результате непродолжительного (минуты) воздействия слабого магнитного поля $B_0 = 0.08 \pm 0.01$ Т наблюдались долговременные (сотни часов) изменения спонтанной поляризации, коэрцитивного поля, температуры Кюри и диэлектрической проницаемости кристалла в точке Кюри. Селективный характер эффекта предположительно связан с участием протонов водородных связей в спин-зависимых процессах трансформации дефектных комплексов реального кристалла.

Недавно был обнаружен эффект долговременных изменений сегнетоэлектрических и диэлектрических характеристик номинально чистых кристаллов триглицинсульфата (ТГС) в результате кратковременных воздействий слабых импульсных магнитных полей (ИМП) [1]. Парадоксальность обнаруженного эффекта с точки зрения классической термодинамики заключается в том, что энергетическое воздействие применявшихся ИМП с амплитудой индукции $B \sim 0.02$ Т пренебрежимо мало по сравнению с тепловой энергией ($\mu_B B \sim 10^{-4} kT$ при $T = 300$ К, где μ_B — магнетон Бора) и не может быть причиной возникновения указанного эффекта. Более того, индуцированные ИМП эффекты, обнаруженные в кристаллах ТГС, наблюдались в полях, меньших типичного порога (~ 0.1 Т) магнитоэластических эффектов в немагнитных диэлектрических кристаллах, обусловленных изменением спиновых состояний структурных дефектов [2,3]. В частности, магнитоэластический эффект в сегнетоэлектрических кристаллах NaNbO_3 проявлялся при $B = 0.2$ В [4], влияние магнитного поля на стартовые поля хаоса в кристаллах ТГС наблюдалось при $B = 0.3$ Т [5], а изменения температуры Кюри сегнетоэлектрического перехода в кристаллах BaTiO_3 — в магнитных полях с $B > 0.5$ Т [6]. О влиянии магнитных полей с индукцией $B < 0.2$ Т на какие-либо характеристики сегнетоэлектрических кристаллов по имеющимся у авторов сведениям ранее не сообщалось.

Индукцированные ИМП эффекты, обнаруженные в кристаллах ТГС [1], создали предпосылки для продолжения исследований сегнетоэлектриков в столь слабых магнитных полях. При этом вопрос о том, является ли принципиальным для возникновения таких эффектов импульсный характер воздействия магнитного поля, оставался открытым. Электрические поля, индуцируемые использовавшимися ИМП, по оценке [7] были исключены из возможных факторов, ответственных за возникновение наблюдавшихся эффектов.

Целью настоящей работы является исследование основных закономерностей воздействия слабых постоянных магнитных полей на сегнетоэлектрические и диэлектрические характеристики номинально чистых кристаллов ТГС.

1. Эксперимент

Образцы вырезались из монокристалла ТГС, выращенного методом регулируемого понижения температуры пересыщенного водного раствора, и представляли собой прямоугольные плоскопараллельные пластины размером $7 \times 7 \times 0.5$ мм с осью Y , ориентированной нормально к большим граням. На большие грани образцов методом термического напыления в вакууме наносились серебряные электроды. После нанесения электродов образцы отжигались на воздухе при $T = 350$ К в течение 10 ч.

Обработка кристалла постоянным магнитным полем проводилась в зазоре между намагниченными ферритовыми пластинами. Величина индукции задавалась шириной зазора и могла меняться в пределах 0.02–0.2 Т. Магнитное поле измерялось магнитометром с датчиком Холла с погрешностью $\delta_B \leq 5 \cdot 10^{-3}$ Т. В пределах точности измерения магнитное поле было однородным по площади образца. Время обработки t варьировалось от 1 до 40 min. Образцы обрабатывались в сегнетофазе при $T = 293$ К и в парафазе при $T = 328$ К; полярная ось Y была направлена нормально к магнитному полю или вдоль него. Часть образцов перед магнитной обработкой переводилась в квазимонодоменное состояние десятиминутным воздействием при $T = 293$ К постоянного электрического поля, десятикратно превышающего коэрцитивное и направленного вдоль сегнетоэлектрической оси Y .

Измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса для определения величин спонтанной поляризации P_s

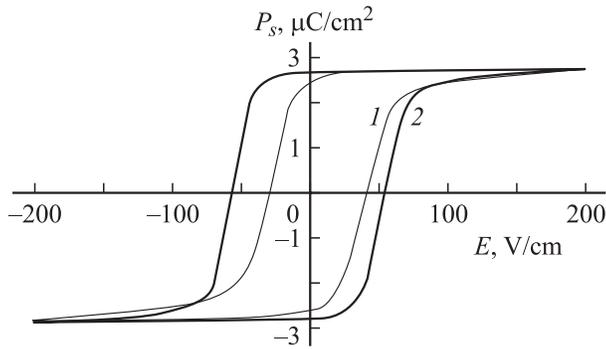


Рис. 1. Петля сегнетоэлектрического гистерезиса $P_s(E)$ кристалла ТГС до (1) и после (2) обработки образца постоянным магнитным полем $B_0 = 0.08$ Т в течение $t = 30$ min при $T = 293$ К. Измерения проводились при $T = 310$ К на частоте $f = 50$ Hz.

и коэрцитивного поля E_k проводились по стандартной методике Сойера–Тауэра при $T = 310$ К на частоте $f = 50$ Hz. Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ образцов выполнялись в специальном термостате с помощью моста Tesla VM 484 на частоте $\omega = 10^4$ Hz при амплитуде синусоидального тестового сигнала 0.5 V. Температура образца измерялась платиновым термометром сопротивления с погрешностью $\delta_T \leq 2.5 \cdot 10^{-3}$ К. Скорость изменения температуры регулировалась в процессе нагрева и составляла $\beta = 1.2$ К/ч вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_C .

После измерений исходных значений $\varepsilon'(T)$ образец извлекался из термостата и помещался в зазор между ферритовыми пластинами, где подвергался воздействию магнитного поля при $T = 293$ К. После магнитной обработки образец вновь включался в измерительную схему в термостате, температура в котором поддерживалась на 1.5 К ниже исходного значения T_C .

На рис. 1 представлены типичные петли сегнетоэлектрического гистерезиса кристалла ТГС, измеренные до и после воздействия постоянного магнитного поля в сегнетофазе. Как и в [1], исходная петля смещена по оси напряженности электрического поля E . Отметим, что на рис. 1 представлены петли $P_s(E)$ с предельно высоким значением спонтанной поляризации P_s и предельно низким значением коэрцитивного поля E_k , которых удалось достичь в результате указанной выше длительной термической обработки образцов, приводящей, по-видимому, к снижению их исходной дефектности. Поскольку значения P_s и E_k кристаллов ТГС могут меняться в пределах $\pm 80\%$ в зависимости от реальной структуры [8], а коэрцитивное поле резко уменьшается при $T > 310$ К [9], полученные значения P_s и E_k не противоречат известным данным [8,9] и свидетельствуют о достаточно высоком качестве исследуемого кристалла.

После воздействия постоянного магнитного поля наблюдалось расширение сегнетоэлектрической петли, т. е.

увеличение коэрцитивного поля E_k . Асимметрия петли исчезала так же, как и после воздействия ИМП [1]. Исходная форма петли полностью восстанавливалась через десять суток после магнитной обработки при хранении обработанных образцов при комнатной температуре в эксикаторе с силикагелем.

На рис. 2 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода для образцов ТГС, обработанных при комнатной температуре постоянными магнитными полями различной индукции в интервале от 0.02 до 0.2 Т при одинаковых длительностях обработки $t = 30$ min. Магнитная обработка приводит к долговременному (десять часов при $T = 293$ К) понижению температуры сегнетоэлектрического перехода T_C и многократному повышению диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри. Температурные зависимости обратных величин диэлектрической проницаемости, приведенные на вставке к рис. 2, свидетельствуют о выполнении закона Кюри–Вейса $1/\varepsilon = C(T - T_C)$. При этом модуль углового коэффициента спадающей ветви кривой с точностью до 20% превышает угловой коэффициент возрастающей ветви в 2 раза, что характерно для фазовых переходов второго рода, к которым относится сегнетоэлектрический переход в ТГС. Отношение соответствующих угловых коэффициентов до и после воздействия составляет $|k| = \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)_{T < T_C} / \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)_{T > T_C} = 2.5 \pm 0.5$, что хорошо согласуется с известным теоретическим значением $|k| = 2.4$, полученным с поправкой, учитывающей адиабатичность процесса при измерении диэлектрической проницаемости на высоких (10^4 Hz) частотах [9]. Константы Кюри–Вейса имеют значения $C = 2408$ К до магнитной обработки и $C = 2587$ К после обработки (кривые 1 и 3 соответственно).

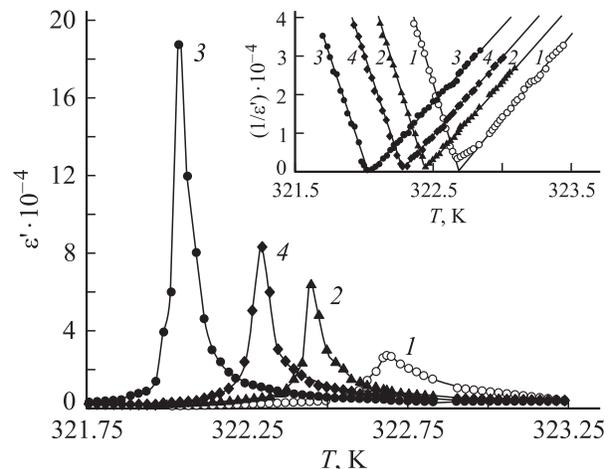


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС до (1) и после обработки образцов магнитным полем с индукцией $B = 0.06$ (2), 0.08 (3) и 0.1 Т (4) при $T = 293$ К в течение $t = 30$ min. На вставке — соответствующие температурные зависимости обратных величин диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon = c(T - T_C)$.

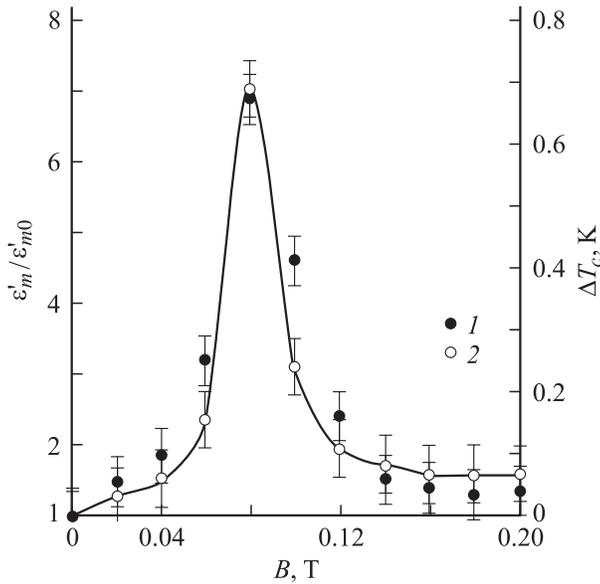


Рис. 3. Зависимости изменения температуры Кюри ΔT_C (1) и относительного изменения максимального значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_m/\varepsilon'_{m0}$ (2) кристалла ТГС от индукции магнитного поля, действовавшего на образцы при $T = 293$ К в течение $t = 30$ min. Каждая точка получена усреднением результатов измерения для семи образцов.

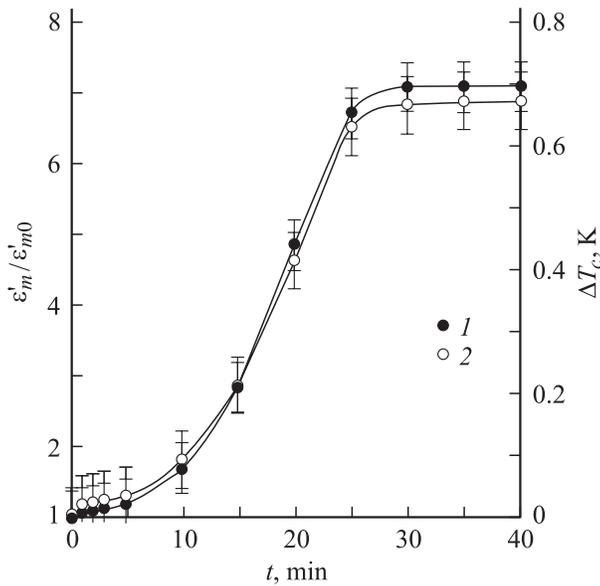


Рис. 4. Зависимости изменения температуры Кюри ΔT_C (1) и относительного изменения максимального значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_m/\varepsilon'_{m0}$ (2) кристалла ТГС от длительности обработки образцов магнитным полем $B_0 = 0.08$ Т при $T = 293$ К.

Отличительной особенностью обнаруженного эффекта смещения точки Кюри ΔT_C и повышения диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС в результате магнитной обработки является то, что его зависимость от индукции магнитного поля имеет чет-

ко выраженный максимум. Другими словами, эффект характеризуется селективностью к индукции магнитного поля. Максимальный сдвиг точки Кюри составляет $\Delta T_C = 0.67$ К и наблюдается при индукции магнитного поля $B_0 = 0.08 \pm 0.01$ Т. Смещение T_C сопровождается возрастанием значения диэлектрической проницаемости в точке Кюри $\varepsilon'(T_C)$, которое также селективным образом зависит от индукции магнитного поля. Зависимости изменения температуры Кюри ΔT_C и относительного изменения $\varepsilon'_m/\varepsilon'_{m0}$ от индукции магнитного поля, имеющие узкий пик с экстремумом при $B_0 = 0.08$ Т, представлены на рис. 3. Здесь ε'_{m0} и ε'_m — значения диэлектрической проницаемости образцов в точке Кюри до и после магнитной обработки соответственно.

На рис. 4 приведены зависимости ΔT_C и $\varepsilon'_m/\varepsilon'_{m0}$ от времени обработки образцов в поле $B_0 = 0.08$ Т. Характерным для представленных зависимостей является наличие трех участков, а именно: начального участка, на котором воздействие магнитного поля не проявляется; участка квазилинейного изменения параметров и участка насыщения. Отметим, что наиболее эффективное воздействие достигается при длительности обработки $t \sim 30$ min.

Исследования изменений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ от времени хранения обработанного образца показали, что параметры T_C и ε'_{\max} релаксируют к исходным значениям. Соответствующие временные зависимости $\varepsilon'_m/\varepsilon'_{m0}$ и ΔT_C для образцов, обработанных полем с индукцией $B_0 = 0.08$ Т в течение $t = 30$ min и хранившихся при $T = 293$ К, приведены на рис. 5.

Магнитные обработки в наиболее эффективном режиме ($B_0 = 0.08$ Т, $t = 30$ min) кристаллов ТГС, находившихся как в парафазе (при $T = 328$ К), так и в квазиоднодоменном состоянии (при $T = 293$ К), не приводили к заметным изменениям их характеристик. В обоих случаях наблюдалось лишь незначительное ($< 10\%$) повышение $\varepsilon'_{\max}(T_C)$, что может быть следствием спонтанного изменения этой величины вблизи фазового перехода.

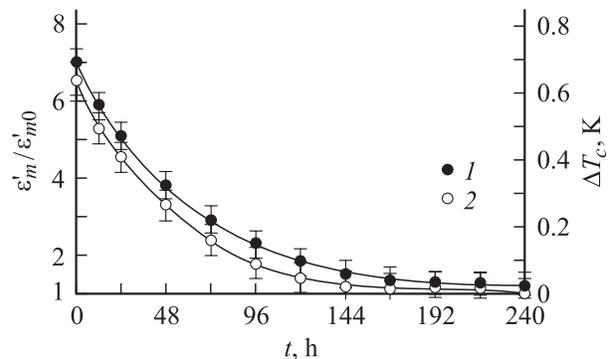


Рис. 5. Зависимости изменения температуры Кюри ΔT_C (1) и относительного изменения максимального значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_m/\varepsilon'_{m0}$ (2) кристалла ТГС от времени хранения образцов после магнитной обработки. Режим магнитной обработки: $B_0 = 0.08$ Т, $T = 293$ К, $t = 30$ min.

Описанные выше эффекты возникали при обработке кристаллов магнитным полем, направленным нормально к сегнетоэлектрической оси Y , и отсутствовали при обработке образцов полем, направленным вдоль оси Y .

2. Обсуждение результатов

Основным результатом проведенных исследований следует считать обнаружение эффекта воздействия слабого постоянного магнитного поля на свойства номинально чистого сегнетоэлектрического кристалла ТГС.

Отличительной особенностью обнаруженного эффекта является то, что он имеет экстремум при определенном значении индукции постоянного магнитного поля B_0 .

Этому значению B_0 можно поставить в соответствие значение частоты ν , удовлетворяющей известному условию электронного парамагнитного резонанса,

$$\nu = \frac{g\mu_B B_0}{h}, \quad (1)$$

где g — фактор спектроскопического расщепления.

Для свободного электрона фактор $g \approx 2$, однако для электронов, входящих в состав дефектных комплексов кристалла, эта величина может быть в несколько раз больше [10]. Так, при интерпретации эффектов разупрочнения ионных кристаллов, вызванных изменением спиновых состояний дефектов в условиях парамагнитного резонанса, одному из обнаруженных резонансов соответствовало значение $g \approx 6$ [11]. При таком значении параметра g резонансная частота, соответствующая индукции магнитного поля $B_0 = 0.08 \pm 0.01$ Т, при котором наблюдается эффект в кристалле ТГС, имеет значение $\nu \approx 7$ GHz, т.е. лежит в области микроволнового излучения.

Эффекты резонансного воздействия микроволнового излучения на номинально чистые кристаллы ТГС наблюдались и ранее. Сообщалось об обнаружении резонансного поглощения микроволнового излучения кристаллами ТГС на частотах 27, 28 и 33 GHz, в зависимости от кристаллографической ориентации образцов во время воздействия [12]. В [13] был обнаружен эффект подавления слабым микроволновым излучением диэлектрической аномалии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристалле ТГС, имеющий максимум на частоте ~ 40 GHz.

Отметим, что значения указанных выше частот с учетом неопределенности фактора g лежат в пределах одного порядка, что может быть признаком близости механизмов наблюдавшихся явлений.

Более того, обнаруженный нами эффект можно рассматривать как обратный эффекту, описанному в [13].

Действительно, воздействие постоянного магнитного поля на кристаллы ТГС приводит к уменьшению температуры сегнетоэлектрического перехода на величину ~ 1 К и существенному увеличению диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри. Воздействие же

маломощного микроволнового излучения на кристаллы ТГС, напротив, вызывает повышение температуры сегнетоэлектрического перехода кристалла ТГС на величину ~ 1 К и существенное уменьшение диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри [13]. В обоих случаях характеристика кристаллов ТГС релаксировали к исходным значениям в течение нескольких суток после воздействия при хранении образцов при комнатной температуре.

Авторы [13] отмечали, что обнаруженные ими закономерности типичны для внесения дефектов в высокосовершенный образец; описанные в настоящей работе изменения параметров можно объяснить снижением количества исходных дефектов в кристалле.

В качестве наиболее слабых элементов структуры бездефектного кристалла ТГС в [13] указаны группы NH_3^+ глицина, соединяющиеся водородными связями с другими элементами системы. При этом предполагается, что микроволновое излучение оказывает влияние на взаимодействие протонной системы водородных связей с основной решеткой. Отметим, что возможным следствием изменения этого взаимодействия может быть появление дефектов в кристалле ТГС.

С другой стороны, магнитное воздействие может привести к распаду дефектных комплексов, исходно имеющих в реальном кристалле ТГС. Именно распадом дефектной и доменной структур реального кристалла ТГС объяснялись изменения характеристик номинально чистых кристаллов ТГС, обнаруженные ранее в результате воздействия ИМП [1]. Уменьшение числа дефектов, служащих центрами закрепления доменных стенок в реальном кристалле ТГС, приводит к повышению диэлектрической проницаемости, а уменьшение концентрации упорядоченных полярных дефектов — к снижению внутреннего поля и температуры Кюри.

Поскольку наблюдавшиеся в настоящей работе изменения характеристик кристалла ТГС в основном подобны индуцированным ИМП изменениям [1], та же интерпретация результатов остается в силе и в случае воздействия постоянного магнитного поля. Отсутствие эффектов при воздействии постоянного магнитного поля на кристаллы ТГС, находящиеся в парафазе или квази-монокристаллическом состоянии, свидетельствует о том, что магнитоиндуцированные процессы происходят в системе дефекты–доменные стенки.

Отличие эффектов воздействия ИМП и постоянного магнитного поля (они наблюдались при различной ориентации магнитного поля относительно сегнетоэлектрической оси кристалла) может быть связано с тем, что чувствительными к этим воздействиям являются разные типы дефектов.

К сожалению, на данном этапе исследований реальной структуры кристалла ТГС не представляется возможным идентифицировать магнитоиндуцируемые дефекты. В настоящее время дефекты, закрепляющие доменную структуру сегнетоэлектрического кристалла ТГС, систематизированы феноменологически [14], однако их микроскопическая природа остается неустановленной.

В то же время известно, что полевая зависимость вероятности рекомбинации радикалов в слабых магнитных полях может иметь четко выраженный экстремум при наличии нескольких каналов интеркомбинационных переходов [15]. Такие экстремумы (резонансы) возникают в слабых магнитных полях, сравнимых с полями сверхтонкого взаимодействия, при пересечении уровней, энергетически разделенных обменным взаимодействием в отсутствие магнитного поля, или при исключении некоторых уровней из участия в интеркомбинационных переходах за счет их зеемановского смещения. В простейшем случае синглет-триплетных переходов подобные резонансы могут возникать в слабых магнитных полях, если разрешены переходы из синглетного на все три подуровня триплетного состояния. В постоянных магнитных полях это возможно только при наличии в радикальной паре хотя бы одного ядра с ненулевым спином, участвующего в переходах по механизму сверхтонкого взаимодействия.

Естественно предположить, что отличительная особенность эффекта, обнаруженного в водородсодержащем молекулярном кристалле ТГС, а именно его селективная зависимость от напряженности магнитного поля, связана с участием протонов водородных связей в спин-зависимых процессах трансформации дефектных комплексов реального кристалла.

Обнаруженный эффект позволяет сделать предположение о существовании короткоживущих радикальных состояний в комплексах с водородными связями, определяющих их чувствительность к магнитным воздействиям.

Меньшее значение резонансной частоты, полученное в данной работе для реального кристалла ТГС (~ 7 GHz), по сравнению с частотой, определенной в [13] для высокосовершенного кристалла (~ 40 GHz), может быть обусловлено тем, что водородные связи в дефектных комплексах являются более слабыми, чем в собственной решетке бездефектного кристалла.

Экспериментальным подтверждением предположения, что селективный характер обнаруженного эффекта связан с участием протонов водородных связей в спин-зависимых процессах трансформации дефектных комплексов реального кристалла ТГС, было бы выявление подобных эффектов в других молекулярных кристаллах с водородными связями, в частности в сегнетоэлектрических кристаллах дигидрофосфата калия (KDP).

Список литературы

- [1] М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин, А.М. Косцов. ФТТ **45**, 3, 513 (2003).
- [2] M. Molotskii, V. Fleurov. Phys. Rev. B **56**, 17, 10 809 (1997).
- [3] M. Molotskii. Mater. Sci. Eng. A **287**, 248 (2000).
- [4] Б.И. Смирнов, Н.Н. Песчанская, В.И. Николаев. ФТТ **43**, 12, 2154 (2001).
- [5] С.А. Гриднев, К.С. Дрождин, В.В. Шмыков. ФТТ **42**, 2, 318 (2000).
- [6] С.А. Флерова, Н.Н. Крайник, Н.П. Боцьва, С.А. Попов. Письма в ЖТФ **29**, 2, 45 (2003).
- [7] М.Н. Левин, Б.А. Зон. ЖЭТФ **111**, 4, 1373 (1997).
- [8] М.С. Цедрик. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Наука и техника, Минск (1986). 215 с.
- [9] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [10] V. Fleurov, M. Molotskii. Ceramic Trans. **3**, 57 (2001).
- [11] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский. ЖЭТФ **117**, 6, 1080 (2000).
- [12] А.М. Косцов. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 9, 1712 (2000).
- [13] В.К. Новик, Г.И. Овчинникова, Ю.А. Пирогов, А.Н. Солощенко. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 12, 2452 (2000).
- [14] А.Н. Шильников, А.П. Поздняков, В.Н. Нестеров, В.А. Федорихин, Л.А. Шувалов. ФТТ **43**, 8, 1516 (2001).
- [15] А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в спиновых реакциях. Наука, Новосибирск (1978). 296 с.