

05

Селективное воздействие слабого магнитного поля на сегнетоэлектрические кристаллы с водородными связями

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

Воронежский государственный университет

E-mail: levin@lev.vsu.ru

Воронежский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 16 января 2003 г.

Обнаружен эффект селективной чувствительности сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата и дигидрофосфата калия к воздействию слабого магнитного поля. Эффект предположительно связан с распадом дефектных комплексов, стабилизированных водородными связями.

Недавно нами был обнаружен эффект долговременных изменений сегнетоэлектрических и диэлектрических характеристик номинально чистых кристаллов триглицинсульфата в результате кратковременного воздействия слабого импульсного магнитного поля (ИМП) [1]. Однако вопросы о том, в каких сегнетоэлектрических кристаллах может наблюдаться обнаруженный эффект и является ли импульсный характер магнитного воздействия необходимым условием возникновения эффекта, оставались открытыми.

Для выяснения этих вопросов в данной работе проведены исследования воздействия слабых постоянных магнитных полей на водородсодержащие и кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики. В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы триглицинсульфата (ТГС), дигидрофосфата калия (KDP) и титаната бария (BaTiO_3), считающиеся модельными сегнетоэлектриками [2].

Образцы ТГС и KDP вырезались из соответствующих номинально чистых монокристаллов, выращенных методом регулируемого понижения температуры пересыщенного водного раствора, и представляли собой прямоугольные пластины размером $7 \times 7 \times 0.5$ mm с полярной осью Y , нормальной к большим граням. Образцы BaTiO_3 представляли собой монокристаллы размерами $2 \times 4 \times 0.3$ mm, полученные выращиванием из расплава KF. На большие грани образцов всех трех типов

кристаллов методом термического напыления наносились серебряные электроды.

Обработка кристаллов постоянным магнитным полем проводилась в зазоре между двумя наборами намагниченных ферритовых пластин. Величина магнитной индукции задавалась шириной зазора, могла варьироваться в пределах 0.02–0.2 Т и контролировалась магнитометром с датчиком Холла. Время обработки каждого образца составляло 30 min при любом значении индукции магнитного поля. Образцы KDP, TGS и BaTiO₃ подвергались воздействию в сегнетоэлектрической фазе при температурах 77, 293 и 350 К соответственно. Магнитная обработка образцов TGS и KDP проводилась в двух вариантах при ориентации полярной оси Y вдоль силовых линий магнитного поля или нормально к ним. Образцы TGS и BaTiO₃ обрабатывались и хранились на воздухе, а образцы KDP — в специальном вакуумном криостате.

До и после магнитного воздействия измерялись температурные зависимости активной составляющей диэлектрической проницаемости образцов $\epsilon'(T)$ вблизи сегнетоэлектрических переходов соответствующих кристаллов. Измерения диэлектрической проницаемости проводились на частоте $\omega = 10^4$ Hz с помощью моста Tesla BM 484. Температура контролировалась платиновым термометром сопротивления с точностью $\leq 2.5 \cdot 10^{-3}$ К. Скорость нагревания образцов регулировалась и составляла 1.5 К/h вблизи соответствующей каждому сегнетоэлектрику точки Кюри T_C .

Основные результаты проведенных исследований наглядно представлены на рис. 1 и сводятся к следующему.

Воздействие постоянного магнитного поля приводит к существенным изменениям зависимостей $\epsilon'(T)$ образцов TGS и KDP, а именно к понижению температуры сегнетоэлектрического перехода на величину $\Delta T_C = 0.8 \pm 0.1$ К и к многократному повышению высоты максимума диэлектрической проницаемости в точке Кюри. Эффект имел место в результате обработки кристаллов TGS с полярной осью Y , ориентированной нормально к силовым линиям магнитного поля, и отсутствовал при ее ориентации вдоль магнитного поля. Напротив, для кристаллов KDP эффект наблюдался при направлении полярной оси Y вдоль магнитного поля и отсутствовал при ее ориентации перпендикулярно полю.

Магнитное воздействие не приводит к каким-либо изменениям характеристик образцов BaTiO₃ во всем исследованном диапазоне полей.

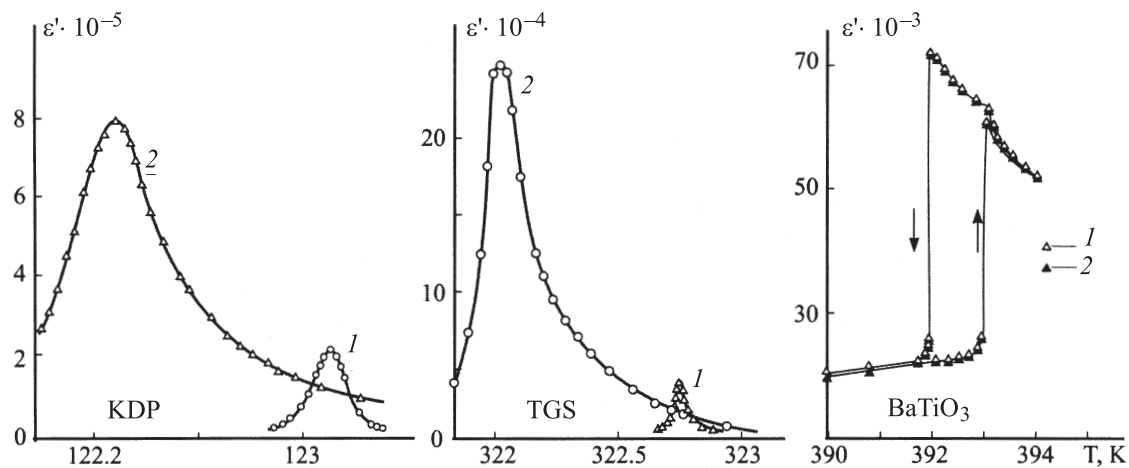


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ кристаллов KDP, TGS и BaTiO₃ до (1) и после (2) магнитного воздействия ($B = 0.08$ T, 30 min).

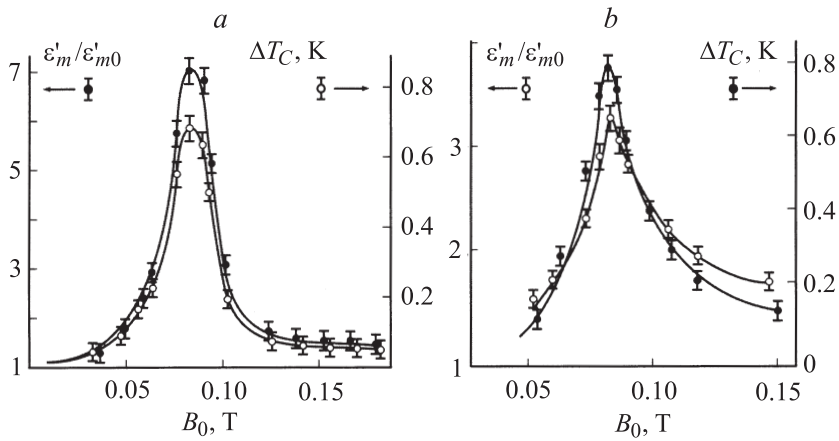


Рис. 2. Зависимости величины смещения температуры Кюри ΔT_C и относительной высоты максимума диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода $\varepsilon'_m/\varepsilon'_{m0}$ от индукции магнитного поля для кристаллов ТГС (а) и КДР (b). Время магнитной обработки составляло 30 min при всех значениях магнитного поля.

Установленные изменения характеристик $\varepsilon'(T)$ имели долговременный характер — при хранении образцов ТГС и КДР после магнитной обработки при комнатной температуре релаксация этих характеристик происходила в течение нескольких суток.

Отличительной особенностью обнаруженного эффекта является то, что он проявляется в узком интервале индукции магнитного поля, т.е. имеет селективный характер. Зависимости величины смещения температуры Кюри ΔT_C и относительной высоты максимума диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_m/\varepsilon'_{m0}$ при температуре сегнетоэлектрического перехода от индукции магнитного поля приведены для кристаллов ТГС и КДР на рис. 2, а и b соответственно.

Полученные результаты позволили дать однозначные ответы на поставленные выше вопросы.

Во-первых, магнитоиндуцированные эффекты проявляются в водородсодержащих сегнетоэлектрических кристаллах и отсутствуют в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа.

Во-вторых, импульсный характер магнитного воздействия не является необходимым условием возникновения обнаруженных эффектов.

Новые экспериментальные результаты не противоречат предложенной ранее [1] интерпретации ИМП-индуцированных эффектов в кристаллах ТГС. Согласно [1], увеличение диэлектрической проницаемости у обработанных образцов связывалось с повышением подвижности доменных стенок за счет их открепления от дефектов, являющихся стопорами, а смещение точки Кюри — с уменьшением внутреннего поля за счет разориентации полярных дефектов, исходно закрепленных на доменных стенках.

Необходимым условием возникновения магнитно-индуцированных эффектов, в рамках предложенной интерпретации, является наличие дефектных комплексов в исходном кристалле, которые могут распадаться в результате магнитного воздействия с образованием подвижных точечных дефектов, способных к формированию новой дефектной структуры. Другими словами, магнитоиндуцированные эффекты, невозможные в идеальных кристаллах, не обладающих магнитным порядком, могут возникать в реальных кристаллах, обладающих определенной дефектностью.

К сожалению, дефекты, ответственные за пиннинг доменных стенок и наличие внутреннего поля в номинально чистых (не допированных специально) кристаллах ТГС и КДР, не идентифицированы на микроскопическом уровне, что затрудняет моделирование обнаруженных эффектов. Тем не менее экспериментальные результаты, представленные в данной работе, дают дополнительные возможности для обсуждения природы этих эффектов.

Одинаковое проявление эффектов в различных водородсодержащих сегнетоэлектриках и полное их отсутствие в том же интервале полей в сегнетоэлектрике другого типа позволяют предположить участие водородных связей в возникновении обнаруженных эффектов.

В пользу сделанного предположения свидетельствует селективный характер этих эффектов, возникающих в узком интервале индукции магнитного поля. В химии и молекулярной физике известны спин-зависимые реакции радикальных пар с селективной чувствительностью к слабому магнитному полю [3]. Считается, что в постоянных магнитных полях такие реакции возможны только при наличии в радикальной паре хотя бы одного ядра с ненулевым спином, участвующим в интеркомбинационных переходах по механизму сверхтонкого взаимодействия [4]. Естественно предположить, что селективная чувствительность водородсодержащих кристаллов ТГС и КДР к индукции магнитного поля

обусловлена участием протонов водородных связей в спин-зависимых процессах трансформации дефектных комплексов реальных кристаллов.

В заключение отметим, что сегнетоэлектрические свойства исследованных кристаллов способствовали обнаружению магнитоиндуцированных эффектов, однако не были необходимым условием возникновения этих эффектов. Вполне вероятно обнаружение селективной чувствительности к магнитному полю молекулярных кристаллов с водородными связями, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами.

Список литературы

- [1] *Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю., Косцов А.М.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 3. С. 513–517.
- [2] *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [3] *Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л.* // УФН. 1988. Т. 155. № 3. С. 3–45.
- [4] *Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.* Магнитные и спиновые эффекты в спиновых реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.