

06,08

## Изменение диэлектрических свойств триглицинсульфата в постоянном магнитном поле

© Е.С. Иванова, И.Д. Румянцев, Е.А. Петржик

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: petrzhik@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2015 г.)

Исследовано влияние постоянного магнитного поля на диэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата. Показано, что после магнитной обработки кристалла (2 Т, 20 мин) происходит сужение петли гистерезиса, т.е. уменьшение коэрцитивного поля, а также изменение величины диэлектрической проницаемости в области фазового перехода. Эффект анизотропен по отношению к ориентации кристалла в магнитном поле. Он наблюдается, когда вектор магнитной индукции перпендикулярен полярной оси кристалла. При этом взаимная ориентация магнитного поля и доменной структуры определяет его знак. Добавление в кристалл примеси хрома делает эффект ярче и приводит к изменению кинетики магнитостимулированного роста диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (программа № 1) и РФФИ (грант № 13-02-00341).

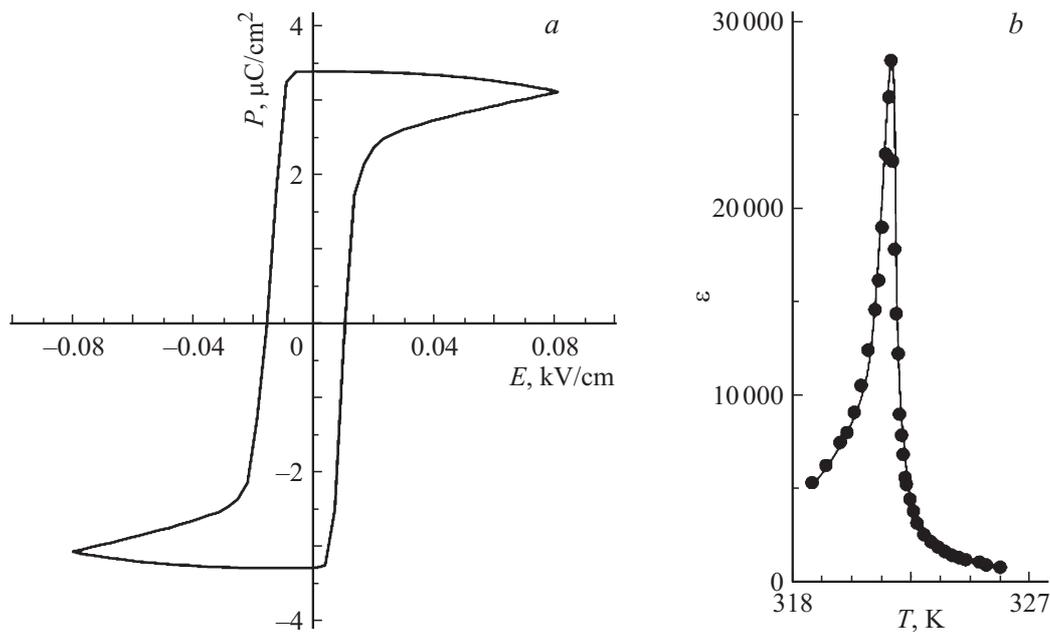
### 1. Введение

Влияние слабых магнитных полей на реальную структуру и свойства немагнитных материалов наблюдалось в физике довольно давно [1–3]. К настоящему времени наиболее подробно изучено магнитостимулированное изменение пластичности и микротвердости кристаллов [4–9]. Исследования показали, что магнитное влияние на механические свойства кристаллов по своей природе аналогично известным спин-зависимым явлениям в химической физике [10,11]. Изменения происходят вследствие магнитоиндуцированного преобразования структуры примесных центров. Роль магнитного поля заключается не в силовом или энергетическом поддержании происходящих изменений, а в иницировании нового пути релаксации, который возникает в результате перевода спиновой пары в состояние, снимающее запрет на определенный электронный переход.

Магнитное преобразование дефектной структуры, естественно, должно влиять и на другие физические свойства кристаллов. В сегнетоэлектриках изменение структуры точечных дефектов может влиять на пиннинг доменной структуры, а значит, будут меняться и электрические свойства кристаллов. В [12,13] впервые было обнаружено влияние постоянного магнитного поля на доменную структуру кристалла BaTiO<sub>3</sub>. Чуть позже было обнаружено влияние импульсного [14] и постоянного [15,16] магнитных полей на диэлектрические свойства триглицинсульфата (TGS) и дигидрофосфата калия. Воздействие слабого постоянного магнитного поля 0.02–0.2 Т [15,16] приводило к существенным изменениям температурных зависимостей диэлектрической проницаемости этих кристаллов: понижению температуры перехода на величину до 1°С и многократному увеличению диэлектрической проницаемости. Измене-

ния проявлялись в очень узком интервале значений индукции магнитного поля с максимумом при 0.08 Т. Кроме того, в кристаллах TGS наблюдались изменения петли гистерезиса после воздействия постоянного магнитного поля [16]. В кристаллах BaTiO<sub>3</sub> авторы [15] не обнаружили изменений диэлектрических свойств под действием слабого постоянного магнитного поля. Влияние слабых импульсных магнитных полей [14] на TGS аналогично влиянию постоянного поля, однако эффект слабее.

В недавних работах [17,18] было обнаружено увеличение диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода после предварительной выдержки кристаллов TGS в постоянном магнитном поле 2 Т [17] и изменение диэлектрического отклика непосредственно в магнитном поле  $\leq 1$  Т [18]. В этих работах в пределах точности эксперимента не наблюдалось магнитостимулированного смещения температуры фазового перехода. В [19] был проведен сравнительный анализ влияния одинаковой магнитной обработки на механические и электрические свойства одних и тех же кристаллов TGS. Показано, что кинетика магнитостимулированного увеличения максимума диэлектрической проницаемости примерно такая же, как и уменьшения микротвердости. Наибольшее изменение достигается примерно через 2 h после экспозиции, далее в течение 1–3 суток наблюдается постепенный возврат к начальному значению. Но есть и отличие. После достаточной временной паузы ( $\sim 2$  недель) эффект магнитостимулированного изменения микротвердости полностью повторяется. А для возврата чувствительности диэлектрической проницаемости к магнитному полю требуется отжиг кристалла в течение 3–5 h при температуре 108–109°С. При исследованиях TGS [15–17,19] обнаружилось, что магнитостимулированные изменения не наблюдаются при



**Рис. 1.** Характеристики исследованного номинально чистого кристалла TGS (до магнитного воздействия). *a* — петля гистерезиса ( $f = 1.1 \cdot 10^{-3}$  Hz), *b* — температурная зависимость диэлектрической проницаемости в случае измерения при охлаждении.

параллельности вектора магнитной индукции полярной оси кристалла.

Цель настоящей работы — исследование влияния взаимной ориентации вектора магнитной индукции и кристаллографических осей кристалла, а также примеси хрома  $\text{Cr}^{3+}$  на магнитостимулированное изменение диэлектрических свойств TGS. Измерялись температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в области фазового перехода и петли диэлектрического гистерезиса до и после экспозиции образцов в постоянном магнитном поле 2 Т в течение 20 min. Для исследований был выбран сегнетоэлектрический кристалл TGS, так как при комнатной температуре, при которой проводилась магнитная обработка, он находится в сегнетоэлектрической фазе и разбит на  $180^\circ$  домены, что позволяет изучать влияние взаимной ориентации вектора магнитной индукции и доменных границ на величину эффекта. Кроме того, TGS обладает фазовым переходом второго рода, позволяющим проводить измерения в непосредственной близости от температуры Кюри.

## 2. Методика эксперимента

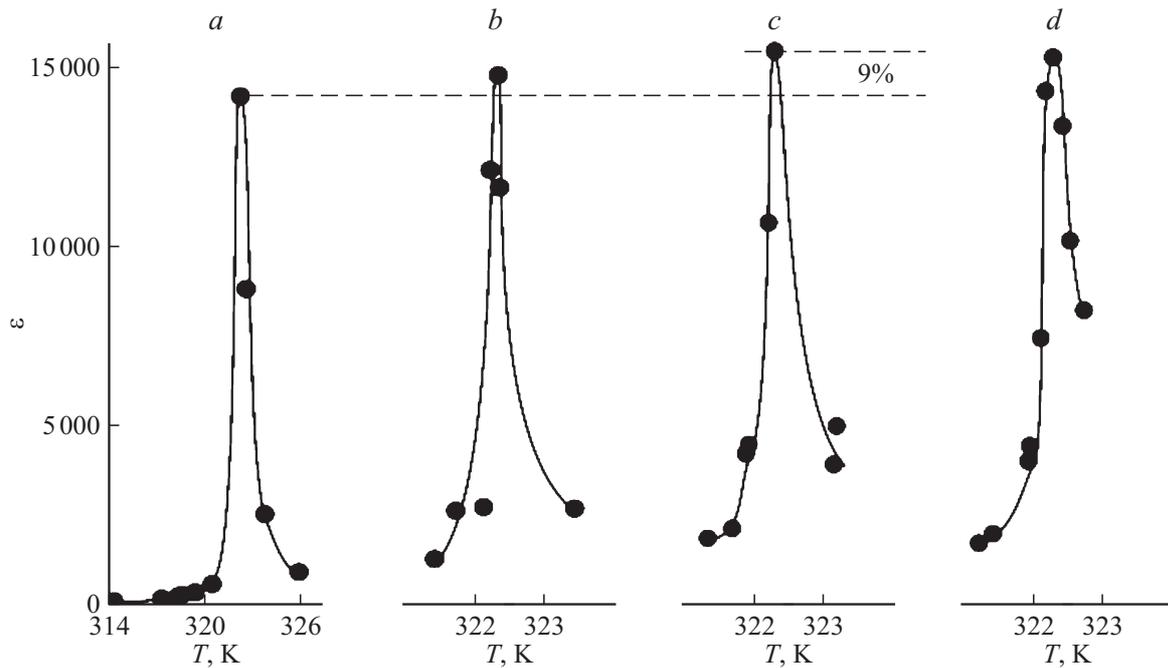
Исследовались кристаллы TGS, выращенные в сегнетоэлектрической фазе методом снижения температуры. Использовались как номинально чистые кристаллы, так и кристаллы с примесью хрома. Кристаллы сначала разрезались на нитяной пиле, затем образцы выкалывались по плоскости спайности (010) в виде прямоугольных пластинок с примерными размерами  $5 \times 4 \times 1$  mm. Полярная ось  $Y$  была перпендикулярна большим граням, на которые серебряной пастой наносились электроды.

Измерение диэлектрической проницаемости проводилось стандартным мостовым методом на частоте 1 kHz. Напряжение на кристалле составляло 1 V/cm. Точность стабилизации температуры  $0.05^\circ\text{C}$ . Регистрация температурных зависимостей проводилась как при нагревании, так и при охлаждении кристалла от  $60^\circ\text{C}$ . Петли диэлектрического гистерезиса измерялись на частоте  $f \sim 10^{-3}$  Hz компенсационным электрометрическим методом, подробно описанным в [20]. Магнитная обработка проводилась в течение 20 min в однородном постоянном поле 2 Т, создаваемом электромагнитом. Измерение диэлектрических характеристик происходило до магнитной обработки, сразу после нее, через каждый час в течение первых 4–6 h, а затем 1–3 раза в течение нескольких последующих суток.

## 3. Экспериментальные результаты

Сначала эксперименты проводились на номинально чистых кристаллах TGS, выращенных в ИК РАН. Используемые кристаллы демонстрируют узкую прямоугольную петлю гистерезиса с очень низкими для данного материала значениями коэрцитивного поля и высокими значениями спонтанной поляризации при комнатной температуре (рис. 1, *a*). Кроме того, данные кристаллы имеют высокие значения диэлектрической проницаемости (рис. 1, *b*). Все это указывает на их высокое качество [21].

Методом атомно-силовой микроскопии было выяснено, что в исследуемых номинально чистых кристаллах TGS наблюдается полосчатая доменная структура (полосы параллельны оси  $X$ ), ширина доменов составляет



**Рис. 2.** Фрагменты температурных зависимостей диэлектрической проницаемости номинально чистого кристалла TGS, измеренные при нагреве, до (a) и после (b–d) магнитного воздействия: b — через 1 h 5 min, c — 2 h 30 min, d — 3 h 20 min. Вектор магнитной индукции перпендикулярен полярной оси кристалла и параллелен доменным границам ( $\mathbf{B} \perp \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ ).

десятки микрометров, иногда встречаются линзовидные домены. Поэтому изучалось три варианта ориентации образцов в магнитном поле:

- 1) вектор магнитной индукции  $\mathbf{B}$  перпендикулярен полярной оси  $Y$  (т. е. вектору спонтанной поляризации  $\mathbf{P}$ ) и параллелен доменным границам (оси  $X$ ):  $\mathbf{B} \perp \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ ;
- 2) вектор магнитной индукции перпендикулярен и полярной оси, и доменным границам:  $\mathbf{B} \perp \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$ .
- 3) вектор магнитной индукции параллелен полярной оси:  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Y}$ .

В первом случае обнаружено увеличение значений диэлектрической проницаемости после выдержки образцов в постоянном магнитном поле  $2T$  в течение 20 min. На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в области фазового перехода. Каждая кривая соответствует определенному времени  $t$ , прошедшему после магнитной обработки. Наибольшее увеличение  $\epsilon$  наблюдается через 2.5 h после магнитной обработки. Далее происходит постепенный возврат к исходному значению в течение 2–3 суток.

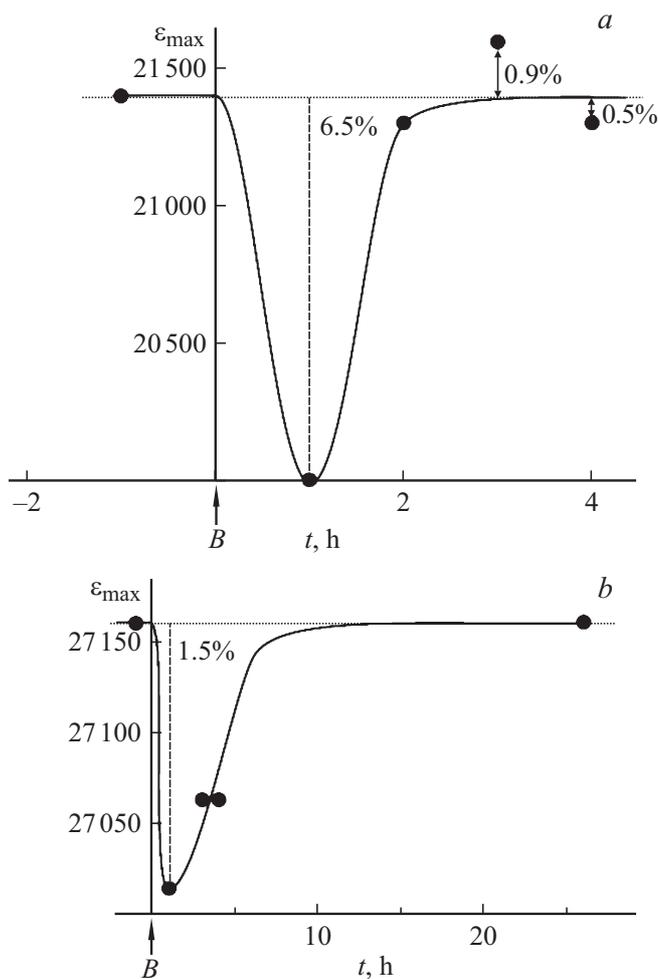
Во втором случае наблюдается тенденция к магнитостимулированному уменьшению значений диэлектрической проницаемости. На рис. 3 показана зависимость значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\max}$  в точке  $T = T_c$  от времени  $t$ , прошедшего после магнитной обработки. Измерения, проводимые при нагреве (рис. 3, a), выявили уменьшение  $\epsilon_{\max}$  на 6.5% по сравнению с исходным значением, а измерения, проводимые при охлаждении (рис. 3, b), — всего на 1.5%, что соответствует ошибке эксперимента.

И наконец, в третьем случае, когда  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{P}$ , изменения величины диэлектрической проницаемости не наблюдаются.

Исследования проводились на нескольких образцах, на каждом из которых изучались все три геометрии. Для примера на рис. 4, a, b показаны зависимости  $\epsilon_{\max}(t)$  для двух образцов: точки на рис. 4, a соответствуют максимумам  $\epsilon$  на рис. 2. Между циклами измерений образцы отжигались [19].

Из указанного следует, что магнитостимулированное изменение диэлектрической проницаемости TGS вблизи фазового перехода обладает сильной анизотропией по отношению к ориентации кристаллов в магнитном поле. Во-первых, эффект наблюдается в том случае, когда вектор магнитной индукции перпендикулярен полярной оси кристалла. Во-вторых, взаимная ориентация магнитного поля и доменной структуры определяет знак эффекта. Если вектор магнитной индукции направлен вдоль доменных границ, наблюдается увеличение  $\epsilon$ . При направлении поля перпендикулярно доменным границам имеет место тенденция к уменьшению.

При изучении кристаллов с примесью хрома использовалась только первая ориентация образцов в магнитном поле ( $\mathbf{B} \perp \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ ). При такой постановке эксперимента в TGS : Cr наблюдается увеличение  $\epsilon_{\max}$  (рис. 5), как и в номинально чистых кристаллах (рис. 4). Но наибольшее увеличение достигается гораздо позже — через сутки, а не через 2 h. И возврат  $\epsilon$  к исходному значению происходит в TGS : Cr тоже позже — примерно через месяц.

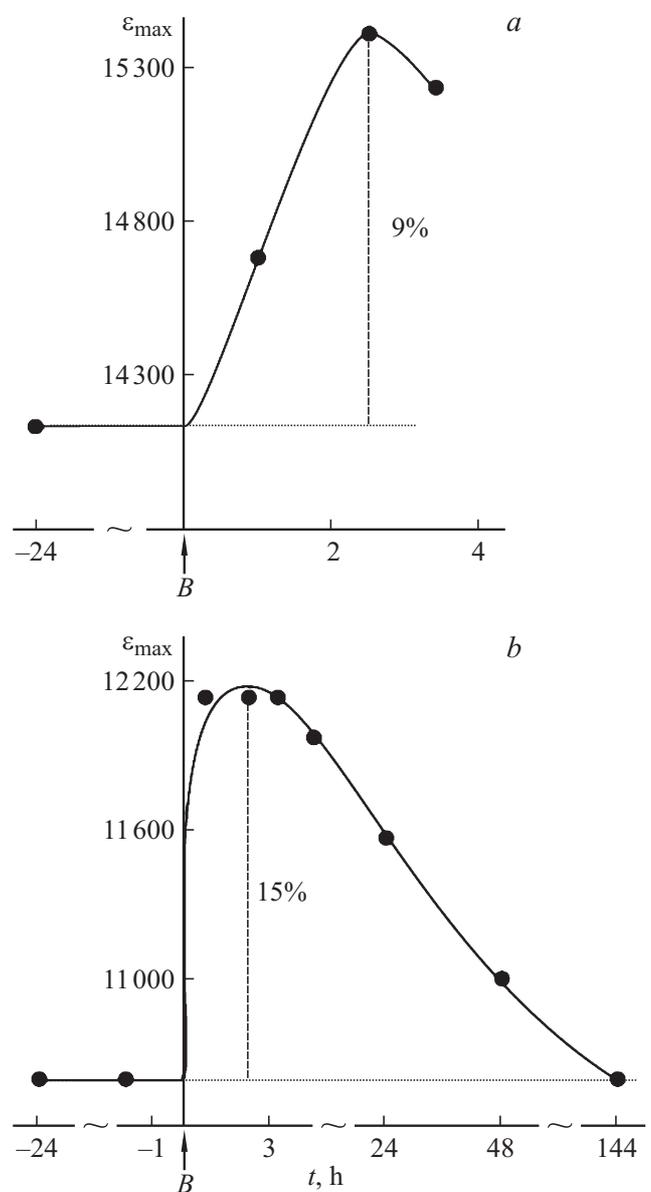


**Рис. 3.** Зависимость максимального значения диэлектрической проницаемости номинально чистого TGS от времени, прошедшего после магнитной обработки, в случае измерения при нагреве (а) и охлаждении (б). Вектор магнитной индукции перпендикулярен полярной оси кристалла и доменным границам ( $\mathbf{B} \perp \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$ ). Отрицательные значения по шкале  $t$  здесь и далее соответствуют времени до начала магнитной обработки.

Другим экспериментально измеряемым свойством был диэлектрический гистерезис. Петли  $P-E$  измерялись до магнитной обработки и несколько раз после. В номинально чистых кристаллах в пределах ошибки эксперимента не обнаружено влияния постоянного магнитного поля на параметры петли гистерезиса. Результаты исследований кристалла TGS с примесью хрома представлены на рис. 6. Кривая 1 отвечает зависимости поляризации от приложенного электрического поля до магнитной обработки. Через час после экспозиции образца в течение 20 min в постоянном магнитном поле 2 Т петля гистерезиса становилась уже, коэрцитивное поле уменьшалось (кривая 2 на рис. 6). Следует отметить, что время после обработки довольно условно, так как измерения проводились на частоте  $7 \cdot 10^{-4}$  Hz, и время одного цикла составляло 25 min. Время 1 h указывает

на начало измерений. Через сутки после воздействия (кривая 3) петля начинает расширяться, коэрцитивное поле увеличивается и примерно через месяц достигает исходного значения.

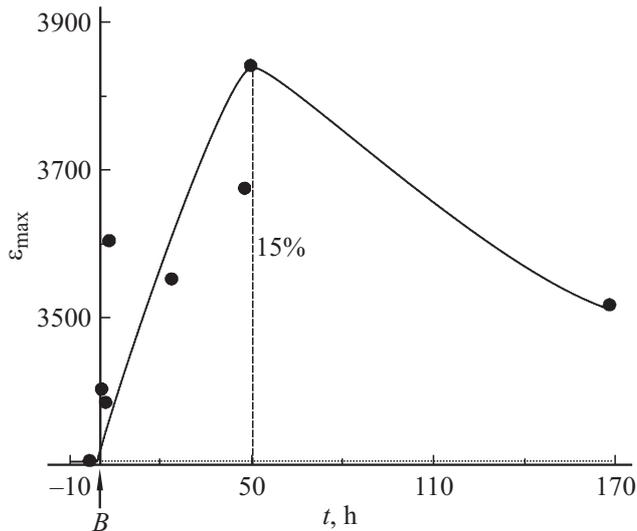
Относительное изменение ширины петли можно определить как  $(E_0 - E)/E_0$ , где  $E_0$  — ширина петли до магнитной обработки,  $E$  — ширина петли через определенное время после магнитной обработки. На рис. 7 показана зависимость относительного изменения ширины петли от времени, прошедшего после экспозиции образцов в магнитном поле. Видно, что кинетика уменьшения коэрцитивного поля в кристаллах TGS:Cr аналогична кинетике увеличения максимума диэлектрической проницаемости в тех же кристаллах (рис. 5).



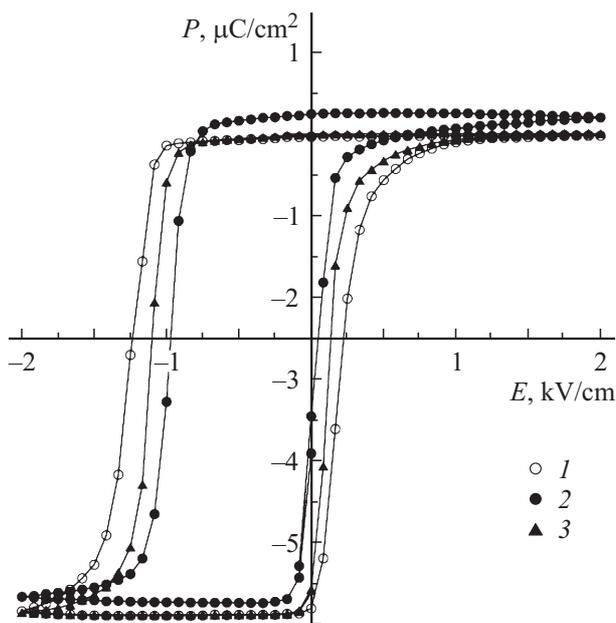
**Рис. 4.** Зависимость максимального значения диэлектрической проницаемости номинально чистого TGS от времени, прошедшего после магнитной обработки, для двух образцов (а, б) в ориентации  $\mathbf{B} \perp \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ .

#### 4. Заключение

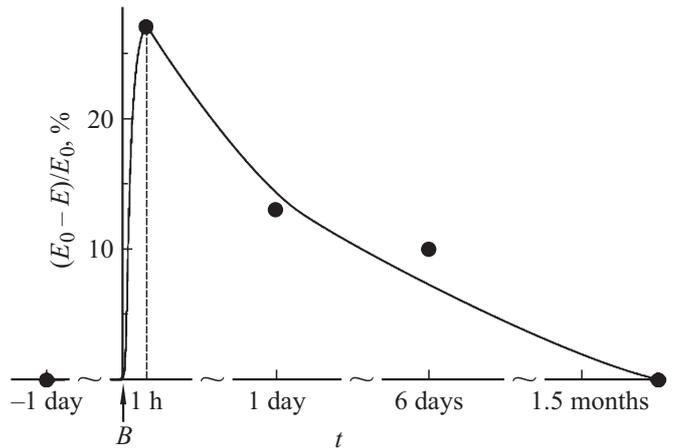
Предварительная выдержка образцов в постоянном магнитном поле приводит к изменению параметров петли гистерезиса и величины диэлектрической проницаемости TGS вблизи фазового перехода. Эффект магнитостимулированного изменения диэлектрических свойств ярче проявляется в кристаллах TGS с примесью



**Рис. 5.** Зависимость максимального значения диэлектрической проницаемости кристалла TGS с примесью хрома от времени, прошедшего после магнитной обработки, в случае измерения при нагреве.  $\mathbf{B} \perp \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ .



**Рис. 6.** Петли диэлектрического гистерезиса кристалла TGS : Cr в зависимости от времени, прошедшего после магнитной обработки. 1 — до магнитной обработки, 2 — через 1 h, 3 — через сутки. Частота  $f = 7 \cdot 10^{-4}$  Hz.



**Рис. 7.** Зависимость относительного изменения ширины петли диэлектрического гистерезиса кристалла TGS : Cr от времени, прошедшего после магнитной обработки.

хрома. Если вектор магнитной индукции перпендикулярен полярной оси кристалла и параллелен доменным стенкам, то наблюдается увеличение максимума диэлектрической проницаемости и уменьшение ширины  $P-E$ -петель. Изменения температуры фазового перехода не обнаружено.

Определяющую роль в наблюдаемом эффекте играют примесные комплексы, как и в случае магнитостимулированного изменения механических свойств немагнитных кристаллов. В сегнетоэлектрических полидоменных кристаллах доменные стенки закрепляются дефектами. Магнитная обработка может приводить к преобразованию дефектов, например к распаду примесных комплексов. Тогда подвижность доменных стенок увеличится. При измерении петли диэлектрического гистерезиса это проявится в уменьшении ее ширины (рис. 6), так как переполяризация будет проходить легче (при меньшем коэрцитивном поле). Диэлектрическая проницаемость ниже температуры фазового перехода складывается из величины  $\epsilon_0$ , непосредственно связанной с поляризацией, и  $\Delta\epsilon$ , обусловленной колебаниями доменных стенок. При возрастании подвижности доменных стенок возрастает добавка  $\Delta\epsilon$  и будет наблюдаться увеличение значения диэлектрической проницаемости (рис. 2, 4, 5).

Обнаруженная анизотропия может быть обусловлена сложной структурой магниточувствительного комплекса в TGS. Комплекс состоит из примесного иона ( $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ ), связанного с глициновыми молекулами, а также с кислородом сульфат-ионов [21]. Примесный ион находится в центре комплекса, молекулы глицина лежат в плоскости, перпендикулярной оси  $Y$ , а сульфат-ионы расположены с двух сторон от этой плоскости вдоль оси  $Y$ .

Начальные преобразования примесных комплексов происходят непосредственно во время магнитной экспозиции кристаллов. Роль магнитного поля заключается в снятии запретов на определенные электронные переходы

ды. Последующие релаксационные изменения дефектной структуры происходят за диффузионные времена, что выглядит как задержка реакции материала на магнитное воздействие.

Перечислим основные выводы.

1. Показано, что после выдержки кристаллов TGS в постоянном магнитном поле изменяется величина диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода. Эффект наблюдается, когда вектор магнитной индукции ортогонален полярной оси кристалла. При этом взаимная ориентация магнитного поля и доменной структуры определяет знак эффекта. Если вектор магнитной индукции параллелен доменным границам, величина  $\varepsilon$  увеличивается, если перпендикулярен — уменьшается.

2. Добавление в кристалл примеси хрома приводит к изменению кинетики магнитостимулированного роста диэлектрической проницаемости. Наибольшее увеличение  $\varepsilon$  достигается медленнее — через сутки, а не через 2 h (как в номинально чистом TGS). Возврат к исходному значению происходит через месяц, а не через 2–3 суток.

3. В кристаллах с примесью хрома после выдержки в магнитном поле наблюдается изменение параметров петли диэлектрического гистерезиса: уменьшается коэрцитивное поле. Кинетика уменьшения коэрцитивного поля аналогична кинетике увеличения максимума диэлектрической проницаемости. В номинально чистых кристаллах не обнаружено влияния постоянного магнитного поля на форму петли гистерезиса.

Авторы благодарны В.И. Альшицу, Т.Р. Волк и Р.В. Гайнутдинову за помощь в работе и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Н.В. Загоруйко. Кристаллография **10**, 81 (1965).
- [2] Г.И. Дистлер, В.М. Каневский, В.В. Москвин, С.Н. Постников, Л.А. Рябинин, В.П. Сидоров, Г.Д. Шнырев. ДАН СССР **268**, 591 (1983).
- [3] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 467 (1987).
- [4] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик. Кристаллография **48**, 826 (2003).
- [5] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккавер. Кристаллография **48**, 855 (2003).
- [6] Ю.И. Головин. ФТТ **46**, 769 (2004).
- [7] Р.Б. Моргунов. УФН **174**, 131 (2004).
- [8] V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, E.A. Petrzhik. In: Dislocations in solids. V. 14 / Ed. J.P. Hirth. Elsevier, Amsterdam. (2008). P. 333–437.
- [9] Р.Б. Моргунов, А.Л. Бучаченко. ЖЭТФ **136**, 505 (2009).
- [10] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 3 (1988).
- [11] А.Л. Бучаченко. Успехи химии **68**, 99 (1999).
- [12] С.А. Флерова, О.Е. Бочков. Письма в ЖЭТФ **33**, 37 (1981).
- [13] С.А. Флерова, Н.Н. Крайник, Н.П. Боцьва, С.А. Попов. Письма в ЖТФ **29**, 2, 45 (2003).
- [14] М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин, А.М. Косцов. ФТТ **45**, 513 (2003).
- [15] М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин. Письма в ЖТФ **29**, 12, 62 (2003).
- [16] М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин. ФТТ **45**, 1680 (2003).
- [17] E.S. Ivanova, E.A. Petrzhik, V.V. Grebenev, T.R. Volk. Book of abstracts of the Joint ISFD–11th–RCBJSF Symp. Ekaterinburg, Russia (2012). P. 152.
- [18] Е.Д. Якушкин. Письма в ЖЭТФ **99**, 483 (2014).
- [19] Е.А. Петржик, Е.С. Иванова, В.И. Альшиц. Изв. РАН. Сер. физ. **78**, 1305 (2014).
- [20] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Е.С. Иванова. ФТТ **39**, 11, 2046 (1997).
- [21] М.С. Цедрик. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Наука и техника, Минск (1986). С. 54.