Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 7, с. 483 – 487 © 2014 г. 10 апреля

Диэлектрический отклик одноосного сегнетоэлектрика в магнитном поле

Е. Д. Якушкин[1)]

Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 марта 2014 г.

Обнаружено изменение диэлектрического отклика одноосного сегнетоэлектрика в постоянном магнитном поле. Эффект наблюдался в полидоменном сегнетоэлектрическом кристалле и, по-видимому, связан с воздействием магнитного поля на центры закрепления доменных стенок.

DOI: 10.7868/S0370274X14070121

Вопрос о поведении сегнетоэлектрика в магнитном поле имеет свою драматичную историю. Дело в том, что всегда представлялось привлекательным перейти на "электронный уровень" понимания сегнетоэлектрического упорядочения. В 60–70-х годах прошлого века были популярны теории, предсказывающие, в частности, изменение частоты мягкой моды в магнитном поле, соответствующее изменение температуры структурного фазового перехода и т.п. Тогда же выполнялись и соответствующие эксперименты в магнитном поле, но без однозначных результатов. Пафос всех этих экспериментов пропал после того, как из рассеяния нейтронов было надежно установлено, что при структурном фазовом переходе в модельном объекте – титанате стронция – частота мягкой моды во внешнем магнитном поле не изменяется вплоть до полей с индукцией ~ 6 Т [1]. И сейчас принято считать, что для описания сегнетоэлектрических явлений учет электронных состояний не является необходимым, а для понимания всего того, что наблюдается в эксперименте, вполне достаточно классических решеточных представлений.

Интерес к поведению диэлектриков, в частности сегнетоэлектриков, в магнитном поле возобновился после обнаружения в диамагнитных кристаллах эффекта магнитопластичности [2]. Этот эффект совместим с малостью магнитного взаимодействия по сравнению с тепловым фоном. Он имеет низкоэнергетическую спиновую природу. Как сейчас уже ясно, данный эффект обусловлен тем, что в магнитном поле спиновая эволюция в системе дислокация–стопор снимает спиновый запрет на определенный электронный переход, в результате которого конфигурация центра закрепления дислокации изменяется вместе с силой ее закрепления [3]. При этом в эксперименте наблюдается изменение подвижности дислокаций в достаточно малых полях (≤ 1 Т). Сегнетоэлектрические доменные стенки относительно центров закрепления похожи на дислокации. Таким образом, в сегнетоэлектриках тоже можно было бы ожидать магнитоиндуцированных эффектов, подобных эффекту магнитопластичности. Однако выполненные до настоящего времени эксперименты по влиянию магнитного поля на сегнетоэлектричество (см., например, [4] и цитируемую там литературу) никак не учитывали особенности образования и конфигурацию доменной структуры сегнетоэлектрика. Кроме того, в проведенных ранее экспериментах не исследовался отклик кристалла в реальном времени, т.е. фактически изучалось последействие магнитного поля. В настоящей работе впервые исследован диэлектрический отклик модельного сегнетоэлектрического монокристалла триглицинсульфата (TGS) во внешнем магнитном поле в реальном времени.

Монокристалл TGS – хорошо известный сегнетоэлектрик с фазовым переходом второго рода ($T_c \approx \approx 322$ K), в результате которого возникает спонтанная поляризация P_s, направленная вдоль кристаллографической оси b. При охлаждении из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу кристалл разбивается на 180-градусные домены, разделяемые доменными границами (стенками). Положение и подвижность доменных стенок определяются распределением и типом дефектов кристалла и соответствующим потенциальным рельефом.

В настоящей работе установлено, что диэлектрические свойства полидоменного сегнетоэлектрика TGS действительно изменяются в магнитном поле. Вся совокупность выполненных экспериментов свидетельствует о том, что эти изменения обусловлены воздействием магнитного поля именно на доменные стенки сегнетоэлектрика, точнее на центры закреп-

[1)]e-mail: yakushkin@ns.crys.ras.ru

ления доменных стенок (центры пиннинга). Здесь приводятся наиболее существенные результаты проведенных экспериментов.

Для измерений был выбран номинально чистый монокристалл TGS, выращенный методом испарения при температуре выше T_c. Обычно такие кристаллы оказываются наиболее совершенными. В данном случае принципиально важной является его характерная доменная конфигурация – регулярные мелкие домены с линейной плотностью $\geq 10^2\,\text{мм}^{-1}$. Представлялось, что магнитоиндуцированное изменение диэлектрических свойств проще будет наблюдать именно в таком кристалле.

Исследованный образец монокристалла представлял собой пластину b-среза с размерами $5\times4\times1\,\text{мм}^3$. На образец в вакууме наносились серебряные электроды. Диэлектрическая проницаемость измерялась в диапазоне частот $\omega/2\pi = (10{-}10^6)$ Гц при измерительном поле $E \approx 0.4$ В/см. Измерялись как действительная, так и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, где $\varepsilon' = 1+4\pi\chi$, $\chi = dP/dE$. Зависимость $P(E)$ (или петли диэлектрического гистерезиса) исследовалась по модифицированной методике Сойера–Тауэра на достаточно низких частотах (~ 1 Гц) для исключения нагревания образца. Образец находился в ячейке-термостате с регулируемой и стабилизируемой температурой. Измерение и стабилизация температуры образца осуществлялись с помощью микроминиатюрных платиновых датчиков с точностью не хуже 0.01 К. Время стабилизации температуры при получении температурных зависимостей было намного меньше времени соответствующих измерений в каждой температурной точке. Ячейка-термостат помещалась в зазор между полюсами электромагнита с регулируемой индукцией магнитного поля. Во всех экспериментах вектор магнитной индукции $\mathbf{B}$ был перпендикулярен вектору $\mathbf{P}_s$ и, соответственно, поверхности доменных стенок. Такая геометрия была выбрана по аналогии с экспериментами с дислокациями в магнитном поле.

На рис. 1 штриховой линией показана хорошо известная температурная зависимость квазистатической диэлектрической проницаемости для монокристалла TGS, монодоменного в сегнетоэлектрической фазе. Эта экспериментальная зависимость хорошо описывается соотношением Кюри–Вейса для статической восприимчивости, $\chi \sim |T - T_c|^{-1}$, т.е. вполне соответствует теории фазовых переходов Ландау. Совершенно иную картину фазового перехода дает выбранный в данном случае кристалл. Для него характерна образующаяся при достаточно медленном

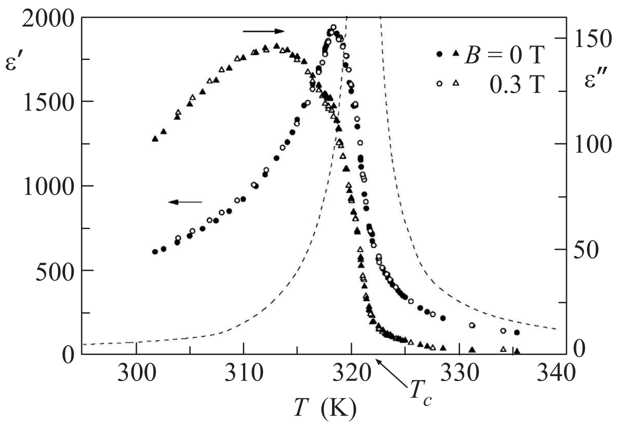

Рис. 1. Температурные зависимости действительной и мнимой частей квазистатической (5 кГц) диэлектрической проницаемости монокристалла TGS без приложения внешнего магнитного поля и в поле $B = 0.3$ Т. Штриховая линия – диэлектрическая проницаемость другого монокристалла TGS с фазовым переходом в однородное монодоменное состояние

охлаждении из параэлектрической фазы регулярная мелкая доменная структура, задаваемая хаотическим распределением дефектов типа “случайное поле” [5]. Примечательно, что в таком кристалле практически не удается закоротить деполяризующее поле. Учет деполяризующего поля $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}$ дает для восприимчивости соотношение $\chi \sim (|T - T_c| + A)^{-1}$, где A – некоторая постоянная, т.е. восприимчивость в этом случае остается в T_c конечной, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1). Максимальное значение $\varepsilon'(T)$ при этом определяется эволюцией образовавшейся доменной структуры при $T < T_c$. Зависимость $\varepsilon''(T)$ вместе с характерным максимумом отображает потери релаксационной поляризации. С повышением частоты измерительного поля этот максимум вполне ожидаемо смещается вправо по шкале температуры. Положение максимумов и в целом характер зависимостей $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ определяются доменной конфигурацией и, следовательно, термической предысторией кристалла. Вместе с тем излом на зависимости $\varepsilon''(T)$ всегда соответствует температуре фазового перехода. Как эти, так и приведенные ниже временные зависимости $\varepsilon'(t)$ получены на частоте 5 кГц. Последняя была выбрана по характерной дисперсионной зависимости $\varepsilon'(\omega)$ от $\varepsilon''(\omega)$ как не попадающая на основные релаксационные частоты, задаваемые доменной конфигурацией.

Приведенное рассмотрение характерных особенностей исследуемого монокристалла в данном случае оказывается важным. Как изменяются зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в магнитном поле? Практически никак. Общая картина в полях с индукцией от 0.1 до 1 Т не изменяется, что видно и из рис. 1 для случая $B = 0.3$ Т. Все измерения, подобные приведенным на рис. 1, выполнялись в режиме охлаждения кристалла с приложением магнитного поля во всем температурном интервале, начиная с области $T > T_c$. Все они осуществлялись при стабилизации температурных точек. Многократные эксперименты показывают, что смещения максимумов в пределах 0.5 К на зависимостях $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в магнитном поле могут наблюдаться как артефакты при определенном температурном и временном режиме измерений. Однако смещения температуры фазового перехода в магнитном поле в пределах точности эксперимента не наблюдается в любом случае. Из приведенных ниже результатов становится ясно, что та, по-видимому, предельно мелкая доменная структура, которая образуется в результате фазового перехода, и не может изменяться в магнитном поле. Изменение диэлектрического (доменного) отклика может наблюдаться только в "состарившемся" кристалле или же в процессе "старения".

Старение доменной структуры кристалла обусловлено конкуренцией энергии деполяризующего поля и энергии доменных стенок. Обычно, образующаяся в сегнетоэлектрической фазе мелкая доменная структура при фиксированной температуре со временем укрупняется. Для кристалла TGS наблюдаемое на оптическом уровне старение доменной структуры может продолжаться несколько суток. Соответственно при старении изменяется (снижается) диэлектрическая проницаемость кристалла, насыщаясь при достаточно большом временном интервале. Вновь обращаясь к рис. 1, укажем, что диэлектрическую проницаемость при $T < T_c$ следует рассматривать как $\varepsilon' = \varepsilon'_0 + \Delta\varepsilon'$, где добавка $\Delta\varepsilon'$ обусловлена вкладом доменных стенок (осцилляций доменных стенок). При старении изменяется именно эта добавка. Принято считать, что в среднем временном масштабе диэлектрическая проницаемость падает логарифмически: $\Delta\varepsilon' \sim a - b \cdot \ln t$ (где a, b – постоянные) [6]. Поэтому на рис. 2 при отображении полученных экспериментальных результатов для старения образца в сегнетоэлектрической фазе время отложено в логарифмическом масштабе. В данном случае важно не столько выполнение логарифмического закона, сколько наблюдаемая смена режима старения после приложения магнитного поля. Здесь магнитное поле прикладывалось с последовательным ступенчатым увеличением через каждые 20 мин: $B = 0$, 0.1, 0.3 и 1 Т. Видно, что при $B \geq 0.3$ Т наступает устойчивый режим изменения $\varepsilon'(t)$. Этот режим означает

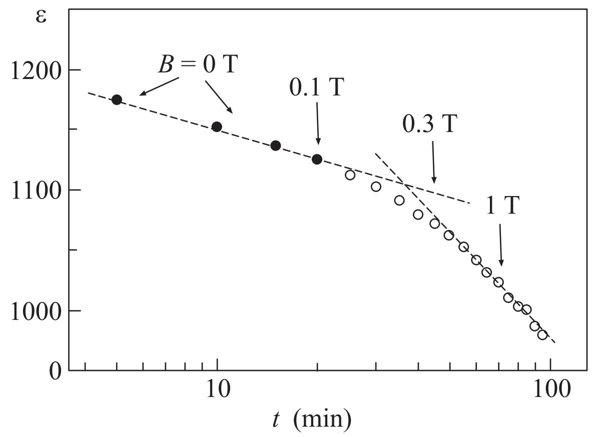

Рис. 2. Изменение диэлектрической проницаемости монокристалла TGS при его старении при $T \approx 315$ К в отсутствие магнитного поля и при увеличивающемся магнитном поле. Стрелками указаны моменты изменения магнитного поля

"ускорение старения" доменной структуры, т.е. ускорение образования новых доменов в магнитном поле.

С другой стороны, приложение магнитного поля к образцу после его старения при комнатной температуре (например, в течение суток) приводит к росту диэлектрической проницаемости. На рис. 3 продемонстрирован случай последовательного при-

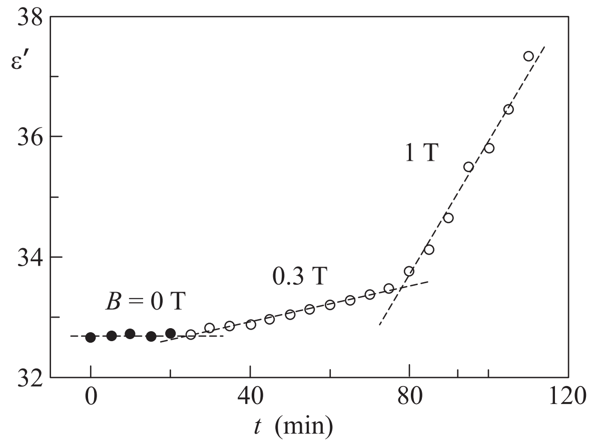

Рис. 3. Изменение диэлектрической проницаемости монокристалла TGS для двух значений внешнего магнитного поля после его старения при комнатной температуре

ложения магнитного поля в течение 40 мин для каждого из двух значений магнитной индукции. Видно, что с ростом индукции магнитного поля изменение $\varepsilon'(t)$ становится быстрее. Очевидно, что такой рост $\varepsilon'(t)$ должен иметь насыщение, возможно вида $\sim \exp(-\tau/t)$, с характерным временем τ, зависящим как от индукции B, так и от природы центров пиннинга. Выполненные эксперименты показали, что диэлектрическая проницаемость растет и при меньших значениях индукции. Во всяком случае, начиная с $B = 0.1$ Т, при имеющейся чувствительности измерительного прибора этот рост вполне заметен.

Экспериментальная оценка скорости роста $\varepsilon'(t)$ в данном временном масштабе для трех значений индукции дает $d\varepsilon'/dt \sim B^2$ (рис. 4). Доменные стенки

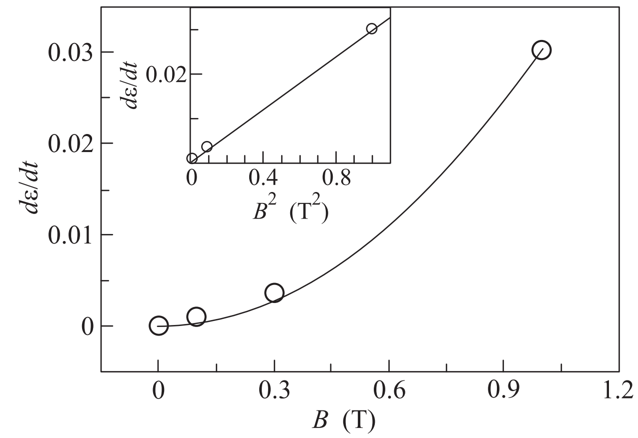

Рис. 4. Скорость изменения диэлектрической проницаемости для трех значений магнитного поля и его квадратичная аппроксимация (сплошная линия). На вставке приведены те же данные, но в зависимости от B^2

осциллируют на частоте внешнего поля, много меньшей частоты ω_0 собственных колебаний доменной стенки: $\omega \ll \omega_0 \sim 10^6$ Гц (значение, которое следует из наблюдения характерной резонансной дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$). В этом случае можно считать, что приращение диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon'$ пропорционально плотности n зародышей доменов: $\Delta\varepsilon' \sim n$. Очевидно, что внешнее магнитное поле опосредованно влияет на значение n. Отсюда следует также и наблюдаемая в эксперименте пророциональность $d\Delta\varepsilon'/dt \sim dn/dt \sim B^2$, т.е. с ростом магнитной индукции изменяется именно плотность зародышей доменов, вновь образуются мелкие домены, которые и дают вклад в диэлектрическую проницаемость. Скорость изменения $\varepsilon'(t)$ при этом значительно меньше, чем при старении доменной структуры. Однако общее изменение $\varepsilon'(t)$ и здесь определяется минимизацией энергии деполяризующего поля и поверхностной энергии доменных стенок.

Влияние магнитного поля на зависимость $P(E)$ при переключении кристалла оказывается заметным при достаточно больших значениях индукции. В этом случае индукция внешнего магнитного поля также последовательно повышалась и регистрировалось изменение петель гистерезиса во времени. Частота переключения для приведенных на рис. 4 петель гистерезиса составляла 3 Гц. Видно, что достаточно длительная выдержка образца в магнитном поле приводит к асимметрии петли гистерезиса и по оси P, и по оси E. Образуются две неравные компоненты, P^+ и P^-, причем в данном случае $P^+ > P^-$, т.е. в магнитном поле появляется униполярность кристалла. Можно предположить, что магнитное поле, изменяя дефектную конфигурацию кристалла, порождает мелкие домены, которые уже не переключаются в данном электрическом поле. Это вполне согласуется с измерениями диэлектрической проницаемости. Как видно из рис. 5, исходный кристалл и изначаль-

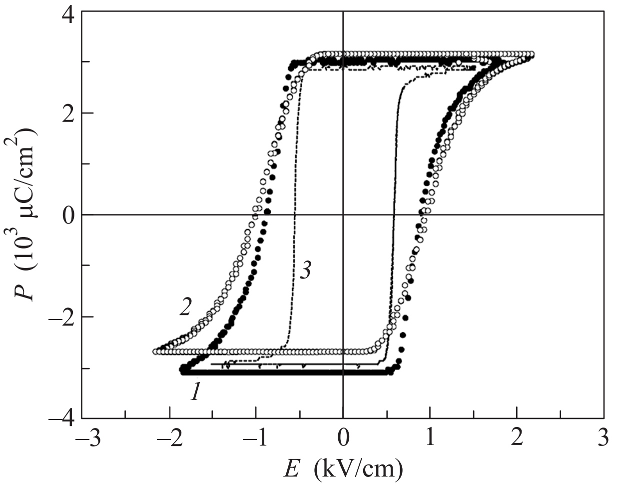

Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса для исходного монокристалла TGS (*1*) и для того же монокристалла после выдержки его в магнитном поле 1 Т в течение 40 мин (*2*). Кривая *3* – характерная петля гистерезиса для другого монокристалла TGS с большей подвижностью доменных стенок

но имеет плохо переключаемые домены, более "жесткие" доменные стенки. При этом насыщенная поляризация данного кристалла оказывается не меньше, чем у легко переключаемого кристалла, прямоугольная петля (3) которого приведена на рисунке для сравнения.

Итак, можно заключить, что при старении доменной структуры магнитное поле, воздействуя на центры пиннинга доменных стенок, стимулирует образование новых доменов. В условиях квазиравновесной доменной структуры это приводит к росту диэлектрической проницаемости. При этом увеличение диэлектрической проницаемости обусловлено ростом числа осциллирующих стенок. Последние могут становиться более "жесткими" и задавать непереключаемые домены, что и наблюдается по петлям диэлектрического гистерезиса. Таким образом, в целом понятно, что именно происходит с одноосным сегнетоэлектриком в магнитном поле. Осталось понять – почему.

Полученные результаты не противоречат упомянутому выше спин-селективному механизму преобразования дефектов-центров пиннинга доменных стенок. Во всяком случае наблюдаемые в кристалле TGS эффекты не имеют отношения к эффектам, наблюдавшимся в магнитном поле в перовскитовых сегнетоэлектриках и связываемым с влиянием свободных носителей [7, 8]. Известно, что проводимость этих соединений на 5–6 порядков выше проводимости монокристаллов TGS, которая при комнатной температуре не превышает $10^{-11}\,\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Вместе с тем полученные в настоящей работе результаты вполне коррелируют с наблюдавшимся увеличением теплоемкости монокристалла TGS в магнитном поле [9]. Очевидно, что это увеличение теплоемкости связано с возрастающим вкладом доменных стенок образующихся в магнитном поле доменов.

Автор благодарен В.И. Альшицу, предложившему распространить поиск магнитоиндуцированных эффектов и на сегнетоэлектрические кристаллы. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 13-02-00341.

---

1. R. Comes, S. M. Shapiro, B. C. Fraser, and G. Shirane, Phys. Rev. B **24**, 1559 (1981).
2. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, А. А. Урусовская, ФТТ **29**, 467 (1987).
3. Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич, УФН **155**, 3 (1988).
4. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
5. Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, М. (1995).
6. Y. Nattermann, Y. Shapir, and I. Vilfan, Phys. Rev. B **42**, 8577 (1990).
7. С. А. Флерова, О. Е. Бочков, Письма в ЖЭТФ **33**, 37 (1981).
8. G. Catalan, Appl. Phys. Lett. **88**, 102902 (2006).
9. J. C. Lashley, M. F. Hundley, B. Mihaila, J. L. Smith, C. P. Opeil, T. R. Finlayson, R. A. Fisher, and N. Hur, Appl. Phys. Lett. **90**, 052910 (2007).