

Эффекты магнитной памяти в сегнетоэлектрических кристаллах триглицинсульфата

Р. В. Гайнутдинов, Е. С. Иванова¹), Е. А. Петржик, А. К. Лашкова, Т. Р. Волк

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 июня 2017 г.

Впервые наблюдалось воздействие магнитного поля на процессы релаксации дефектной структуры в сегнетоэлектрическом (немагнитном) кристалле триглицинсульфата (TGS). С помощью метода атомно-силовой микроскопии показано, что результатом воздействия постоянного слабого магнитного поля (2 Тл, 20 мин) является существенное изменение распределения по размерам дефектных нанокластеров, характерных для TGS. Известные из литературы и наблюдаемые в данной работе макроскопические эффекты последствия магнитного поля в TGS (медленная релаксация диэлектрической восприимчивости, симметризация петель диэлектрического P - E гистерезиса, и т.д.) могут быть объяснены перераспределением центров пиннинга доменных стенок в результате магнитостимулированной реконфигурации дефектной структуры.

DOI: 10.7868/S0370274X17140065

Введение. Исследованию влияния слабых магнитных полей на физические свойства немагнитных материалов посвящено довольно много работ (см. обзоры [1–4]). Имеется ряд статей, в том числе авторов представленной работы, по влиянию слабых постоянных и импульсных магнитных полей на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков, в частности, триглицинсульфата (TGS) [5–15]. В этих кристаллах было изучено влияние магнитных полей на доменную структуру [8, 9], форму петель P - E гистерезиса [5–7, 13, 14], диэлектрическую проницаемость [5–7, 12–14], температуру фазового перехода [5–7, 12–14], теплоемкость [10], стартовые поля хаоса [11] и другие свойства сегнетоэлектриков. Предложены различные качественные объяснения результатов воздействия магнитных полей. Согласно современным представлениям [16], сегнетоэлектрические свойства кристаллов, в первую очередь доменная структура и характеристики поляризации, определяются пиннингом доменных стенок точечными дефектами. Таким образом, исследования, выполненные впервые на наноскопическом уровне в данной работе, позволяют связать медленную релаксацию макроскопических свойств после воздействия магнитного поля с магнитостимулированным изменением дефектной структуры. Заметим, что априорные предположения о такой связи высказывались ранее неоднократно, например, [5–7, 12–14].

В литературе обсуждаются два типа магнитостимулированных эффектов [2–4, 17] – процессы, наблюдаемые *in situ* (непосредственно во время действия магнитного поля), и долговременные релаксационные процессы после кратковременного приложения поля. В TGS наблюдали эффекты обоих типов [5–7, 12–14]. В настоящей работе речь идет о длительных релаксациях структуры дефектных нанокластеров после экспозиции в постоянном магнитном поле. По терминологии [2, 3, 17] этот эффект последствия магнитного поля именуется магнитной памятью.

Наблюдаемые эффекты, по-видимому, родственны эффекту магнитопластичности (влияние слабых магнитных полей на пиннинг дислокаций и долговременную релаксацию различных механических свойств [1–4, 18]). О родственном характере этих эффектов свидетельствует, в частности, обнаруженное влияние магнитного поля на микротвердость в том же кристалле TGS [19]. Модель, предложенная для объяснения эффектов магнитной памяти в случае магнитопластичности [2–4, 17], объясняет наблюдаемые явления магнитостимулированными спиновыми превращениями в примесных атомах, формирующих дефектные кластеры, следствием чего является долговременная реконфигурация кластеров.

Исследуемые кристаллы и экспериментальные методики. Измерения проводили на образцах, подвергнутых процедуре “искусственного старения” [15]. Для этого образцы длительно (> 100 ч) выдерживали в синусоидальном электри-

¹)e-mail: ivanova.el.ser@gmail.com

Таблица 1. Характерные параметры нанорельефа естественного скола исследуемых кристаллов (as-grown образца, F- и MF-образцов)

Параметры нанорельефа	As-grown TGS	F-образец		MF-образец			
		1	2	1	2	3	4
Средний диаметр, $D_{s\text{mean}}$ (нм)	194	263	435	311	224	187	348
Максимальный диаметр, $D_{s\text{max}}$ (нм)	400	775	1180	918	1490	369	849
Минимальный диаметр, $D_{s\text{min}}$ (нм)	36	53	87	72	61	57	72
Процент занимаемой островками площади	15	36	26	25	29	25	22
E_c (кВ/см)	0.15 ± 0.005		0.60 ± 0.005		0.57 ± 0.005		
E_b (кВ/см)	0.01 ± 0.005		0.03 ± 0.005		0		

Примечание: Для F-образца в столбцах 1 и 2 представлены результаты, полученные через 1 и 24 ч после окончания воздействия электрического поля (рис. 1а и б соответственно). Для MF-образца в столбцах 1, 2, 3 и 4 представлены результаты, полученные через 1, 24, 70 и 240 ч после экспонирования в магнитном поле (рис. 2а, б, d и е соответственно). В нижних строках приведены характеристические поля петель P - E гистерезиса (E_c и E_b – коэрцитивное поле и поле смещения соответственно).

ческом поле $f = 50$ Гц, $E = 1$ кВ/см $> E_c$, где E_c – исходное коэрцитивное поле на указанной частоте. В результате многократных ($> 10^7$ циклов) переключений поляризации начинают проявляться процессы усталости (fatigue processes) в образцах [20]. В дальнейшем будем называть такие образцы “fatigued” или сокращенно F-образцы. Критерием дефектного состояния TGS [21] являются плотность и распределение характерного для этого кристалла нанорельефа (округлых выступов и ямок субмикронных латеральных размеров одинаковой высоты и глубины 0.63 нм на полярном сколе (010)). Описанная выше процедура многократного переключения в электрическом поле приводит к значительному возрастанию плотности этих нанокластеров и расширению спектра их распределения по размерам; одновременно значительно возрастает поле смещения E_b [15]. Магнитостимулированные эффекты наблюдаются также в as-grown кристаллах TGS [5–7, 12–14], но в F-образцах они проявляются значительно сильнее.

Переменное электрическое поле прикладывали к монокристаллическим образцам номинально чистого TGS с примерными размерами $5 \times 5 \times 5$ мм. Для дальнейших исследований из него выкалывали пластины толщиной 1 мм по плоскости спайности (010). Сравнение результатов проводили для пластин, изготовленных из одного образца, что обеспечивало их исходную идентичность.

Топографию поверхности свежих сколов (010) исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в прерывисто-контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Prima (НТ-

МДТ). Использовали стандартные кремниевые кантилеверы НА-NC балка В (TipNano, Эстония) с параметрами: жесткость балки кантилевера $k \sim 3.5$ Н/м, резонансная частота $f \sim 140$ Гц, $R \leq 10$ нм; относительная влажность 35 %, температура 24 °С. Статистическую обработку полученных изображений поверхности скола выполняли с помощью программного обеспечения SPIP 6.1.1 (Image Metrology, Дания).

Квазистатические петли гистерезиса на частоте $f \sim 10^{-3}$ Гц измеряли компенсационным электрометрическим методом, описанным в [22].

При экспозиции в однородном постоянном магнитном поле $B = 2$ Тл, создаваемом электромагнитом, образец свободно лежал на немагнитной подставке между полюсами с ориентацией полярной оси Y нормально вектору магнитной индукции B . Согласно [14] при этой ориентации B относительно Y магнитоиндуцированные эффекты в TGS максимальны. Время экспозиции в магнитном поле составляло 20 мин.

Измерения методом АСМ проводили в исходных, F-образцах и F-образцах, экспонированных в магнитном поле, которые далее обозначены как MF-образцы. Измерения в MF-образцах выполняли через 1 ч, а также через 1, 3 и 10 сут после экспонирования в магнитном поле. Сопоставление результатов, полученных в F- и MF-образцах, позволяло разделить магнитостимулированные процессы и медленную эволюцию дефектной структуры, характеризующую собственно эффект усталости.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Приведенные ниже рисунки иллюстри-

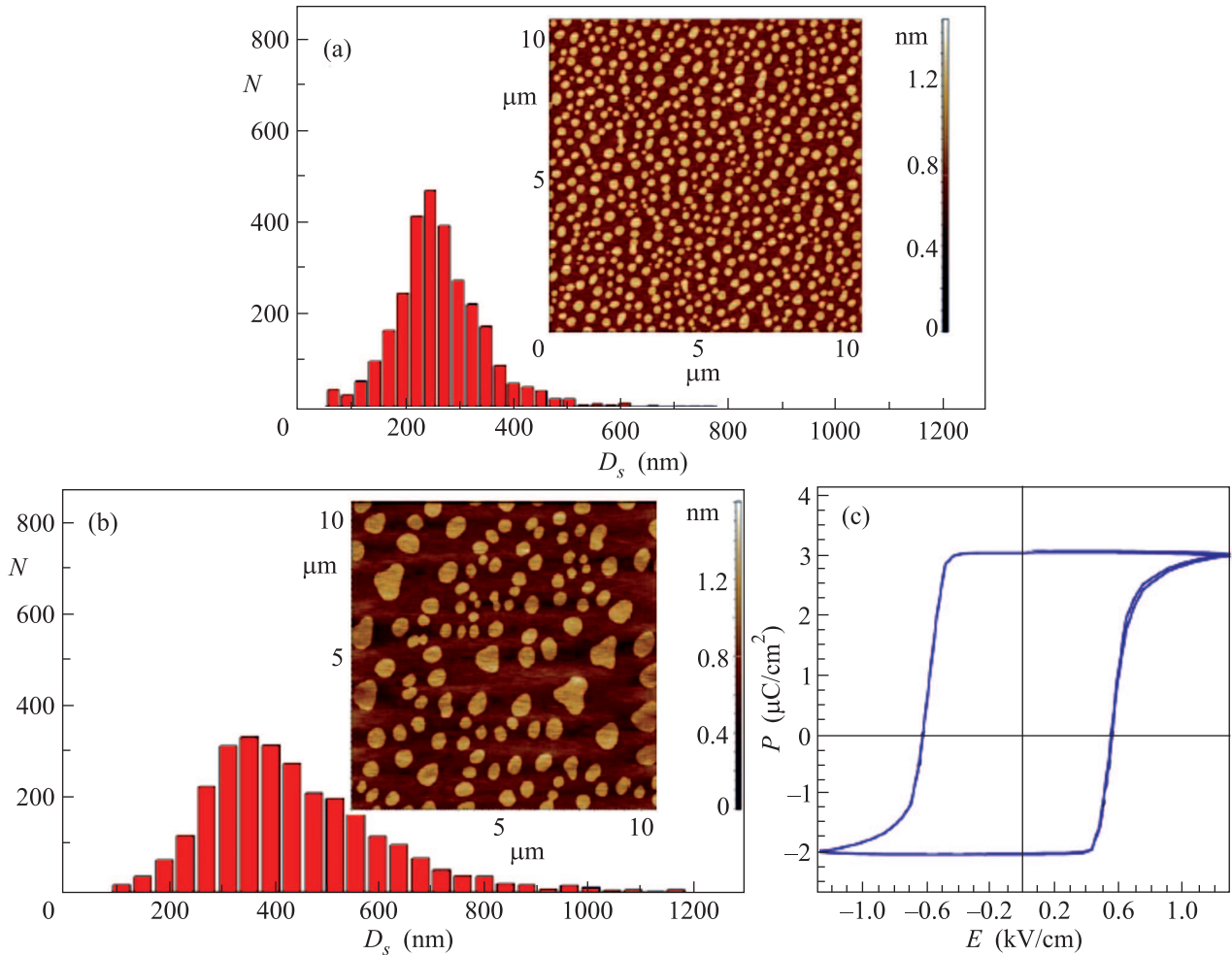


Рис. 1. (Цветной онлайн) Топография дефектов и гистограммы их распределения в F-образце кристалла TGS через 1 ч (а) и 24 ч (б) после окончания воздействия переменного электрического поля. (с) – Квазистатическая петля P - E гистерезиса в F-образце кристалла TGS (через 24 ч)

руют наблюдаемые изменения структуры дефектов в F-образцах (рис. 1) и MF-образцах (рис. 2). Для сравнения на рис. 3 показаны топограммы поверхности, полученные в as-grown кристалле TGS из той же серии. Количественные характеристики представлены в табл. 1.

Как показано ранее авторами данной работы [14, 15], после воздействия магнитного поля стационарное значение диэлектрической проницаемости в чистых TGS устанавливается в течение 2–3 сут, а в примесных кристаллах TGS + Sr это время увеличивается до 7–10 дней. Таким образом, можно полагать, что структура “островков” (нанокластеров), визуализированная через 240 ч после экспонирования в магнитном поле (см. рис. 2e), соответствует или близка к равновесному состоянию.

Для получения численных данных о параметрах нанорельефа была проведена статистическая обра-

ботка полученных топографических изображений по аналогии с работой [21]. Определяли следующие метрические параметры округлых выступов (в качестве фигуры аппроксимации был выбран эллипс): длину объекта, его ширину, эффективный размер сечения объекта плоскостью. Измеряли средний $D_{s\text{mean}}$, максимальный $D_{s\text{max}}$ и минимальный $D_{s\text{min}}$ диаметры объекта, площадь объекта S , суммарную площадь всех объектов (ΣS) и отношение суммарной площади объектов к площади приведенного на изображении участка поверхности ($\Sigma S/S_{\text{total}}$). Результаты статистической обработки измерений представлены в табл. 1.

В согласии с ранее полученными результатами [15] длительная выдержка TGS в переменном электрическом поле приводит к значительному увеличению разброса значений латеральных размеров нанорельефа, увеличению среднего $D_{s\text{mean}}$ и максималь-

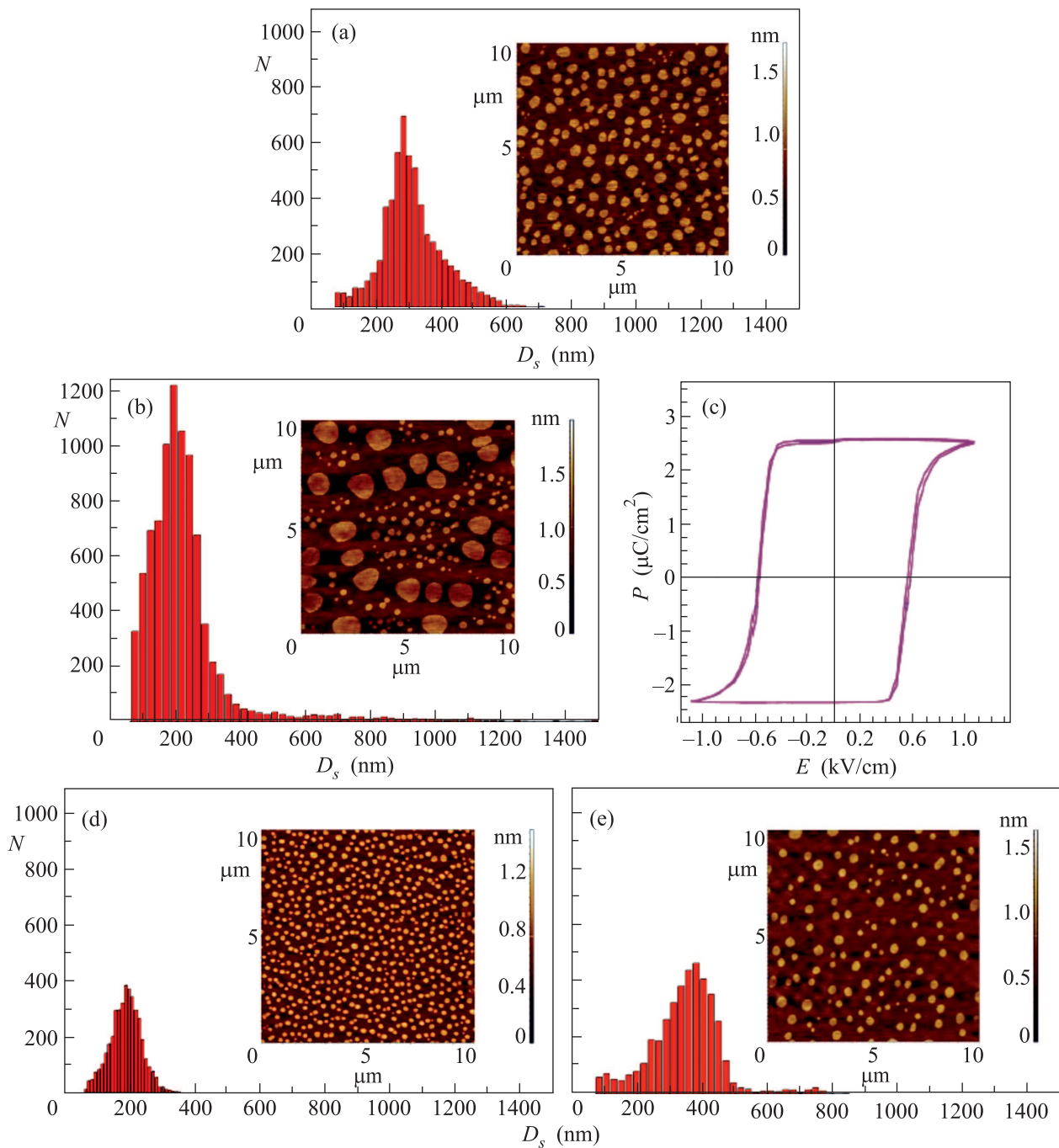


Рис. 2. (Цветной онлайн) Топография дефектов и гистограммы их распределения в MF-образце кристалла TGS через 1 ч (а), 24 ч (b), 70 ч (d) и 240 ч (e) после экспозиции в магнитном поле. (с) – Квазистатическая петля P – E гистерезиса в MF-образце кристалла TGS (через 24 ч)

ного $D_{s\max}$ диаметров нанорельефа. Такая эволюция нанокластеров иллюстрируется рис. 1, на котором представлены гистограммы их распределения по размерам через 1 и 24 ч после выдержки в переменном электрическом поле.

Эволюция системы нанокластеров после экспозиции в магнитном поле принципиально отлична (см.

рис. 2). В первые трое суток (см. рис. 2а, b, d) наблюдается регулярное уменьшение значений $D_{s\text{mean}}$, $D_{s\max}$ и $D_{s\min}$ и уменьшение разброса латеральных размеров нанорельефа по сравнению с F-образцом. Более того, значения этих величин становятся близки к тем, какие были в as-grown образцах TGS (см. табл. 1). Таким образом, с позиций модели магнитной

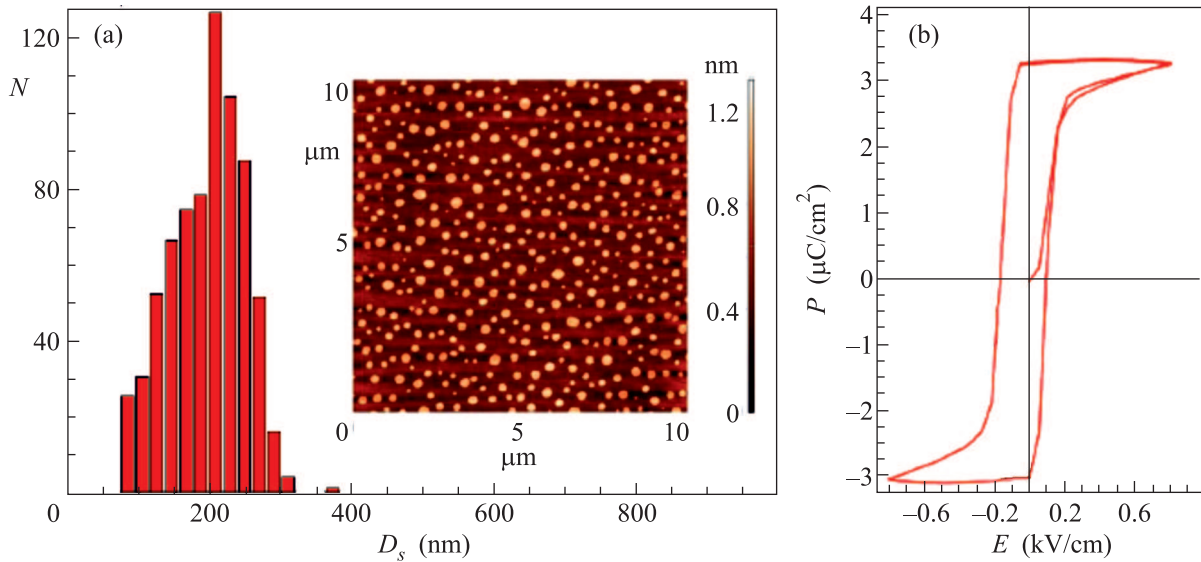


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Топография дефектов и гистограмма их распределения по размерам. (b) – Квазистатическая петля P - E гистерезиса для as-grown кристалла TGS

памяти воздействие магнитного поля в данном случае приводит не только к реконфигурации дефектных кластеров, но и к определенному упорядочению их структуры. Затем разброс латеральных размеров нанорельефа вновь увеличивается (см. рис. 2e), а значения величин $D_{s\text{mean}}$, $D_{s\text{max}}$ и $D_{s\text{min}}$ приближаются к значениям в F-образце (см. табл. 1). На рис. 4 схематически представлена эволюция среднего диаметра нанокластеров $D_{s\text{mean}}$ в F- и MF-образцах.

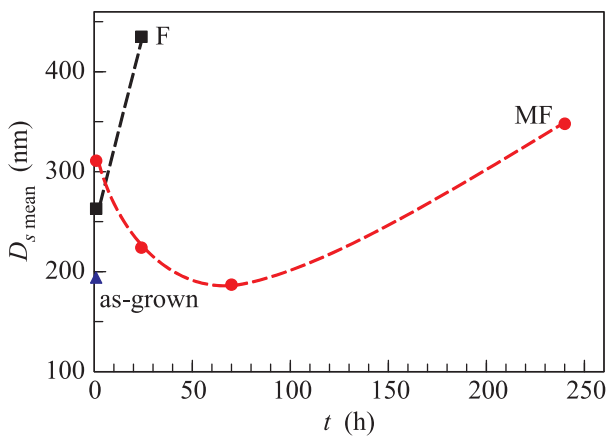


Рис. 4. (Цветной онлайн) Эволюция среднего размера нанокластеров после многократной реполяризации (F) и последующей экспозиции в магнитном поле (MF). Средний размер нанокластеров в as-grown образце показан треугольником

Различие эволюции нанокластеров в результате воздействия электрического и магнитного полей за-

ключается также в следующем. В результате многократной ($\sim 10^7$ циклов) реполяризации образцов процент занимаемой нанокластерами площади существенно увеличивается (рис. 1 по сравнению с рис. 3, табл. 1), что говорит о возникновении новых “собственных” дефектов [15]. Напротив, после воздействия магнитного поля эта величина во времени практически не меняется (см. табл. 1), т.е. экспозиция в постоянном магнитном поле вызывает не появление или исчезновение нанокластеров, а их перераспределение.

Наблюдаемое принципиальное отличие эволюции нанокластеров после экспозиции в магнитном поле от того же процесса после воздействия переменного электрического поля позволяет с уверенностью заключить, что в первом случае имеет место действительно магнитостимулированный процесс.

Кратко обсудим полученные результаты. Феноменологические особенности магнитной памяти (долговременное последствие магнитного поля) для случая примесных щелочно-галлоидных кристаллов кратко суммированы в [17]. Эффект такого последствия связывается с магнитостимулированной диссоциацией кластеров примесных парамагнитных ионов. Согласно [17], одним из необходимых условий возникновения магнитной памяти является кластеризация примесных ионов. В кристаллах с атомно-распределенной примесью (в отсутствие кластеров) эффект не наблюдается. Как следует из приведенных выше результатов, в TGS это условие выполняется, поскольку эффект наиболее выра-

жен при агрегировании нанокластеров в результате длительного воздействия переменного электрического поля.

Согласно [17], другим необходимым условием магнитной памяти в щелочно-галлоидных кристаллах является наличие в них парамагнитных примесей. Кристаллы TGS, исследованные в данной работе, являются номинально чистыми, и магнито-чувствительная дефектная структура в данном случае формируется в результате внешнего воздействия (переменного электрического поля), т.е. является “собственной”.

Анализ литературных данных по закономерностям формирования полей смещения E_b в номинально чистых кристаллах TGS в совокупности с результатами структурных исследований [23, 24] позволяет предположить, что возникновение собственных дефектов связано с реконструкцией водородной связи между O(I) (атом кислорода в глицине I) и кислородом сульфат-иона.

Заключение. В сегнетоэлектрических (немагнитных) кристаллах TGS методом АСМ обнаружена долговременная (порядка десятков часов) релаксация структуры дефектных нанокластеров в результате приложения постоянного магнитного поля (2 Тл, 20 мин). Эффект наиболее выражен в случае исходно неравновесной структуры нанокластеров, возникающей в кристалле в результате многократного ($\sim 10^7$ циклов) воздействия переполаризующего поля. Сопоставление полученных в данной работе результатов с магнито-стимулированными изменениями макроскопических свойств TGS (диэлектрических и механических) после идентичного воздействия магнитного поля позволяет связать эти изменения с эволюцией дефектных нанокластеров. В частности, изменения характеристик петли диэлектрического $P-E$ гистерезиса определяются, по-видимому, перераспределением центров пиннинга за диффузионное время, которое определяет задержку реакции материала на магнитное воздействие (магнитную память).

Авторы благодарны В.И. Альшицу за развитие работ по магнито-стимулированным явлениям в конденсированных средах и в частности за полезное обсуждение данной работы.

Работа частично поддержана Президиумом РАН (Программа #1) и выполнена с использованием оборудования ЦКП Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России.

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Кристаллография **48**, 826 (2003).
2. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
3. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
4. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, *Magnetoplastic effect in nonmagnetic crystals*. In: *Dislocations in Solids*, v.14, ed. by J. P. H. Elsevier, Amsterdam (2008), p. 333–437.
5. М. Н. Левин, В. В. Постников, М. Ю. Палагин, ФТТ **45**, 1680 (2003).
6. М. Н. Левин, В. В. Постников, М. Ю. Палагин, Письма в ЖТФ **29**, 62 (2003).
7. М. Н. Левин, В. В. Постников, М. Ю. Палагин, А. М. Косцов, ФТТ **45**, 513 (2003).
8. С. А. Флерова, О. Е. Бочков, Письма в ЖЭТФ **33**, 37 (1981).
9. О. Л. Орлов, С. А. Попов, С. А. Флерова, И. Л. Цинман, Письма в ЖТФ **14**, 118 (1988).
10. 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).
11. С. А. Гриднев, К. С. Дрождин, В. В. Шмыков, ФТТ **42**, 318 (2000).
12. Е. А. Петржик, Е. С. Иванова, В. И. Альшиц, Известия РАН. Сер. Физическая **78**, 1305 (2014).
13. Е. Д. Якушкин, Письма в ЖЭТФ **99**, 483 (2014).
14. Е. С. Иванова, И. Д. Румянцев, Е. А. Петржик, ФТТ **58**, 125 (2016).
15. Е. С. Иванова, Е. А. Петржик, Р. В. Гайнутдинов, А. К. Лашкова, Т. Р. Волк, ФТТ **59**, 550 (2017).
16. A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. L. Colla, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **90**, 1387 (2001).
17. Р. Б. Моргунов, А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **136**, 505 (2009).
18. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, Кристаллография **48**, 855 (2003).
19. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, ФТТ **54**, 305 (2012).
20. X. J. Lou, *J. Appl. Phys.* **105**, 024101 (2009).
21. Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, В. В. Долбинина, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева, Кристаллография **56**, 1139 (2011).
22. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, С. В. Нехлюдов, Е. С. Иванова, ФТТ **39**, 2046 (1997).
23. S. R. Fletcher, E. T. Keve, and A. C. Skapski, *Ferroelectrics* **14**, 775 (1976).
24. X. Solans, M. Font-Altaba, F. Franko, and J. Fernandez-Ferrer, *Ferroelectrics* **59**, 241 (1984).