Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 8, с. 523 – 527

Переключение поляризации сегнетоэлектрика-сегнетоэластика молибдата гадолиния в магнитном поле

Е. Д. Якушкин[1)]

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

Поступила в редакцию 21 сентября 2017 г.

Обнаружено изменение характера электрического переключения полидоменного сегнетоэлектрика-сегнетоэластика молибдата гадолиния во внешнем магнитном поле, что связывается с магнитостимулированным увеличением пиннинга доменных стенок. При определенных условиях петля переключаемой поляризации вырождается в эллипс, характерный для линейного диэлектрика с током утечки.

DOI: 10.7868/S0370274X17200127

Настоящая работа продолжает исследования магнитных явлений в сегнетоэлектриках без магнитоэлектрического взаимодействия (не мультиферроиках) [1–7]. К сожалению, ясная физическая картина механизмов такого рода эффектов пока отсутствует. Вместе с тем, из имеющихся на настоящий момент экспериментов следует, что наблюдаемые эффекты в магнитном поле связаны с изменением релаксационного движения доменных стенок и соответствующей модификацией конфигурации сегнетоэлектрических доменов. В свою очередь, это обусловлено изменением в магнитном поле структуры дефектов решетки, служащих центрами закрепления доменных стенок. В определенном смысле, ситуация оказывается качественно подобной эффекту воздействия магнитного поля на стопоры дислокаций в немагнитных кристаллах (см. [8] и цитируемую там литературу).

Исследование в реальном времени диэлектрического отклика известного сегнетоэлектрика TGS в однородном внешнем магнитном поле подтвердило доменную природу наблюдаемых эффектов [5]. В этой работе, учитывая упомянутую аналогию с дислокациями, для эксперимента был выбран образец TGS с очень мелкой доменной структурой, имеющий "релаксорный" диэлектрический отклик. Для такого полидоменного сегнетоэлектрика были обнаружены долговременные изменения диэлектрических свойств и характерной петли диэлектрического гистерезиса, свидетельствующие об изменении подвижности доменных стенок в магнитном поле. Причем диэлектрические измерения свидетельствовали о замедлении движения доменных стенок в магнитном поле как при электрическом переключении, так и при старении кристалла.

На данном этапе представляется актуальным исследовать воздействие магнитного поля на сегнетоэлектрик с контролируемой доменной структурой. В качестве такого сегнетоэлектрика был выбран кристалл молибдат гадолиния $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO). Выбор продиктован тем, что в сегнетоэлектрике-сегнетоэластике GMO можно достаточно просто сформировать и оптически контролировать самую разнообразную доменную конфигурацию. Кроме того, доменная структура монокристалла GMO образуется в результате фазового перехода, имеющего "сдвиговый" характер, когда большую роль играют дислокации кристалла, что сближает задачу с проблемой магнитопластичности [8].

В работе исследовалось воздействие магнитного поля на образец монокристалла GMO с единственной плоской доменной стенкой, и на образец с множественными доменными стенками. В качестве "пробного" источника магнитного поля был использован постоянный магнит с индукцией всего 0.1 Тл. Оказалось, что на электрическое переключение именно полидоменного образца драматически влияет даже такое сравнительно слабое магнитное поле.

Монокристалл GMO является несобственным сегнетоэлектриком-сегнетоэластиком, испытывающим фазовый переход при температуре ~ 433 K из параэлектрической тетрагональной фазы в полярную орторомбическую ($\bar{4}2m \leftrightarrow mm2$), и при этом электрическая поляризация оказывается следствием спонтанной деформации [9]. При фазовом переходе в кристалле образуются 180-градусные домены, вытянутые вдоль полярной оси c. Стенки доменов ориентированы вдоль идеальных плоскостей спайности, на которых локализуется скачок спонтанной деформации. В общем случае, образуется система взаимно перпендикулярных ac- и bc-доменов, причем

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

в области их сближения всегда образуется клиновидное окончание, обычно содержащее скопление дислокаций. Можно получить разнообразные доменные конфигурации, например, в зависимости от тепловой обработки или электрических граничных условий, а движением доменных стенок можно управлять и с помощью электрического поля, и с помощью механического напряжения [10]. Приложением достаточно малого (~ 0.1 МПа) механического напряжения образцы GMO могут быть монодоменизированы и механически легко переключаются с характерным гистерезисом. Электрическое же переключение кристаллов GMO затруднено вследствие значительных сопутствующих механических деформаций и обычно наблюдается только при достаточно низких частотах переключающего поля. Подвижность μ доменных стенок в кристаллах GMO в электрическом поле составляет $0.02\,\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, что на два порядка меньше, чем в кристалле TGS. Соответственно, коэрцитивные поля в кристалле GMO достаточно велики и варьируются от $E_c \sim 2.5\,\text{кВ/см}$ до $6\,\text{кВ/см}$ в зависимости от частоты переключения, а спонтанная поляризация P_s не превышает $0.2\,\text{мкК/см}^2$ [11, 12]. По-видимому, именно поэтому в литературе отсутствуют достаточно подробные исследования электрического переключения кристаллов GMO. Однако, это не мешает использовать их для конструирования переключаемой периодической доменной структуры, полезной для оптических приложений [13]. В литературе продолжается обсуждение механизмов электрической переполяризации и связанных с этим изменений геометрии доменов. Но важной особенностью кристаллов GMO является то, что его переключение может происходить за счет бокового движения только одной плоской доменной границы, причем скорость этого движения линейно зависит от приложенного электрического поля в широких пределах его изменения [14].

Исследованные в настоящей работе монокристаллы GMO были выращены Т.М. Полховской методом Чохральского в Институте кристаллографии РАН. Образцы монокристаллов представляли собой пластины, вырезанные перпендикулярно полярной оси c ($P_s \parallel c$) площадью $S \sim 0.1{-}0.2\,\text{см}^2$ и толщиной 0.5–1 мм. Образцы не имели видимых включений и прочих дефектов, различимых на оптическом уровне. Электроды на полярные грани образцов наносились термическим напылением серебра. Петли диэлектрического гистерезиса ($P{-}E$) получены в модифицированной схеме Сойера–Тауэра при циклическом переключении образцов в синусоидальном и линейно изменяющемся поле низких и инфранизких частот ($10^{-3}{-}10^2$ Гц). Треугольная форма изменения переменного поля обеспечивает постоянство dE/dt в процессе переключения образца и, поскольку переключение кристалла зависит от скорости изменения поля, часто облегчает интерпретацию результатов. Доменная структура образцов регистрировалась в поляризационном микроскопе. Для воздействия магнитным полем переключаемый образец монокристалла помещался в зазор постоянного подковообразного магнита с индукцией в зазоре $B \sim 0.1$ Тл. Все эксперименты проведены при комнатной температуре.

В проведенных экспериментах использованы образцы монокристалла GMO двух типов – образец с единственной плоской доменной стенкой и полидоменный образец с множественными ортогональными доменами (рис. 1). Это известные характерные для монокристаллов GMO конфигурации 180-градусных доменов. Контраст приведенных микрофотографий обусловлен несколько различающейся ориентацией индикатрис в соседних доменах, а стенки доменов визуализируются из-за вызываемых ими упругих напряжений. Полидоменный образец имеет также характерные клинообразные домены со скоплениями дислокаций на концах, из-за чего их кинетические характеристики отличаются от таковых для плоской стенки. Если даже считать, что на каждую доменную стенку приходится только по одной дислокации, то концентрацию дислокаций в образце (b) можно оценить как $10^3{-}10^4\,\text{см}^{-2}$. Обе конфигурации характерны для монокристаллов GMO, эти конфигурации стабильны и сохраняются и при старении кристалла, и при циклическом его переключении, во всяком случае, при не слишком большом электрическом поле. Переключение образца с единственной доменной стенкой осуществляется посредством ее перемещения параллельно самой себе. При этом скорость перемещения линейно зависит от электрического поля – $V \sim \mu \cdot E$. Переключение же полидоменного образца затрудняется как встречным движением стенок доменов разного знака, так и необходимостью перемещения или распада соответствующих связанных дислокаций.

Для образца с единственной плоской доменной стенкой можно получить вполне "классическую" петлю диэлектрического гистерезиса с насыщением переключаемой поляризации (петля *1* на рис. 2). Здесь важно только, чтобы период T переключающего поля удовлетворял условию $T > L/V \sim L/\mu \cdot E$, где L – линейный размер образца вдоль направления движения доменной стенки. Для использованной частоты f переключающего поля 15 Гц это условие еще

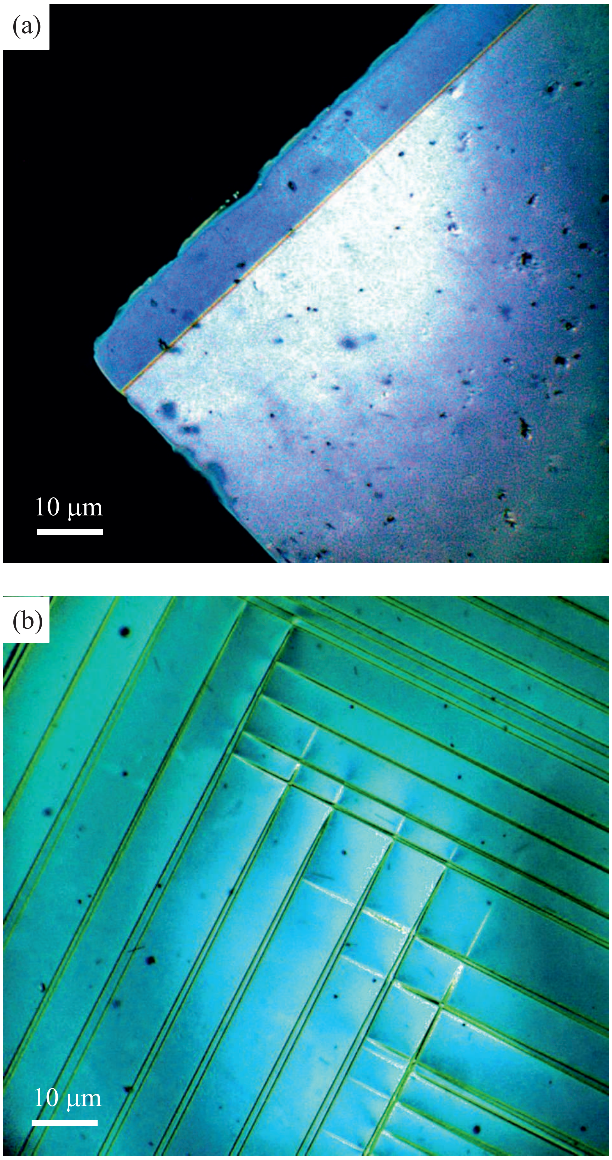

Рис. 1. (Цветной онлайн) Поляризационно-оптические микрофотографии использованных в эксперименте образцов монокристалла GMO полярного c-среза с единственной плоской доменной стенкой (a) и с множеством ортогональных доменных стенок (b)

выполняется. И значение спонтанной поляризации $P_\mathrm{s} \approx 0.2$ мкК/см^2, и значение коэрцитивного поля $E_\mathrm{c} \approx 6$ кВ/см хорошо согласуются с известными из литературы значениями. На частоте $f = 1.5$ Гц приведенное условие тем более выполняется, но петля искажается (петля *2* на рис. 2) вследствие появляющегося дополнительного зарядового вклада, обусловленного значительным током утечки, тем более существенным, чем ниже частота переключающего поля (некоторая "угловатость" приведенной петли обусловлена погрешностью дискретизации аналогового

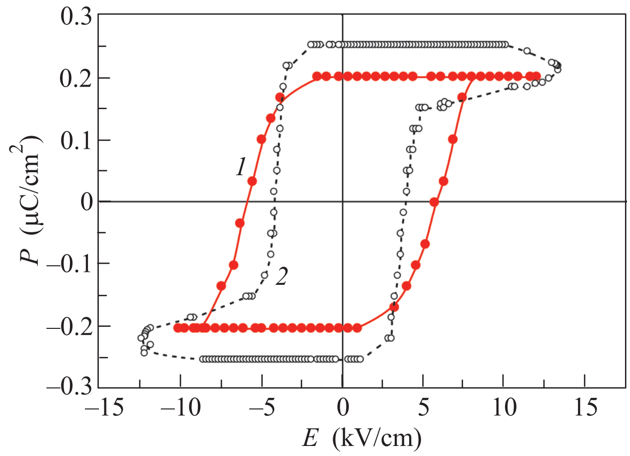

Рис. 2. (Цветной онлайн) Петли диэлектрического гистерезиса образца монокристалла GMO с единственной плоской доменной стенкой для частот переключения 15 Гц (*1*) и 1.5 Гц (*2*). Во втором случае петля гистерезиса искажена дополнительным зарядом, обусловленным током утечки

процесса). Действительно, при сквозном токе I за период $T = 1/f$ изменения электрического поля появляется дополнительный вклад $\Delta P \sim (I \cdot T)/S$, который, в данном случае, при сопротивлении образца $\sim 10^{10}$ Ом, составляет $\sim(1/10)P_\mathrm{s}$, что и наблюдается в эксперименте. Естественно, что из такой искаженной петли гистерезиса нельзя делать заключения о значениях P_s, E_c, и др. для исследуемого кристалла. Хорошо известны методики компенсации этого влияния тока утечки как аппаратные, в реальном времени, так и программные, при обработке результатов измерений. В данном случае, приведенная петля *2* умышленно не скомпенсирована и имеет методическое значение (впрочем, как и петля *1*), поскольку в полидоменном образце (см. далее) ситуация становится еще более сложной, и такого рода компенсация уже и невозможна.

Помещение переключаемых образцов с единственной плоской доменной стенкой в магнитное поле никак не изменяет наблюдаемые петли гистерезиса. Важно, что это так и для "правильной" петли, и для искаженной, т.е. на ток утечки также нет заметного влияния магнитного поля. Во всяком случае, такова ситуация для поля с индукцией 0.1 Тл и в пределах имеющейся точности оценки параметров петель, которая по разным причинам всегда не слишком велика для такого рода экспериментов и не превышает $\sim 5\,\%$; и также ясно, что если на отдельную стенку магнитное поле и воздействует, то качественную картину переключения оно не изменяет.

Совершенно иная картина наблюдается для полидоменного кристалла (рис. 3). Здесь не удается

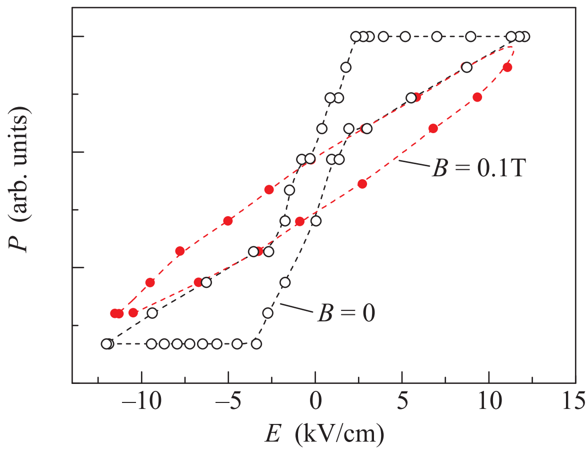

Рис. 3. (Цветной онлайн) Петля диэлектрического гистерезиса полидоменного образца монокристалла GMO (искаженная значительным током утечки на частоте 0.01 Гц) и ее трансформация во внешнем магнитном поле. Видно, что полидоменный образец с частично переключаемой поляризацией фактически приобретает свойства линейного диэлектрика с потерями

получить стандартную петлю гистерезиса. И только на достаточно низких частотах изменения электрического поля удается наблюдать частичное переключение. Однако уже на частоте 0.01 Гц ток утечки слишком велик, возможно, и в связи с дополнительной проводимостью по стенкам доменов, а упомянутая выше величина ΔP становится весьма значительной, большей переключаемой поляризации, и петля гистерезиса переключения искажается настолько, что даже не имеет смысла указание численных значений общей величины P. Фактически, петля на рис. 3 – это еще более искаженная петля *2* на рис. 2. Однако, в данном случае важно, что переключение кристалла все же имеется, хотя бы и частичное, задаваемое перемещением доменных стенок на расстояния, много меньшие размеров кристалла (или их деформацией). Помещение образца в магнитное поле принципиально изменяет характер петли гистерезиса – она трансформируется в эллипс, характерный для простого линейного диэлектрика с потерями. Очевидно, что при этом движение стенок затормаживается настолько, что переключения доменов, и соответственного переключения поляризации, уже не происходит. Наблюдаемый эффект устанавливается за время, по крайней мере, меньшее периода изменения электрического поля, т.е. в данном случае менее, чем за 100 с. После снятия магнитного поля не наблюдается никакого последействия в реальном времени, во всяком случае, в пределах имеющейся экспериментальной точности. Эффект наблюдается и при меньших частотах переключающего электрического поля, и качественно картина подобна показанной. Например, та же картина качественно наблюдается и при $f = 0.001$ Гц, но влияние тока утечки в этом случае приводит к еще большим экспериментальным трудностям. Эффект вполне воспроизводится для данного образца, если только доменная конфигурация не изменяется (не укрупняется) с множественным повторением циклов переключения или увеличением значения переключающего поля. Может быть так, что столь яркая картина будет наблюдаться не в любом полидоменном образце, и это зависит от числа доменных стенок, но общая тенденция именно такова: магнитное поле замедляет движение доменных стенок и препятствует переключению кристалла. Следует отметить, что эффект максимален, когда вектор индукции магнитного поля перпендикулярен полярной оси кристалла ($\mathbf{B} \perp \mathbf{P}_\mathrm{s}$) и отсутствует при параллельной ориентации.

Можно предложить следующую интерпретацию наблюдаемому эффекту. Поскольку доменные стенки полидоменного кристалла GMO жестко связаны с дислокациями кристалла, и их перемещение предполагает перемещение и дислокаций, то можно предполагать, что в магнитном поле изменяется именно структура стопоров на дислокациях, что, в свою очередь, обуславливает изменение подвижности дислокаций, как это имеет место и для эффекта магнитопластичности. При этом возможно и появление внутренних электрических полей, препятствующих переключению кристалла, обусловленных пьезоэлектрической связью с возникающими механическими напряжениями от модифицируемых дислокаций. Именно такая связь доменных стенок с дислокациями наблюдается для кристаллов KDP с подобной же симметрией доменной структуры [15].

Конечно, остается вопрос о природе стопоров (или центров закрепления доменных стенок), на которые собственно и влияет магнитное поле. Вопрос состоит в том, какую роль играет при этом парамагнитный катион Gd^{3+}. Автором предварительно была исследована возможность изменения магнитным полем стационарной конфигурации доменной структуры. Использовалась оптическая дифракция когерентного света на доменной структуре монокристалла GMO в условиях действия магнитного поля. Было установлено, что стационарная доменная структура не изменяется в полях с индукцией до 0.3 Тл. Вместе с тем, установлено, что в этом же магнитном поле, благодаря большому магнитному моменту Gd^{3+} ($\sim 8\mu_\mathrm{B}$, μ_B – магнетон Бора), кристалл приобретает макроскопический момент и имеет соответственный магнитный отклик. Таким образом, можно заключить, что магнитное поле действует только на принципиально неравновесную доменную структуру, а закрепление доменных стенок (так называемый пиннинг-депиннинг), по-видимому, никак не связано с парамагнитным катионом. Хотя и известно, что магнитные свойства монокристалла GMO определяются именно парамагнитным катионом Gd^{3+}, и при температуре 0.3 K кристалл становится антиферромагнитным, и при низких температурах наблюдается магнитоэлектрический эффект [16, 17]. Однако все это не имеет никакого отношения к описанному в настоящей работе эффекту.

Остается и вопрос с действием магнитного поля на отдельную доменную стенку монокристалла GMO. Ясно, что такое действие может быть наблюдаемым, хотя оно и не заметно в данном эксперименте. Однако оно может оказаться вполне заметным, например, в оптической модуляционной методике, например, подобной той, что была использована для наблюдения за движением именно отдельной доменной стенки [18].

Тем не менее, с учетом полученных ранее результатов для сегнетоэлектрика TGS, можно считать вполне установленным, что действие магнитного поля на сегнетоэлектрики (не мультиферроики) заключается в действии именно на доменные стенки, очевидно, посредством изменения состояния центров закрепления этих стенок. По-видимому, это общее явление. Хотя ясно, что доменные структуры различных сегнетоэлектриков имеют свою специфику и не обязательно должно быть так, что любой сегнетоэлектрик (или сегнетоэластик) в магнитном поле трансформируется в линейный диэлектрик.

Автор благодарен В.И. Альшицу за стимулирующий интерес к работе, а также В.А. Сандлеру и О.А. Тихомирову за полезные дискуссии.

---

1. С. А. Флерова, О. Е. Бочков, Письма в ЖЭТФ **33**, 37 (1981).
2. М. Н. Левин, В. В. Постников, М. Ю. Палагин, А. М. Косцов, ФТТ **45**, 513 (2003).
3. М. Н. Левин, В. В. Постников, М. Ю. Палагин, Письма в ЖТФ **29**, 62 (2003).
4. 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).
5. Е. Д. Якушкин, Письма в ЖЭТФ **99**, 483 (2014).
6. Е. А. Петржик, В. И. Альшиц, Е. С. Иванова, Известия РАН, Серия Физическая **78**(10), 1305 (2014).
7. Р. В. Гайнутдинов, Е. С. Иванова, Е. А. Петржик, А. К. Лашкова, Т. Р. Волк, Письма в ЖЭТФ **106**(2), 84 (2017).
8. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Р. К. Котовский, Е. А. Петржик, П. Трончик, УФН **187**(3), 327 (2017).
9. K. Aizu, A. Kumada, H. Yumoto, and S. Ashida, J. Phys. Soc. Japan **27**, 511 (1969).
10. S. E. Cummins, Ferroelectrics **1**, 11 (1970).
11. A. Kumada, Ferroelectrics **3**, 115 (1972).
12. E. Sawaguchi and L. E. Cross, J. of Appl. Phys. **44**, 2541 (1973).
13. Q. Yuan, T. Ren, G. Luo, S. Pan, J. Xua, Y. Zhu, and S. Zhu, J. Crystal Growth **243**, 185 (2002).
14. R. B. Flippen, J. Appl. Phys. **46**, 1068 (1975).
15. J. Bornarel, J. Appl. Phys. **43**, 845 (1972).
16. B. K. Ponomarev, B. S. Red'kin, H. Wiegelmann, A. G. M. Jansen, P. Wyder, and J. Van Tol, Ferroelectrics Lett. **18**, 133 (1994).
17. Y. Wang, T. Honma, Y. Doi, Y. Hinatsu, and T. Komatsu, J. Ceramic Society of Japan **121**, 230 (2013).
18. O. A. Tikhomirov, J. Appl. Phys. **80**, 2358 (1996).