

МАГНИТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПРИМЕСЬЮ ХРОМА

© 2023 г. Е. С. Иванова^{1,*}, Е. А. Петржик¹, А. П. Еремеев¹,
Р. В. Гайнутдинов¹, А. К. Лашкова¹, А. Г. Иванова¹, Т. Р. Волк¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”, Москва, Россия

*E-mail: ivanova.el.ser@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 20.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Исследованы эффекты воздействия постоянного магнитного поля на макро- и наноскопические свойства кристаллов триглицинсульфата (TGS) с примесью хрома (TGS-Cr). Работа продолжает выполненные ранее исследования магнитоиндуцированных эффектов в сегнетоэлектриках. Особенность кристаллов TGS — рельеф наноскопического масштаба на полярном (010) сколе; нанорельеф является качественной характеристикой дефектной структуры кристалла. Показано, что экспозиция кристалла в магнитном поле 2 Тл приводит к изменению диэлектрических свойств, сопровождаемому долговременной трансформацией нанорельефа. Полученные результаты свидетельствуют о магнитоиндуцированном изменении дефектной структуры кристалла. Обнаружено качественное различие магнитоиндуцированных эффектов в кристаллах TGS-Cr и нелегированных кристаллах TGS. Обсуждается связь магнитоиндуцированных эффектов со структурными дефектами.

DOI: 10.31857/S0023476123700297, EDN: EGPSQT

ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает выполненные ранее исследования магнитоиндуцированных эффектов в сегнетоэлектриках [1, 2]. Проведены исследования эффектов воздействия постоянного магнитного поля на сегнетоэлектрические и родственные свойства сегнетоэлектрических (немагнитных) кристаллов триглицинсульфата с примесью Cr³⁺ (TGS-Cr).

Влияние слабых магнитных полей на физические свойства немагнитных материалов изучается с середины 80-х гг. прошлого столетия. Наибольшее число работ в этой области посвящено магнитоиндуцированному изменению механических свойств [3–7], так называемому магнитопластическому эффекту. При этом принято выделять два типа явлений: *in-situ*-эффекты, когда изменение свойств происходит во время действия магнитного поля и исчезает с его выключением, и эффекты “магнитной памяти”, когда долговременные процессы наблюдаются после экспозиции в магнитном поле. Оба типа явлений связаны с преобразованием дефектной подсистемы мате-

риалов в магнитном поле. При этом в эффектах “памяти” начальная трансформация дефектов также происходит непосредственно в магнитном поле, а задержка в изменении свойств обусловлена диффузионными процессами распада или перестройки дефектных комплексов.

Имеется ряд публикаций о влиянии постоянных или импульсных магнитных полей на сегнетоэлектрические и родственные свойства TGS и других сегнетоэлектриков [1, 2, 8–18]. По аналогии с магнитопластическим эффектом магнитоиндуцированные явления в сегнетоэлектриках делятся на два типа в соответствии с постановкой эксперимента. В большинстве работ измерение сегнетоэлектрических и прочих свойств происходит непосредственно во время магнитной экспозиции [10–13, 16, 17]. В этом случае магнитное поле действует на неравновесную доменную структуру и можно говорить о магнитном влиянии на движущуюся доменную стенку или фазовую границу [10, 11]. В [13] такие магнитоиндуцированные эффекты связывают с появлением магнитного момента доменной стенки при ее движении в процессе реполяризации. Согласно [8, 9, 16, 17]

магнитное поле воздействует на центры пиннинга доменных стенок. Если диэлектрические измерения проводят после магнитной экспозиции, т.е. в отсутствие поля [1, 2, 8, 9, 14, 15, 18], то магнитному воздействию подвергаются образцы со статической доменной структурой. Магнитная экспозиция и процессы переполяризации разнесены во времени, и это тот случай, когда природа наблюдаемых явлений скорее всего аналогична магнитопластическому эффекту и связана с изменением пиннинга [19] доменных стенок в результате трансформации дефектов в магнитном поле [3–7]. Такие явления можно отнести к эффектам “памяти”, именно они исследованы в настоящей работе.

Некоторые экспериментальные факты свидетельствуют о связи магнитопластичности и магнитоиндуцированного изменения сегнетоэлектрических свойств. Например, магнитоиндуцированное уменьшение микротвердости кристаллов TGS сопровождалось увеличением диэлектрической проницаемости [15, 20]; характеристические времена двух процессов совпадали.

Модельный сегнетоэлектрик TGS представляет собой удобный экспериментальный объект для исследований магнитоиндуцированных эффектов.

Спецификой этого кристалла является наличие нанорельефа на зеркальной поверхности скола по плоскости спайности (010), выявляемого, в частности, с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) [21]. Нанорельеф представляет собой совокупность округлых выступов и ямок одинаковой высоты и глубины 0.63 нм (~ 0.5 постоянной b решетки кристалла TGS [21]). Существует корреляция между степенью дефектности структуры в объеме и поверхностным нанорельефом кристаллов TGS с различными примесями [21], что позволяет считать плотность и распределение элементов нанорельефа по размерам качественными критериями структурной неоднородности кристалла TGS. Была обнаружена [2, 22] качественная корреляция диэлектрических свойств (величины диэлектрической проницаемости и поля смещения петли гистерезиса) с характеристиками нанорельефа и доменной структуры. Итак, параметры нанорельефа качественно характеризуют дефектную структуру кристалла TGS.

В [1, 2] были проведены АСМ-исследования магнитоиндуцированных эффектов в кристаллах TGS. На полярной поверхности сколов кристалла, подвергнутого многократному воздействию переполяризующего поля, наблюдалась длительная трансформация структуры нанорельефа. Если после переполяризации кристалл экспонировался в слабом магнитном поле, последующий сценарий трансформации нанорельефа качественно отличался от картины, наблюдаемой в неэкспонированном кристалле.

Для исследования магнитоиндуцированных эффектов в TGS в качестве объекта выбран кристалл TGS с примесью Cr^{3+} (TGS-Cr). Согласно [23–26] ион Cr^{3+} в структуре TGS встраивается между планарными ионами глицина G2 и G3, образуя плоские комплексы и ограничивая их вращательное движение. Эта структурная особенность определяет различие диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств кристаллов TGS-Cr и номинально чистого TGS.

Отметим отличие полученных результатов от предыдущих исследований магнитоиндуцированных эффектов в TGS. Как упоминалось выше, в [1, 2] кристалл TGS экспонировался в магнитном поле после многократной переполяризации; таким образом, последующее магнитоиндуцированное изменение диэлектрических свойств и трансформация нанорельефа происходили в неравновесной структуре. В настоящей работе кристалл TGS-Cr исходно находился в стационарном (равновесном) состоянии; изменения диэлектрических свойств и трансформация нанорельефа были следствием воздействия магнитного поля на стационарную структуру.

Итак, целью работы было исследование эффектов воздействия постоянного магнитного поля на диэлектрические свойства и характеристики нанорельефа кристаллов TGS-Cr. Полученные результаты сравнивались с магнитоиндуцированными эффектами, исследованными ранее в номинально чистых кристаллах TGS, подвергнутых многократной переполяризации [1, 2].

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Кристаллы TGS выращены в Институте кристаллографии РАН методом изотермического испарения в сегнетофазе. Для изготовления образцов были использованы два кристалла TGS-Cr с разной концентрацией примеси. Согласно данным масс-спектрометрии концентрация Cr^{3+} в исследуемых кристаллах была 2×10^{-4} мас. % (2 ppm) (TGS-Cr-1) и 10.86×10^{-4} мас. % (11 ppm) (TGS-Cr-2).

Для анализа однородности распределения примеси Cr^{3+} на полярной поверхности скола (010) образцов TGS-Cr-2 был выполнен рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) с помощью рентгенофлуоресцентного микроанализатора OrbisPC (EDAX, AMETEK) с Si(Li)-детектором, обеспечивающим возможность определения элементов в диапазоне атомных номеров от 11 (Na) до 92 (U). Использовалась трубка с Rh-анодом; напряжение на трубке $U = 18$ кВ, ток $I = 500$ мкА.

Концентрацию Cr^{3+} определяли с помощью РФЛА. Спектры снимали на полярной поверхности (010) в нескольких областях площадью 2 мм^2 ;

время набора одного спектра 60 с. В спектрах регистрировали аналитические линии SK_{α} (2.31 кэВ) и CrK_{α} , CrK_{β} (5.41 и 5.95 кэВ). Оценка концентрации Cr^{3+} в TGS-Cr-2 дала величину 0.07 мас. % (0.43 ат. %). В образце, вырезанном из центральной области кристалла TGS-Cr-2, близкой к заправке и не используемой в эксперименте, концентрация Cr^{3+} ниже предела обнаружения, поскольку характеристические K -линии Cr на РФл-спектре не регистрируются.

Различные значения в оценке концентрации хрома, полученные двумя разными методами, не являются противоречивыми, так как метод масс-спектрометрии определяет среднее значение концентрации элементов в объеме, а метод РФЛА отражает количество примеси на поверхности. Как было сказано выше, ионы Cr^{3+} в структуре TGS лежат в плоскости (010), т.е. в плоскости спайности, на которой и определялась концентрация хрома с помощью РФЛА.

На основании результатов РФЛА можно говорить об однородности распределения примеси Cr^{3+} на поверхности тонких образцов TGS-Cr-2. Этот факт, а также то, что все исследованные образцы TGS-Cr-2 имели равные в пределах ошибки диэлектрические характеристики, говорит об их идентичности и корректности сравнения.

Для некоторых сравнительных оценок использовали номинально чистые кристаллы TGS, подвергнутые продолжительному (>100 ч) воздействию электрического поля частотой $f = 50$ Гц и напряженностью $E = 1$ кВ/см $\approx 2E_c$ (где E_c — исходное коэрцитивное поле для кристалла TGS на частоте 50 Гц) при комнатной температуре (в дальнейшем такие кристаллы TGS будем называть “уставшие”).

Перед описанием методик измерения магнитоиндуцированных эффектов отметим, что технологические возможности позволяли проводить АСМ-измерения только через 40–50 мин после магнитного экспонирования; по этой причине начальные стадии происходящих магнитоиндуцированных процессов пока не изучены.

Были выполнены две серии экспериментов: исследовали влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость $\epsilon(T)$, на структуру и трансформацию нанорельефа. Все исследования проведены при идентичных условиях экспонирования в постоянном магнитном поле 2 Тл. Образец помещали между полюсами электромагнита на немагнитную подставку; полярная ось Y нормальна вектору магнитной индукции B ; ось $X \parallel B$. Согласно [18] при такой ориентации магнитостимулированные эффекты в TGS максимальны. Время экспозиции составляло $t_{\text{exp}} = 20$ мин.

Измерения магнитоиндуцированного изменения $\epsilon(T)$ были выполнены в интервале темпера-

тур T от 23 до 60°C. Исходную зависимость $\epsilon(T)$ каждого образца измеряли несколько раз. Затем образец экспонировали в магнитном поле. После этого через определенные интервалы времени (3–4 раза в течение первых суток, затем 1–2 раза в течение нескольких последующих суток) выполняли измерения $\epsilon(T)$. Таким способом был получен пошаговый сценарий магнитоиндуцированной эволюции $\epsilon(T)$. Измерения проводили на частоте 1 кГц, напряжение 1 В, точность стабилизации температуры 0.05°C; размер образцов $X \times Y \times Z = 5 \times 1 \times 5$ мм.

Измерения магнитоиндуцированной трансформации нанорельефа выполняли следующим образом. Из кристалла TGS вырезали брусок $X \times Y \times Z = 5 \times 10 \times 5$ мм, экспонировали его в магнитном поле. Затем через определенные интервалы времени (например, 2, 24, 48 ч и т.д.) из бруска выкалывали пластины Y -среза толщиной ~ 1 мм; скалывание выполняли в чистой зоне при относительной влажности воздуха $35 \pm 1\%$ и температуре $24 \pm 0.05^\circ\text{C}$. На каждом сколе проводили измерение нанорельефа методом АСМ в прерывисто-контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе NtegraPrima (NT-MDT). Ранее было показано, что в данном режиме никакого изменения нанорельефа под воздействием зонда микроскопа не наблюдается. Для того чтобы исключить возможные ошибки, каждый скол исследовали методом АСМ на пяти–десяти различных, удаленных друг от друга, участках поверхности. Это позволяет минимизировать ошибки, связанные с неоднородностью нанорельефа. Таким способом была получена пошаговая картина магнитоиндуцированной трансформации нанорельефа.

Для характеристики нанорельефа определяли метрические параметры округлых выступов; в качестве фигуры аппроксимации был выбран эллипс. Определяли следующие величины: D_{Smean} , D_{Smax} и D_{Smin} — средний, максимальный и минимальный диаметры выступа; S — площадь выступа; (ΣS) — суммарная площадь выступов; отношение ΣS к площади участка поверхности. Статистическую обработку полученных изображений поверхности скола выполняли с использованием программного обеспечения SPIP 6.1.1 (ImageMetrology, Дания).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Магнитоиндуцированные изменения диэлектрических свойств кристаллов TGS-Cr. На рис. 1–3 суммированы результаты измерений магнитоиндуцированного изменения диэлектрической проницаемости ϵ в кристаллах TGS-Cr и номинально чистых кристаллах TGS, подвергнутых многократной переполаризации (“уставших”). Во всех случаях экспонирование в магнитном поле при-

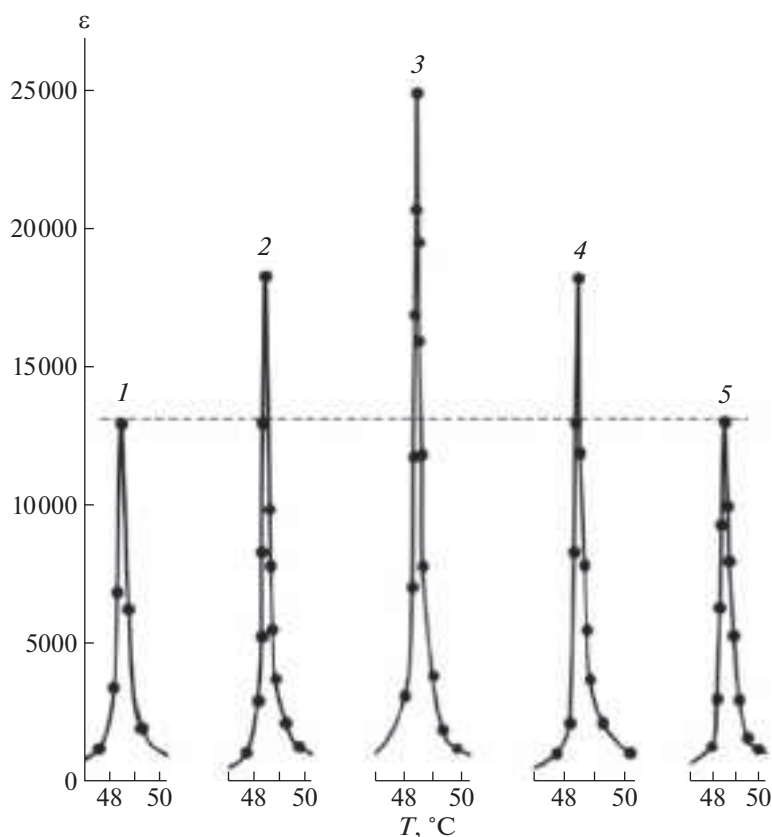


Рис. 1. Эволюция зависимости $\varepsilon(T)$, наблюдаемая в кристалле TGS-Cr-2 вблизи фазового перехода после воздействия магнитного поля: 1 – исходная зависимость $\varepsilon(T)$; 2, 3, 4, 5 – через 4, 10, 49 и 500 ч после магнитного экспонирования (измерения выполнены при охлаждении образца).

водило к увеличению ε , но в кристалле TGS-Cr-1 с низкой концентрацией Cr^{3+} эффект в несколько раз ниже, чем в TGS-Cr-2. Можно заключить, что в TGS-Cr магнитоиндуцированное изменение ε определяется примесью Cr^{3+} .

Рисунок 1 иллюстрирует динамику возрастания ε в TGS-Cr-2 после воздействия магнитного поля. Показаны фрагменты нескольких из снятых зависимостей $\varepsilon(T)$ вблизи температуры фазового перехода: 1 – исходная зависимость $\varepsilon(T)$; 2, 3, 4, 5 – $\varepsilon(T)$, измеренные соответственно через 4, 10, 49 и 500 ч после магнитного экспонирования. Результатом непродолжительного воздействия (20 мин) постоянного магнитного поля 2 Тл является последующий медленный (в течение не менее 10 ч) рост диэлектрической проницаемости в области фазового перехода. Наблюдается увеличение ε практически вдвое. После прохождения через максимум диэлектрическая проницаемость в области фазового перехода возвращается к исходному значению за время ~ 500 ч.

С помощью зависимостей $\varepsilon(T)$, измеренных до и после магнитного экспонирования, часть из которых представлена на рис. 1, были построены зависимости относительного изменения максимума

диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon_{\text{max}} = (\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_{\text{max0}}) / \varepsilon_{\text{max0}}$ от времени, прошедшего после магнитного воздействия (здесь $\varepsilon_{\text{max0}}$ – значение ε_{max} до магнитного воздействия) (рис. 2). Нижняя кривая получена для данных при нагревании, а верхняя – при охлаждении образца.

На рис. 3 сравнивается кинетика изменения ε_{max} после воздействия магнитного поля в кристаллах TGS-Cr-1 и “уставшем” TGS (кривые 1 и 2 соответственно).

Сопоставление результатов измерений магнитоиндуцированного изменения диэлектрических свойств кристаллов TGS-Cr и “уставших” кристаллов TGS (рис. 1–3) привело к следующим основным выводам. Величины магнитоиндуцированного изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon_{\text{max}}$ в этих кристаллах различаются, но для TGS-Cr-1 с меньшим содержанием хрома и “уставших” TGS это различие незначительно и составляет 25 и 20% соответственно. Напротив, времена релаксации $\Delta\varepsilon_{\text{max}}$ существенно различны для TGS-Cr-1 (150 ч) и “уставших” TGS (30 ч). Разница времен релаксации для TGS-Cr-2 с большим содержанием хрома и “уставших” TGS еще значительнее.

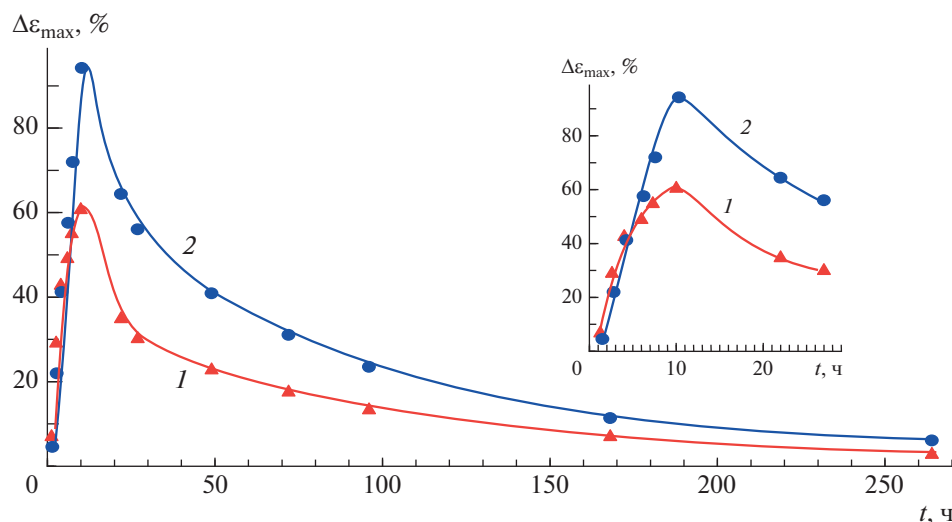


Рис. 2. Зависимости относительного изменения $\epsilon_{\max}$ от времени, прошедшего после магнитного экспонирования: 1 и 2 – измерения при нагревании и охлаждении соответственно. На вставке – фрагмент начального участка зависимостей.

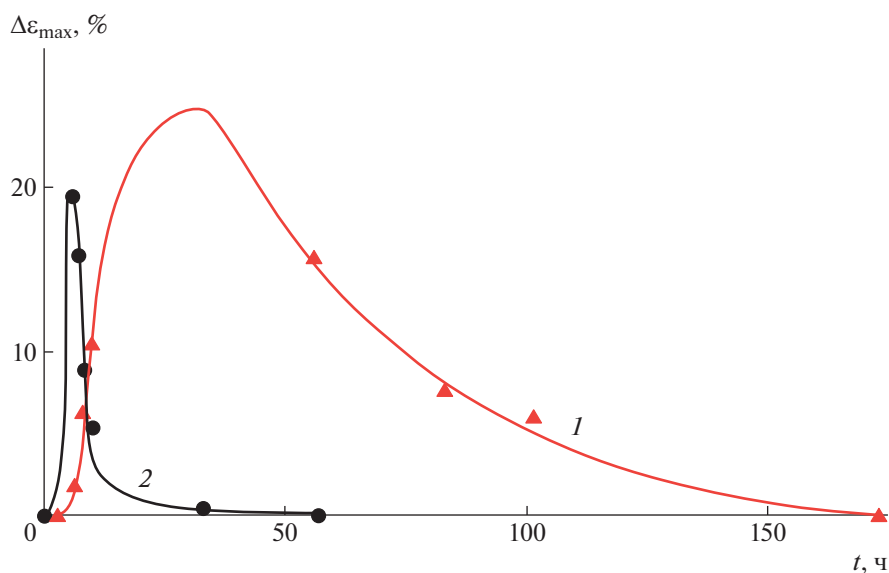


Рис. 3. Зависимости относительного изменения диэлектрической проницаемости от времени, прошедшего после магнитного экспонирования, в TGS-Cr-1 (1) и “уставшем” TGS (2).

Влияние магнитного поля на параметры нанорельефа в кристаллах TGS

Обсудим изменения нанорельефа в TGS-Cr и “уставшем” TGS, наблюдаемые после воздействия магнитного поля. Напомним, что плотность и распределение элементов нанорельефа по размерам качественно характеризуют структурную неоднородность кристаллов TGS [20].

С помощью зондовой микроскопии была охарактеризована топография поверхности (010) свежих сколов исследуемых кристаллов (номинально чистого TGS, “уставшего” TGS и TGS-Cr). На каждом сколе снимали по 10 топограмм 10×10 мкм. На рис. 4 представлены АСМ-изобра-

жения топограмм поверхности и гистограммы распределения латеральных размеров нанорельефа по диаметрам D_S в обсуждаемых кристаллах до воздействия магнитного поля. В кристаллах “уставшего” TGS и TGS-Cr-1 нанорельеф пространственно неоднороден (рис. 4б, 4в). Оценка площади, занимаемой нанорельефом, показала, что эта величина для номинально чистого TGS – 14%, “уставшего” TGS – 25%, TGS-Cr-1 – 18%.

На гистограмме для TGS-Cr-1 наблюдаются два пика, соответствующие $D_{S\text{mean}} = 75$ и 275 нм (рис. 4в). Разброс значений D_S находится в интервале 30–1930 нм. Кроме того, на топограммах поверхности TGS-Cr-1 обнаруживаются округлые

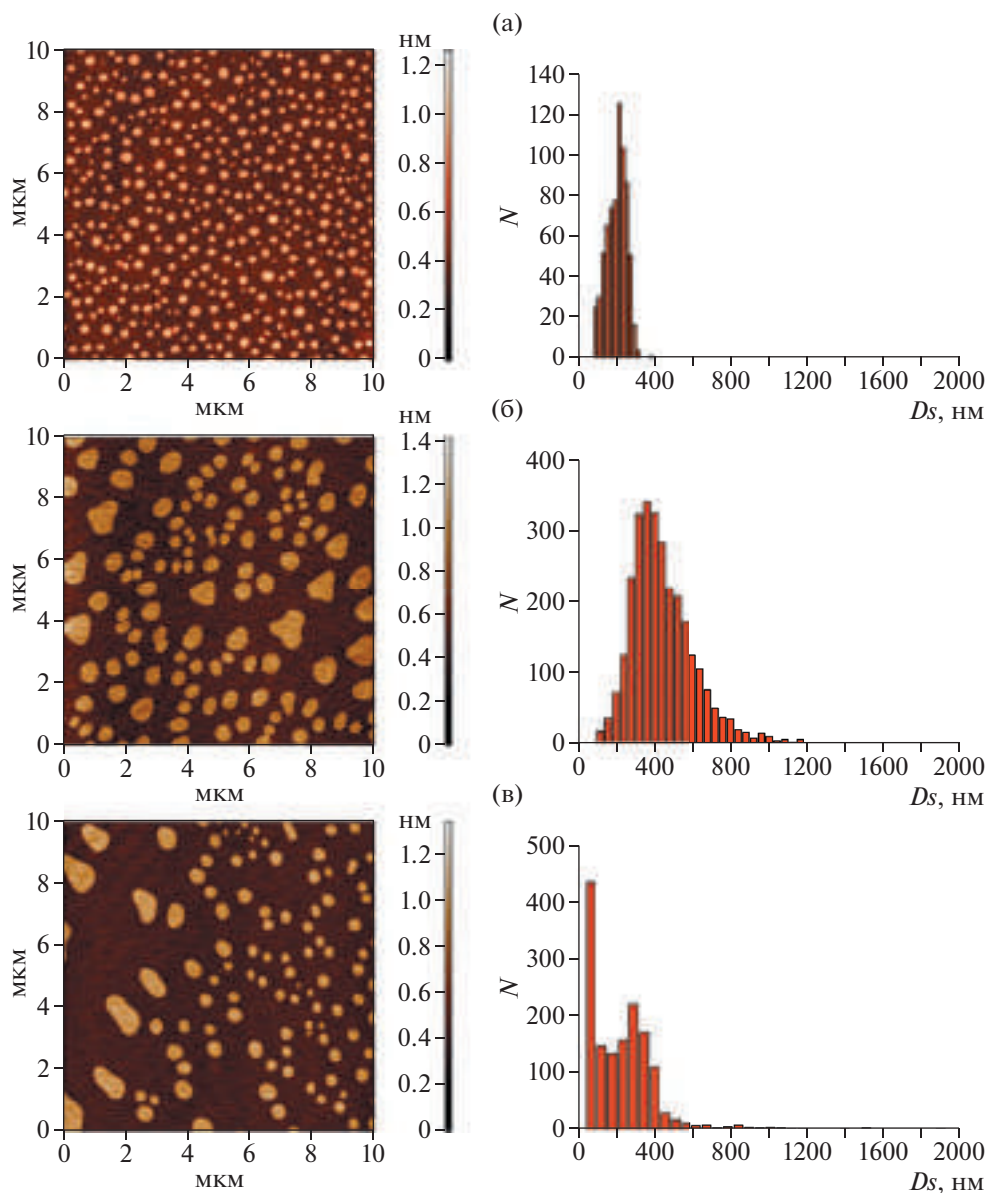


Рис. 4. АСМ-изображения топограмм поверхности и гистограммы распределения латеральных размеров нанорельефа по диаметрам D_s для кристаллов номинально чистого TGS (а), “уставшего” TGS (б) и TGS-Cr-1 (в).

выступы с микронными размерами. Образец “уставшего” TGS (рис. 4б) характеризуется следующим распределением элементов нанорельефа по размеру. Разброс значений D_s находится в интервале 90–1200 нм, на гистограмме наблюдается один пик, соответствующий $D_{smean} = 356$ нм. Средний диаметр $D_{smean} = 218$ нм в TGS-Cr-1 превышает средний диаметр в чистом TGS, но он меньше $D_{smean} = 356$ нм в “уставшем” TGS. Характеристики поверхности кристаллов TGS-Cr-1 и “уставшего” TGS качественно сходны.

На рис. 5 представлены результаты исследований воздействия магнитного поля на характеристики нанорельефа и его динамику в кристаллах TGS-Cr-2.

На рис. 5 показана картина наблюдаемой в кристалле TGS-Cr длительной (в течение десятков часов) трансформации нанорельефа, инициированной кратковременным воздействием магнитного поля. В качестве примера выбран образец TGS-Cr-2, так как все эффекты в нем более выражены.

На рис. 5 видим следующую картину: нанорельеф в течение первых суток сначала измельчается (D_{smean} уменьшается на 24%) (рис. 5б), а потом возвращается к исходному значению через 31 ч. Далее опять происходит измельчение до $D_{smean} = 140$ нм (47%) через 4 сут (рис. 5д), а затем постепенное укрупнение. Описанные изменения среднего диаметра элементов нанорельефа после магнитной экспозиции представлены на рис. 6. Кро-

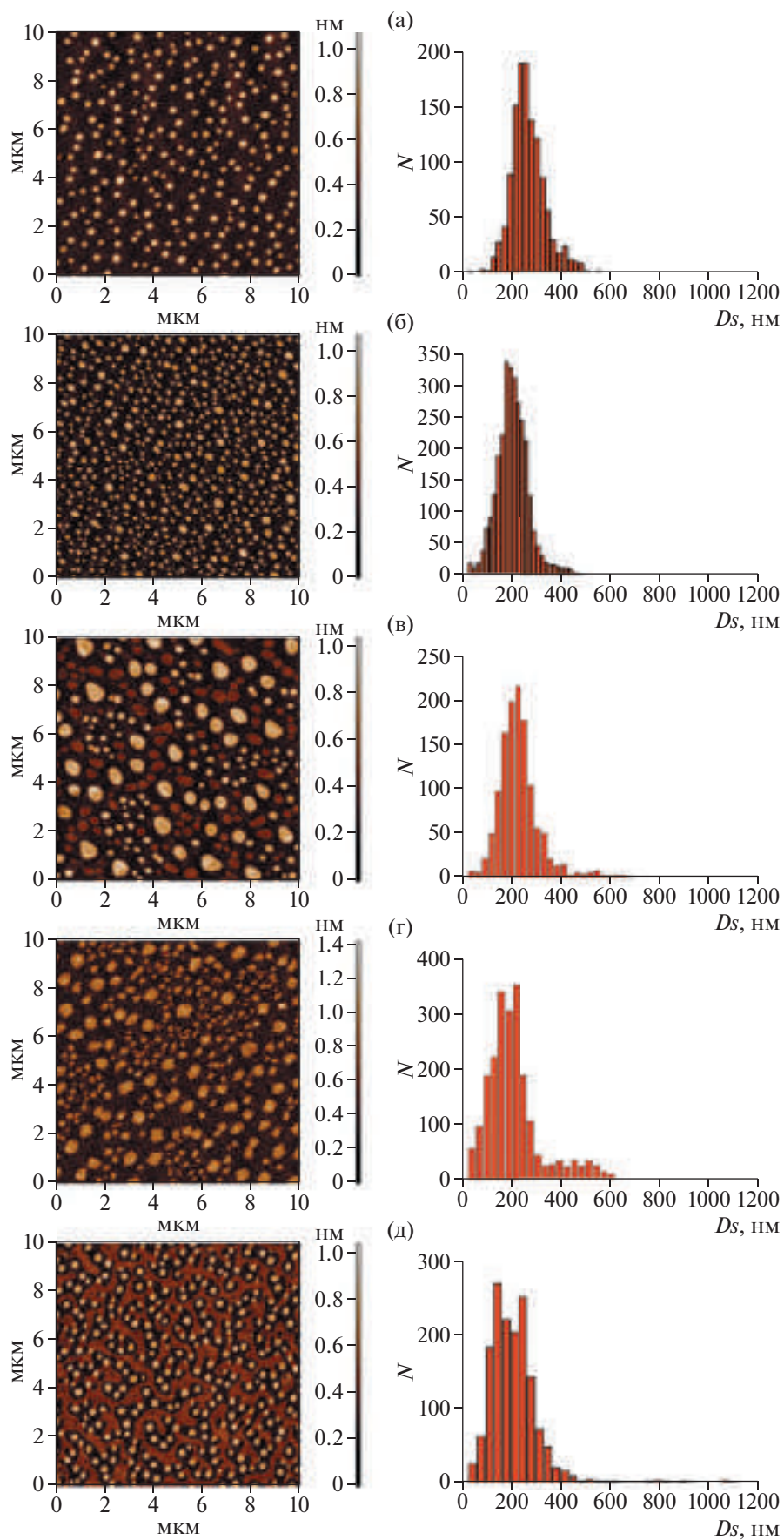


Рис. 5. Изменение нанорельефа в кристалле TGS-Cr-2 после экспонирования в магнитном поле: слева — топограммы поверхности (010) свежих сколов, справа — гистограммы распределения латеральных размеров нанорельефа. Результаты получены до (а) и после магнитного экспонирования через 2 (б), 28 (в), 73 (г) и 171 ч (д).

ме того, на гистограмме рис. 5в можно наблюдать образование второго максимума с $D_S \sim 500$ нм. Наиболее ярко двугорбость гистограмм видна на рис. 5г.

На рис. 6 представлены зависимости среднего диаметра элементов нанорельефа от времени, прошедшего после магнитного экспонирования для TGS-Cr-2 (кривая 1). Для сравнения на рис. 6 приведены данные по изменению среднего диаметра элементов нанорельефа после магнитной экспозиции “уставшего” TGS (кривая 2).

В образцах TGS-Cr, экспонированных в магнитном поле, была сделана оценка процента площади, занимаемой элементами нанорельефа поверхности свежего скола (010) как для TGS-Cr-1, так и для TGS-Cr-2. Расчет показал, что эта величина практически постоянна для каждого из кристаллов. Таким образом, результатом воздействия магнитного поля является трансформация нанорельефа, меняются форма и размер элементов, а площадь, занимаемая элементами нанорельефа на поверхности скола, не меняется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование влияния постоянного магнитного поля на макро- и наноскопические свойства сегнетоэлектрических кристаллов TGS с примесью хрома двух различных концентраций и “уставших” кристаллов TGS.

Общие результаты воздействия магнитного поля на свойства кристаллов TGS можно сформулировать следующим образом.

Эффект магнитоиндуцированного изменения диэлектрических свойств обратим; в кристаллах TGS-Cr-1 и TGS-Cr-2 исходная величина ϵ восстанавливается за 150–200 ч. Относительное изменение диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon_{\max}$ для кристалла TGS с большей концентрацией примеси хрома — TGS-Cr-2 ($\text{Cr}^{3+} - 11$ ppm) в 4 раза больше, чем для TGS-Cr-1 ($\text{Cr}^{3+} - 2$ ppm).

Величины магнитоиндуцированного изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon_{\max}$ в TGS-Cr-1 и “уставшем” TGS очень близки (25 и 20%). Противоположная картина для времен релаксации $\Delta\epsilon_{\max}$: они в TGS-Cr-1 и “уставшем” TGS различаются в 5–6 раз (150–200 и 30 соответственно).

Наблюдается длительная сложная трансформация нанорельефа как в кристаллах TGS с хромом, так и в “уставшем” TGS: в течение нескольких суток после экспонирования в магнитном поле происходит измельчение и укрупнение нанорельефа в разном порядке в разных кристаллах.

В TGS-Cr при получении пошаговой картины магнитоиндуцированной трансформации нанорельефа выполнен расчет общей площади элементов нанорельефа в каждой временной точке (от 2 до 170 ч после экспозиции в магнитном по-

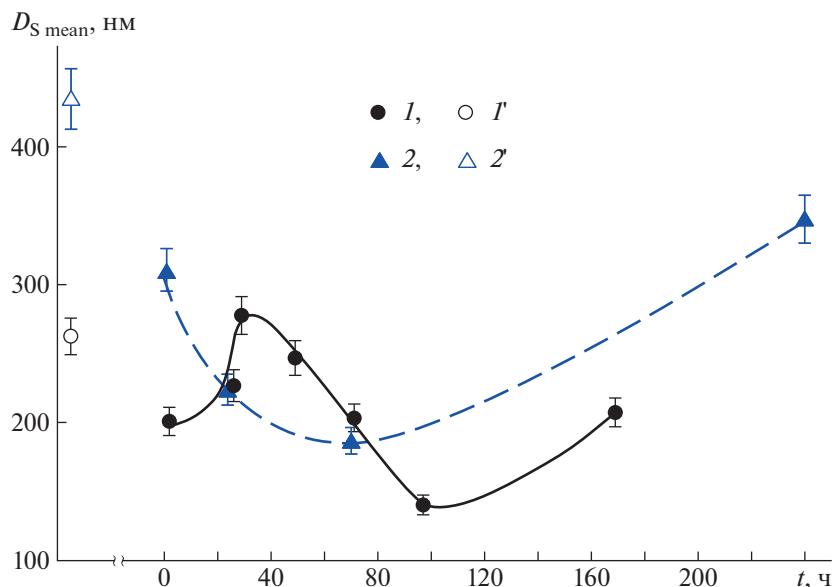


Рис. 6. Зависимость среднего диаметра элементов нанорельефа от времени, прошедшего после магнитного экспонирования: 1, 1' — TGS+Cr-2, 2, 2' — “уставший” TGS, 1', 2' — значения среднего размера элементов нанорельефа до магнитной экспозиции, 1, 2 — после выдержки в постоянном магнитном поле.

ле), который показал, что общая площадь нанорельефа постоянна. Таким образом, результатом воздействия магнитного поля является лишь трансформация структуры нанорельефа.

Как было отмечено во Введении, описанное в настоящей работе явление относится к так называемым эффектам “памяти”. Магнитное воздействие на кристаллы и измерение диэлектрических свойств, сопровождающееся переполяризацией, а следовательно, и движением доменных стенок, были разнесены во времени. Между контрольными измерениями температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и экспозицией образцов в постоянном магнитном поле при комнатной температуре проходили примерно сутки. Поэтому можно считать, что магнитное поле воздействовало на статическую доменную структуру, а значит, говорить о возникновении магнитного момента движущейся доменной стенки, как в [10, 11, 13], не имеет смысла.

Можно предположить, что природа наблюдаемого явления связана с перестройкой дефектной структуры в магнитном поле, как это происходит при магнитоэлектрическом эффекте [3–7]. Трансформация дефектных комплексов происходит в магнитном поле из-за снятия спиновых запретов на определенные электронные переходы. Последующая релаксационная перестройка дефектной структуры осуществляется за диффузионные времена. Изменение структуры комплекса влияет на пиннинг доменных стенок — одного из факторов, определяющих процессы переполяризации в сегнетоэлектриках [19]. При измерении диэлектрических свойств после магнитной экспозиции движение доменных границ будет происходить в новой, преобразованной, дефектной структуре, состояние которой меняется во времени по мере релаксации. Значит, наблюдаемая задержка в изменении электрических и других макроскопических свойств после магнитного воздействия обусловлена медленными релаксационными процессами в дефектной структуре кристаллов.

Полученные с помощью АСМ экспериментальные данные по длительной трансформации нанорельефа после экспозиции кристаллов TGS в магнитном поле подтверждают правильность этого предположения.

Сравнение результатов по влиянию магнитного поля на кристаллы TGS с разными типами дефектов, такими как примеси внедрения в TGS-Cr, неконтролируемые примеси и ростовые дефекты [14] в номинально чистом TGS и собственные дефекты в “уставшем” TGS, показывает, что магнитная экспозиция приводит к долговременному изменению как равновесной структуры с примесными комплексами, так и неравновесной структуры собственных дефектов в TGS.

Авторы выражают благодарность В.Б. Кварталову за определение методом масс-спектрометрии концентрации Cr^{3+} в образцах TGS-Cr.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Е.С., Петржик Е.А., Гайнутдинов Р.В. и др. // ФТТ. 2017. Т. 59. Вып. 3. С. 550.
2. Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Петржик Е.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. Вып. 2. С. 84.
3. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 826.
4. Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 769.
5. Моргунов Р.Б. // УФН. 2004. Т. 174. Вып. 2. С. 131.
6. Alshits V.I., Darinskaya E.V., Koldaeva M.V., Petrzhik E.A. // Dislocations in Solids. V. 14 / Ed. Hirth J.P. Amsterdam: Elsevier, 2008. P. 333.
7. Моргунов Р.Б., Бучаченко А.Л. // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. Вып. 3. С. 505.
8. Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 9. С. 1680.
9. Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю., Косцов А.М. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 3. С. 513.
10. Флерова С.А., Бочков О.Е. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. Вып. 1. С. 37.
11. Орлов О.Л., Попов С.А., Флерова С.А., Цинман И.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 14. Вып. 2. С. 118.
12. Lashley C., Hundley M.F., Mihaila B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 052910.
13. Гриднев С.А. // Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”. 2015. Т. 167. № 3. С. 17.
14. Golitsyna O.M., Drozhdin S.N. // Ferroelectrics. 2020. V. 567. № 1. P. 244.
15. Петржик Е.А., Иванова Е.С., Альшиц В.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. С. 1305.
16. Якушкин Е.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. Вып. 7. С. 483.
17. Якушкин Е.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. Вып. 8. С. 523.
18. Иванова Е.С., Румянцев И.Д., Петржик Е.А. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 1. С. 125.
19. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. // Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. Springer, 2009.
20. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 2. С. 305.
21. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. Вып. 6. С. 1139.
22. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Толстихина А.Л. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 7. Вып. 9. С. 13.
23. Windsch W., Volkel G. // Ferroelectrics. 1975. V. 9. P. 187.
24. Wartewig S., Volkel G., Windsch W. // Ferroelectrics. 1978. V. 19. P. 131.
25. Stankowski J., Waplak S., Yurin V.A. // Phys. Status Solidi. A. 1974. V. 22. № 1. P. K41.
26. Иванова Е.С., Овчинникова Г.И., Еремеев А.П. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 766.