

## Переключение поляризации монокристалла сегнетовой соли в магнитном поле

Е. Д. Якушкин<sup>1)</sup>

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова,  
Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 февраля 2023 г.

После переработки 10 марта 2023 г.

Принята к публикации 10 марта 2023 г.

Обнаружено изменение параметров электрического переключения монокристалла сегнетовой соли во внешнем магнитном поле. Модифицированная петля гистерезиса переключаемой поляризации свидетельствует о замедлении движения сегнетоэластических доменов. Эффект, по-видимому, связан с магнитостимулированным усилением пиннинга доменных стенок.

DOI: 10.31857/S1234567823080062, EDN: weiktf

Кристалл сегнетовой соли,  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (RS), – это первый кристалл, в котором было обнаружено сегнетоэлектричество, и произошло это уже более ста лет тому назад [1]. Кристалл обладает уникальными пьезоэлектрическими свойствами, благодаря чему он всегда имел многочисленные применения. Этот кристалл вызывает интерес и в настоящее время, например, при конструировании пьезоэлектрических композитов [2]. Кристалл RS имеет два фазовых перехода второго рода при температурах 255 и 297 К, между которыми образуется сегнетоэлектрическая фаза. Симметрия при фазовых переходах изменяется как  $222 \leftrightarrow 2 \leftrightarrow 222$ . В сегнетоэлектрической фазе возникает спонтанная поляризация  $\mathbf{P}_s$  вдоль кристаллофизической оси  $x$ , а также линейно связанная с  $\mathbf{P}_s$  спонтанная сдвиговая деформация  $u_{yz}$ . Таким образом, кристалл RS одновременно оказывается и одноосным сегнетоэлектриком, и сегнетоэластиком.

Доменная структура кристаллов RS представляет отдельный интерес. Здесь сегнетоэластические домены – это одновременно и 180-градусные сегнетоэлектрические домены, переключаемые электрическим полем, ориентированным вдоль оси  $x$ . Прикладывая поле  $E_x$ , можно обеспечить и движение сегнетоэластических доменов и получить характерные петли диэлектрического гистерезиса при переключении кристалла. Причем, при не слишком большом поле это переключение осуществляется простым боковым движением доменных стенок, без зарождения новых доменов. Хорошо установлено, что характерная конфигурация сегнетоэластических доменов

в RS в значительной степени определяется винтовыми дислокациями [3–5]. Дело в том, что винтовые дислокации создают поле механических напряжений с отличной от нуля компонентой, определяющей и доменную конфигурацию кристалла. В частности, дислокации задают те мелкие домены, которые при электрическом переключении кристалла влияют на коэрцитивную силу, определяют восстановление доменной структуры после снятия электрического поля, и т.д. Таким образом, подобно эффекту магнитопластичности [6–10], можно было рассчитывать на изменение и электрических характеристик кристалла при его переключении в магнитном поле. Ясно, что вследствие спонтанной сдвиговой деформации  $u_{yz}$  доменная структура кристалла RS чувствительна и к внешнему сдвиговому напряжению  $\sigma_{yz}$ ,  $u_{yz} \sim \sigma_{yz}$ . Можно было бы реализовать и прямой механический эксперимент, но электрическое переключение в данном случае оказывается проще.

В предыдущих работах автора уже рассматривались похожие магнитостимулированные эффекты в других кристаллах. Так, было обнаружено снижение подвижности доменных стенок в магнитном поле в сегнетоэлектрике TGS, хотя и относительно малое [11]. В этом кристалле доменная структура практически не связана с деформацией, доменные стенки очень подвижны и легко отрываются от центров пиннинга в электрическом поле. Позднее было обнаружено сильное магнитное воздействие на электрически переключаемую доменную структуру сегнетоэлектрика-сегнетоэластика молибдата гадолиния [12]. При этом была обнаружена качественная трансформация петли гистерезиса, хотя в этом кристалле электрическая поляризация нели-

<sup>1)</sup>e-mail: yakushkin@crys.ras.ru

нейно связана со спонтанной деформацией и сегнетоэластические домены плохо переключаются электрическим полем. Еще позднее было обнаружено замедление движения фазовой границы при фазовом переходе первого рода в centrosymmetric кристалле  $\text{CsHSO}_4$ , также, по-видимому, связанное с усилением пиннинга этой границы [13]. Легко переключаемый электрическим полем монокристалл RS с сегнетоэластическими доменами представлялся оптимальным для экспериментального изучения магнитного влияния на пиннинг доменных границ.

В настоящем эксперименте было установлено, что параметры переключения монокристалла RS значительно изменяются в магнитном поле с индукцией всего 0.1 Тл. При этом электрическое переключение затрудняется и поляризация снижается. По-видимому, причиной этого является магнитостимулированное усиление пиннинга доменных стенок. В результате, происходит замедление их движения из-за повышения барьеров, связанных с соответствующими центрами пиннинга. В свою очередь, такое повышение, по-видимому, обусловлено изменением в магнитном поле спинового состояния стопоров, приводящим к трансформации их структуры в новую метастабильную (относительно долгоживущую) конфигурацию. Это касается и стопоров, лимитирующих пиннинг дислокаций. Тем самым, обнаруженный эффект подобен эффекту отрицательной магнитоупругости [14, 15].

Исследованные монокристаллы RS были выращены в Институте кристаллографии РАН. Образцы представляли собой пластины, вырезанные перпендикулярно полярной оси  $x$  ( $\mathbf{P}_s \parallel x$ ) площадью  $\sim 0.5 \text{ см}^2$  и толщиной  $\sim 1 \text{ мм}$ . Они не имели видимых включений и прочих дефектов, различимых на оптическом уровне. Электроды на полярных гранях образцов наносились серебряной пастой. Петли диэлектрического гистерезиса ( $P-E$ ) получены в модернизированной схеме Соьера-Тауэра при циклическом переключении образцов в синусоидальном поле. Доменная структура образцов монокристалла RS контролировалась в поляризационно-оптическом микроскопе. Практически для всех образцов это были плоскостные домены в плоскости  $y-z$  с шириной  $L \sim 10-50 \text{ мкм}$  и линейной плотностью  $n \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Переключаемый образец монокристалла помещался в зазор постоянного подковообразного магнита с индукцией  $B$  в зазоре  $\sim 0.1 \text{ Тл}$ . Воздействие магнитным полем осуществлялось в реальном времени. Приведенный ниже результат соответствует геометрии ( $\mathbf{B} \perp \mathbf{P}_s$ ). Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре (293 К) и при постоянной влаж-

ности около 60%. Поддержание постоянства этих параметров важно из-за близости к температуре фазового перехода и вследствие гигроскопичности кристаллов RS.

Использованная методика позволяет проводить измерения петель гистерезиса ( $P-E$ ) в широком диапазоне частот  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) и напряжений (электрически полей). В данном эксперименте важно было выбрать их оптимальные значения. Напряженность электрического поля выбиралась так, чтобы переключалась только часть всего монокристалла, и переключение происходило только в результате бокового смещения доменных стенок, когда одни домены поглощают другие, без образования новых доменов. Частота переключающего поля выбиралась так, чтобы доменные стенки, имея при данном значении напряженности поля скорость  $v$ , перемещались за половину периода  $t_0 = 1/f$  на достаточное расстояние  $\Delta l$ , во всяком случае, большее ширины  $L$  самого домена, т.е. должно выполняться условие  $\Delta l \sim v \cdot t_0 \sim \mu \cdot E \cdot t_0 \gg L$ , где  $\mu$  – подвижность доменной стенки при данной температуре. Для использованных в данных экспериментах частоты  $f = 1 \text{ Гц}$ , и прикладываемого поля  $\sim 200 \text{ В/см}$  это условие выполняется с запасом. Вместе с тем, желательно, чтобы эта рабочая частота была разумно не малой для удобства аппаратной компенсации тока утечки и линейной поляризации образца. Оба эти эффекта искажают петли гистерезиса и, таким образом, наблюдаемую картину переключения. На приведенных петлях гистерезиса они скомпенсированы аппаратным образом. При выборе условий эксперимента учитывались и полученные ранее результаты магнитного воздействия на сегнетоэластик молибдат гадолиния [12]. Указанные экспериментальные условия фактически следуют и из давних результатов визуализации доменной структуры монокристаллов RS, в том числе и в электрическом поле [4, 5]. А картины доменов исследованных в настоящей работе образцов абсолютно идентичны приведенным в этих работах микрофотографиям.

На рисунке приведены две петли диэлектрического гистерезиса – исходная, без магнитного поля, и в магнитном поле. Это графическое представление сигнала цифрового осциллографа, работающего в режиме  $X-Y$  ( $E - P$ ). Петли имеют наклонные ветви, характерные для любого полидоменного сегнетоэлектрика. Можно видеть, что изначально выполняется соотношение  $P \ll P_s$  ( $P_s \approx 0.2 \text{ мкКл/см}^2$  при 293 К). Таким образом, это частичное переключение, отвечающее выбранным значениям  $E$  и  $f$ . Видно, что магнитное поле еще более сокращает переключе-

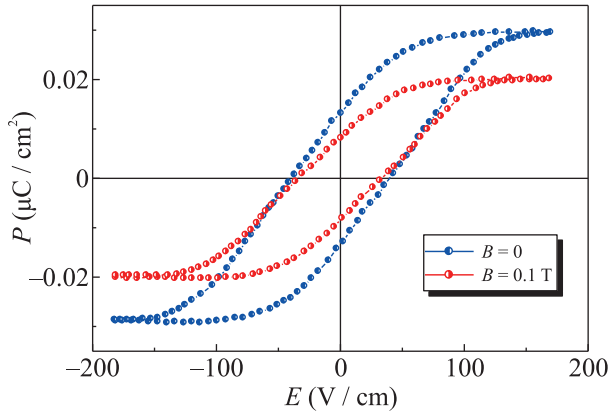


Рис. 1. (Цветной онлайн) Петли диэлектрического гистерезиса полидоменного образца монокристалла RS – исходная, и в магнитном поле. Частота синусоидального электрического поля – 1 Гц

чаемый объем, число не переключающихся областей увеличивается, и поляризация всего образца становится меньше приблизительно на 30%. Уменьшается и насыщенная (для данного числа доменов), и остаточная поляризация. Приблизительно на 40% изменяется и площадь петли, отвечающая потерям при переключении кристалла, т.е. потери на переключение снижаются. Очевидно, что это происходит вследствие магнитоиндуцированного закрепления (пиннинга) подвижных доменных стенок на дефектах-стопорах (центрах пиннинга). Видно также, что и остающиеся переключаемые домены “требуют” больших значений поля – наклон ветвей петли становится больше. Вместе с тем, петля гистерезиса остается симметричной, и какое-либо смещение по осям отсутствует, т.е. никаких смещающих полей дефектной природы не возникает. Приведенная типичная картина трансформации петли гистерезиса устанавливается в течение 5–7 мин. Ясно, что в магнитном поле должно быть и изменение диэлектрической восприимчивости  $\chi \sim dP/dE$ , но измеряемой в соответственно сильном поле.

Наблюдаемые изменения диэлектрического гистерезиса вполне соответствуют известной модели Колмогорова–Аврами. Эта модель относится к фазовым переходам первого рода и описывает временную эволюцию доли превращаемого объема системы. Однако ее полевая модификация обычно используется и для описания переключения сегнетоэлектриков (см., например, [16]). Действительно, доменный механизм переключения с характерной петлей гистерезиса аналогичен фазовому переходу первого рода. Эта модель предсказывает такое изменение петли гистерезиса, и именно такое изменение наклона ветвей

петли (изменение значения  $dP/dE$ ) при сокращающемся объеме переключения.

Изменение поляризации кристалла со временем в магнитном поле удобнее наблюдать на экране осциллографа по сигналам напряжений, действующим в используемой схеме Сойера–Тауэра (рис. 2). Это те же сигналы, которые формируют горизонтальную и вертикальную развертку в режиме X–Y осциллографа (рис. 1). На рисунке 2 показаны характерные осциллограммы напряжений – входного –  $U_0(t) \sim E \sim \exp(i\omega t)$ , подаваемого на кристалл после его усиления (верхние осциллограммы), и выходного –  $U(t) \sim P$ , пропорционального поляризации кристалла (нижние осциллограммы). Нижняя осциллограмма на рис. 2b соответствует результату воздействия на образец магнитного поля в течение тех же 5–7 мин. На этой осциллограмме можно заметить и некоторый спад на вершине сигнала, соответствующий увеличению вклада линейной поляризации на фоне падения переключаемой поляризации – линейная поляризация следует за изменением поля  $U_0$ , при этом выполненная изначально аппаратная компенсация оказывается уже недостаточной. Этим же возросшим вкладом линейной поляризации обусловлено и видимое снижение значения коэрцитивного поля на рис. 1.

Изменение поляризации во времени при воздействии магнитного поля оценивалось по показаниям действующего значения напряжения  $U(t)$ , дополнительно отображаемого на экране цифрового осциллографа. На рисунке 3 показано относительное изменение напряжения  $U(t) \sim P(t)$  со временем сразу после помещения образца в магнитное поле. Эти показания фиксируются на приборе с немалой ошибкой, что и отображено на рис. 3. Эволюция эффекта выглядит как некоторая релаксация, первые 5 мин которой показаны с экспоненциальной аппроксимацией –  $U(t) \sim P(t) \sim \exp(-t/\tau)$ ,  $\tau \approx 2$  мин – время релаксации. Но эффект должен иметь и насыщение, поскольку, очевидно, он зависит от числа  $n$  доменных стенок и величины смещения  $\Delta l$  доменной стенки, в соответствии с изменением поляризации –  $\Delta P \sim P_s \cdot n \cdot \Delta l$ , т.е., до некоторой степени, должно быть так, что чем больше стенок, тем больше и эффект. При этом в каждом случае следует подбирать соответствующие значения  $E$  и  $f$ . Ну и можно ожидать насыщения эффекта при данных значениях  $E$  и  $f$ . В эксперименте, через время порядка 10 мин какие-либо изменения в картине реполяризации не наблюдаются. Исходная диэлектрическая петля и соответствующие сигналы полностью восстанавливаются приблизительно за такое

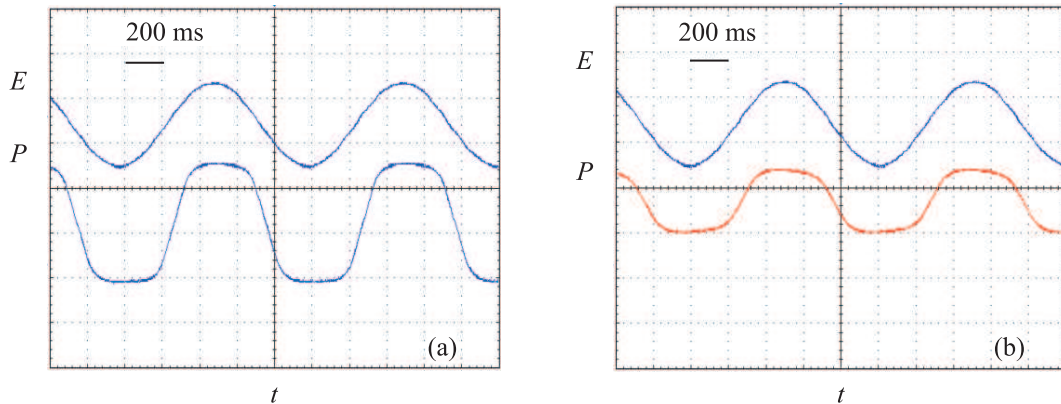


Рис. 2. (Цветной онлайн) Осциллограммы напряжений, которым пропорциональны значения  $E$  и  $P$ , приведенные на рис. 1 (верхние и нижние, соответственно); исходные (а) и в магнитном поле (b) (вертикальный масштаб осциллограмм различен – 2 В/дел для верхних сигналов и 100 мВ/дел для нижних, временная развертка по горизонтали – 200 мс/дел)

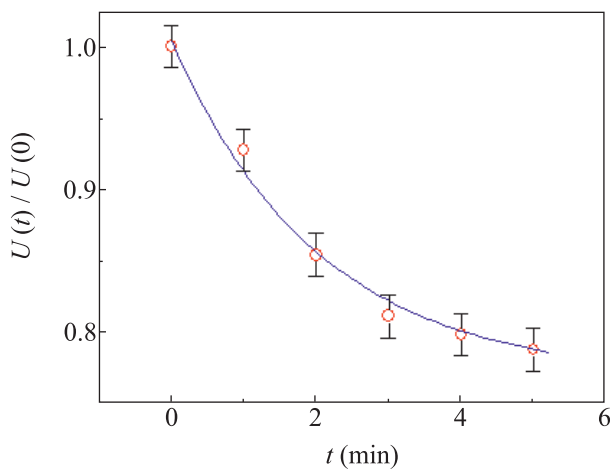


Рис. 3. (Цветной онлайн) Изменение со временем действующего значения сигнала напряжения, пропорционального поляризации  $P$ , в условиях действия магнитного поля (сплошная кривая – экспоненциальная аппроксимация)

же время после удаления образца из магнитного поля. При этом ясно, что пиннинг-депиннинг доменных стенок происходит термоактивационным образом за значительно меньшее характерное время, определяемое как  $t_p \sim \omega_0^{-1} \exp(W/kT)$ , где  $\omega_0$  – частота колебаний ионов,  $W$  – величина энергетического барьера в системе центров пиннинга (дефектов-стопоров),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Но релаксация системы доменов к квазиравновесной конфигурации происходит за значительно большее время, что и наблюдается в эксперименте. Это время соответствует временам эволюции доменной структуры в различных ситуациях. Например, за такое же по порядку величины время восстанавливается исходная

доменная конфигурация после отключения статического электрического поля [3].

Полученный эффект качественно воспроизводится и на разных образцах, и на одном образце с измененной предысторией. Но количественные различия в этих случаях возможны. Эти различия будут и при вариации указанных выше условий эксперимента.

Следует отметить, что наблюдаемый эффект никак не связан с магнитным взаимодействием с какими-либо подвижными зарядами – монокристалл RS хороший диэлектрик, его удельная проводимость при комнатной температуре не превышает  $10^{-12} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ . Эффект также не связан и с возможным магнитным моментом, возникающим в результате изменяющейся во времени поляризации при движении доменных границ [17]. При рассмотрении и того, и другого можно ожидать значительно меньший эффект, нежели реально наблюдаемый.

Таким образом, как и в случае эффекта магнитопластичности, наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с изменением спинового состояния локальных центров пиннинга в магнитном поле, снимающем запрет на определенный электронный переход. Это приводит к трансформации структуры центров и к соответствующему изменению силы пиннинга, и, следовательно, к изменению подвижности как дислокаций, так и доменных стенок. В данном случае магнитное поле приводит к усилению пиннинга и стабилизации доменной конфигурации кристалла при его переключении. В случае RS центрами пиннинга могут быть как точечные дефекты, так и связанные посредством спонтанной деформации  $u_{yz}$  винтовые дислокации. При этом может быть так, что модифицированные магнитным полем точечные дефекты

закрепляют дислокации, которые затем и тормозят движение доменных стенок. Вообще говоря, дислокации в сегнетоэлектриках могут по-разному взаимодействовать с доменными стенками. Например, в случае титаната бария краевые дислокации могут облегчать депиннинг доменных стенок, что сопровождается и снижением коэрцитивного поля, а в случае кристалла RS винтовые дислокации, перпендикулярные доменным стенкам, наоборот, приводят к фиксации доменных стенок [18, 19]. Но в этих разных кристаллах и доменные стенки очень разные, в частности, из-за разной удаленности комнатной температуры от температур фазовых переходов. На доменную конфигурацию кристалла RS сильное влияние оказывает и пьезоэффект  $u_{yz} = d_{14} \cdot E_x$ , вследствие аномально большого пьезомодуля  $d_{14}$ . В общем случае, дислокации существенно влияют на параметры переключения и объемных сегнетоэлектриков, и сегнетоэлектрических пленок. В последнее время предлагается искусственное введение дислокаций в функциональные сегнетоэлектрические кристаллы, модифицирующее и силу пиннинга доменных стенок, и эффективный пьезомодуль, и т.п. [20–22]. Отдельный вопрос – конкретная природа магниточувствительных точечных дефектов, действующих как локальные центры пиннинга. Этот важный вопрос выходит за рамки настоящей статьи. Для ответа на него потребуются новые весьма нетривиальные исследования, как экспериментальные, так и теоретические. Трудность состоит в несоизмерности элементарного акта преобразования пиннинг-центра атомного размера и макроскопического отклика на него, который обычно измеряется в эксперименте, в том числе и в настоящей работе. Тем не менее, применительно к магнитному влиянию на микротвердость кристаллов и подвижность дислокаций в литературе уже обсуждаются конкретные модели на атомном уровне (см., например, [9, 23–25]).

В целом же, общая картина такова. Центры пиннинга (точечные дефекты, дислокации) образуют некоторый потенциальный рельеф, в котором движутся доменные стенки. Доменные стенки закрепляются на центрах пиннинга, тем самым минимизируются внутренние напряжения. Процесс переключения поляризации заключается в освобождении доменной стенки от точек закрепления (депиннинг). В данном случае это стимулированное электрическим полем термоактивационное преодоление локальных потенциальных барьеров, создаваемых локальными стопорами. Очевидно, что в магнитном поле центры пиннинга модифицируются так, что эти барьеры повышаются, и при данном электрическом поле оказы-

ваются непреодолимыми, по крайней мере, для части доменных стенок. Соответственно, изменяются параметры петли диэлектрического гистерезиса. При этом, движение доменных стенок начинается с некоторого порогового значения электрического поля. С повышением электрического поля все большее количество стенок получает возможность освободиться от центров пиннинга, кинетическая энергия стенок растет, влияние центров пиннинга уже не столь существенно, процесс принимает лавинообразный характер, и, в конце концов, происходит полное переключение всего объема кристалла. Эксперимент показывает, что действительно, в этом случае эффект действия магнитного поля наблюдать не удается.

Работа выполнена в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

1. Ф. Иона, Д. Ширане, *Сегнетоэлектрические кристаллы*, Мир, М. (1965).
2. E. Lemaire, D. Thuau, J.-B. De Vault, N. Vaissiere, and A. Atilla, *Materials* **14**(20), 6132 (2021).
3. М. А. Чернышева, *ДАН СССР* **81**(6), 1065 (1951).
4. В. Л. Инденбом, М. А. Чернышева, *Известия АН СССР, сер. физ.* **22**(12), 1469 (1958).
5. T. Nakamura and K. Ohi, *J. Phys. Soc. Jap.* **16**(2), 209 (1961).
6. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, *Кристаллография* **48**, 826 (2003).
7. Р. Б. Моргунов, *УФН* **174**, 131 (2004).
8. Ю. И. Головин, *ФТТ* **46**, 769 (2004).
9. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Р. К. Котовский, Е. А. Петржик, П. Трончик, *УФН* **187**, 327 (2017).
10. Е. А. Петржик, В. И. Альшиц, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 678 (2021).
11. Е. Д. Якушкин, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 483 (2014).
12. Е. Д. Якушкин, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 523 (2017).
13. Е. Д. Якушкин, В. А. Сандлер, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 348 (2021).
14. Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 226 (1999).
15. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 500 (2008).
16. H. Orihara, S. Hashimoto, and Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jap.* **63**(3), 1031 (1994).
17. D. M. Juraschek, Q. N. Meier, M. Trassin, S. E. Trolier-McKinstry, C. L. Degen, and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 127601 (2019).
18. R. C. Miller and G. Weinreich, *Phys. Rev.* **117**, 1460 (1960).
19. T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 425 (1954).

20. H. H. Wu, J. Wang, S. G. Cao, and T. Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 232904 (2013).
21. M. Höfling, X. Zhou, L. M. Riemer, E. Bruder, B. Liu, L. Zhou, P. B. Groszewicz, F. Zhuo, B. X. Xu, K. Durst, X. Tan, D. Damjanovic, J. Koruza, and J. Rodel, *Science* **372**, 961 (2021).
22. F. Zhuo, X. Zhou, S. Gao, M. Höfling, F. Dietrich, P. B. Groszewicz, L. Fulanović, P. Breckner, A. Wohninsland, B. X. Xu, H. J. Kleebe, X. Tan, J. Koruza, D. Damjanovic, and J. Rodel, *Nat. Communications* **13**, 6676 (2022).
23. А. Л. Бучаченко, *ЖЭТФ* **132**, 827 (2007).
24. Р. Б. Моргунов, А. Л. Бучаченко, *ЖЭТФ* **136**, 505 (2009).
25. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, *ФТТ* **54**, 305 (2012).