

УДК 537.226

ВОЗДЕЙСТВИЕ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ (ОБЗОР)*

V.V. Postnikov

Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова
д. 8, ул. Тимирязева, Воронеж, 394613, Россия
e-mail: vvpst45@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.04-06.083-102

Заключение совета рецензентов: 08.02.19 Заключение совета экспертов: 12.02.19 Принято к публикации: 15.02.19

Представлен обзор работ, посвященных воздействию слабых (с индукцией, не превышающей 0,3 Тл) импульсных и постоянных магнитных полей на диэлектрические характеристики водородсодержащих сегнетоэлектрических кристаллов. На примере номинально чистых триглицинсульфата и дигидрофосфата калия показано, что столь слабые магнитные поля вызывают у этих веществ существенное увеличение диэлектрической проницаемости, коэрцитивного поля, а также заметное смещение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Интерес к таким исследованиям вызван тем, что рассмотренные эффекты не находят объяснения с точки зрения классической термодинамики. Долгое время существовало мнение, что магнитные поля с индукцией меньше 1 Тл в принципе не могут каким-либо образом влиять на физические свойства диамагнитных материалов. Однако эксперименты с многочисленными диамагнетиками, подвергнутыми обработке слабыми магнитными полями, показали ошибочность такого мнения. Сегнетоэлектрические кристаллы, о которых идет речь в данной работе, также являются диамагнитными, поэтому для объяснения влияния обработки слабыми магнитными полями на свойства этих кристаллов не подходит аппарат классической термодинамики. Эффекты воздействия объясняются участием протонов водородных связей, стабилизирующих дефектные комплексы, в электронных переходах, ответственных за распад этих комплексов и/или открепление от них доменных стенок. Косвенным подтверждением такого объяснения является отсутствие эффекта воздействия магнитных полей (по крайней мере, при индукции 0,02–0,30 Тл) на монокристаллические образцы титаната бария $BaTiO_3$ – сегнетоэлектрика кислородно-октаэдрического типа, не имеющего в своей структуре водородных связей.

Ключевые слова: импульсное и постоянное магнитное поле; триглицинсульфат; дигидрофосфат калия; сегнетоэлектрический фазовый переход; сегнетофаза; парафаза; диэлектрическая проницаемость; доменная структура; пиннинг; синглет-триплетные переходы; радикальная пара; точечные дефекты; дефектные комплексы.

THE IMPACT OF WEAK MAGNETIC FIELDS ON FERROELECTRIC CRYSTALS WITH HYDROGEN BONDS

V.V. Postnikov

Voronezh State University of Forestry Engineering and Technologies named after G.F. Morozov
8 Timiryazeva Str., Voronezh, 394613, Russia
e-mail: vvpst45@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.04-06.083-102

Referred 8 February 2019 Received in revised form 12 February 2019 Accepted 15 February 2019

* *Postnikov V.V.* Воздействие слабых магнитных полей на сегнетоэлектрические кристаллы с водородными связями (обзор) // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;04-06:83-102.



The paper presents the review of works devoted to the effects of weak (with induction not exceeding 0.3 T) pulsed and a constant magnetic fields on the dielectric characteristics of hydrogen-containing ferroelectric crystals. By using the example of nominally pure triglycine sulfate and potassium dihydrophosphate, such weak magnetic fields were shown to cause a significant increase in the dielectric constant, coercive field, and a noticeable shift in the temperature of the ferroelectric phase transition. The interest shown in such studies is that the effects considered cannot be explained from the point of view of classical thermodynamics. For a long time, there was an opinion that magnetic fields with induction of less than 1 T in principle cannot affect the physical properties of diamagnetic materials in any way. However, experiments with numerous diamagnetic treated with weak magnetic fields showed the fallacy of such an opinion. The ferroelectric crystals referred to in the proposed work are also diamagnetic. Therefore, the apparatus of classical thermodynamics is not suitable for explaining the effect on the processing properties of weak magnetic fields. The effects of exposure are explained by the participation of protons of hydrogen bonds, which stabilize defective complexes, in electronic transitions responsible for the decay of these complexes and/or detachment of domain walls from them. An indirect confirmation of this explanation is the absence of the effect of magnetic fields (at least in the induction range 0.02–0.30 T) on single-crystal samples of barium titanate BaTiO_3 , an octahedral-type ferroelectric that has no hydrogen bonds in its structure.

Keywords: pulsed and constant magnetic field; triglycine sulfate; potassium dihydrophosphate; ferroelectric phase transition; ferrophase; paraphrase; dielectric constant; domain structure; pinning; singlet-triplet transitions; radical pair; point defects; defective complexes.



Валерий
Валентинович
Постников
Valery Postnikov

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и прикладной физики Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова.

Образование: Воронежский политехнический институт (ВПИ) по специальности «Физика металлов» (1968 г.).

Область научных интересов: фазовые превращения; воздействие постоянных и импульсных магнитных полей на физические свойства диамагнитных материалов.

Публикации: более 200.
h-index: 15

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Professor at the Department of General and Applied Physics, Voronezh State University of Forestry Engineering and Technologies.

Education: Voronezh Polytechnic Institute (VPI), 1968.

Research interests: phase transformations; effect of continuous and pulsed magnetic fields on the physical properties of diamagnetic materials.

Publications: more than 200.

1. Введение

Первые работы, в которых исследовалось влияние магнитных полей на сегнетоэлектрические кристаллы, имели целью проверить вибронную теорию, объясняющую структурные фазовые переходы в сегнетоэлектриках смешиванием электронных зон кристаллов поперечными оптическими колебаниями решетки. Теория предсказывала, в частности, смещение точки Кюри T_C в сегнетоэлектриках-полупроводниках на $0,1 \div 1$ К под действием магнитных полей с индукцией $\sim 1 \div 5$ Тл [1, 2]. Впервые о смещении T_C в сегнетоэлектрических кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ в сторону более высоких температур под действием постоянного магнитного поля с индукцией более 8 Тл сообщалось в работе [3]. Затем последовала целая серия исследований, в которых подобный эффект был обнаружен при воздействии постоянных магнитных полей широкого диапазона значений индукции (от 1,5 Тл до 20 Тл) еще в целом ряде сегнетоэлектрических кристаллов [4–11], причем данные о смещении T_C имели весьма противоречивый характер (от $\Delta T_C \sim 0,1 \div 1$ К [5–9] до «фантастических» $\sim 10 \div 15$ К [10, 11]). В более поздних работах как теоретического [12, 13],

так и экспериментального [14–20] характера, связанных с изучением воздействия постоянных магнитных полей на сегнетоэлектрики, больше внимания уделялось вопросам отклика доменной структуры на магнитное воздействие. Было установлено, например, что постоянное магнитное поле ($B \sim 2$ Тл) оказывает существенное влияние на образование доменов, движение доменных границ и на спонтанную электрическую поляризацию кристаллов $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [15]. Исследования процессов диэлектрической релаксации в этих же кристаллах [14] обнаружили вызванное постоянным магнитным полем ($B = 1,5$ Тл) уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ образцов.

Все упомянутые исследования проводились в полях, индукция которых превышала 1 Тл. Более слабые поля (< 1 Тл) использовались для воздействия на сегнетоэлектрики крайне редко (см., например, [20, 21]). Долгое время существовало мнение, что слабые магнитные поля в принципе не могут каким-либо образом повлиять на свойства немагнитных материалов, хотя исследования органических полупроводников, щелочно-галоидных и других диамагнитных кристаллов, подвергнутых воздействию слабых



магнитных полей [22–27], обнаружили существенные изменения их фотоэлектрических, люминесцентных и механических свойств.

В предлагаемой работе рассмотрены обнаруженные ранее автором эффекты воздействия слабых

($B \leq 0,3$ Тл) постоянных и импульсных магнитных полей на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства номинально чистых кристаллов триглицинсульфата и дигидрофосфата калия. Рассмотрению этих эффектов посвящена настоящая статья.

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
δ	Диэлектрические потери сегнетоэлектрика
ϵ	Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика
μ_B	Магнетон Бора
ν	Частота электронного парамагнитного резонанса
τ_e	Время релаксации диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
B_0	Амплитудное значение индукции магнитного поля
E_k	Напряженность коэрцитивного электрического поля сегнетоэлектрика
f	Частота, Гц
g	Фактор спектрального расщепления
h	Постоянная Планка
k	Постоянная Больцмана
P_s	Спонтанная поляризация сегнетоэлектрика
T	Абсолютная температура, К
T_C	Температура сегнетоэлектрического фазового перехода (температура Кюри)
ΔT_C	Смещение температуры Кюри
t	Время, с
<i>Аббревиатуры</i>	
KDP	Дигидрофосфат калия
ИМП	Импульсное магнитное поле
ПМП	Постоянное магнитное поле
СТВ	Сверхтонкое взаимодействие
ТГС	Триглицинсульфат

2. Воздействие слабого импульсного магнитного поля на сегнетоэлектрические и диэлектрические характеристики номинально чистых кристаллов триглицинсульфата

В качестве сегнетоэлектрических характеристик кристалла триглицинсульфата (ТГС) измерялись коэрцитивное поле E_k и температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_C . Диэлектрические характеристики исследовались по температурным зависимостям активной составляющей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и тангенсу угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ вблизи точки Кюри. Изменения реальной структуры кристалла ТГС, обусловленной его дефектностью, контролировались косвенно, по температурной зависимости времени изотермической релаксации диэлектрической проницаемости кристалла, выведенного из состояния термодинамического равновесия воздействием импульсного магнитного поля (ИМП). Последний метод основан на рассмотрении динамики системы «доменная стенка – точечные дефекты» и ранее успешно применялся для изучения реальной структуры кристалла ТГС при выведении его из состояния термодинамического равновесия электрическим полем [28–30].

Для исследования изотермической релаксации диэлектрической проницаемости после воздействия

ИМП в температурном интервале 318–322,5 К, примыкающем к точке Кюри со стороны полярной фазы, была использована серия образцов. Обработка и измерения при заданной для каждого образца температуре проводились *in situ* в специальной измерительной капсуле. Временные зависимости релаксации диэлектрической проницаемости регистрировались при температуре воздействия с момента выключения ИМП [31–34].

Воздействие ИМП приводило к долговременному изменению сегнетоэлектрических параметров кристаллов ТГС, а именно, увеличению коэрцитивного поля E_k и смещению точки Кюри T_C .

Типичные петли сегнетоэлектрического гистерезиса до и после воздействия ИМП в сегнетофазе представлены на рис. 1. Отметим, что исходная петля смещена по оси напряжений. Воздействие ИМП приводило к расширению петли и устранению её исходной асимметрии. Исходная форма петли гистерезиса полностью восстанавливалась через десять суток после воздействия ИМП, если образец хранился при комнатной температуре в эксикаторе.

Направление смещения точки Кюри зависело от того, в каком фазовом состоянии образец подвергался воздействию ИМП.

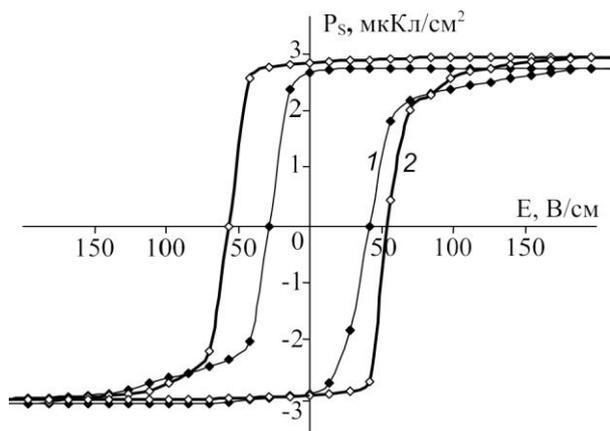


Рис. 1 – Влияние обработки ИМП образца ТГС в сегнетофазе при $T = 293$ К на форму петли сегнетоэлектрического гистерезиса: 1 – для исходного образца; 2 – после воздействия ИМП ($B_0 = 0,05$ Тл) в течение 30 с (измерения проводились при $T = 310$ К на частоте $f = 50$ Гц)

Fig. 1 – Effect of processing an PMF of a TGS sample in a ferroelectric phase at $T = 293$ K on the shape of a ferroelectric hysteresis loop: 1 – for the initial sample; 2 – after PMF-effects ($B_0 = 0.05$ T) for 30 s (the measurements were carried out at $T = 310$ K at a frequency of $f = 50$ Hz)

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$, представленные на рис. 2, показывают, что при обработке образца в полярной фазе температура сегнетоэлектрического перехода ΔT_C уменьшалась на $\sim 0,1$ К.

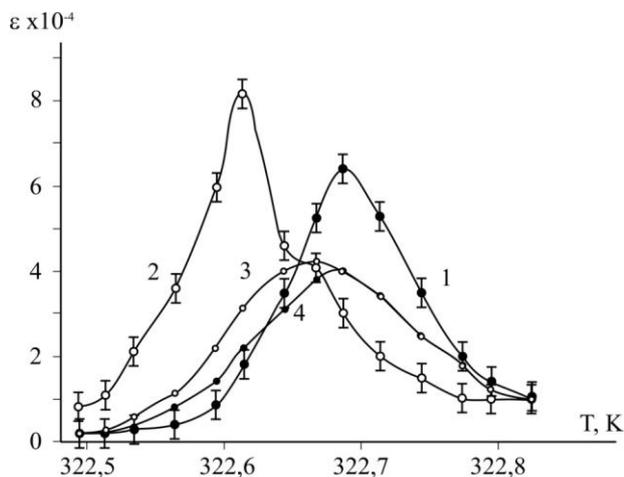


Рис. 2 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ образца ТГС, обработанного ИМП ($B_0 = 0,05$ Тл) в сегнетофазе при $T = 293$ К в течение 30 с: 1 – исходная; 2–4 – через 1, 24, 48 часов после воздействия ИМП

Fig. 2 – Temperature dependences of the dielectric constant $\epsilon'(T)$ of a sample of TGS treated with a PMF ($B_0 = 0.05$ T) in the ferroelectric phase at $T = 293$ K for 30 s: 1 – initial; 2–4 – through 1, 24, 48 hours after exposure to PMF

Смещение точки Кюри, определяемое по зависимостям $\epsilon'(T)$, подтверждается таким же смещением основного максимума температурной зависимости $\text{tg}\delta(T)$, приведенной на рис. 3. При повторных изме-

рениях на тех же образцах происходило возвращение T_C к исходному значению.

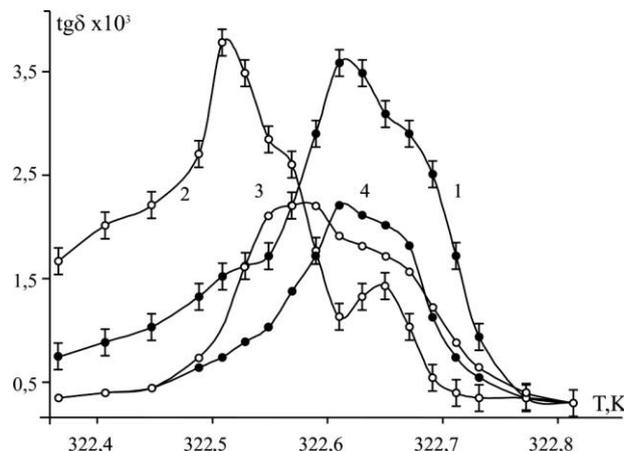


Рис. 3 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ ТГС, обработанного ИМП ($B_0 = 0,05$ Тл) при $T = 293$ К в течение 30 с: 1 – исходная; 2–4 – через 1, 24, 48 часов после воздействия ИМП

Fig. 3 – Temperature dependences of the tangent of dielectric loss angle $\text{tg}\delta(T)$ of TGS treated with a PMF ($B_0 = 0.05$ T) at $T = 293$ K for 30 s: 1 – initial; 2–4 – through 1, 24, 48 hours after exposure to PMF

Зависимости $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ образцов, обработанных ИМП в парафазе, приведены на рис. 4 и 5 соответственно. В этом случае смещение максимумов $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ происходит на $\Delta T_C \sim 0,1$ К в сторону больших температур. При повторных измерениях исходное значение температуры T_C восстанавливалось.

Воздействие ИМП вызывало также существенное изменение формы зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ в области сегнетоэлектрического перехода.

Уменьшение T_C кристалла, обработанного ИМП в сегнетофазе, происходило с повышением максимума диэлектрической проницаемости (см. рис. 2), а релаксация T_C сопровождалась снижением этого максимума ниже исходного значения. ИМП-обработка кристалла в парафазе сразу приводила к снижению максимума его диэлектрической проницаемости (рис. 4).

Основной особенностью ИМП-индуцированного изменения температурных зависимостей $\text{tg}\delta(T)$ является расщепление исходного пика $\text{tg}\delta(T)$ на два, которое имело место при обработке кристалла ТГС как в сегнетофазе (рис. 3) так и в парафазе (рис. 5). При повторных измерениях наблюдалась тенденция к восстановлению формы $\text{tg}\delta(T)$ с одним максимумом.

Смещение точки Кюри, определяемое по зависимостям $\epsilon'(T)$, подтверждается таким же смещением основного максимума температурной зависимости $\text{tg}\delta(T)$, приведенной на рис. 3. При повторных измерениях на тех же образцах происходило возвращение T_C к исходному значению.



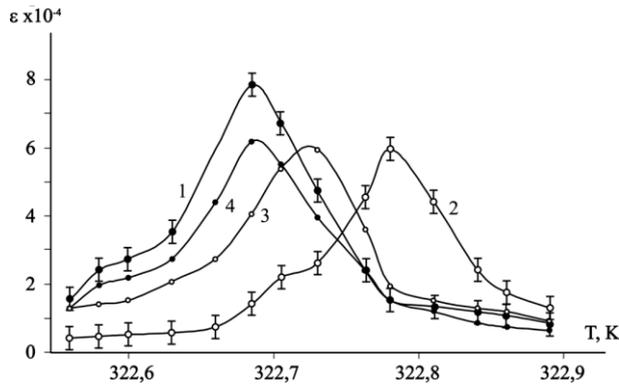


Рис. 4 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ образца ТГС, обработанного ИМП ($B_0 = 0,05$ Тл) в парафазе при $T = 328$ К в течение 30 с: 1 – исходная; 2–4 – через 1, 24, 48 часов после ИМП-воздействия

Fig. 4 – Temperature dependences of the dielectric constant $\epsilon'(T)$ of a sample of TGS treated with a PMF ($B_0 = 0.05$ T) in the paraphase at $T = 328$ K for 30 s: 1 – initial; 2–4 – after 1, 24, 48 hours after PMF-exposure

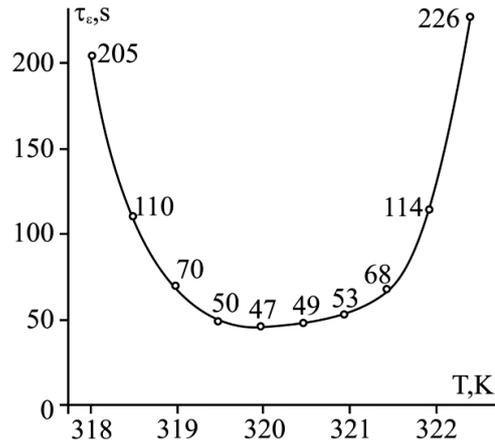


Рис. 6 – Зависимость времени релаксации диэлектрической проницаемости от температуры, при которой проводилась обработка ИМП ($B_0 = 0,05$ Тл) для образцов ТГС (длительность обработки всех образцов 30 с)

Fig. 6 – The dependence of the relaxation time of the dielectric constant on the temperature at which the PMF was processed ($B_0 = 0.05$ T) for TGS samples (the processing time of all samples 30 s)

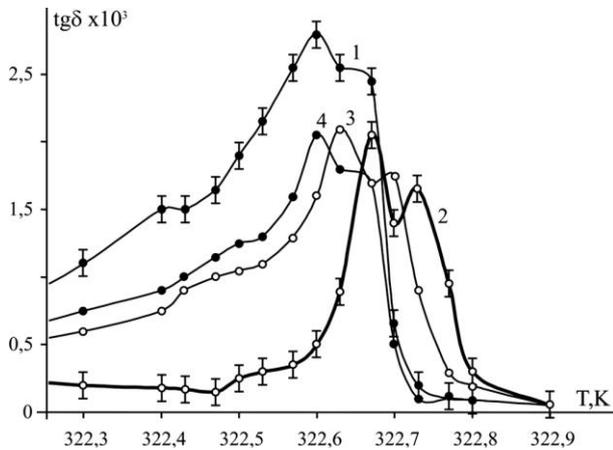


Рис. 5 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ образца ТГС, обработанного ИМП ($B_0 = 0,05$ Тл) в парафазе при $T = 328$ К в течение 30 с: 1 – исходная, 2–4 – через 1, 24, 48 часов после ИМП-воздействия

Fig. 5 – Temperature dependences of the tangent of the dielectric loss angle $\text{tg}\delta(T)$ of a sample of TGS treated with an PMF ($B_0 = 0.05$ T) in the paraphase at $T = 328$ K for 30 s: 1 – initial, 2–4 – after 1, 24, 48 hours after PMF exposure

На рис. 6 представлена температурная зависимость времени изотермической релаксации диэлектрической проницаемости кристалла ТГС $\tau_\epsilon(T)$, полученная из семейства кривых изотермической релаксации диэлектрической проницаемости серии образцов, каждый из которых обрабатывался ИМП и релаксировал при указанной на рис. 6 температуре.

Описанные эффекты возникали при обработке кристаллов ТГС ИМП с магнитной компонентой, направленной вдоль полярной оси Y , и отсутствовали при обработке образцов с осью Y , перпендикулярной магнитному полю.

Проведенные исследования показали, что воздействия слабых ИМП на кристаллы ТГС вызывают значительные изменения коэрцитивного поля, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь этих кристаллов. Качественно это можно представить следующим образом.

Увеличение коэрцитивного поля в результате воздействия ИМП может быть проявлением повышения дефектности кристалла ТГС, затрудняющей переполаризацию сегнетоэлектрика за счет дополнительного взаимодействия дефектов с доменными стенками.

Усиление пиннинга (закрепление доменных стенок дефектами) уменьшает вклад бокового движения доменов в диэлектрическую проницаемость, что позволяет объяснить её снижение после обработки образцов в парафазе. Поскольку перед измерением $\epsilon'(T)$ обработанный в парафазе образец переводился в сегнетофазу, доменная структура формировалась в кристалле, дефектность которого была изменена воздействием ИМП.

При магнитной обработке в сегнетофазе, сразу после воздействия ИМП наблюдалось увеличение диэлектрической проницаемости кристалла ТГС. Обнаруженный эффект мог быть обусловлен откреплением доменных стенок от исходных точечных дефектов-стопоров, подобно тому, как известный магнитопластический эффект [35] обусловлен откреплением дислокаций от парамагнитных стопоров. Предполагаемое открепление доменных стенок от стопоров в ИМП увеличивало их подвижность и, соответственно, вклад боковых смещений доменов в диэлектрическую проницаемость кристалла, а закрепление доменных стенок на вновь образованных дефектах еще не успевало произойти. При больших временах хранения образцов после обработки ИМП происхо-



дит диффузионное собирание дефектов на доменных стенках и дополнительное закрепление доменной структуры на ИМП-индуцированных дефектах, что приводит к снижению диэлектрической проницаемости, наблюдаемому при повторных измерениях.

Устранение смещения петли сегнетоэлектрического гистерезиса вдоль оси напряжений, наблюдавшееся в результате воздействия ИМП, свидетельствует об исчезновении внутреннего электрического поля, имевшегося в исходном кристалле. Внутреннее поле могло быть создано полярными дефектами, упорядоченно закрепленными на доменных стенках. Исчезновение внутреннего поля в результате воздействия ИМП может быть следствием открепления дефектов от доменных стенок и разупорядочением их электрических моментов.

Известно, что внутреннее поле влияет на температуру сегнетоэлектрического перехода – классическим примером является повышение значения точки Кюри при легировании кристалла ТГС аланином [36].

Уменьшение внутреннего поля за счет разупорядочения дефектов при откреплении их от доменных стенок позволяет объяснить снижение температуры фазового перехода T_C в результате ИМП-обработки кристалла в сегнетофазе, а обратный процесс – упорядочение дефектов при закреплении их на доменных стенках – объяснить повышение T_C при обработке кристалла в парафазе.

Зависимость $\tau_c(T)$, представленная на рис. 6, имеет вид, характерный для ранее исследованной зависимости времени релаксации $\tau_2(T)$ системы «доменная стенка – точечные дефекты», выведенной из равновесия электрическим полем [28–30]. Это подтверждает предположение о том, что воздействие ИМП на кристалл ТГС в сегнетофазе выводит его из состояния равновесия за счет открепления доменных стенок от стопоров. Согласно [28–30], уменьшение времени релаксации системы на левой ветви зависимости $\tau_c(T)$ объясняется связанным с ростом температуры увеличением коэффициента диффузии точечных дефектов, открепленных от стенок, а увеличение времени релаксации системы на правой ветви зависимости $\tau_c(T)$ – ослаблением взаимодействия доменных стенок со стопорами при приближении кристалла к точке фазового сегнетоэлектрического перехода.

Можно предположить, что в отличие от электрического воздействия, ИМП не только открепляет доменные стенки от стопоров, но и приводит к образованию новых дефектов, отличающихся от исходных. Не исключено, что в образовании этих дефектов участвуют исходные дефекты и/или продукты их распада, открепленные ИМП как от доменных стенок, так и от имеющихся в кристалле дислокаций.

Таким образом, совокупность ИМП-индуцированных изменений сегнетоэлектрических и диэлектрических характеристик кристаллов ТГС

может быть обусловлена откреплением исходных дефектов от доменных стенок и дислокаций, а также распадом исходных комплексов точечных дефектов с последующим образованием подвижными точечными дефектами метастабильных дефектных комплексов и формированием новой доменной структуры.

Парадоксальность обнаруженных эффектов заключается в том, что энергетическое воздействие магнитных полей с индукцией $B_0 \sim 0,02$ Тл пренебрежимо мало и не может быть причиной наблюдаемых явлений ($\mu_B < 10^{-4}$ кТ при $B_0 \leq 0,02$ Тл). Индуцируемые ИМП электрические поля также вряд ли ответственны за возникновение наблюдавшихся эффектов, поскольку направлены нормально к полярной оси сегнетоэлектрика и не превышают 10 В/см [37].

По мнению авторов [38, 39], воздействие слабых магнитных полей на диамагнитные кристаллы обусловлено снятием запретов на электронные переходы с изменением спина, приводящие к изменению прочности химических связей в дефектных комплексах. Так, синглет-триплетными переходами в короткоживущих радикальных парах, образуемых парамагнитными точечными дефектами с оборванными связями в ядре дислокации, объясняется открепление дислокаций от стопоров в магнитоластических эффектах.

Известно, что номинально чистые кристаллы ТГС не свободны от парамагнитных примесей, включая центры Fe^{3+} [36]. Не исключено, что эти центры стабилизируют некие комплексы, способные к распаду в ИМП. Однако микроскопическая природа дефектов, являющихся стопорами доменных стенок в кристаллах ТГС, до настоящего времени не установлена [40], что затрудняет анализ механизмов обнаруженных эффектов.

Отметим тем не менее отличие ИМП-индуцированных эффектов, обнаруженных в ТГС, от магнитоластических эффектов в щелочно-галогенидных кристаллах и металлах. Эффекты в ТГС наблюдались в полях $\leq 0,02$ Тл, ниже типичного порога магнитоластических эффектов $\sim 0,1$ Тл, происходящих по известному Δg -механизму [39]. Столь слабые магнитные поля характерны для сверхтонкого взаимодействия (СТВ) электронных и ядерных спинов [41]. Это позволяет предположить участие протонов водородных связей в электронных переходах, ответственных за ИМП-индуцированные эффекты в ТГС. В пользу этого предположения свидетельствовало бы обнаружение изменений реальной структуры ТГС и/или других кристаллов с водородными связями в результате «резонансного» (отличающего СТВ от Δg -механизма [41]) воздействия слабого постоянного магнитного поля. Как будет показано далее, такое воздействие действительно приводит к изменению физических свойств кристаллов ТГС и дигидрофосфата калия (KDP) вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода.



3. Селективное воздействие слабых постоянных магнитных полей на физические свойства вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода номинально чистых кристаллов триглицинсульфата

Описанные в предыдущем разделе ИМП-индуцированные эффекты, обнаруженные в кристаллах ТГС, создали предпосылки к продолжению исследований сегнетоэлектриков в столь слабых магнитных полях. При этом вопрос о том, является ли принципиальным для возникновения эффектов импульсный характер воздействия магнитного поля, оставался открытым. Электрические поля, индуцируемые использовавшимися ИМП, по оценке, сделанной в [37], были исключены из возможных факторов, ответственных за возникновение наблюдавшихся эффектов.

В предлагаемом разделе представлены результаты исследований основных закономерностей воздействия слабых постоянных магнитных полей (ПМП) на сегнетоэлектрические и диэлектрические характеристики номинально чистых кристаллов ТГС [42–44].

Техника приготовления образцов и методика измерений основных характеристик кристаллов ТГС для исследования влияния на последние ПМП практически не отличались от рассмотренных в предыдущем разделе.

Обработка образцов постоянным магнитным полем проводилась в зазоре между намагниченными ферритовыми пластинами. Значение индукции задавалось шириной зазора и могло меняться в пределах $0,02 \div 0,20$ Тл. Магнитное поле измерялось магнитометром с датчиком Холла с точностью $\delta_B \leq 5,10^{-3}$ Тл. В пределах точности измерения магнитное поле было однородным по площади образца. Время обработки t варьировалось от 1 мин до 40 мин. Образцы обрабатывались в сегнетофазе при $T = 293$ К и в парафазе при $T = 328$ К, с полярной осью Y , направленной нормально к магнитному полю или вдоль него. Часть образцов перед магнитной обработкой переводилась в квазимонодоменное состояние десятиминутным воздействием при $T = 293$ К постоянного электрического поля, десятикратно превышающего коэрцитивное и направленное вдоль сегнетоэлектрической оси Y .

После измерений исходных значений $\varepsilon'(T)$ образец извлекался из термостата и помещался в зазор между ферритовыми пластинами, где подвергался воздействию магнитного поля при $T = 293$ К. После магнитной обработки образец вновь включался в измерительную схему в термостате, температура в котором, как и в экспериментах с ИМП, поддерживалась на $1,5$ К ниже исходного значения T_C .

На рис. 7 представлены типичные петли сегнетоэлектрического гистерезиса кристалла ТГС, из-

меренные до и после воздействия ПМП в сегнетофазе. Как и в предыдущем разделе (см. рис. 1), исходная петля смещена по оси напряженности электрического поля E . Отметим, что на рис. 7 представлены петли $P_s(E)$ с предельно высоким значением спонтанной поляризации P_s и предельно низким значением коэрцитивного поля E_k , которых удалось достичь в результате длительной термической обработки образцов, приводящей, по видимому, к снижению их исходной дефектности. Учитывая то, что значения P_s и E_k кристаллов ТГС могут меняться в пределах $\pm 80\%$ в зависимости от реальной структуры [45], и то, что коэрцитивное поле резко уменьшается при $T > 310$ К [46], полученные значения P_s и E_k не противоречат известным данным и характеризуют достаточно высокое качество исследуемого кристалла.

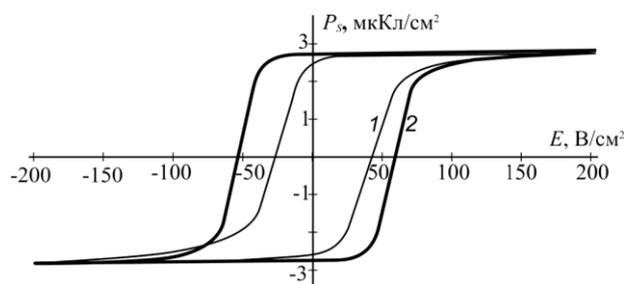


Рис. 7 – Петля сегнетоэлектрического гистерезиса $P_s(E)$ кристалла ТГС до (кривая 1) и после (кривая 2) обработки образца постоянным магнитным полем $B_0 = 0,08$ Тл в течение $t = 30$ мин при $T = 293$ К (измерения проводились при $T = 310$ К на частоте $f = 50$ Гц)

Fig. 7 – Loop of the $P_s(E)$ ferroelectric hysteresis of a TGS crystal before (curve 1) and after (curve 2) processing the sample with a constant magnetic field $B_0 = 0,08$ T for $t = 30$ min at $T = 293$ K (the measurements were carried out at $T = 310$ K at frequency $f = 50$ Hz)

После воздействия постоянного магнитного поля наблюдалось расширение сегнетоэлектрической петли, то есть увеличение коэрцитивного поля E_k . Асимметрия петли исчезала так же, как и после воздействия ИМП. Исходная форма петли полностью восстанавливалась через десять суток после магнитной обработки в случае хранения обработанных образцов при комнатной температуре в эксикаторе с силикагелем.

На рис. 8 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода для образцов ТГС, обработанных при комнатной температуре ПМП различной индукции в интервале от $0,02$ Тл до $0,2$ Тл при одинаковых длительностях обработки – $t = 30$ мин. Магнитная обработка приводит к долговременному (десять часов при $T = 293$ К) понижению температуры сегнетоэлектрического перехода T_C и многократному повышению диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри.

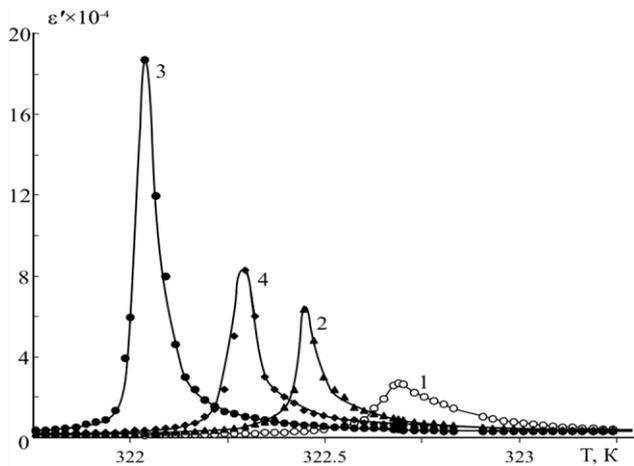


Рис. 8 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС до (кривая 1) и после обработки образцов магнитным полем с индукцией $B = 0,06, 0,08$ и $0,10$ Тл (кривые 2, 3 и 4 соответственно) при $T = 293$ К в течение $t = 30$ мин

Fig. 8 – Temperature dependences of dielectric constant of TGS crystals before (curve 1) and after sample processing by a magnetic field with induction $B = 0.06, 0.08$ and 0.10 T (curves 2, 3 and 4, respectively) at $T = 293$ K for $t = 30$ min

Температурные зависимости обратных величин диэлектрической проницаемости, приведенные на рис. 9, свидетельствуют о выполнении закона Кюри – Вейсса: $1/\epsilon = C(T - T_C)$. При этом модуль углового коэффициента спадающей ветви кривой с точностью до 20 % превышает угловой коэффициент возрастающей ветви в два раза, что характерно для фазовых переходов второго рода, к которым относится сегнетоэлектрический переход в ТГС. Отношение соответствующих угловых коэффициентов до и после воздействия $|k| = \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon} \right)_{T < T_C} / \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon} \right)_{T > T_C} = 2,5 \pm 0,5$, что хорошо согласуется с известным теоретическим значением $|k| = 2,4$, которое было получено с поправкой, учитывающей адиабатичность процесса при измерении диэлектрической проницаемости на высоких (104 Гц) частотах [46]. Константы Кюри – Вейсса имеют значения $C = 2\,408$ К до магнитной обработки и $C = 2\,587$ К после обработки для кривых 1 и 3 соответственно.

Отличительной особенностью обнаруженного эффекта смещения точки Кюри ΔT_C и повышения диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС в результате магнитной обработки является то, что его зависимость от индукции магнитного поля представляет собой четко выраженный максимум. Другими словами, эффект характеризуется селективностью к индукции магнитного поля. Максимальный сдвиг точки Кюри составляет $\Delta T_C = 0,67$ К и имеет место при индукции магнитного поля $B_0 = 0,08 \pm 0,01$ Тл.

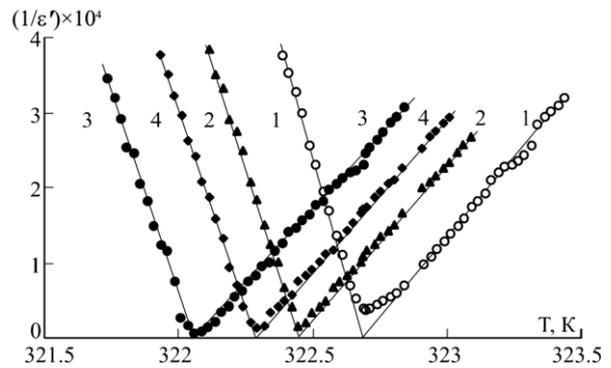


Рис. 9 – Соответствующие данным рис. 8 температурные зависимости обратных величин диэлектрической проницаемости $1/\epsilon = C(T - T_C)$

Fig. 9 – Temperature dependences of the inverse dielectric constant values $1/\epsilon = C(T - T_C)$ corresponding to data from Fig. 8

Смещение T_C сопровождается возрастанием значения диэлектрической проницаемости в точке Кюри $\epsilon'(T_C)$, которое таким же селективным образом зависит от индукции магнитного поля. Соответствующие зависимости изменения температуры Кюри ΔT_C и относительного изменения $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ от индукции магнитного поля, представляющие собой узкий пик с экстремумом при $B_0 = 0,08$ Тл, представлены на рис. 10. Здесь ϵ'_{m0} и ϵ'_m – значения диэлектрической проницаемости образцов в точке Кюри до и после магнитной обработки соответственно.

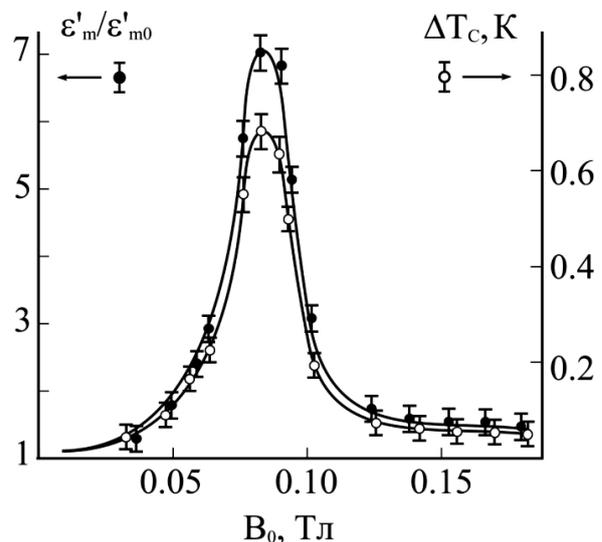


Рис. 10 – Зависимости изменения температуры Кюри ΔT_C и относительного изменения

$\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ кристалла ТГС от индукции магнитного поля

Fig. 10 – The dependence of the Curie temperature ΔT_C and the relative change $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ of the TGS crystal from the magnetic field induction



На рис. 11 даны температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода для образцов ТГС, обработанных при комнатной температуре ПМП с $B_0 = 0,08$ Тл. Длительность воздействия варьировалась при этом в пределах от 12 мин до 30 мин.

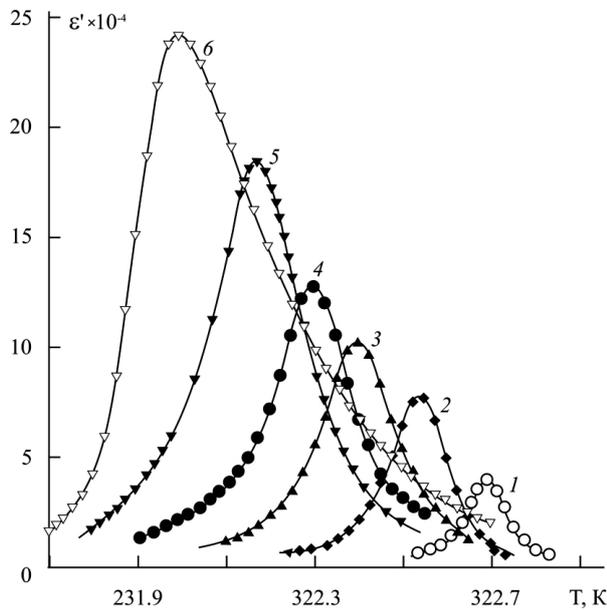


Рис. 11 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов ТГС, обработанных постоянным магнитным полем $B_0 = 0,08$ Тл: 1 – исходный образец; 2–6 – время обработки 12, 16, 20, 25 и 30 мин соответственно

Fig. 11 – Temperature dependences of the dielectric constant of TGS samples treated with a constant magnetic field $B_0 = 0.08$ T: 1 – initial sample; 2–6 – processing time 12, 16, 20, 25 and 30 min, respectively

На рис. 12 приведены смещение температуры Кюри ΔT_C и относительное изменение высоты максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ для образцов ТГС в зависимости от времени их обработки в поле с индукцией 0,08 Тл. Характерным для представленных зависимостей изменения параметров кристалла ТГС от времени магнитной обработки является наличие трех участков, а именно, начального участка, на котором воздействие магнитного поля практически не проявляется, участка квазилинейного изменения параметров и участка насыщения. Наиболее эффективное воздействие достигается при длительности обработки $t \sim 30$ мин.

Исследование изменений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ от времени хранения обработанного образца показали, что параметры T_C и ϵ'_{max} релаксируют к исходным значениям.

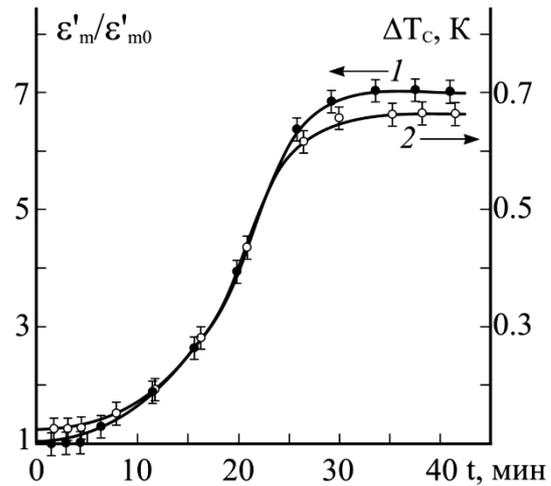


Рис. 12 – Зависимости ΔT_C (кривая 1) и отношения $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ в точке Кюри (2) от времени обработки ПМП ($B_0 = 0,08$ Тл) образцов ТГС

Fig. 12 – Dependences of ΔT_C (curve 1) and the $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ ratio at the Curie point (2) on the processing time of the SMP ($B_0 = 0.08$ T) of the TGS samples

На рис. 13 приведены температурные зависимости времени изотермической релаксации диэлектрической проницаемости τ_ϵ для образцов ТГС после воздействия электрического поля ($\omega = 104$ Гц, $E = 100$ В/см в течение 10 мин), а также после ПМП-обработки ($B = 0,08$ Тл, 30 мин) и ИМП-воздействия ($B = 0,06$ Тл, 30 с). Обращает на себя внимание тот факт, что правые ветви всех трех кривых практически совпадают, в то время как левые части зависимостей $\tau_\epsilon(T)$ существенно отличаются друг от друга.

Магнитная обработка кристаллов ТГС, находившихся как в парафазе (при $T = 328$ К), так и в квази-моноклинном состоянии (при $T = 293$ К), в наиболее эффективном режиме ($B_0 = 0,08$ Тл, $t = 30$ мин) не приводила к заметным изменениям их характеристик. В обоих случаях наблюдалось лишь незначительное ($< 10\%$) повышение $\epsilon'_{max}(T_C)$, что может быть следствием спонтанного изменения этой величины вблизи фазового перехода.

Описанные эффекты возникали при обработке кристаллов магнитным полем, направленным нормально к сегнетоэлектрической оси Y , и отсутствовали при обработке образцов полем, направленным вдоль оси Y .

Основным результатом проведенных исследований следует считать обнаружение эффекта воздействия слабого постоянного магнитного поля на свойства номинально чистого сегнетоэлектрического кристалла ТГС.

Отличительной особенностью обнаруженного эффекта является то, что он имеет экстремум при определенном значении индукции постоянного магнитного поля B_0 .

Значению индукции магнитного поля B_0 можно поставить в соответствие значение частоты ν , удов-



летворяющее известному условию электронного парамагнитного резонанса:

$$\nu = \frac{g\mu_B B_0}{h},$$

где g – фактор спектроскопического расщепления.

Для свободного электрона фактор $g \approx 2$, однако для электронов, входящих в состав дефектных комплексов кристалла, значение может быть в несколько раз больше [47]. Так, при интерпретации эффектов разупрочнения ионных кристаллов, вызванных изменением спиновых состояний дефектов в условиях парамагнитного резонанса, одному из обнаруженных резонансов соответствовало значение $g \approx 6$ [35]. При таком значении параметра g резонансная частота, соответствующая индукции магнитного поля $B_0 = 0,08 \pm 0,01$ Тл, при котором наблюдается эффект в кристалле ТГС, имеет значение $\nu \approx 7$ ГГц, то есть лежит в области микроволнового излучения.

Эффекты резонансного воздействия микроволнового излучения на номинально чистые кристаллы ТГС наблюдались и ранее. Сообщалось об обнаружении резонансного поглощения микроволнового излучения кристаллами ТГС на частотах 27 ГГц, 28 ГГц и 33 ГГц в зависимости от кристаллографической ориентации образцов во время воздействия [48]. В работе [49] был обнаружен эффект подавления слабым микроволновым излучением диэлектрической аномалии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристалле ТГС, имеющем максимум на частоте ~ 40 ГГц.

Следует отметить, что значения указанных частот с учетом неопределенности фактора g лежат в пределах одного порядка, что может быть признаком близости механизмов наблюдавшихся явлений. Более того, обнаруженный нами и описанный в [42] эффект можно рассматривать как обратный эффекту, описанному в [49].

Воздействие постоянного магнитного поля на кристаллы ТГС приводит к уменьшению температуры сегнетоэлектрического перехода на ~ 1 К и существенному увеличению диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри. Воздействие маломощного микроволнового излучения на кристаллы ТГС, напротив, вызывало повышение температуры сегнетоэлектрического перехода кристалла ТГС на ~ 1 К и существенное уменьшение диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри [49]. В обоих случаях характеристики кристаллов ТГС релаксировали к исходным значениям в течение нескольких суток после воздействия в случае хранения образцов при комнатной температуре.

Авторы [49] отметили, что обнаруженные ими закономерности типичны для привнесения дефектов в высокосовершенный образец, в то время как описанные в настоящей работе изменения параметров можно объяснить снижением количества исходных дефектов в кристалле.

В качестве наиболее слабых элементов структуры бездефектного кристалла ТГС в [49] указаны NH_3^+ группы глицина I, соединяющиеся водородными связями с другими элементами системы. При этом предполагается, что микроволновое излучение оказывает влияние на взаимодействие протонной системы водородных связей с основной решеткой. Отметим, что возможным следствием изменения этого взаимодействия может быть появление дефектов в кристалле ТГС.

С другой стороны, магнитное воздействие может привести к распаду дефектных комплексов, исходно имеющихся в реальном кристалле ТГС. Именно распадом дефектной и доменной структур реального кристалла ТГС объясняются изменения характеристик номинально чистых кристаллов ТГС, обнаруженные ранее в результате воздействия ИМП (см. раздел 2). Уменьшение числа дефектов, служащих центрами закрепления доменных стенок в реальном кристалле ТГС, приводит к повышению диэлектрической проницаемости последнего, а уменьшение концентрации упорядоченных полярных дефектов – к снижению внутреннего поля и температуры Кюри.

Поскольку наблюдавшиеся после ПМП-воздействия изменения характеристик кристалла ТГС в основном подобны ИМП-индуцированным изменениям, та же интерпретация результатов остается в силе и в случае воздействия постоянного магнитного поля. Отсутствие эффектов при воздействии ПМП на кристаллы ТГС, находящиеся в парафазе или квазимонодоменном состоянии, свидетельствует о том, что магнито-индуцированные процессы происходят в системе «дефекты – доменные стенки».

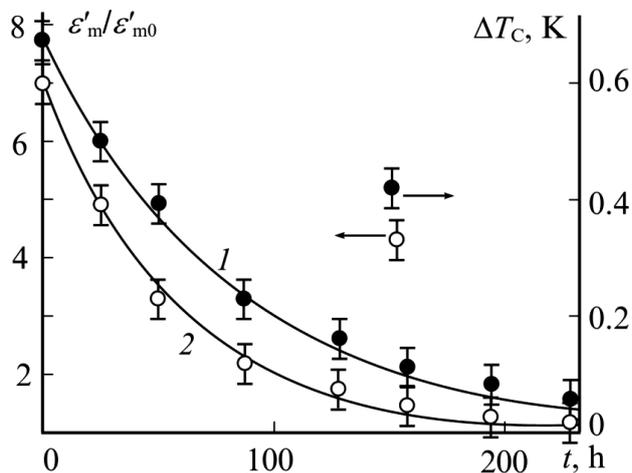


Рис. 13 – Зависимости ΔT_c (кривая 1) и $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ (кривая 2) от времени выдержки после обработки образцов ТГС постоянным магнитным полем (режим обработки: $B_0 = 0,08$ Тл, $t = 30$ мин, $T = 293$ К)

Fig. 13 – Dependences of ΔT_c (curve 1) and $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ (curve 2) on the exposure time after processing samples of a TGS with a constant magnetic field (processing mode: $B_0 = 0.08$ T, $t = 30$ min, $T = 293$ K)



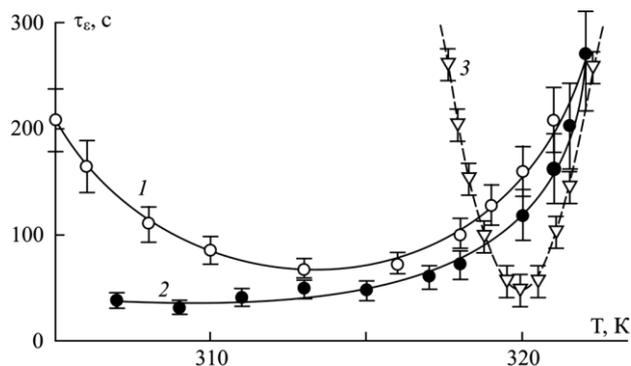


Рис. 14 – Температурные зависимости времени изотермической релаксации диэлектрической проницаемости для образцов ТГС: 1 – после воздействия электрического поля ($\omega = 104$ Гц, $E = 100$ В/см в течение 10 мин); 2 – после ПМП-обработки ($B_0 = 0,08$ Тл, $t = 30$ мин); 3 – после ИМП-воздействия ($B_0 = 0,06$ Тл, 30 с)

Fig. 14 – Temperature dependences of the time of isothermal relaxation of the dielectric constant for TGS samples: 1 – after exposure to an electric field ($\omega = 104$ Hz, $E = 100$ V/cm for 10 min); 2 – after CMF treatment ($B_0 = 0.08$ T, $t = 30$ min); 3 – after the PMF-effect ($B_0 = 0.06$ T, 30 s)

Предположение о стимулированном магнитными полями отрыве доменных стенок кристаллов ТГС от точечных дефектов с последующим диффузионным перемещением последних подтверждается также характером представленных на рис. 14 зависимостей $\tau_\epsilon(T)$. Кривая 1 построена для образцов, обработанных в электрическом поле частотой $\omega = 104$ Гц и напряженностью $E = 100$ В/см в течение 10 мин, и фактически повторяет подобную зависимость, полученную и описанную в [30]. Кривая 2 дает представление о временах изотермической релаксации ϵ' для образцов ТГС, обработанных ПМП, а кривая 3 – для кристаллов после ИМП-воздействия. Правые ветви всех 3-х кривых практически совпадают. Согласно теории Ландау – Халатникова [50], это можно объяснить резким изменением параметра упорядочения (связанного со временем релаксации) при приближении системы к точке фазового перехода II рода. При этом неважно, каким способом система была выведена из положения термодинамического равновесия.

Уменьшение $\tau_\epsilon(T)$ на левой ветви кривой 1, как показано в [28–30], связано с увеличением (с ростом температуры) коэффициента диффузии точечных дефектов, оторванных электрическим полем от доменных стенок. Такого уменьшения не наблюдается после воздействия на образцы ПМП (кривая 2), а для кристаллов, обработанных ИМП, левая ветвь сильно смещена в сторону T_C . Возможно, это связано не столько с отрывом точечных дефектов, сколько со стимулированным магнитными полями разрушением дефектных комплексов, дополнительно тормозящих движение доменных стенок, и возникновением новой «активной» дефектной структуры. Как уже говорилось, воздействие слабых магнитных полей на диэлектрические кристаллы обусловлено снятием запретов на электронные переходы с изменением спина, при-

водящие к изменению прочности химических связей именно в дефектных комплексах [39].

Обнаруженные эффекты воздействия ИМП и ПМП наблюдались при различной ориентации магнитного поля относительно сегнетоэлектрической оси кристалла. Это может быть связано с тем, что чувствительными к таким воздействиям являются разные типы дефектов.

К сожалению, на данном этапе исследований реальной структуры кристалла ТГС не представляется возможным идентифицировать магниточувствительные дефекты. К настоящему времени дефекты, закрепляющие доменную структуру сегнетоэлектрического кристалла ТГС, систематизированы феноменологически [40], однако их микроскопическая природа остается не установленной.

В то же время известно, что полевая зависимость вероятности рекомбинации радикалов в слабых магнитных полях может иметь четко выраженный экстремум при наличии нескольких каналов интеркомбинационных переходов [41]. Такие экстремумы («резонансы») возникают в слабых магнитных полях, сравнимых с полями сверхтонкого взаимодействия (СТВ), при пересечении уровней, энергетически разделенных обменным взаимодействием в отсутствие магнитного поля, или при отключении некоторых уровней от участия в интеркомбинационных переходах за счет их зеемановского смещения. В простейшем случае синглет-триплетных переходов подобные «резонансы» могут возникать в слабых магнитных полях, если разрешены переходы из синглетного во все три подуровня триплетного состояния. В постоянных магнитных полях это возможно только при наличии в радикальной паре хотя бы одного ядра с ненулевым спином, участвующим в переходах по механизму СТВ.

Естественно предположить, что отличительная особенность эффекта, обнаруженного в водородсодержащем молекулярном кристалле ТГС, а именно, его селективная зависимость от индукции магнитного поля, связана с участием протонов водородных связей в спин-зависимых процессах трансформации дефектных комплексов реального кристалла.

Обнаруженный эффект позволяет сделать предположение о существовании короткоживущих радикальных состояний в комплексах с водородными связями, определяющих их чувствительность к магнитным воздействиям.

Меньшее значение резонансной частоты, определенное в данной работе для реального кристалла ТГС (~7 ГГц), по сравнению с частотой, определенной в [49] для высокосовременного кристалла (~40 ГГц), может быть обусловлено тем, что водородные связи в дефектных комплексах являются более слабыми, чем в собственной решетке бездефектного кристалла.

Экспериментальным подтверждением предположения о том, что селективный характер описанного эффекта связан с участием протонов водородных связей в спин-зависимых процессах трансформации дефектных



комплексов реального кристалла ТГС, явилось обнаружение подобных эффектов в другом молекулярном кристалле с водородными связями – сегнетоэлектрическом кристалле дигидрофосфата калия (KDP).

4. Селективное воздействие слабых постоянных магнитных полей на физические свойства вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода номинально чистых кристаллов дигидрофосфата калия (KDP)

Техника приготовления образцов и измерения их сегнетоэлектрических характеристик приведена в работах [51–54]. Значение индукции магнитного поля варьировалось в пределах от 0,05 Тл до 0,15 Тл. Магнитная обработка проводилась в сегнетоэлектрической фазе при $T = 77$ К или в параэлектрической фазе при $T = 160$ К и 293 К, при ориентации полярной оси Y образцов вдоль силовых линий магнитного поля или нормально к ним. Кроме того, проводилась магнитная обработка образцов, переведенных в квазиоднодоменное состояние. Для этого к образцам при комнатной температуре в течение 10 мин параллельно сегнетоэлектрической оси Y прикладывалось постоянное электрическое поле, трехкратно превышающее коэрцитивное, после чего образцы охлаждались под напряжением ниже точки Кюри (до $T = 77$ К).

На рис. 15 представлены петли сегнетоэлектрического гистерезиса кристалла KDP, измеренные до и после магнитного воздействия в сегнетоэлектрической фазе при 77 К.

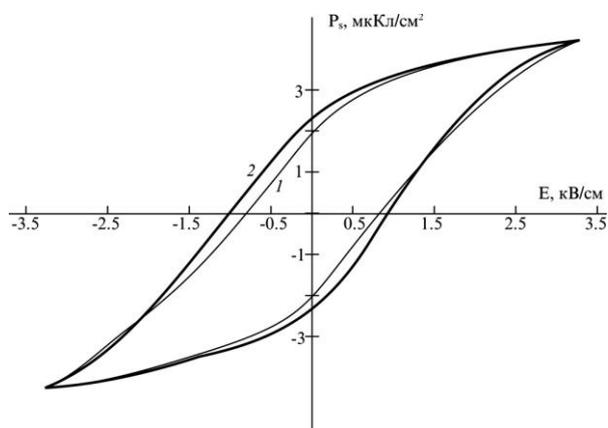


Рис. 15 – Вид петли сегнетоэлектрического гистерезиса для образца KDP: 1 – исходного;

2 – после воздействия постоянным магнитным полем $B_0 = 0,07$ Тл при температуре 77 К в течение 35 мин

Fig. 15 – View of the ferroelectric hysteresis loop for the KDP sample: 1 – initial; 2 – after exposure to a constant magnetic field $B_0 = 0.07$ T at 77 K for 35 min

Результатом воздействия является расширение петли гистерезиса, то есть увеличение напряженности коэрцитивного поля E_c и остаточной поляризации P_{s0} сегнетоэлектрика, что ранее наблюдалось также у кристаллов номинально чистого ТГС после воздействия как постоянного, так и импульсного магнитного поля.

Обработка магнитным полем в полярной фазе (при 77 К) не изменяла форму зависимости $\epsilon'(T)$ образцов KDP, однако приводила к заметному понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и существенному увеличению высоты максимума $\epsilon'_{\max}(T_C)$ в точке Кюри. На рис. 16 представлены фрагменты зависимостей $\epsilon'(T)$ вблизи T_C для образцов KDP, обработанных при $T = 77$ К в течение 35 мин постоянными магнитными полями. Температурные зависимости обратных величин диэлектрической проницаемости, приведенные на вставке к рис. 16, показывают, что магнитная обработка образцов не приводит к какому-нибудь заметному изменению значения константы Кюри – Вейсса KDP. Поскольку зависимости $\epsilon'(T)$ снимались лишь при нагреве образцов, правая часть $1/\epsilon'(T)$ не приводится. Оценка значения константы Кюри – Вейсса дает $\sim 3\,540$ К, что хорошо согласуется с литературными данными [46].

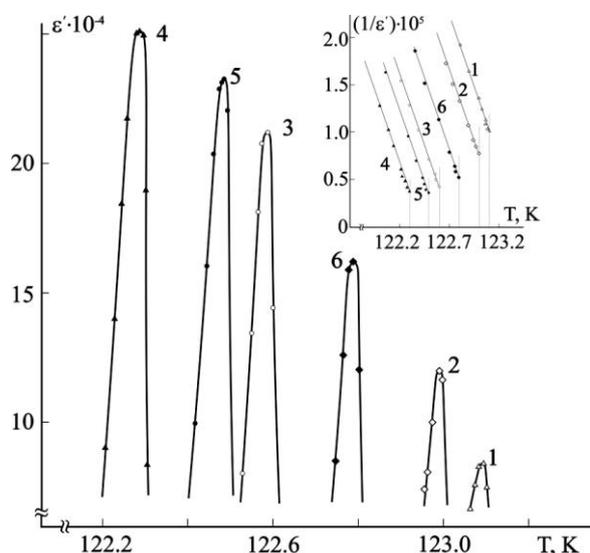


Рис. 16 – Фрагменты зависимостей $\epsilon'(T)$ вблизи T_C кристаллов KDP до (кривая 1) и после обработки постоянным магнитным полем с индукцией 0,05 Тл, 0,06 Тл, 0,07 Тл, 0,08 Тл и 0,11 Тл (кривые 2–6 соответственно). Время экспозиции для всех образцов 35 мин. На вставке: соответствующие температурные зависимости обратных величин диэлектрической проницаемости $1/\epsilon'(T)$ в полярной фазе

Fig. 16 – Fragments of $\epsilon'(T)$ dependences near the T_C of KDP crystals before (curve 1) and after treatment with a constant magnetic field with an induction of 0.05, 0.06, 0.07, 0.08 and 0.11 T (curves 2–6, respectively). The exposure time for all samples is 35 min. In the insert: the corresponding temperature dependences of the reciprocal values of the dielectric constant $1/\epsilon'(T)$ in the polar phase

Отличительной особенностью эффекта является то, что его зависимость от индукции магнитного поля имеет резко выраженный максимум. Как видно на рис. 16 и 17, обнаруженный эффект заметно проявляется лишь в узком интервале индукции магнитного поля шириной $\Delta B \sim 0,05$ Тл, а предельные значения понижения температуры сегнетоэлектрического пе-

рехода $\Delta T_C \approx 0,8$ К и повышения $\epsilon'_{\max}(T_C)$ почти в четыре раза достигались при $B_0 = 0,070 \pm 0,005$ Тл.

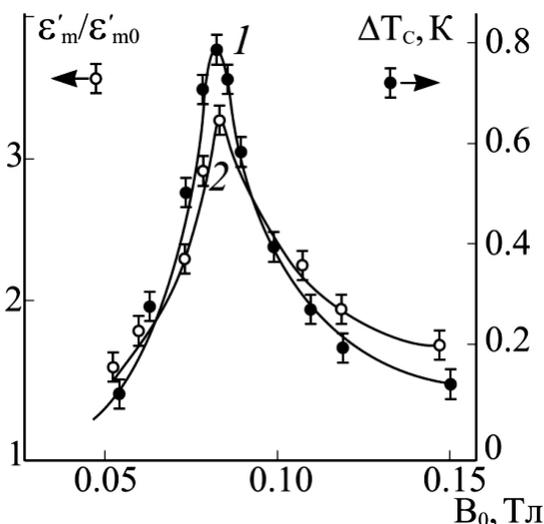


Рис. 17 – Зависимости смещения температуры Кюри ΔT_C (кривая 1) и относительной высоты максимума $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ в точке фазового перехода (кривая 2) от индукции B_0 обрабатывающего магнитного поля при $T = 77$ К (время экспозиции каждого образца 35 мин)
Fig. 17 – Dependencies of the Curie temperature shift ΔT_C (curve 1) and the relative height of the maximum $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ at the phase transition point (curve 2) on the induction B_0 of the processing magnetic field at $T = 77$ K (the exposure time of each sample is 35 min)

Можно сказать, что обнаруженный эффект характеризуется селективностью к индукции магнитного поля или имеет «резонансный» характер.

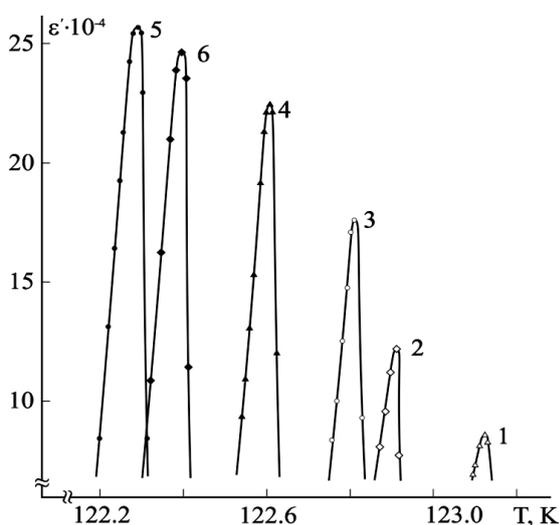


Рис. 18 – Фрагменты зависимостей $\epsilon'(T)$ вблизи T_C кристаллов KDP, обработанных при $T = 77$ К магнитным полем $B_0 = 70$ мТл: 1 – исходный образец; 2–6 – время обработки 15, 20, 25, 35 и 45 мин соответственно
Fig. 18 – Fragments of $\epsilon'(T)$ dependencies near the T_C of KDP crystals treated at $T = 77$ K with a magnetic field $B_0 = 70$ mT: 1 – initial sample; 2–6 – processing time 15, 20, 25, 35 and 45 min. respectively

На рис. 18 представлены фрагменты зависимостей $\epsilon'(T)$ вблизи T_C для образцов KDP, длительность обработки которых ПМП с индукцией 0,07 Тл варьировалась в пределах от 1 мин до 50 мин. Изменения температуры Кюри ΔT_C и относительной высоты максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ от длительности такой обработки даны на рис. 19. Эти зависимости характеризуются наличием трех участков: 1) начального, или латентного, на котором эффект не проявляется; 2) квазилинейного усиления эффекта; 3) выхода эффекта на насыщение в зависимости от времени обработки. Переход от участка квазилинейного усиления эффекта к его насыщению имеет незначительный, но воспроизводимый максимум при длительности обработки $t \approx 35$ мин.

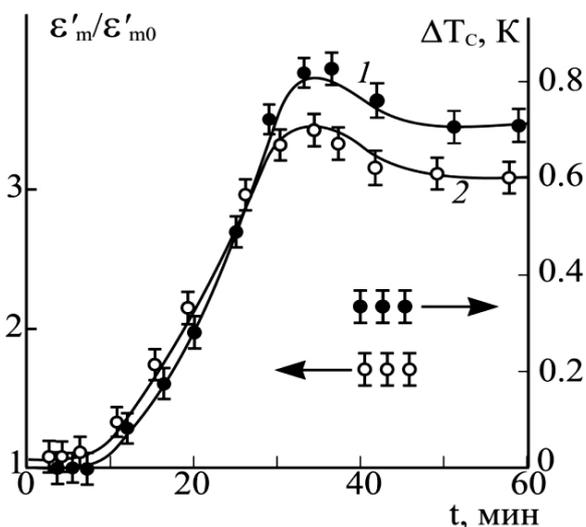


Рис. 19 – Зависимости ΔT_C (кривая 1) и отношения $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ (кривая 2) от длительности экспозиции образцов KDP в магнитном поле $B_0 = 70$ мТл ($T = 77$ К).
Fig. 19 – Dependencies of ΔT_C (curve 1) and the ratio $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ (curve 2) on the exposure time of KDP samples in a magnetic field $B_0 = 70$ mT ($T = 77$ K).

Изменения параметров кристаллов KDP, индуцированные магнитным воздействием, являются обратимыми и сохраняются в течение нескольких дней в случае хранения образцов при $T = 77$ К. На рис. 20 приведены кривые релаксации относительного изменения максимальной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_m / \epsilon'_{m0}$ при различных начальных отклонениях этого параметра от исходного значения.

Описанные эффекты возникали при обработке кристаллов KDP полем, направленным вдоль полярной оси Y , и отсутствовали при обработке образцов с осью Y , перпендикулярной магнитному полю.



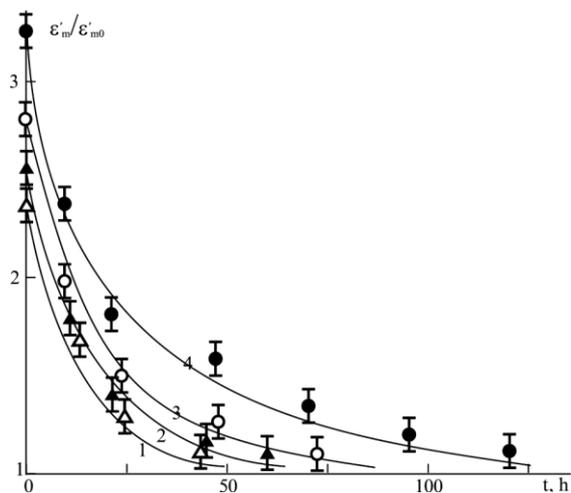


Рис. 20 – Зависимости отношения $\varepsilon'_m / \varepsilon'_{m0}$ от времени выдержки образцов KDP после обработки постоянными магнитными полями ($t = 35$ мин., $T = 77$ К): 1–4 – $B_0 = 0,12$ Тл, 0,10 Тл, 0,09 Тл и 0,07 Тл соответственно

Fig. 20 – Dependences of the ratio $\varepsilon'_m / \varepsilon'_{m0}$ on the exposure time of KDP samples after treatment with constant magnetic fields ($t = 35$ min., $T = 77$ K): 1–4 – $B_0 = 0.12$, 0.10, 0.09 and 0.07 T respectively

Магнитная обработка образцов в параэлектрической фазе и в квазиоднодоменном состоянии не вызвала достоверных изменений контролировавшихся характеристик кристаллов KDP. После обработки имело место лишь незначительное ($\sim 5 \div 10$ %) возрастание максимального значения диэлектрической проницаемости, что, однако, могло быть следствием спонтанного изменения этой величины вблизи фазового перехода.

Основным результатом проведенных исследований следует считать собственно обнаружение долговременных изменений сегнетоэлектрических и диэлектрических характеристик кристаллов KDP, возникающих после кратковременного воздействия слабого магнитного поля.

Подобие изменений характеристик кристаллов KDP в результате воздействия постоянного магнитного поля ИМП-индуцированным изменениям характеристик кристаллов TGS, обнаруженным и описанным выше, свидетельствует об общности механизма магнитоиндуцированных эффектов в обоих водородсодержащих сегнетоэлектриках.

Из сопоставления полученных результатов для кристаллов TGS и KDP следует, что импульсный характер магнитного воздействия не является необходимым условием возбуждения наблюдавшихся эффектов.

Отличительной особенностью полевой зависимости обнаруженных эффектов в TGS и KDP является то, что они проявляются в узком интервале индукции магнитного поля, то есть имеют селективный характер.

Известно, что подобный селективный характер проявляют в слабых магнитных полях спин-зависимые реакции радикальных пар при наличии хотя бы в одном из реагирующих радикалов ядра с ненулевым спином [41].

Обнаружение магнитоиндуцированных эффектов в TGS и KDP и их селективный по магнитной индукции характер можно считать аргументом в пользу предположения об участии протонов водородных связей, стабилизирующих дефектные комплексы, в электронных переходах, ответственных за распад этих комплексов и/или открепление от них доменных стенок, что вызывает магнитоиндуцированные эффекты в реальных кристаллах водородсодержащих сегнетоэлектриков.

Косвенным подтверждением высказанных предположений является отсутствие эффекта воздействия постоянных магнитных полей (по крайней мере, при индукциях $0,02 \div 0,30$ Тл) на монокристаллические образцы титаната бария $BaTiO_3$ – сегнетоэлектрика кислородно-октаэдрического типа, не имеющего водородных связей [36]. На рис. 21 для сравнения приведены температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ кристаллов KDP, TGS и $BaTiO_3$ до и после воздействия на них ПМП.

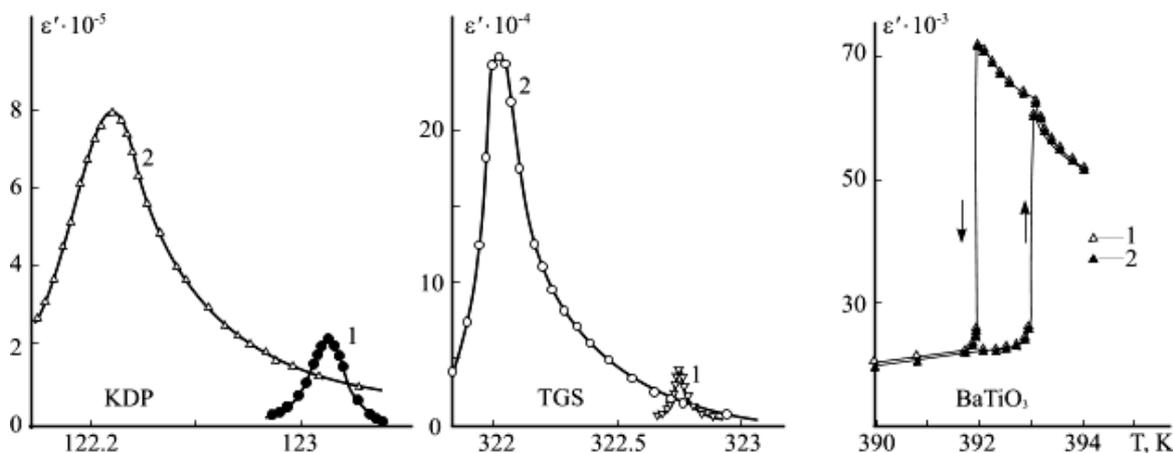


Рис. 21 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ кристаллов KDP, TGS и $BaTiO_3$ до (1) и после (2) магнитного воздействия ($B = 0,08$ Тл, 30 мин)

Fig. 21 – Temperature dependences of dielectric constant $\varepsilon'(T)$ of KDP, TGS and $BaTiO_3$ crystals before (1) and after (2) magnetic influence ($B = 0.08$ T, 30 min)



Следует отметить, что сегнетоэлектрические свойства исследованных кристаллов способствовали обнаружению магнитоиндуцированных эффектов, однако не были необходимым условием их возникновения. Вполне вероятно обнаружение селективной чувствительности к магнитному полю молекулярных кристаллов с водородными связями, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами.

4. Заключение

Все рассмотренные в работе эффекты наблюдались в реальных диэлектрических кристаллах, содержащих структурные дефекты и/или их комплексы с парамагнитными центрами. Действительно, идеальный кристалл не допускает какого-либо магнитного упорядочения, то есть в спектре его элементарных возбуждений нет магнитоактивных ветвей, подобных ферромагнитным или антиферромагнитным магнонам. Положение меняется, если кристалл содержит дефектные комплексы, атомы или химические связи, в которых имеются электроны с некомпенсированными спинами. В этом случае воздействие даже весьма слабых внешних магнитных полей может стимулировать интеркомбинационные переходы с изменением спина у этих электронов и привести к протеканию спин-селективных реакций. Результатом последних может быть распад дефектных комплексов с образованием «активных» (высокоподвижных) точечных дефектов и/или образование новых химических связей.

Таким образом, можно достаточно уверенно полагать, что спин-зависимые реакции в подсистеме парамагнитных структурных дефектов исследованных кристаллов вносят заметный вклад в изменение физических свойств последних вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода, а кинетика этих реакций может эффективно регулироваться слабыми магнитными полями.

Список литературы

- [1] Зенченко, В.П. Влияние магнитного поля на фазовые переходы в вибронных сегнетоэлектриках [Текст] / В.П. Зенченко, Б.Г. Вехтер, И.Б. Берсукер // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1982. – Т. 82. – № 5. – С. 1628–1639.
- [2] Смоленский, Г.А. Достижения в области сегнетоэлектричества [Текст] / Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник // Успехи физических наук. – 1969. – Т. 97. – № 4. – С. 657–696.
- [3] Takaoka, S. Anomalous resistivity near the ferroelectric phase transition in (Pb,Ge,Sn) the alloy semiconductors / S. Takaoka, K. Murase // Physical Review B. – 1979. – Vol. 20. – No. 7. – P. 2823–2833.
- [4] Comes, R. Neutron scattering study of the soft optic mode in SrTiO₃ under a high magnetic field / R.

Comes [et al.] // Physical Review B. – 1981. – Vol. 24. – No. 3. – P. 1559–1561.

[5] Флерова, С.А. Влияние магнитного поля на фазовую границу в кристаллах ВаТiO₃ [Текст] / С.А. Флерова, О.Е. Бочков // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1981. – Т. 33. – № 1. – С. 37–40.

[6] Флерова, С.А. Влияние магнитного поля на поведение кристаллов ВаТiO₃ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода [Текст] / С.А. Флерова, О.Е. Бочков // Кристаллография. – 1982. – Т. 27. – № 1. – С. 198–201.

[7] Флерова, С.А. Влияние магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в титанате бария [Текст] / С.А. Флерова, О.Е. Бочков, И.Л. Цинман // Физика твердого тела. – 1982. – Т. 24. – № 8. – С. 2505–2507.

[8] Крохмаль, Ю.Д. Влияние магнитного поля на фотоиндуцированный сдвиг температуры Кюри кристаллов Sn₂P₂S₆ [Текст] / Ю.Д. Крохмаль [и др.] // Известия АН СССР (серия физическая). – 1983. – Т. 47. – № 4. – С. 734–735.

[9] Флерова, С.А. Влияние магнитного поля на формирование доменной структуры Gd₂(MoO₄)₃ в области фазового перехода [Текст] / С.А. Флерова, И.Л. Цинман // Кристаллография. – 1987. – Т. 32. – № 4. – С. 1047–1048.

[10] Берсукер, И.Б. Магнитное управление нелинейными диэлектрическими свойствами полярных кристаллов [Текст] / И.Б. Берсукер [и др.] // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1980. – Т. 32. – № 9. – С. 549–551.

[11] Исмаилзаде, И.Г. Влияние постоянного магнитного поля на температуру Кюри Pb₃V₂O₈ и Pb₄SiO₆ [Текст] / И.Г. Исмаилзаде [и др.] // Физика твердого тела. – 1981. – Т. 23. – Вып. 3. – С. 940–943.

[12] Моисеев, С.И. О силе, действующей на движущиеся границы раздела в сегнетоэлектриках-сегнетоэластиках в магнитном поле [Текст] / С.И. Моисеев, В.Н. Нечаев // Известия РАН (серия физическая). – 1997. – Т. 61. – № 5. – С. 945–949.

[13] Магомедов, М.Н. Об изменении параметров фазового перехода в магнитном поле [Текст] / М.Н. Магомедов // Письма в журнал технической физики. – 2002. – Т. 28. – № 3. – С. 73–79.

[14] Гриднев, С.А. Влияние постоянного магнитного поля на диэлектрическую релаксацию в кристалле молибдата гадолиния [Текст] / С.А. Гриднев, К.С. Дрождин, В.В. Шмыков // Кристаллография. – 1997. – Т. 42. – № 6. – С. 1135–1136.

[15] Попов, С.А. Взаимодействие движущихся доменных границ с магнитным полем в Gd₂(MoO₄)₃ [Текст] / С.А. Попов, Н.А. Тихомирова, С.А. Флерова // Кристаллография. – 1985. – Т. 30. – № 3. – С. 608–609.

[16] Орлов, О.Л. Магнитный момент, связанный с движущейся доменной стенкой сегнетоэлектрика



[Текст] / О.Л. Орлов [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 1988. – Т. 14. – № 2. – С. 118–121.

[17] Иванов, С.А. Влияние намагничивания парамагнитных кристаллов $Gd_2(MoO_4)_3$ и $Tb_2(MoO_4)_3$ на их электрическую поляризацию [Текст] / С.А. Иванов [и др.] // Известия РАН (серия физическая). – 1992. – Т. 56. – № 10. – С. 146–149.

[18] Flerova, S.A. Influence of magnetic field on the ferroelectric properties of $Sn_2P_6S_6$ crystals / S.A. Flerova [et al.] // Ferroelectrics. – 1982. – Vol. 45. – No. 1/2. – P. 131–135.

[19] Флерова, С.А. Влияние магнитного поля на доменную электролюминесценцию в кристаллах титаната бария вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода [Текст] / С.А. Флерова [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 2003. – Т. 29. – № 2. – С. 45–49.

[20] Гриднев, С.А. Влияние магнитного поля на стартовые поля хаоса в кристалле триглицинсульфата [Текст] / С.А. Гриднев, К.С. Дрождин, В.В. Шмыков // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – № 2. – С. 318–321.

[21] Смирнов, Б.И. Магнитоупругий эффект в сегнетоэлектрических кристаллах $NaNO_2$ [Текст] / Б.И. Смирнов, Н.Н. Песчанская, В.И. Николаев // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – № 12. – С. 2154–2156.

[22] Соколик, И.А. Влияние магнитных полей на фотопроцессы в органических твердых телах [Текст] / И.А. Соколик, Е.Л. Франкевич // Успехи физических наук. – 1973. – Т. 111. – Вып. 2. – С. 261–288.

[23] Франкевич, Е.Л. Влияние слабого магнитного поля на электропроводность пленок полиацетилена [Текст] / Е.Л. Франкевич [и др.] // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1982. – Т. 36. – Вып. 11. – С. 401–403.

[24] Альшиц, В.И. О движении дислокаций в кристаллах $NaCl$ под действием постоянного магнитного поля [Текст] / В.И. Альшиц [и др.] // Физика твердого тела. – 1987. – Т. 29. – Вып. 2. – С. 467–470.

[25] Головин, Ю.И. Магнитоупругость твердых тел (Обзор) [Текст] / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 769–803.

[26] Осипьян, Ю.А. Магниторезонансное упрочнение монокристаллов кремния [Текст] / Ю.А. Осипьян [и др.] // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2004. – Т. 79. – Вып. 3. – С. 158–162.

[27] Песчанская, Н.Н. Деформация твердых полимеров в постоянном магнитном поле [Текст] / Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев // Физика твердого тела. 2003. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 1130–1134.

[28] Прасолов, Б.Н. Диэлектрическая релаксация в кристаллах ТГС, обусловленная динамикой доменных границ [Текст] / Б.Н. Прасолов, И.А. Сафонова // Известия РАН (серия физическая). – 1993. – Т. 57. – № 3. – С. 126–128.

[29] Прасолов, Б.Н. Эффекты взаимодействия доменных границ с подвижными точечными дефектами

в кристаллах ТГС [Текст] / Б.Н. Прасолов, И.А. Сафонова // Известия РАН (серия физическая). – 1995. – Т. 59. – № 9. – С. 69–72.

[30] Прасолов, Б.Н. Влияние постоянного электрического поля на релаксационные процессы, обусловленные взаимодействием доменных границ и подвижных точечных дефектов, в кристаллах ТГС [Текст] / Б.Н. Прасолов, Н.В. Постникова, И.А. Сафонова // Известия РАН (серия физическая). – 1997. – Т. 61. – № 5. – С. 1002–1004.

[31] Постников, В.В. Влияние импульсного магнитного поля на диэлектрические характеристики вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле триглицинсульфата [Текст] / В.В. Постников [и др.] // Вестник Воронежского государственного технического университета, серия «Материаловедение». – Воронеж: ВГТУ. – 2001. – Вып. 1.10. – С. 51–54.

[32] Постников, В.В. Изменение сегнетоэлектрических свойств кристаллов триглицинсульфата после воздействия слабых импульсных магнитных полей [Текст] / В.В. Постников, М.Н. Левин, М.Ю. Палагин // Вестник Воронежского государственного технического университета, серия «Материаловедение». – Воронеж: ВГТУ. – 2002. – Вып. 1.11. – С. 30–35.

[33] Левин, М.Н. Воздействие слабых импульсных магнитных полей на кристаллы триглицинсульфата [Текст] / М.Н. Левин [и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 513–517.

[34] Левин, М.Н. Селективное воздействие слабого постоянного магнитного поля на кристаллы триглицинсульфата [Текст] / М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин // Физика Твердого Тела. – 2003. – Т. 45. – № 9. – С. 1680–1684.

[35] Головин, Ю.И. Эффекты разупрочнения ионных кристаллов, вызванные изменением спиновых состояний в условиях парамагнитного резонанса [Текст] / Ю.И. Головин [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2000. – Т. 117. – № 6. – С. 1080–1093.

[36] Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс – М.: Изд-во Мир, 1981. – 736 с.

[37] Левин, М.Н. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы $Cz-Si$ [Текст] / М.Н. Левин, Б.А. Зон // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1997. – Т. 111. – № 4. – С. 1373–1397.

[38] Golovin, Yu.I. Mechanochemical reactions between defects of crystalline structure and the effect of magnetic fields on there reactions kinetics / Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov // Chemistry Review – Gordon and Breach Publishing Group. – 1998. – Vol. 23. – Part 2. – P. 23–58.

[39] Molotskii, M. Theoretic basis for electromagnetoplasticity / M. Molotskii // Mat. Sci. Eng. – 2000. – Vol. A287. – P. 248–258.

[40] Шильников, А.В. О вкладе различных механизмов движения доменных границ в эффективную диэлектрическую проницаемость кристаллов триг-



лицинсульфата в средних (промежуточных) низко- и инфра-низкочастотных полях [Текст] / А.В. Шильников [и др.] // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – № 8. – С. 1516–1519.

[41] Бучаченко, А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 296 с.

[42] Постников, В.В. Влияние слабых магнитных полей на сегнетоэлектрические свойства номинально чистых кристаллов триглицинсульфата [Текст] / В.В. Постников, М.Н. Левин, М.Ю. Палагин // Кибернетика и технологии XXI века. Материалы III Международной научно-технической конференции. – Воронеж: ВГУ. – 2002. – С. 200–210.

[43] Levin, M.N. Effect of weak magnetic fields on triglicine sulfate crystals / M.N. Levin, V.V. Postnikov, M.Yu. Palagin // Book of Abstract the 7th Russia/Cis/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. – St.Petersburg. – 2002. – P. 173.

[44] Постников, В.В. Влияние слабых магнитных полей на фазовые переходы в некоторых конденсированных системах [Текст] / В.В. Постников // Вестник Воронежского государственного технического университета, серия «Материаловедение». – Воронеж: ВГТУ. – 2003. – Вып. 1.13. – С. 3–14.

[45] Цедрик, М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата / М.С. Цедрик – Минск: Изд-во Наука и техника, 1986. – 215 с.

[46] Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане – М: Изд-во Мир, 1965. – 555 с.

[47] Flerov, V. Resonant excitation of processes in a solid by a microwave magnetic field / V. Flerov, M. Molotskii // Ceramic Transition. – 2000. – Vol. III. – P. 57–63.

[48] Косцов, А.М. Абсорбционные спектры кристалла триглицинсульфата в коротковолновом диапазоне [Текст] / А.М. Косцов // Известия РАН (сер. физическая). – 2000. – Т. 64. – № 9. – С. 1712–1713.

[49] Новик, В.К. Подавление микроволновым излучением диэлектрической аномалии при фазовом переходе в триглицинсульфате [Текст] / В.К. Новик [и др.] // Известия РАН (сер. физическая). – 2000. – Т. 64. – № 12. – С. 2452–2456.

[50] Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Часть I / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Изд-во Наука, 1976. – 584 с.

[51] Левин, М.Н. Селективное воздействие слабого магнитного поля на сегнетоэлектрические кристаллы дигидрофосфата калия [Текст] / М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. – Т. 6. – № 2. – С. 128–132.

[52] Левин, М.Н. Селективное воздействие слабого магнитного поля на сегнетоэлектрические кристаллы с водородными связями [Текст] / М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин // Письма в журнал технической физики. – 2003. – Т. 29. – Вып. 12. – С. 62–67.

[53] Левин, М.Н. Модификация диамагнитных материалов слабыми магнитными полями [Текст] / М.Н. Левин, В.В. Постников // Кибернетика и технологии XXI века. Материалы V Международной научно-технической конференции. – Воронеж: ВГУ. – 2004. – С. 436–447.

[54] Постников, В.В. Селективное воздействие слабых постоянных магнитных полей на сегнетоэлектрические кристаллы с водородными связями [Текст] / В.В. Постников // В сборнике «Современные проблемы физики твердого тела и материаловедения». – Воронеж: ВГТУ. – 2005. – С. 6–16.

References

[1] Zenchenko V.P., Vehter B.G., Bersuker I.B. Effect of a magnetic field on phase transitions in vibronic ferroelectrics (Vliyanie magnitnogo polâ na fazovye perehody v vibronnyh segnetoelektrikah). *Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki*, 1982;82:1628–1639 (in Russ.).

[2] Smolenskiy G.A., Krainik N.N. Achievements in the field of ferroelectricity (Dostizheniya v oblasti segnetoelektrichestva). *Uspеhi fizicheskikh nauk*, 1969;97:657–696 (in Russ.).

[3] Takaoka S., Murase K. Anomalous resistivity near the ferroelectric phase transition in (Pb,Ge,Sn) the alloy semiconductors. *Physical Review B*, 1979;20:2823–2833.

[4] Comes R., Shapiro S.M., Frases B.C., Shirane G. Neutron scattering study of the soft optic mode in SrTiO₃ under a high magnetic field. *Physical Review B*, 1981;24:1559–1561.

[5] Flerova S.A., Bochkov O.E. Effect of a magnetic field on the phase boundary in BaTiO₃ crystals (Vliyanie magnitnogo polya na fazovuyu granitsu v kristallah BaTiO₃). *Pis'ma v Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki*, 1981;33:37–40 (in Russ.).

[6] Flerova S.A., Bochkov O.E. Effect of a magnetic field on the behavior of BaTiO₃ crystals near the ferroelectric phase transition (Vliyanie magnitnogo polya na povedenie kristallov BaTiO₃ vblizi segnetoelektricheskogo fazovogo perehoda). *Kristallografiya*, 1982;27:198–201 (in Russ.).

[7] Flerova S.A., Bochkov O.E., Cinman I.L. Effect of a magnetic field on the ferroelectric phase transition in barium titanate (Vliyanie magnitnogo polya na segnetoelektricheskoy fasovy perehod v titanate bariya). *Fizika tverdogo tela*, 1982;24:2505–2507 (in Russ.).

[8] Krohmal Yu.D., Bochkov O.E., Kudzin A.Yu., Flerova S.A. Effect of a magnetic field on the photoinduced shift of the Curie temperature of Sn₂P₂S₆ crystals (Vliyanie magnitnogo polya na fotoinduzirovanny sdivg temperatury Kyuri kristallov Sn₂P₂S₆). *Izvestiya Akademii Nauk SSSR (seriya fizicheskaya)*, 1983;47:734–735 (in Russ.).

[9] Flerova S.A., Cinman I.L. Effect of a magnetic field on the formation of the domain structure Gd₂(MoO₄)₃ in the phase transition region (Vliyanie



magnitnogo polya na formirovanie domennoj struktury $Gd_2(MoO_4)_3$ v oblasti fazovogo perehoda). *Kristallografiâ*, 1987;32:1047–1048 (in Russ.).

[10] Bersuker I.B., Vehter B.G., Zenchenko V.P., Ismailzade I.G., Ismailov R.M., Rez I.S. Magnetic control of the nonlinear dielectric properties of polar crystals (Magnitnoe upravlenie nelineynymi dielektricheskimi svoystvami polyarnyh kristallov). *Pis'ma v Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki*, 1980;32:549–551 (in Russ.).

[11] Ismailzade I.G., Ismailov R.M., Eyubova N.A., Samedov O.A. Effect of a constant magnetic field on the Curie temperature of $Pb_3V_2O_8$ and Pb_4SiO_6 (Vliyanie postoyannogo magnitnogo polya na temperature Kyuri $Pb_3V_2O_8$ i Pb_4SiO_6). *Fizika tverdogo tela*, 1981;23:940–943 (in Russ.).

[12] Moiseev S.I., Nechaev V.N. On the force acting on moving interfaces in ferroelectrics-ferroelastics in a magnetic field (O sile, deistvuyushchej na dvizhushchiesya granitsy razdela v segnetoelektrikah v magnitnom pole). *Izvestiya Akademii Nauk SSSR (seriya fizicheskaya)*, 1997;61:945–949 (in Russ.).

[13] Magomedov M.N. Changes in the parameters of a phase transition in a magnetic field (Ob izmenenii parametrov fazovogo perehoda v magnitnom pole). *Pis'ma v Zhurnal tehnichekskoy fiziki*, 2002;28:73–79 (in Russ.).

[14] Gridnev S.A., Drozhdin K.S., Shmykov V.V. Effect of a constant magnetic field on the dielectric relaxation in a gadolinium molybdate crystal (Vliyanie postoyannogo magnitnogo polya na dielektricheskuyu relaksatsiyu v kristalle molibdata gadoliniya). *Kristallografiya*, 1997;42:1135–1136 (in Russ.).

[15] Popov S.A., Tihomirova N.A., Flerova S.A. Interaction of moving domain boundaries with a magnetic field in $Gd_2(MoO_4)_3$ (Vzaimodeistvie dvizhushchih-sya domennyh graniz s magnitnym polem v $Gd_2(MoO_4)_3$). *Kristallografiâ*, 1985;30:608–609 (in Russ.).

[16] Orlov O.L., Popov S.A., Flerova S.A., Cinman I.L. Magnetic moment associated with a moving domain wall of a ferroelectric (Magnitnyi moment, svyazanny s dvizhushchiesya domennoy stenкой segnetoelektrika). *Pis'ma v Zhurnal Tehnichekskoy Fiziki*, 1988;14:118–121 (in Russ.).

[17] Ivanov S.A., Kurlov V.N., Ponomarev B.K., Red'kin B.S. Effect of magnetization of paramagnetic crystals $Gd_2(MoO_4)_3$ and $Tb_2(MoO_4)_3$ on their electric polarization (Vliyanie namagnichivaniya paramagnitnyh kristallov $Gd_2(MoO_4)_3$ i $Tb_2(MoO_4)_3$ na ih elektricheskuyu polarizatsiyu). *Izvestiya Rossiiskoy Akademii Nauk (seriya fizicheskaya)*, 1992;56:146–149 (in Russ.).

[18] Flerova S.A., Bochkov O.E., Kudzin A.Yu., Krochmal Yu.B. Influence of magnetic field on the ferroelectric properties of $Sn_2P_6S_6$ crystals. *Ferroelectrics*, 1982;45:131–135.

[19] Flerova S.A., Krainik N.N., Boc'va N.P., Popov S.A. Effect of magnetic field on domain electroluminescence in barium titanate crystals near the ferroelectric phase transition (Vliyanie magnitnogo polya na

domennuyu elektroluminestsentsiyu v kristallah titanata bariya vblizi segnetoelektricheskogo fazovogo perehoda). *Pis'ma v Zhurnal tehnichekskoy fiziki*, 2003;29:45–49 (in Russ.).

[20] Gridnev S.A., Drozhdin K.S., Shmykov V.V. The influence of a magnetic field on the starting fields of chaos in a triglycine sulfate crystal (Vliyanie magnitnogo polya na startovye polya haosa v kristalle triglicinsulfata). *Fizika tverdogo tela*, 2000;42:318–321 (in Russ.).

[21] Smirnov B.I., Peschanskaya N.N., Nikolaev V.I. Magnetoplastic effect in ferroelectric $NaNO_2$ crystals (Magnitplasticheskiy effect v segnetoelektricheskikh kristallah $NaNO_2$). *Fizika tverdogo tela*, 2001;43:2154–2156 (in Russ.).

[22] Sokolik I.A., Frankevich E.L. Effect of magnetic fields on photoprocesses in organic solids (Vliyanie magnitnyh polei na fotoprotsessy v organicheskikh tverdyh telah). *Uspehi fizicheskikh nauk*, 1973;111:261–288 (in Russ.).

[23] Frankevich E.L., Sokolik I.A., Kadyrev D.I., Kobryanskiy V.M. Effect of a weak magnetic field on the electrical conductivity of polyacetylene films (Vliyanie slabogo magnitnogo polya na elektroprovodnost' plenok poliatsetilena). *Pis'ma v Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki*, 1982;36:401–403 (in Russ.).

[24] Al'shits V.I., Darinskaya E.V., Perekalina T.M., Urusovskaya A.A. On the motion of dislocations in NaCl crystals under the action of a constant magnetic field (O dvizhenii dislokatsii v kristallah NaCl pod deistviem postoyannogo magnitnogo polya). *Fizika tverdogo tela*, 1987;29:467–470 (in Russ.).

[25] Golovin Yu.I. Magnetoplasticity of solids (Review) (Magnitplastichnost' tverdyh tel). *Fizika tverdogo tela*, 2004;46:769–803 (in Russ.).

[26] Osip'yan Yu.A., Morgunov R.B., Baskakov A.A., Orlov A.V., Skvortsov A.A., Inkina E.N., Tanimoto Y. Magnetic resonance hardening of silicon single crystals (Magnitresonansnoe uprochnenie monokristallov kremniya). *Pis'ma v Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki*, 2004;79:158–162 (in Russ.).

[27] Peschanskaya N.N., Yakushev P.N. Deformation of solid polymers in a constant magnetic field (Deformatsiya tverdyh polimerov v postoyannom magnitnom pole). *Fizika tverdogo tela*, 2003;45:1130–1134 (in Russ.).

[28] Prasolov B.N., Safonova I.A. Dielectric relaxation in TGS crystals due to the dynamics of domain walls (Dielektricheskaya relaksatsiya v kristallah TGS, obuslovlennââ dinamikoï domennyh granits). *Izvestiya Rossiiskoy Akademii Nauk (seriya fizicheskaya)*, 1993;57:126–128 (in Russ.).

[29] Prasolov B.N., Safonova I.A. Effects of interaction of domain walls with mobile point defects in TGS crystals (Effekty vzaimodeistviya domennyh granits s podvizhnymi tochechnymi defektami v kristallah TGS). *Izvestiya Rossiiskoy Akademii Nauk (seriya fizicheskaya)*, 1995;59:69–72 (in Russ.).



[30] Prasolov B.N., Postnikova N.V., Safonova I.A. The effect of a constant electric field on relaxation processes caused by the interaction of domain boundaries and moving point defects in TGS crystals (Vliyanie postoyannogo elektricheskogo polya na relaksatsionnye process, obuslovlennye vzaimodeistviem domennyh granits i podvizhnyh tochechnykh defektov v kristallah TGS). *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk (seriya fizicheskaya)*, 1997;61:1002–1004 (in Russ.).

[31] Postnikov V.V., Levin M.N., Palagin M.Yu., Kostsov A.M. Effect of a pulsed magnetic field on the dielectric characteristics near the ferroelectric phase transition in a triglycine sulfate crystal (Vliyanie impul'snogo magnitnogo polya na dielektricheskie karakteristiki vblizi segnetoelektricheskogo fazovogo perehoda v kristalle triglitsinsul'fata). *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, seriya "Materialovedenie"*, Voronezh: VGTU, 2001;1.10:51–54 (in Russ.).

[32] Postnikov V.V., Levin M.N., Palagin M.Yu. Changes in the ferroelectric properties of triglycine sulfate crystals after exposure to weak pulsed magnetic fields (Izmenenie segnetoelektricheskikh svoystv kristallov triglitsinsul'fata posle vozdeystviya slabyyh impul'snykh magnitnykh polei). *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, seriya "Materialovedenie"*. Voronezh: VGTU, 2002;1.11:30–35 (in Russ.).

[33] Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.yu., Kostsov A.M. Impact of weak pulsed magnetic fields on triglycine sulfate crystals (Vozdeystvie slabyyh impul'snykh magnitnykh polei na kristally triglitsinsul'fata). *Fizika tverdogo tela*, 2003;45:513–517 (in Russ.).

[34] Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.Yu. Selective effect of a weak constant magnetic field on triglycine sulfate crystals (Selektivnoe vozdeystvie slabogo postoyannogo magnitnogo polya na kristally triglitsinsul'fata). *Fizika tverdogo tela*, 2003;45:1680–1684 (in Russ.).

[35] Golovin Yu.I., Morgunov R.B., Ivanov V.E., Dmitrievskii A.A. Effects of softening of ionic crystals, caused by changes in spin states under conditions of paramagnetic resonance (Effekty razuprochneniya ionnykh kristallov, vyzvannye izmeneniyem spinovykh sostoyanii v usloviyakh paramagnitnogo rezonansa). *Zhurnal eksperimentalnoi i teoreticheskoi fiziki*, 2000;117:1080–1093 (in Russ.).

[36] Lains M., Glass A. Ferroelectrics and related materials (Segnetoelektriki i rodstvennyye im materialy). Moscow: Mir Publ., 1981; 736 p. (in Russ.).

[37] Levin M.N., Zon B.A. Impact of pulsed magnetic fields on Cz-Si crystals (Vozdeystvie impul'snykh magnitnykh polei na kristally Cz-Si). *Zhurnal eksperimentalnoi i teoreticheskoi fiziki*, 1997;111:1373–1397 (in Russ.).

[38] Golovin Yu.I., Morgunov R.B. Mechanochemical reactions between defects of crystal-line structure and the effect of magnetic fields on there

reactions kinetics. *Chemistry Review – Gordon and Breach Publishing Group*, 1998;23:23–58.

[39] Molotskii M. Theoretic basis for electromagnetoplasticity. *Material Science Engineering*, 2000;A287:248–258.

[40] Shil'nikov A.V., Pozdnyakov A.P., Nesterov V.N., Fedorihin V.A., Shuvalov L.A. The contribution of various mechanisms of motion of domain boundaries to the effective dielectric constant of triglycine sulfate crystals in medium (intermediate) low and infra-low-frequency fields (O vklade razlichnykh mekhanizmov dvizheniya domennyh granits v effektivnyuyu dielektricheskuyu pronitsaemost' kristallov triglitsinsul'fata v srednih (promezhutochnykh) nizko- i infranizkochastotnykh polyah). *Fizika tverdogo tela*, 2001;43:1516–1519 (in Russ.).

[41] Buchachenko A.L., Cagdeev R.Sh., Salihov K.M. Magnetic and spin effects in chemical reactions (Magnitnye i spinovye efekty v himicheskikh reaktsiyah). Novosibirsk: Nauka Publ., 1978; 296 p. (in Russ.).

[42] Postnikov V.V., Levin M.N., Palagin M.Yu. Effect of weak magnetic fields on the ferroelectric properties of nominally pure triglycine sulfate crystals (Vliyanie slabyyh magnitnykh polei na segnetoelektricheskie svoystva nominal'no chistykh kristallov triglitsinsul'fata). *Kibernetika i tekhnologii XXI veka. Materialy III Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*. Voronezh: VGU, 2002; p. 200–210 (in Russ.).

[43] Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.Yu. Effect of weak magnetic fields on triglicinesulfate crystals. Book of Abstract. The 7th Russia/Cis/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, St. Petersburg, 2002; p. 173.

[44] Postnikov V.V. Effect of weak magnetic fields on phase transitions in some condensed systems (Vliyanie slabyyh magnitnykh polei na fazovye perehody v nekotorykh kondensirovannykh sistemah). *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, seriya "Materialovedenie"*. Voronezh: VGTU, 2003;1.13:3–14 (in Russ.).

[45] Cedrik M.S. Physical properties of crystals of the triglycine sulfate family (Fizicheskie svoystva kristallov semeystva triglitsinsul'fata). Minsk: Nauka i tehnika Publ., 1986; 215 p. (in Russ.).

[46] Iona F., Shirane D. Ferroelectric crystals (Segnetoelektricheskie kristally). Moscow: Mir Publ., 1965; 555 p. (in Russ.).

[47] Flerov V., Molotskii M. Resonant excitation of processes in a solid by a microwave magnetic field. *Ceramic Transition*, 2000;III:57–63.

[48] Kostsov A.M. Absorption spectra of triglycine sulfate crystal in the shortwave range (Absorbtsionnye spektry kristalla triglitsinsul'fata v korotkovolnovom diapasone). *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk (seriya fizicheskaya)*, 2000;64:1712–1713 (in Russ.).

[49] Novik V.K., Ovchinnikov G.I., Pirogov Yu.A., Soloshenko A.N. Microwave suppression of dielectric



anomalies during phase transition in triglycine sulfate (Podavlenie mikrovolnovym izlucheniem dielektricheskoi anomalii pri fazovom perehode v triglitsinsulfate). *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk (seriya fizicheskaya)*, 2000;64:2452–2456 (in Russ.).

[50] Landau L.D., Lifshic E.M. Statistical physics. Part I (Statisticheskaya fizika. chast' I). Moscow: Nauka Publ., 1976; 584 p. (in Russ.).

[51] Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.Yu. Selective effect of a weak magnetic field on ferroelectric crystals of potassium dihydrophosphate (Selektivnoe vozdeistvie slabogo magnitnogo polya na segnetoelektricheskie kristally digidrofosfata kaliya). *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2004;6:128–132 (in Russ.).

[52] Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.Yu. Selective effect of a weak magnetic field on ferroelectric

crystals with hydrogen bonds (Selektivnoe vozdeistvie slabogo magnitnogo polya na segnetoelektricheskie kristally s vodorodnymi svyazyami). *Pis'ma v Zhurnal tehnicheckoy fiziki*, 2003;29:62–67 (in Russ.).

[53] Levin M.N., Postnikov V.V. Modification of diamagnetic materials by weak magnetic fields (Modifikatsiya diamagnitnykh materialov slabymi magnitnymi polyami). *Kibernetika i tehnologii XXI veka. Materialy V Mezhdunarodnoi nauchno-tehnicheckoi konferentsii*. Voronezh: VGU, 2004; p. 436–447 (in Russ.).

[54] Postnikov V.V. Selective effect of weak constant magnetic fields on ferroelectric crystals with hydrogen bonds (Selektivnoe vozdeistvie slabых postoyannykh magnitnykh polei na segnetoelektricheskie kristally s vodorodnymi svyazyami). V Sbornike “Sovremennyye problemy fiziki tverdogo tela i materialovedeniya”. Voronezh: VGTU, 2005; p.6–16 (in Russ.).

Транслитерация по BSI



Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в Третьей международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии».

Цель проведения конференции – предоставить участникам уникальную возможность обменяться информацией о новейших научно-технических достижениях в области разработки и исследования свойств клеев и герметиков.

В программу будут включены пленарные доклады ведущих специалистов, устные и стендовые доклады по актуальным научным проблемам.

В рамках конференции будут обсуждаться следующие вопросы:

- современные тенденции и научные исследования в области создания клеевых и герметизирующих материалов на основе эпоксидных, уретановых, акриловых и др. соединений;
- новое в технологии получения и применения адгезионных материалов;
- исследования в области синтеза мономеров, олигомеров и (со)полимеров для адгезивов;
- синтез и модификация свойств отвердителей, наполнителей, пластификаторов и других добавок для получения клеев и герметиков, перспективы их производства, в т.ч. на российском сырьё;
- современные приборы и методы исследований полимерных материалов.

www.nicp.ru

