

УДК 538.955

## ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА НИЗКОЧАСТОТНУЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ЧИСТОГО И ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ $\text{Co}^{2+}$ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

© 2023 г. О. М. Голицына<sup>1</sup>, \*, С. Н. Дрождин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

\*E-mail: golitsynaom@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Исследовано влияние слабого постоянного магнитного поля на низкочастотную диэлектрическую проницаемость кристаллов номинально чистого триглицинсульфата (ТГС): и содержащего ионы кобальта (ТГС +  $\text{Co}^{2+}$ ). В ТГС магнитный эффект существенно анизотропен: он полностью отсутствует, когда векторы  $\vec{B}$  и  $\vec{P}_s$  коллинеарны и наиболее сильно выражен, когда  $\vec{B} \perp \vec{P}_s$  и магнитное поле ориентировано вдоль кристаллофизической оси  $\vec{a}$ . В ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  магнитный эффект заметно сильнее чем в ТГС, но практически не зависит от взаимной ориентации векторов  $\vec{B}$  и  $\vec{P}_s$ .

DOI: 10.31857/S0367676523702307, EDN: JXFIRE

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из интересных проблем физики конденсированного состояния является заметное изменение макроскопических физических свойств немагнитных сегнетоэлектрических кристаллов, стимулированное слабым магнитным полем (МП) [1–4]. Эти магнитные эффекты могут проявляться как в момент приложения магнитного поля (МП), так и в течение достаточно длительного времени после его воздействия [4–6].

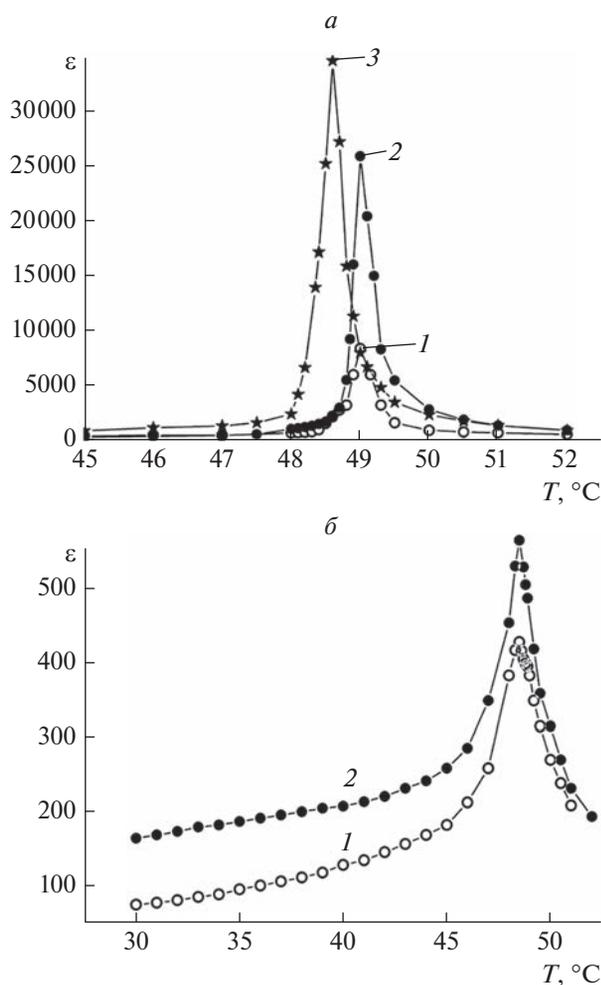
В настоящей работе проведены сравнительные исследования влияния слабого ( $B = 0.3$  Тл) постоянного магнитного поля на низкочастотную диэлектрическую проницаемость кристаллов триглицинсульфата (ТГС) – номинально чистого и с примесью ионов кобальта (ТГС +  $\text{Co}^{2+}$ ) в целях получения дополнительной информации о магнитоиндуцированных эффектах в этом сегнетоэлектрике.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Триглицинсульфат –  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  – одноосный сегнетоэлектрик с фазовым переходом II рода  $P_{21}/m \rightarrow P_21$ . Спонтанная поляризации  $\vec{P}_s$  возникает при температуре Кюри  $T_C = 49^\circ\text{C}$  вдоль полярной оси  $\vec{b}$ . Удобный температурный

интервал существования полярной фазы и чувствительная к присутствию в кристалле дефектов  $180^\circ$  доменная структура делают этот кристалл оптимальным объектом исследования его электрофизических свойств под действием различных внешних полей.

Номинально чистый кристалл высокого качества (диэлектрическая проницаемость в точке Кюри  $\epsilon_{\text{макс}} \sim 2 \cdot 10^5$ ) был выращен из трижды перекристаллизованной соли ТГС в параэлектрической фазе ( $59\text{--}51^\circ\text{C}$ ) со средней суточной скоростью понижения температуры  $0.2^\circ\text{C}$ . Кристалл ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  был выращен тем же методом в сегнетоэлектрической фазе ( $46\text{--}37^\circ\text{C}$ ) при суточной скорости понижения температуры  $\sim 0.3^\circ\text{C}$  из раствора, содержащего  $\sim 10\%$  вес соли  $\text{CoSO}_4$ . Образцы со средними размерами  $5 \times 5 \times 1$  мм<sup>3</sup> изготавливали раскалыванием бруска кристалла по плоскости спайности (010). После длительного (примерно один год) хранения образцов без электродов при нормальных условиях на их полярные поверхности напыляли в вакууме серебряные электроды. Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  определяли в интервале температур  $20\text{--}47^\circ\text{C}$  из значений емкости  $C$ , измеренной в переменном электрическом поле ( $E_{\text{изм}} = 7$  В · см<sup>-1</sup>,  $f = 1000$  Гц) с помощью RLC-метра E7-25. Погрешность определения значений  $\epsilon$  не превышала 5%. Тем-



**Рис. 1.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . У номинально чистый ТГС (а): 1 – до воздействия МП, 2 – через 2 ч, 3 – через 48 ч после воздействия МП.  $\vec{B} \perp \vec{P}_s$ ,  $\vec{B} \parallel \vec{a}$ ; ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  (б): 1 – до воздействия МП, 2 – через 5.5 ч после воздействия МП.  $\vec{B} \parallel \vec{P}_s$ .

пературу измеряли электронным термометром ЛТ-300 с точностью  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ .

Образцы помещали в магнитное поле постоянного магнита на 30 мин при комнатной температуре так, чтобы вектор магнитной индукции  $\vec{B}$  либо совпадал по направлению с вектором  $\vec{P}_s$ , либо был ортогонален  $\vec{P}_s$  в направлениях, соответственно,  $\vec{a}$  или  $\vec{c}$ . Измерения проводили как до экспозиции образцов в МП, так и последовательно через разные (от 0.5 до 360 ч) промежутки времени после удаления МП. Измерения заканчивали, когда изменения электрической емкости образца не превышали погрешности ее определения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Подтвержден установленный ранее [3, 4, 7] анизотропный характер влияния МП на диэлектрическую проницаемость номинально чистого ТГС. Эффект полностью отсутствует, если вектор  $\vec{B}$  коллинеарен  $\vec{P}_s$ . Воздействие МП на номинально чистый ТГС проявляется только при ортогональности [3, 4] векторов  $\vec{B}$  и  $\vec{P}_s$  (рис. 1а, 1б).

В беспримесном ТГС после воздействия МП происходит значительное увеличение абсолютных значений  $\epsilon$  преимущественно в температурном интервале близком к  $T_C$ , а также наблюдается некоторое понижение температуры максимума диэлектрической проницаемости (рис. 1а). В кристалле ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  после экспозиции в МП и при  $\vec{B} \parallel \vec{P}_s$  наблюдается увеличение значений  $\epsilon$ , причем в более широком интервале температур, но без соответствующего сдвига максимума  $\epsilon$  по температурной оси.

Диэлектрическая постоянная, измеряемая в слабом переменном электрическом поле – это сумма индуцированной (решеточной) и доменной составляющих:  $\epsilon_{\text{изм}}(T) = \epsilon_{\text{инд}}(T) + \epsilon_{\text{дом}}(T)$ , причем в беспримесных кристаллах ТГС  $\epsilon_{\text{дом}} > \epsilon_{\text{инд}}$  [8]. Компонента  $\epsilon_{\text{инд}}$  определяется изменением величины дипольного момента ячейки во внешнем электрическом поле, а  $\epsilon_{\text{дом}}$  – обратимыми колебаниями доменных стенок, связанными с переориентацией дипольного момента в примыкающих к ним ячейках.

Если слабое постоянное магнитное поле стимулирует в кристалле ТГС увеличение вклада осцилляций доменных границ в измеряемую величину  $\epsilon$  (рис. 1), то это может быть связано: 1) с увеличением общего числа доменных стенок при сохранении их подвижности; 2) с увеличением подвижности доменных стенок без изменения их общего количества; 3) с увеличением и числа и подвижности доменных стенок [4]. В двух последних случаях ведущая роль дефектов, закрепляющих доменные стенки, несомненна.

Даже в высококачественных номинально чистых кристаллах ТГС могут присутствовать: примесные ионы (Si, Mg, Ti, Fe и др.), иные парамагнитные центры (амфотерные ионы глицина, другие ионы и радикалы), способные к обменному взаимодействию и являющиеся центрами захвата и рекомбинации электронов и дырок [9]. Все они могут являться центрами закрепления доменных границ, способными в той или иной мере трансформироваться под действием МП и влиять на их поведение в электрическом поле. Поэтому, выделить роль каждой примеси и определить роль ведущей из них во влиянии на доменную структуру для номинально чистых кристаллов, видимо, нереально. Связывать изменение

величины диэлектрического отклика после воздействия на кристалл МП с доменной структурой можно только исключительно при  $T < T_C$ . Однако, температурные зависимости  $\epsilon(T)$ , представленные, например, в [1, 3, 4], а также на рис. 1, показывают, что после приложения МП имеет место отчетливое увеличение значений  $\epsilon$  и при температурах выше  $T(\epsilon_{\max})$ , т.е. в параэлектрической фазе, где домены отсутствуют. Очевидно, что в обоих случаях (и выше, и ниже  $T_C$ ) имеет место комплексная реакция подвижных заряженных элементов кристаллической структуры ТГС на внешнее переменное электрическое поле. Поэтому, в первую очередь необходимо анализировать поведение именно этих элементов структуры ТГС под влиянием внешнего МП, вызывающего наблюдаемое изменение диэлектрического отклика кристалла.

Зависимости  $\epsilon(T)$  после воздействия МП измерялись только при нагревании образцов от комнатной температуры до  $47^\circ\text{C}$  без их перевода через  $T_C$ , поскольку при последующем охлаждении в сегнетоэлектрическую фазу неравновесная доменная структура кристалла при постоянной температуре испытывает длительную релаксацию к равновесию, что проявляется в долговременном спаде значений диэлектрической проницаемости [10, 11], способном искажать эффект влияния МП. На рис. 2 приведены зависимости  $\epsilon(T)$  для кристаллов ТГС и ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  в режиме нагревания, как до их помещения в МП с индукцией  $\vec{B} \parallel \vec{a}$ , так и через разные промежутки времени после удаления образца из поля.

Видно, что зависимости  $\epsilon(T)$  после экспозиции кристаллов в МП меняются во времени немонотонно: они начинают расти во всем исследованном температурном интервале почти сразу (через 0.5 ч) после прекращения действия МП и достигают максимальных значений через 30–40 ч (рис. 3а). Примерно через 250 ч наблюдается возврат зависимостей  $\epsilon(T)$  к исходным значениям. В кристалле ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  после экспозиции в МП наблюдается более существенное, чем в чистом ТГС увеличение  $\epsilon$ , но наибольшие значения достигаются позже – примерно через 50–60 ч (рис. 2б), что может свидетельствовать о более выраженном последствии МП в примесном кристалле. Временные зависимости  $\epsilon$  для исследуемых кристаллов при  $\vec{B} \parallel \vec{a}$  приведены на рис. 3а и 3б.

Увеличение значений диэлектрической проницаемости кристалла ТГС +  $\text{Co}^{2+}$ , когда МП приложено вдоль оси  $\vec{a}$ , существенно превышает (вставка на рис. 3б) тот рост  $\epsilon$ , который наблюдается в чистом ТГС (настоящая работа и [4]), а также в кристалле ТГС +  $\text{Cr}^{3+}$  [3]. Заметим, что подобное сильное возрастание значений  $\epsilon$  после воздействия МП вдоль оси  $\vec{a}$  наблюдалось ранее

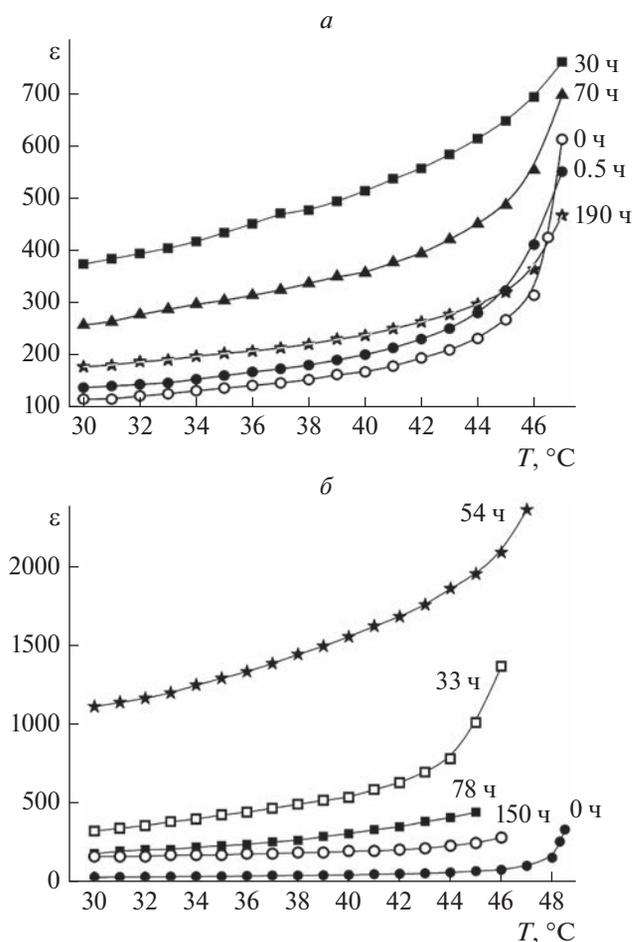
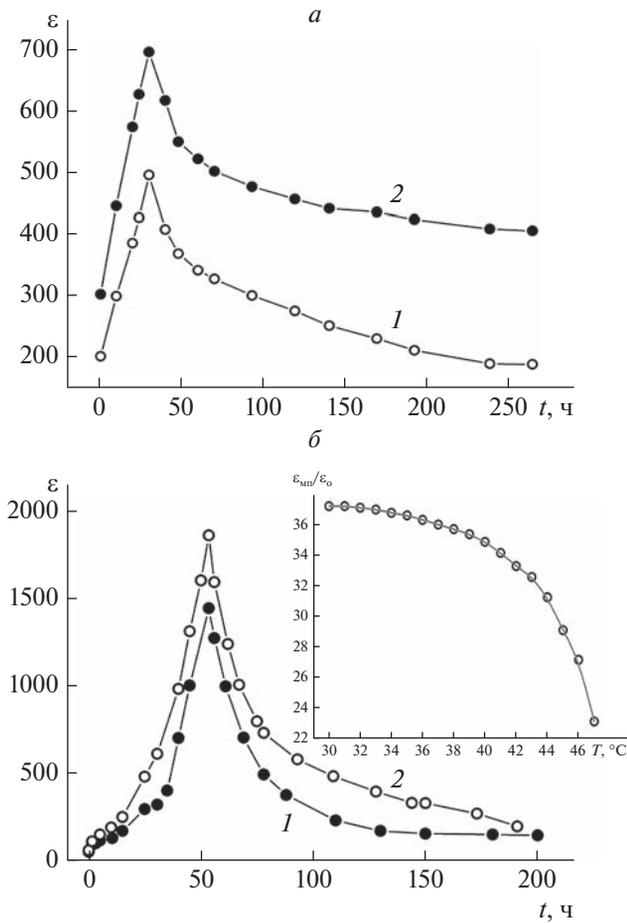


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  до помещения образца в МП и через разные промежутки времени после удаления образца из МП: кристалл ТГС (а); кристалл ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  (б).  $\vec{B} \parallel \vec{a}$ .

[4] для номинально чистого ТГС очень низкого качества, сопоставимого по степени дефектности, судя по значениям  $\epsilon_{\max} \sim 1.5 \cdot 10^3$ , с кристаллом ТГС +  $\text{Co}^{2+}$ .

Анизотропный характер воздействия МП на кристалл ТГС, как уже говорилось, проявляется в зависимости эффекта от ориентации вектора  $\vec{B}$  относительно кристаллографических осей кристалла. На рис. 4а и 4б приведены зависимости  $\epsilon(T)$ , аналогичные изображенным на рис. 2, но для  $\vec{B} \parallel \vec{c}$ .

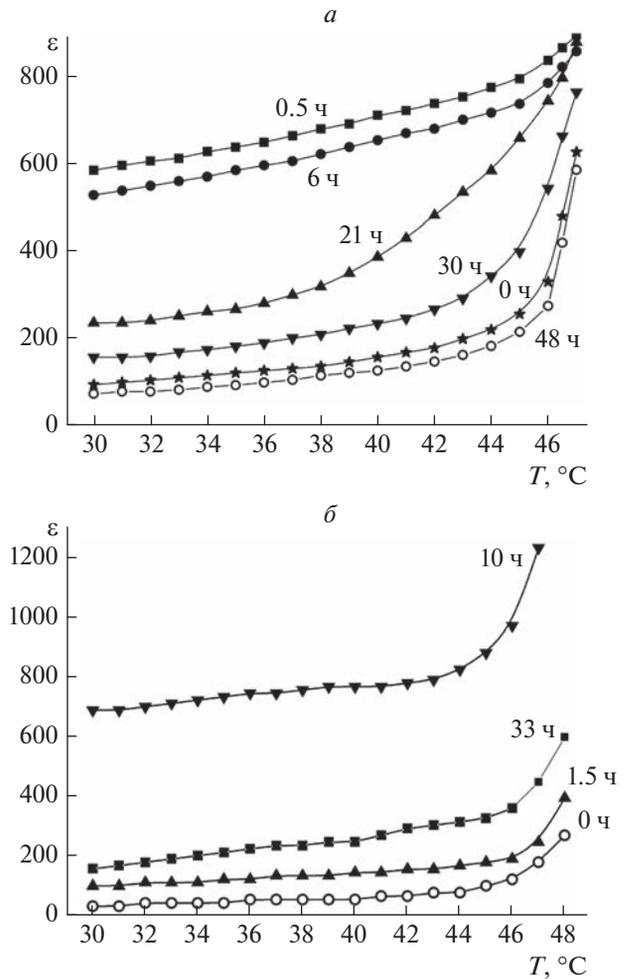
На рис. 5а и 5б, представлены временные зависимости  $\epsilon$ , соответственно, для кристалла ТГС и ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  при  $\vec{B} \parallel \vec{c}$ . При сравнении рис. 2а, 3а и 4а, 5а обнаруживается разная временная динамика изменений  $\epsilon$  кристалла ТГС после воздействия магнитного поля, приложенного либо вдоль оси



**Рис. 3.** Временные зависимости  $\epsilon$ : для кристалла ТГС (а) при температурах 38°C – 1 и 46°C – 2; для кристалла ТГС + Co<sup>2+</sup> (б) при температурах 38°C – 1 и 44°C – 2.  $\vec{B} \parallel \vec{a}$ . На вставке: температурная зависимость отношения диэлектрических проницаемостей для кристалла ТГС + Co<sup>2+</sup>:  $\epsilon_{\text{мп}}$  – измеренной через 54 ч после воздействия МП, и  $\epsilon_0$  – измеренной до воздействия МП.

$\vec{a}$ , либо вдоль  $\vec{c}$ , т.е., соответственно, вдоль доменных границ или перпендикулярно им. Если  $\vec{B} \parallel \vec{a}$ , уменьшение значений  $\epsilon$  по отношению к исходным происходит только по прошествии примерно 45–50 ч после выключения МП (рис. 2а и 3а). Если  $\vec{B} \parallel \vec{c}$ , то наблюдается только магнитоиндуцированное уменьшение  $\epsilon$  (рис. 4а и 5а).

В кристалле ТГС + Co<sup>2+</sup> характер зависимостей  $\epsilon(T)$  (сравнение рис. 2б и 4б) и  $\epsilon(t)$  (рис. 3б и 5б) качественно не меняется, однако приложение магнитного поля вдоль кристаллографической оси  $\vec{c}$  приводит: 1) к менее существенному росту значений  $\epsilon$ ; 2) к тому, что при  $\vec{B} \parallel \vec{c}$  эффекты последствия менее продолжительны с тенденцией становиться необратимыми.



**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  до помещения образца в МП и через разные промежутки времени после удаления образца из МП: номинально чистый ТГС (а); кристалл ТГС + Co<sup>2+</sup> (б).  $\vec{B} \parallel \vec{c}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление приведенных выше экспериментальных зависимостей показывает, что влияние МП на кристаллы ТГС и ТГС + Co<sup>2+</sup> имеет определенные отличия. Ранее [3] такое различие было продемонстрировано для примесного кристалла ТГС + Cr<sup>3+</sup>, в котором место примесного иона Cr<sup>3+</sup> в структуре ТГС было надежно установлено в [12, 13]. Сравнение представленных выше (рис. 3б) данных для ТГС + Co<sup>2+</sup> с результатами, полученными в [3] (см. рис. 5 там) для ТГС + Cr<sup>3+</sup>, обнаруживает хорошее совпадение временных зависимостей диэлектрической проницаемости в случае, когда кристаллы экспонировались в МП, приложенном вдоль оси  $\vec{a}$ . Но, хотя в [3] использовалось МП с индукцией 2 Тл, а в данной работе

0.3 Тл, эффект, наблюдавшийся в ТГС +  $\text{Cr}^{3+}$ , намного слабее чем в ТГС +  $\text{Co}^{2+}$ , что, видимо, определяется структурными особенностями последнего.

Для кристалла ТГС с примесью кобальта [14–16] отсутствуют надежные экспериментальные данные о вхождении ионов  $\text{Co}^{2+}$  в кристаллическую решетку ТГС, хотя роль этой примеси в изменении макроскопических сегнетоэлектрических свойств кристалла (спонтанная поляризация, коэрцитивное поле, диэлектрические, пьезоэлектрические и пьезоэлектрические параметры) установлена достаточно надежно. В [15] наблюдаемое снижение значения спонтанной поляризации под влиянием ионов двухвалентного ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и трехвалентного ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) металлов, было связано с частичным ограничением колебательного движения связи С–N (т.е. группы  $\text{NH}_3^+$ ) в глицине I, к которой, вероятно, и присоединяется примесный ион.

В работе [16], в которой изучались особенности выращивания кристалла ТГС +  $\text{Co}^{2+}$ , было предположено, что ион  $\text{Co}^{2+}$  является хелатным элементом и, вероятно (по аналогии с  $\text{Ni}^{2+}$  [16]), образует смешанную, состоящую из молекул воды и глицина, октаэдрическую координационную сферу. Этот комплекс в ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  также, как и в ТГС +  $\text{Cr}^{3+}$  [12], может значительно модифицировать распределение водородных связей и, таким образом, влиять на внутреннюю структуру сегнетоэлектрика, а, следовательно, и на его свойства. Однако прямые структурные или спектроскопические исследования этого вопроса нам не известны.

В работах [18, 19] исследовались процессы кристаллизации в системах  $\text{GlyMSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , и были охарактеризованы полученные соединения. В водных растворах глицин в основном существует в виде цвиттериона  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ , и в растворах систем  $\text{Gly}-\text{M}^{2+}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  возможно образование различных комплексов:  $\text{Gly}-\text{M}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gly}-\text{M}^{2+}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{2+}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ , свободные ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , ионы  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ , ионы  $\text{M}^{2+}$ . Объединение одной или нескольких молекул глицина с ионом  $\text{M}^{2+}$  может осуществляться через O или N атом, или через оба атома одновременно, но первый вариант более вероятен для систем, где глицин является цвиттерионом. Было установлено, что при равновесных условиях кристаллизуется система  $\text{Gly}-\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , в которой два цвиттериона глицина монодентатно присоединены к каждому октаэдру  $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$ , образуя кластер  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ . Тетраэдры  $\text{SO}_4$  расположены в промежутках между этими изолиро-

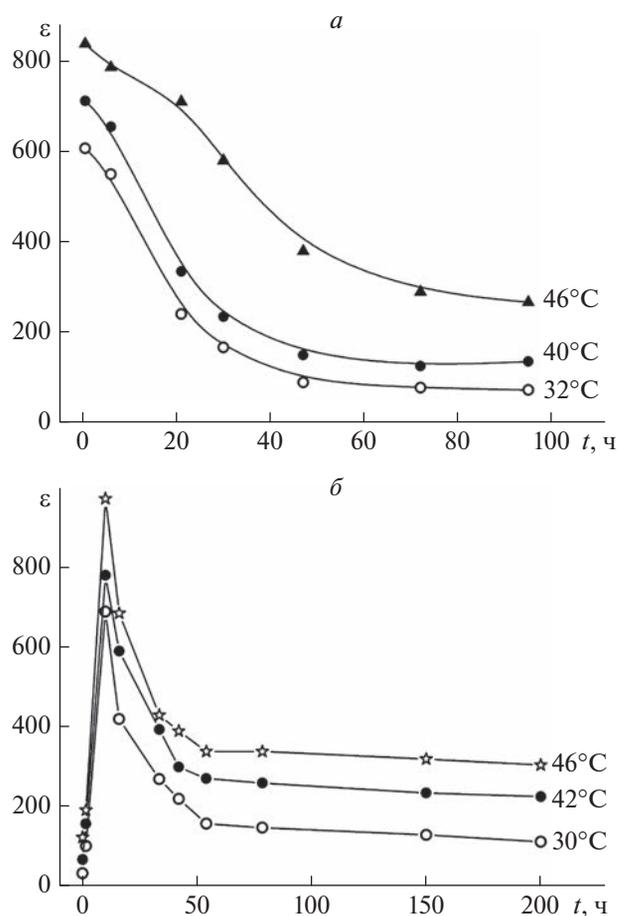


Рис. 5. Временные зависимости  $\epsilon$ : для кристалла ТГС (а); для кристалла ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  (б) при разном удалении от температуры Кюри.  $\vec{B} \parallel \vec{c}$ .

ванными группами. Такую, кристаллическую структуру можно рассматривать как состоящую из изолированных звеньев (октаэдры  $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$ , кластеры  $\text{Co}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  и тетраэдры  $\text{SO}_4$ ), которые связаны друг с другом только водородными связями.

В неравновесных условиях кристаллизуется соединение  $\text{Gly}-\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Его кристаллическая структура состоит из двух типов соединенных смешанных октаэдров  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}-\text{Gly})_2]^{2+}$  и  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2(\text{O}-\text{Gly})_2$ , образующих бесконечные цепочки, в которых цвиттерионы  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  монодентатно координируются с каждым двумя ионами  $\text{Co}^{2+}$  двумя атомами кислорода из их карбоксильных групп.

Исследование магнитных свойств синтезированных соединений [19] показало, что для  $\text{Gly}-\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  парамагнитная температура Вейсса отрицательна ( $\Theta = -21.81$  К), что предполагает антиферромагнитные взаимодействия между

ионами  $\text{Co}^{2+}$ , а, значит, и антиферромагнитное поведение системы  $\text{Gly}-\text{CoSO}_4-5\text{H}_2\text{O}$ .

Можно предположить, что в кристалле ТГС +  $\text{Co}^{2+}$  в позиции между глицинами GlyII и GlyIII [4] образуется хелатный комплекс биглицинди-сульфат–Co, в котором ионы кислорода соседних тетраэдров  $\text{SO}_4^{2-}$  участвуют не в шестерной (как в ТГС +  $\text{Cr}^{3+}$ ), а в пятерной координации. Кроме того, в нем, в зависимости от условий процесса кристаллизации могут возникать комплексы  $\text{Gly}-\text{CoSO}_4-5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Gly}-\text{CoSO}_4-3\text{H}_2\text{O}$ . В случае же большой концентрации соли  $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4$  в системе, кристаллизующейся при стандартных условиях, также формируется структура  $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , содержащая изолированные октаэдры  $[\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , тетраэдры  $[\text{SO}_4]^{2-}$  и находящиеся между ними свободные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , связанные водородными связями [19]. Считая в нашем случае концентрацию 10 вес. % соли  $\text{CoSO}_4$  достаточно высокой, можно предполагать наличие и таких комплексов в кристалле ТГС +  $\text{Co}^{2+}$ . Таким образом, структура дефектов в этом кристалле может быть очень сложной и разнообразной и однозначно связать влияние МП с какими-либо из них без детальных структурных исследований пока не представляется возможным.

В [4] обсуждалось поведение протонов на водородных связях в структуре ТГС, способное приводить к наблюдаемым изменениям измеряемой диэлектрической проницаемости под влиянием МП. Указания на важную роль протонов в эффектах, возникающих в немагнитных сегнетоэлектриках под действием МП, содержатся в недавно появившихся публикациях по исследованиям магнитохиральной анизотропии (MChA) [20–22], и его разновидности – диэлектрической магнитохиральной анизотропии (dMChA), наблюдавшейся в кристаллах триглицинсульфата и сегнетовой соли [21, 22]. Явление dMChA на самом деле не имеет прямого отношения к эффектам, исследованным в настоящей работе. Это нелинейный эффект второго порядка, заключающийся в возникновении сигнала второй гармоники тока смещения  $J \sim dP/dt$  при одновременном приложении к образцу вдоль полярной оси кристалла синусоидального электрического поля и постоянного магнитного поля. Знак эффекта зависит от взаимной ориентации вектора  $\vec{V}$  и вектора поляризации  $\vec{P}$ , направление которого задавалось внешним постоянным электрическим полем. Кроме того, эффект наблюдается лишь вблизи фазового перехода, где аномально велики значения  $\epsilon$ . Вместе с тем, данная информация для наших исследований полезна тем, что указывает на принципиальную возможность до-

полнительных видов движения связанных зарядов, в частности, стимулированной магнитным полем ориентации “протонных” магнитных моментов [22].

В кристалле ТГС +  $\text{Co}^{2+}$ , в отличие от номинально чистого ТГС, как было показано, возможно существование множества различных комплексов, и поэтому увеличивается “число степеней свободы” для движения, как в МП, так и в измерительном электрическом поле, связанных зарядов – в первую очередь – протонов на водородных связях, в том числе, и незаполненных.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование влияния слабого постоянного магнитного поля на низкочастотную диэлектрическую проницаемость кристаллов номинально чистого ТГС и ТГС с примесью ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Проанализированы возможные причины качественных и количественных различий в реакции этих кристаллов на действие МП.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 9. С. 1680; Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.Yu. // Phys. Solid State. 2003. V. 45. No. 9. P. 1763.
2. Якушкин Е.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. № 7. С. 415; Yakushkin E.D. // JETP Lett. 2014. V. 99. No. 7. P. 415.
3. Иванова Е.С., Румянцев И.Д., Петржик Е.А. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 1. С. 125; Ivanova E.S., Rumyantsev I.D., Petrzhik E.A. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 1. P. 127.
4. Golitsyna O.M., Drozhdin S.N. // Ferroelectrics. 2020. V. 567. No. 1. P. 244.
5. Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 769; Golovin Yu.I. // Phys. Solid State. 2004. V. 46. No. 5. P. 789.
6. Моргунов Р.Б. // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 131; Morgunov R.B. // Phys. Usp. 2004. V. 47. No. 2. P. 125.
7. Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Петржик Е.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 2. С. 84; Gainutdinov R.V., Ivanova E.S., Petrzhik E.A. et al. // JETP Lett. 2017. V. 106. No. 2. P. 97.
8. Новик В.К., Лотонов А.М., Гаврилова Н.Д. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1338; Novik V.K., Lotonov A.M., Gavrilova N.D. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. No. 7. P. 1414.
9. Лысаков В.С. // Вестник ОГУ. 2009. № 9. С. 155.
10. Дрождин С.Н., Голицына О.М. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 6. С. 853; Drozhdin S.N., Golitsyna O.M. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. No. 6. P. 905.
11. Golitsyna O.M., Drozhdin S.N., Grechkina M.N. et al. // Ferroelectrics. 2017. V. 506. No. 1. P. 127.
12. Виндиш В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. 914.

13. *Wartewig S., Volkel G., Windsch W.* // *Ferroelectrics*. 1978. V. 19. P. 131.
14. *Цедрик М.С.* Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
15. *Gaffar M.A., Al-Houtyi L.I., Al-Muraikhit M., Mohamed A.A.* // *J. Physics C*. 1988. V. 21. P. 1821.
16. *Prokopová L., Mièka Z., Novotný J., Malina V.* // *Mater. Structure*. 2000. V. 7. No. 2. P. 67.
17. *Peterková J., Podlahová J., Loub J., Mièka Z.* // *Acta Cryst. C*. 1991. V. 47. P. 2664.
18. *Fleck M., Bohaty L.* // *Acta Crystallogr.* 2006. V. C62. P. M22.
19. *Tepavitcharova S., Rabadjieva D., Havlíček D. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2012. V.1018. P.113.
20. *Atzori M., Train C., Hillard E.A. et al.* // *Chirality*. 2021. V. 33. P. 844.
21. *Rikken G.L.J.A., Avarvari N.* // *Nature Commun.* 2022. V. 13. P. 3564.
22. *Rikken G.L.J.A., Avarvari N.* // *Phys. Rev. B*. 2022. V. 106. Art. No. 224307.

## The effect of a static magnetic field on the low-frequency dielectric permittivity of nominally pure and $\text{Co}^{2+}$ ions doped triglycine sulfate crystals

O. M. Golitsyna<sup>a, \*</sup>, S. N. Drozhdin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Voronezh State University, Voronezh, 394026 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: golitsynaom@yandex.ru*

The effect of a weak static magnetic field on the low-frequency dielectric permittivity of the crystals of nominally pure triglycine sulfate (TGS): and TGS containing cobalt ions (TGS +  $\text{Co}^{2+}$ ) is investigated. In TGS, the magnetic effect is essentially anisotropic: it is completely absent when the vectors  $\vec{B}$  and  $\vec{P}_s$  are collinear and is most pronounced when  $\vec{B} \perp \vec{P}_s$  and the magnetic field is oriented along the crystallophysical axis  $\vec{a}$ . In TGS +  $\text{Co}^{2+}$  magnetic effect is noticeably stronger than in TGS, but practically does not depend on the mutual orientation of vectors  $\vec{B}$  and  $\vec{P}_s$ .