

УДК 546.76; 538; 539.319

© 1992

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГОСЯ
ОДНОМОДУЛЯЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ХРОМА

В. С. Головкин, В. Ю. Панченко

Нейтроннографически на монокристаллах хрома дугового происхождения исследовались влияние времени действия направленных сжимающих напряжений (P_c) на процесс создания восстанавливающегося одномодуляционного состояния $(1-Q)^{PE}$ механизм его формирования в окрестностях T_N , температурная область создания состояния $(1-Q)^{PE}$ и поведение модуляционных составляющих ВСП под действием P_c в интервале 135—311 К. Поведение волновых векторов и механизм зарождения состояния $(1-Q)^{PE}$ связываются с температурными изменениями искажений кристаллической решетки и их взаимосвязью с динамикой дислокационной структуры.

В [1-4] описаны основные принципы действия направленных напряжений на поведение волновых векторов (Q_i) и векторов поляризации (S_j) структуры ВСП хрома в процессе охлаждения через точку Нееля (T_N) и в районе комнатных температур. Растягивающие напряжения (P_s) вдоль одной из главных кристаллографических осей при охлаждении через T_N создают одномодуляционное состояние $(1-Q)$ с избранным волновым вектором ($Q_i \parallel P_s$), а сжимающие напряжения (P_c) в таких условиях — состояние с $Q_i \perp P_c$, т. е. $(2-Q)$. Наведенные напряжениями 3.9—4.9 МПа необратимые состояния полностью исчезают после нагрева кристалла на 10—20 К выше T_N [1]. Подобные изменения векторов Q_i наблюдаются и в случае приложения P_s и P_c соответственно к образцу в состоянии $(3-Q)$ при температурах от комнатной до T_N [2]. При этом действие P_s приводит к созданию обратимой преимущественной поляризации нормально к P_s , а приложение P_c — к формированию обратимой преимущественной поляризации вдоль P_c . Данные [2] о влиянии P_c подтверждены в [5] при комплексном наблюдении за изменением трех модуляций и векторов S_j в каждой из них. Теоретическая оценка поведения векторов Q_i и S_j под действием P_s и P_c вдоль [001] и [110] при охлаждении через T_N и обоснование изменения их направлений ниже 230 К даны в [3]. Фосеттом и др. [4] показано: а) зависимость T_N от P_c практически одинакова для [001] и [110] направлений и имеет значение $dT_N/dP_c = -(0.015 \pm \pm 0.004) \text{ К} \cdot \text{МПа}^{-1}$; б) при $P_c > 7.0$ —16.0 МПа наступает необратимое расширение превращения T_N , лишь незначительно уменьшающееся после 7 дней отжига при температуре чуть ниже $T_{пл}$; в) при температуре на несколько градусов ниже T_N под действием $P_c = 30$ МПа вдоль [110] отмечалось увеличение объема модуляции Q_z с 0.77 до 0.95 и последующее его сокращение до 0.92 после снятия P_c , а отжиг при 100 °С в течение 1 ч уменьшил данный объем до 0.88.

В [6, 7] наблюдалось, что после 2—4-часового действия при комнатной температуре $P_c = 83.4$ МПа вдоль одного из векторов Q_i и последующего свободного нагрева и охлаждения через T_N полностью подавленная сначала избранная модуляция [2, 5] восстанавливается и заполняет практически весь объем образца, т. е. создается состояние $(1-Q)^{PE}$. Если P_c действуют 2—10 мин, то в таких же

условия формирования является состояние (3-Q). Состояние (1-Q)^{PE} в отличие от обычного (1-Q) после нагрева образца выше T_N и последующего свободного охлаждения восстанавливается без дополнительных внешних воздействий. Повторные переходы через T_N также не влияют на его полноту, т. е. кристалл приобрел способность помнить однажды созданное в нем состояние (эффект памяти).

Для расширения представлений о природе состояния (1-Q)^{PE} в данной работе исследовались: а) характер временной зависимости (τ) действия P_c и влияние циклирования (N) через T_N ; б) процесс формирования состояния (1-Q)^{PE} в окрестности T_N ; в) действие на состояние (1-Q)^{PE} внешних P_c ; г) влияние величины P_c на температуру отжига эффекта памяти; д) температурные границы создания состояния (1-Q)^{PE} и поведение модуляционных составляющих под действием P_c при $T > T_{SF}$.

1. Методика измерений

Работа выполнялась на монокристаллах, вырезанных из слитка дуговой плавки в виде прямоугольных призм ($2.2 \times 2.2 \times 12.0$ мм), грани которых совпадали с направлением плоскостей типа (100). Во всех исследованиях $P_c = 83.4$ МПа, обеспечивающие при $\tau = 3$ ч в условиях комнатной температуры на большинстве образцов приближение к состоянию (1-Q)^{PE}, ориентировались вдоль вектора Q_x , совпадающего по направлению с большим размером кристалла. Контроль за изменением магнитного состояния образцов осуществлялся нейтронографически поведению отношения интенсивности сателлита типа (0.1 — δ , 0) модуляции с $Q_i \perp P_c$ к интенсивности аналогичного рефлекса избранной модуляции $[I = -I_{(0.1-\delta, 0)} / I_{(1-\delta, 0, 0)}]$.¹ Каждое измерение и набор статистики в нем проводились на образцах, не подвергавшихся ранее влиянию P_c . Отражающее положение кристаллов контролировалось по интенсивности ядерных рефлексов (100) и (200). Точность измерения интенсивности магнитных сателлитов и величины P_c равнялась $\approx 8\%$ и ± 0.045 МПа соответственно.

2. Эксперимент и результаты измерений

Уточнение характера временной зависимости действия P_c на процесс формирования состояния (1-Q)^{PE} проводилось в следующей последовательности. После контроля исходного магнитного состояния (I) образец ≈ 0.5 мин подвергался действию P_c , затем нагревался до 343 К и свободно охлаждался до комнатной температуры, где снова оценивалось значение I . В следующих опытах время τ увеличивалось при сохранении других параметров обработки. Зависимость I на рис. 1 показывает, что на данной серии образцов активное выделение избранной модуляции происходит в первые ≈ 60 мин, затем процесс резко замедляется и для приближения к состоянию (1-Q)^{PE} необходимо уже 3—4-часовое действие P_c .

Влияние циклического действия P_c на создание состояния (1-Q)^{PE} исследовалось на аналогичных образцах по приведенной выше схеме при одном $\tau = 2$ мин. Из сравнения полученной зависимости 2 с кривой 1 (рис. 1) следует, что определяющим при циклировании остается фактор накопления времени, а переходы через T_N если и оказывают, то небольшое тормозящее влияние.

На некоторых образцах для получения сдвига в направлении создания состояния (1-Q)^{PE} недостаточны даже 90-часовые действия P_c , но отжиг при 1200 °С в течение 14 ч приводил их в состояние, где 3-часовая обработка P_c изменяла отношение I с 0.90 до 0.39, а последующий 72-часовой отжиг довел его до 0.16.

¹ Для идеальных состояний (1-Q), (2-Q) и (3-Q) кристалла I равно 0, \sim и 1 соответственно.

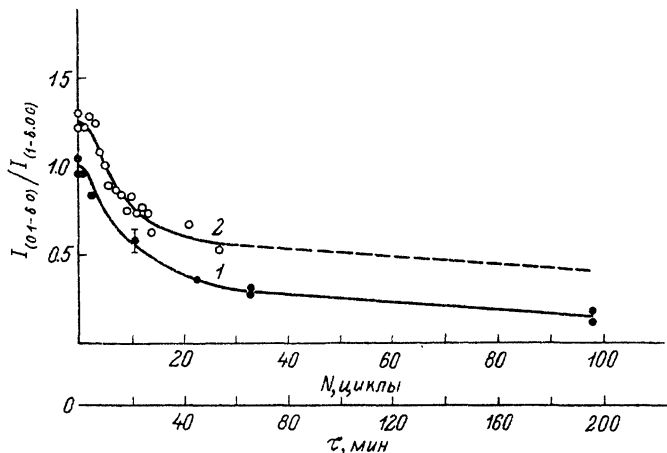


Рис. 1. Влияние времени действия P_c (1) и циклирования (2) на формирование состояния $(1-Q)^{PE}$.

Для выяснения механизма формирования состояния $(1-Q)^{PE}$ при переходе через T_N на двух образцах, предварительно обработанных P_c ($\tau = 3$ ч), изучалось поведение избранной и одной из модуляций с $Q_i \perp P_c$ при комнатной температуре после ступенчатых нагревов с 10-минутной выдержкой в интервале 308—355 К. Перед приложением P_c один образец (T_N^1) находился в состоянии после технологического охлаждения с печью от 1800 °С, а второй (T_N^2) отжигался 72 ч при 1200 °С. Результаты исследования показаны на рис. 2, где первая температурная точка характеризует исходное состояние модуляций Q_x и Q_y (обведенные точки) и состояние после снятия P_c , т. е. сдвиг к $(2-Q)$. На первом образце (зависимости 1 и 2) активное выделение избранной и соответствующее уменьшение модуляции Q_y с ростом температуры начинаются на ≈ 3.4 К ниже и, достигнув практически исходного уровня, заканчиваются на ≈ 4.6 К выше T_N^1 . Состояние $(1-Q)^{PE}$ здесь не формируется. На втором кристалле подобное перераспределение модуляций (зависимости 3 и 4) появилось на ≈ 1.9 К ниже T_N^2 и закончилось при небольшом сдвиге в направлении состояния $(1-Q)^{PE}$ примерно там же, что и на первом образце. После серии этих опытов значение T_N^2 второго кристалла уменьшилось на 1 К. Подобный сдвиг наблюдался и в [6]. На образцах, не обработанных P_c , ступенчатые отжиги в районе T_N не влияют на состояние модуляций.

При комнатной температуре исследовано 2-минутное действие постепенно возрастающих внешних P_c , направленных вдоль доминирующего вектора Q_x , на состояние $(1-Q)^{PE}$. Из рис. 3 видно, что влияние P_c до 39 МПа незначительно, а дальнейшее увеличение их до 83.4 МПа приводит к подавлению состояния $(1-Q)^{PE}$ и формированию состояния $(2-Q)$ с $Q_i \perp P_c$. Последующий свободный нагрев и охлаждение через T_N ликвидируют последнее состояние и восстанавливают $(1-Q)^{PE}$. При этом необходимость в предварительном достижении полного состояния $(2-Q)$ отсутствует, а восстановление $(1-Q)^{PE}$ происходит из любого промежуточного уровня.

Влияние величины P_c на температуру ликвидации состояния $(1-Q)^{PE}$ оценивалось на двух образцах одного происхождения. На кристалле, обработанном $P_c = 83.4$ МПа, это состояние разрушилось после нагрева до 950 °С (зависимость 1, рис. 4), а в образце, неоднократно подвергавшемся действию $P_c = 54.0$ МПа, оно сохранялось после нагрева до 1500 °С и исчезало с ростом температуры до 1700 °С (кривая 2). Если здесь не проявились неустоявшиеся особенности строения кристаллов и неоднократная обработка второго из них, то наиболее устойчивый эффект памяти создают, видимо, меньшие из рассмотренных P_c .

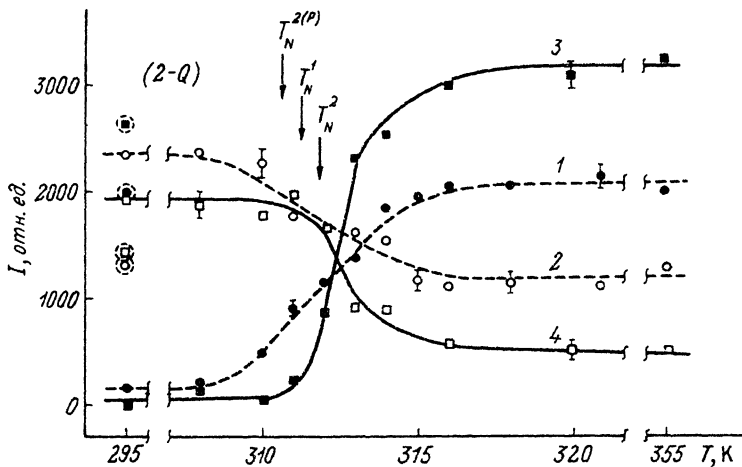


Рис. 2. Поведение модуляций Q_x и Q_y при комнатной температуре после 10-минутных ступенчатых нагревов в образцах с предварительно созданным под действием $P_c \parallel Q_x$ (2-Q)-состоянием.

1, 2 — интенсивности рефлексов (1-3, 0, 0) и (0.1-3, 0) соответственно для первого образца; 3, 4 — интенсивности рефлексов (1-3, 0, 0) и (0.1-3, 0) соответственно для второго образца.

Для определения температурной области, где при $\tau = 3$ ч, $P_c = 83.4$ МПа, создают состояние $(1-Q)^{PE}$, в интервале от 135 К до T_N для каждой контролируемой точки исследовалось поведение модуляций Q_x и Q_y в исходном состоянии, под действием P_c , после снятия P_c и затем при комнатной температуре после нагрева до 343 К. Результаты такого же действия P_c выше T_N определялись после свободного охлаждения до комнатной температуры. Измерения от 135 до ≈ 270 К проводились на одном предварительно отожженном (1200 °С, 72 ч) кристалле при ступенчатом повышении температуры, а выше 270 К — на отдельных образцах одного происхождения. Результаты комплексного исследования представлены на рис. 5. Зависимость I характеризует степень различия (из-за строения

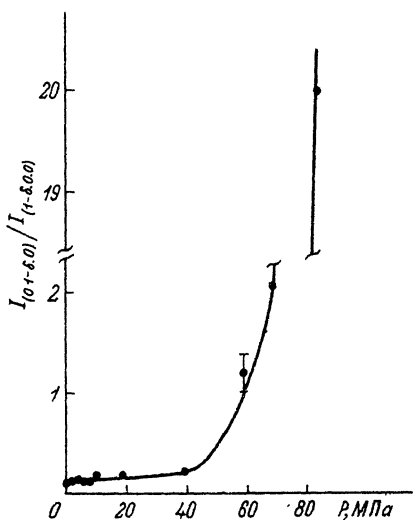


Рис. 3. Действие внешних P_c на состоянии $(1-Q)^{PE}$.

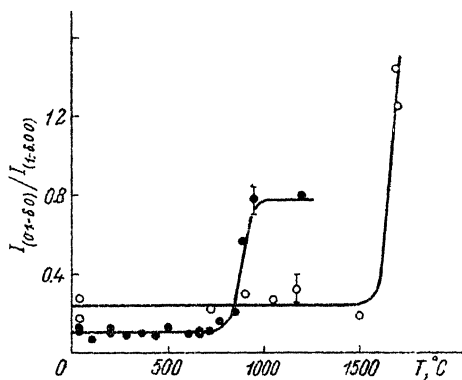


Рис. 4. Влияние величины P_c на температуру отжига эффекта памяти.

P_c , МПа: 1 — 83.4, 2 — 54.0.

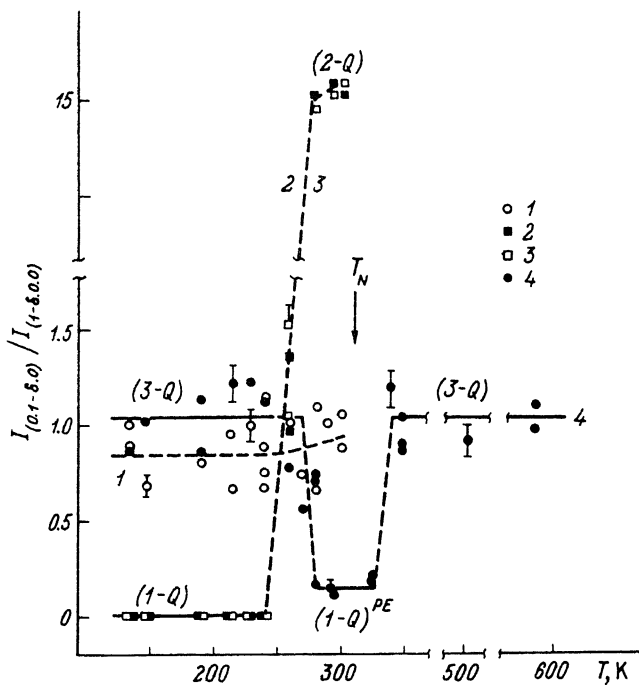


Рис. 5. Температурная зависимость поведения модуляций Q_x и Q_y в исходном состоянии (1) при $P_c = 83.4$ МПа (2) и $P_c = 0$ (3). Температурная область, где в результате 3-часового действия P_c и последующего нагрева и охлаждения через T_N в условиях комнатной температуры формируются состояния (3-Q) и (1-Q)^{PE}.

и явления гистерезиса) исходного магнитного состояния кристаллов. Приложение P_c в интервале 135–250 К приводит (зависимость 2) к созданию состояния (1-Q) с избранным вектором Q_x . От 250 К до температур, близких к 270 К, действие P_c на выделение избранной модуляции уменьшается, и в районе 270 К модуляции нечувствительны к P_c . Значение данной нейтральной точки у трех исследованных образцов различно (285, 270 и 273 К). При температурах несколько выше 270 К начинают подавлять ν -буквенной модуляции и, как и в [1–3, 6], формирование состояния (2-Q) с $Q_i \perp P_c$ и данный процесс достигает максимальной эффективности при ≈ 280 К. Снятие P_c в рассмотренном интервале температур и возвращение к комнатной практически не изменяют созданные состояния. Состояния (1-Q) и (2-Q), сформированные ниже и выше 270 К соответственно, после нагрева и свободного охлаждения через T_N переходят в (3-Q) и (1-Q)^{PE}. Последнее наблюдается ниже T_N и после действия P_c в интервале на 15–20 К выше T_N (зависимость 4).

Переход кристалла в состояние (1-Q)^{PE} не оказал влияния на полуширины структурных (18') и магнитных (10') рефлексов. Рентгеновские измерения также не обнаружили изменений параметра a (точность ± 0.0001 Å) и полуширины рефлекса (200).

3. Обсуждение

Поведение векторов Q_i и S_j под действием P_c связано с температурными изменениями анизотропии кристаллической решетки [7–9]. Для фазы AF_1 (в

изложении [8]) это изменение параметров $\varepsilon_Q = \frac{c_1}{a} - 1$, $\varepsilon_S = \frac{b_1}{a} - 1$ и

$\varepsilon_n = \frac{a_1}{a} - 1 \equiv 0$, где c_1 , b_1 , a_1 — параметры орторомбической решетки, совпадающие по направлению с векторами Q_i , S_j и n (свободная ось), а a — параметр кубической решетки в точке T_N . В состоянии (1-Q) с понижением температуры от T_N параметр ε_S монотонно убывает, а самый большой параметр ε_Q , пройдя через максимум при 270 К, превращается в наименьший несколько ниже 230 К.

В свете этих представлений формирование состояния (2-Q) под действием P_c в интервале 270—311 К осуществляется вследствие ликвидации лидирующего положения параметра ε_{Q_x} среди ε_S и ε_n и, следовательно, энергетической невыгодности доменов с $Q_i \parallel P_c$ и замены их на домены с $Q_i \perp P_c$. В доменах с $Q_i \perp P_c$ лидирующее положение параметров ε_{Q_y} и ε_{Q_z} сохраняется, и состояние векторов Q_y и Q_z не изменяется.

В интервале 135—230 К сокращение под действием $P_c \parallel Q_x$ наименьшего параметра ε_Q приводит избранную модуляцию в еще более устойчивое состояние, а в модуляциях Q_y и Q_z наименьшим при этом становится параметр ε_S , что и способствует переключению векторов Q_y и Q_z вдоль P_c и формированию в данном объеме кристалла состояния (1- Q_x).

Создание состояния (1-Q) при температурах несколько выше 230 К можно объяснить, очевидно, тем, что из-за уменьшения с понижением температуры параметра ε_Q переход его под действием P_c от самого большого к наименьшему осуществляется, по-видимому, не в окрестностях 230 К, а несколько выше.

Нечувствительность модуляционных составляющих в районе 270 К к действию $P_c = 83.4$ МПа обусловлена, по-видимому, отсутствием здесь из-за малых изменений ε_Q температурной перестройки доменов [10], которая существенно ускоряет процесс перераспределения их под влиянием P_c ниже и выше 270 К. Положение нейтральной точки зависит, очевидно, от уровня кристаллического совершенства образца и может смещаться от 270 К [11].

Поведение поляризации под действием P_c в интервале 270—311 К в данных опытах соответствует установленному в [2, 5]. Ниже 230 К в доменах избранной модуляции под действием P_c параметр ε_S заметно не изменяется и сохраняется примерно равенство доменов поляризации с взаимно перпендикулярным направлением компонент спина. Оценить поведение поляризации в модуляциях Q_y и Q_z при $P_c = 83.4$ МПа не представлялось возможным из-за малой их доли в объеме кристалла в практически полном состоянии (1-Q). В переходной области между состояниями (1-Q) и (2-Q) в доменах модуляции Q_y поляризация ориентируется преимущественно вдоль P_c , а в доменах избранной модуляции отмечены обратимое уменьшение компоненты S_{xy} и увеличение компоненты S_{xz} .

Если поведение векторов Q_i и S_j под действием P_c с рядом допущений описывается относительными изменениями с температурой параметров кристаллической решетки, то интерпретация формирования состояния (1-Q)^{PE} более затруднительна. В [6] предполагалось, что при комнатной температуре под действием P_c в кристалле появляются области с направленными сжимающими напряжениями (σ_c), которые при переходе через T_N превращаются в растягивающие (σ_r). Последние и формируют состояние (1-Q)^{PE}. На основании новых данных, включая и электронно-микроскопические, представляется, что при 3-часовом действии P_c в интервале 270—311 К наряду с ростом средней плотности дислокаций с $\approx 2 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^5$ см⁻² происходят их направленное перемещение к стенкам доменов и создание скоплений с более высокой плотностью ($>> 5 \cdot 10^6$ см⁻²), которые на фоне среднего уровня беспорядочных напряжений (по данным [4]), внешние $P_c = 30$ МПа создают внутренние $\sigma = 10$ МПа) являются концентраторами напряжений с преимущественной составляющей σ_c вдоль P_c .

После разрушения стенок домена при нагреве выше T_N в этих местах образуются области σ_s с увеличенным параметром кристаллической решетки, т. е. с ε_D . При охлаждении через T_N эти области с более высокими локальными T_N [11] становятся зародышами доменов с вектором Q_x , которые заполняют весь объем образца. При этом между стенками доменов и концентраторами напряжений снова возникают области σ_c , приводящие при последующем нагреве и охлаждении через T_N к новому формированию состояния $(1-Q)^{PE}$, т. е. цикл повторяется. $P_c = 83.4$ МПа должны создавать только упругие изменения в кристаллической решетке, но можно также допустить и возникновение локальных областей с необратимыми деформациями, которые при охлаждении через T_N становятся постоянными зародышами доменов избранной модуляции. Ответственность областей с локально высокими значениями T_N за создание состояния $(1-Q)^{PE}$ подтверждается, на наш взгляд, смещением после действия P_c температурного диапазона перераспределения объемов двух модуляций в сторону более высоких температур от исходного T_N (рис. 2, зависимости 3 и 4). На образце, где в таких же условиях состояние $(1-Q)^{PE}$ не формируется, в районе фазового превращения наблюдается примерно равное количество областей с локально низкими и высокими T_N (рис. 2, зависимости 1 и 2).

В случае приложения P_c при температурах на 15—20 К выше T_N концентраторы напряжений создаются у границ областей ближнего магнитного порядка, которые, по данным [12], при 315 К имеют размер ≈ 1000 Å и исчезают выше 325 К. Таким образом, верхние температурные границы эффекта памяти и ближнего магнитного порядка удовлетворительно совпадают.

Отсутствие эффекта памяти ниже 270 К связано, очевидно, с тем, что из-за уменьшения с понижением температуры параметра ε_D между стенками доменов и скоплениями дислокаций направленная составляющая σ_c вдоль P_c не создается.

Сдвиг значения T_N в сторону низких температур по сравнению с исходным в кристалле с уже сформированным состоянием $(1-Q)^{PE}$ (если это не следствие необратимых деформаций) коррелирует с данными [4] и служит, по-видимому, подтверждением появления направленных σ_c , оказывающих влияние на весь объем образца.

Действие внешних P_c вдоль основного вектора Q_x на состояние $(1-Q)^{PE}$ кристалла превращает самый большой в условиях комнатной температуры параметр ε_D в наименьший и приводит к замене доменов модуляции Q_x на домены модуляций Q_y и Q_z . При этом P_c , оказывая дополнительное влияние на перемещение дислокаций к стенкам доменов, увеличивает направленную составляющую σ_c и способствует созданию впоследствии более полного состояния $(1-Q)^{PE}$. Данные о возможности формирования состояния $(1-Q)^{PE}$ из любого иницилируемого действием P_c частичного уровня состояния $(2-Q)$ показывают, что основа эффекта памяти закладывается в результате первого приложения P_c и что она не связана напрямую с типом распределения доменов в кристалле, а обусловлена взаимосвязью изменений искажений параметров кристаллической решетки, дислокационной структуры и магнитного состояния.

Время, необходимое для формирования концентраторов напряжений, зависит от уровня кристаллического совершенства образцов. В напряженных кристаллах и с примесями оно достаточно большое из-за торможения и закрепления дислокаций на дефектах при перемещении, а в хорошо гомогенизированных образцах это, очевидно, десятки минут. Многократные переходы через T_N не оказывают заметного влияния на подвижность дислокаций.

Список литературы

- [1] Bastow T. J., Street R. // Phys. Rev. 1966. V. 144. N 2. P. 510—516.
- [2] Street R., Munday B. C., Window B., Williams J. B. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 2. Pt 2. P. 1050—1056.

- [3] Barak Zvi, Walker M. B. // J. Phys. F: Metal Phys. 1982. V. 12. N 3. P. 483—495.
[4] Fawcett E., Feder D., Muir W. C., Vettier C. // J. Phys. F: Metal Phys. 1984. V. 14. N 5. P. 1261—1266.
[5] Головкин В. С., Быков В. Н., Панченко В. Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 2881—2884.
[6] Головкин В. С., Быков В. Н., Панченко В. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1510—1512.
[7] Головкин В. С., Панченко В. Ю. // Препринт ФЭИ-2049. Обнинск, 1989.
[8] Steinitz M. O., Schwartz L. H., Marcus J. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. N 17. P. 979—982.
[9] Fawcett E. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. N 1. P. 209—283.
[10] Левдик В. А. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 5. С. 1784—1795.
[11] Williams I. S., Street R. // Phil. Mag. B. 1981. V. 43. N 5. P. 893—906.
[12] Grier B. H., Shirane G., Werner S. A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 2882—2896.

Физико-энергетический институт
Обнинск

Поступило в Редакцию
9 января 1991 г.
В окончательной редакции
11 декабря 1991 г.