

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАНА

А. В. Леонтьева, В. А. Романуша, А. Ю. Прохоров, Л. В. Степанчук

Повышенный интерес к работам по пластичности кристаллов при низких температурах, проявляющийся в последнее время [1-6], обусловлен тем, что закономерности поведения кристаллов под нагрузкой могут здесь качественно отличаться от классических представлений, что обусловлено влиянием на процессы пластической деформации квантовых флуктуаций. Это прежде всего должно относиться к квантовым криокристаллам, таким как гелий, водород и метан, причем последние характеризуются существенной величиной не только трансляционного, но и либрационного квантового параметра. Исследования ползучести метана в интервале 13—25 К [7] показали, что его пластическая деформация контролируется термоактивируемым движением дислокаций в пайерлсовском рельефе. Об этом свидетельствуют малые значения энергии активации ($U \approx 100$ кал/моль) и активационного объема ($\gamma \approx 1-5 b^3$, где b — вектор Бюргера). Было также установлено, что вблизи фазового перехода (20.4 К) в метане при напряжении $\sigma = 440$ гс/мм² наблюдалось резкое увеличение скорости стационарной ползучести более чем в 100 раз (от $\dot{\epsilon} = 1.3 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹ при 19 К до $\dot{\epsilon} = 1.5 \div 2 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ при 21 К) и существенное увеличение энергии активации до значений $U = 1000$ кал/моль при $T > 30$ К [7].

В данной работе проведены систематические исследования скорости пластической деформации метана в интервале 4.5—30 К. Вблизи фазового перехода эксперименты удалось провести не на разных идентичных образцах, как в [7], а на одних и тех же поликристаллических образцах (т. е. при неизменной структуре). Свободные образцы метана ($l = 30$ мм, $d = 6$ мм) получались из жидкой фазы совершенно прозрачными, без видимых дефектов, с линейными размерами зерен 2—5 мм. Чистота исходного газа составляла 99.99 %. Отслоение от стенок контейнера проводилось откачкой паров метана над образцом при температуре, близкой к тройной точке [8].

Результаты, полученные для твердого CH_4 при напряжении $\sigma = 300$ гс/мм², представлены на рис. 1. Видно, что вблизи фазового перехода скорость стационарной ползучести также увеличивалась скачком более чем в 40 раз. Причина, обусловившая резкое возрастание пластичности метана вблизи фазового перехода, видимо, связана с особенностями динамического поведения молекул метана. Действительно, в соответствии с [9] вблизи 20.4 К осуществляется переход от либрационного движения в ориентационно-упорядоченном состоянии (при $T < 20.4$ К) к разупорядочению при заторможенном вращении молекул (при $T > 20.4$ К). Это, вероятно, и предопределяет резкое увеличение скорости $\dot{\epsilon}$ в метане, поскольку в высокотемпературной фазе движение дислокаций не требует затраты дополнительной энергии при переходе через границы блока (или зерна в поликристалле) на переориентацию молекул CH_4 , что должно иметь место в фазе ориентационного упорядочения.

Перейдем к более низким температурам. Измерения, проведенные при $T \leq 9$ К, обнаружили аномальное повышение скорости $\dot{\epsilon}$ по мере понижения температуры. Предельное значение $\dot{\epsilon}$ для CH_4 при $T = 4.5$ К и $\sigma = 200$ гс/мм² составляет $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹, что более чем в три раза превышает величину, полученную при $T = 9$ К ($\dot{\epsilon} = 0.3 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹) (рис. 2).

Необходимо отметить, что при аналогичных низких температурах ($T < 0.1 T_{\text{пл}}$) твердый аргон, имеющий близкие к метану структурные и термодинамические свойства, характеризуется нулевой скоростью стационарной ползучести [8].

Проведенный нами анализ неожиданно выявил достаточно четкую корреляцию между возрастанием ϵ и поведением коэффициента термического расширения в твердом метане в работах [10, 11], в которых показано, что ниже 8.7 К он становится отрицательным.

Указанные аномалии в температурном поведении пластической деформации и теплового расширения, видимо, связаны с квантовыми эффектами в метане и, в частности, с различиями в свойствах модификаций метана. В соответствии с [12] эти модификации молекул метана имеют суммарные ядерные спины, равные $S=2, 1, 0$. Модификация с $S=2$ обладает наиболее низкой энергией основного состояния и характеризуется вращательным квантовым числом $J=0$ [13]. Увеличение концентрации молекул метана с $S=2$ по мере понижения температуры в результате спиновой конверсии приводит к ослаблению октаполь-октапольного межчастичного

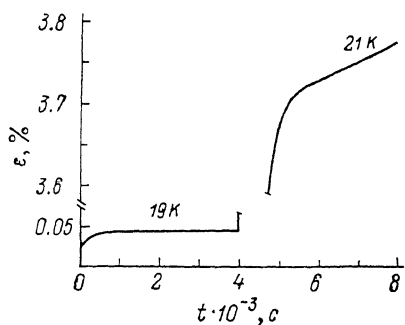


Рис. 1. Кривые ползучести твердого CH_4 при 19 и 21 К. $\sigma=300$ Гс/мм².

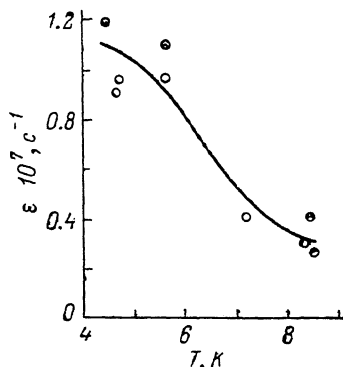


Рис. 2. Температурная зависимость скорости стационарной ползучести твердого метана. $\sigma=200$ Гс/мм².

взаимодействия в метане и в результате этого к возрастанию объема кристалла. Эта же причина обуславливает сглаживание пайерлсовского рельефа, контролирующего пластическую деформацию в метане в интервале температур ниже 9 К. При этом на скорости движения дислокаций и, следовательно, на $\dot{\epsilon}$ сказывается не только увеличение равновесных межмолекулярных расстояний, но и уменьшение крутизны потенциала вблизи равновесных положений.

Подобное уменьшение высоты барьеров, контролирующих пластическую деформацию, мы наблюдали ранее [3, 4] в случае твердого водорода, когда было показано, что электростатическое квадруполь-квадрупольное взаимодействие ортомолекул, являющихся ближайшими соседями в решетке, на 4 К превышает энергию взаимодействия парамолекул, характеризующихся, как известно, суммарным ядерным спином, равным 0. В параводороде, содержащем 0.2 % ортопримеси, скорость деформации достигала аномальных значений, более чем в 50 раз превышающих скорость в нормальном водороде [3]. Видимо, аналогичным образом можно объяснить и увеличение скорости стационарной ползучести по мере понижения температуры в случае кристаллического метана при повышении в нем концентрации спиновой модификации с $S=2$.

Авторы выражают благодарность В. Г. Манжелию, Б. Я. Сухаревскому, М. А. Стржемечному за обсуждение полученных в работе результатов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Андреев А. Ф., Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 1969, т. 56, N 6, с. 2057—2068.
- [2] Петухов Б. В., Покровский В. Л. Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, № 1, с. 63—66; ЖЭТФ, 1972, т. 63, № 2 (8), с. 634—647.
- [3] Крупский И. Н., Леонтьева А. В., Индан Л. А., Евдокимова О. В. Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, № 5, с. 297—300.
- [4] Крупский И. Н., Леонтьева А. В., Индан Л. А., Евдокимова О. В. ФНТ, 1977, т. 3, № 7, с. 933—939.

- [5] Леонтьева А. В., Маринин Г. А., Анисимова Т. Н. Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 42, № 6, с. 255—257.
- [6] Крупский И. Н., Леонтьева А. В., Строилов Ю. С. ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 5 (11), с. 1917—1922.
- [7] Романуша В. А., Леонтьева А. В., Прохоров А. Ю. ФНТ, 1986, т. 12, № 5, с. 545—548.
- [8] Леонтьева А. В., Романуша В. А., Степанчук Л. В., Анисимова Т. Н. УФЖ, 1985, т. 30, № 2, с. 286—291.
- [9] Прохвятилов А. И., Исакина А. Д. ФНТ, 1979, т. 5, № 12, с. 1428—1432.
- [10] Heberlein D. C., Adams E. D. J. *Lav Temp. Phys.*, 1970, vol. 3, N 2, p. 115—121.
- [11] Александровский А. Н., Кокшенев В. Б., Манжелей В. Г., Толкачев А. М. ФНТ, 1978, т. 4, № 7, с. 915—930.
- [12] Yamamoto J., Kataoka Y. *Progr. Theor. Phys.*, 1970, vol. 46, p. 383—387.
- [13] Wilson E. B. *Chem. Phys.*, 1935, vol. 3, p. 286.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
18 ноября 1987 г.

УДК 535.376

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

ВУФ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА

В. И. Барышников, Е. Ф. Мартынович, Т. А. Колесникова, Л. И. Щепина

Мощные наносекундные электронные пучки эффективно возбуждают в монокристаллах лейкосапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) УФ люминесценцию F^+ -центров (3.8 эВ) [1] и ВУФ свечение автолокализованных экситонов (7.5 эВ) [2]. Данная работа посвящена изучению природы и механизмов возбуждения центров, ответственных за ВУФ люминесценцию с максимумом 7.0 эВ при облучении кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ электронами (0.3 МэВ, 0.5 кА/см²—0.2 Гц; 0.05 кА/см²—7 Гц; 2 нс).

Исследуемое свечение со спектральным максимумом 7.0 эВ в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых термоудару, возбуждалось при 78 К пучком с энергией электронов — единицы кэВ [3]. Используя в экспериментах ускоритель, превосходящий по энергии электронов эту величину на два порядка, мы обнаружили при 78 К люминесценцию с этим же спектральным максимумом в образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с различной предысторией — это исходные, термообработанные (в том числе и в режиме термоудара), термохимически окрашенные, окрашенные нейтронами, а также с варьируемым примесным составом: Cr, V, Ti, Mg, Mn, Ni.

Выход катодолюминесценции (КЛ) с максимумом полосы 7.0 эВ ($\tau = 450 \pm 20$ нс при 78 К) не зависит от концентрации примесных центров в образцах и возрастает с флюенсом нейтронного облучения до 10^{16} н/см². Напротив, выход КЛ и фотолюминесценции примесных центров в этих же кристаллах на порядок снижается. Эти эксперименты указывают на собственный характер КЛ в полосе с максимумом 7.0 эВ.

Поскольку в исследованиях используются мощные электронные пучки, необходимо выяснить не обусловлено ли наблюдаемое свечение поверхностными явлениями (электрический разряд, свечение дефектов поверхности и т. д.). Для этого была приготовлена стопка из двух полированных пластинок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной по 125 мкм. Стопку толщиной 250 мкм электронный пучок проходит, минуя четыре поверхности. В другом случае, когда используется пластинка толщиной 300 мкм, работает только одна поверхность вследствие полного торможения электронов. Интенсивность КЛ в полосе с максимумом 7.0 эВ для стопки оказалась ниже на 10 %, чем