

## Радиочастотные спектры парамагнитного резонанса, детектируемые по смещению дислокаций в монокристаллах NaCl

© Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,  
392622 Тамбов, Россия

E-mail: golovin@main.tsu.tambov.ru

(Поступила в окончательном виде 12 марта 1999 г.)

Сообщается о резонансном влиянии постоянного и скрещенного с ним переменного магнитных полей на скорость макропластической деформации и пробеги краевых дислокаций в кристаллах NaCl. Частоты переменного магнитного поля, при которых наблюдаются максимальные изменения пластичности кристаллов, соответствуют резонансным частотам переходов между зеемановскими подуровнями в парамагнитных комплексах точечных дефектов и комплексах, состоящих из точечного дефекта и дислокации. Анализ полученных радиочастотных спектров позволяет установить роль интеркристаллических реакций в формировании механических свойств кристаллов.

В [1] сообщалось об обнаружении влияния постоянного магнитного поля (МП) на подвижность дислокаций в ионных кристаллах. Детальное исследование этого магнитопластического эффекта [2,3] показало, что одной из возможных причин разупрочнения кристаллов в МП может быть изменение кинетики установления или разрыва ковалентных связей между парамагнитными дефектами. Этот вывод, на первый взгляд, приводит к противоречию с термодинамикой. В самом деле, магнитные эффекты в равновесной электронной подсистеме кристалла возможны при температурах  $T$ , при которых энергия зеемановского расщепления электронных уровней  $g\mu B$  сопоставима или больше средней энергии термических флуктуаций  $kT$  ( $g$  — фактор спектроскопического расщепления,  $\mu$  — магнетон Бора,  $B$  — индукция магнитного поля). Например, если рассматривать процесс установления ковалентной связи между термализованными донором и акцептором, которыми в ионном кристалле являются структурные дефекты, то необходимо принять во внимание, что поляризация парамагнитных центров  $P = (n_+ - n_-)/(n_+ + n_-)$ , которую создает МП с  $B \sim 1$  Т, при  $T = 300$  К, составляет  $P = \text{cth}(g\mu B/2kT) \sim 10^{-3}$  ( $n_+$  и  $n_-$  — концентрации дефектов с ориентацией спина по и против направления МП соответственно). Соответствующее относительное изменение скорости электронного процесса в кристалле  $\Delta k/k$  можно оценить как произведение поляризаций доноров и акцепторов, т.е.  $\Delta k/k \sim P^2 \sim 10^{-6}$ . В то же время эффекты, описанные в [1–3], заключаются в более чем двукратном увеличении пробега дислокаций и скорости макропластического течения кристаллов в МП с  $B \sim 1$  Т, при  $T = 300$  К.

В [4,5] для преодоления этого противоречия было предложено использовать подход, аналогичный тому, который объясняет влияние энергетически слабого МП на протекание многостадийных химических реакций [6–8]. В рамках этого подхода термическими флуктуациями можно пренебрегать, если длительность магниточувствительной стадии реакции короче времени спиновой релаксации. Поэтому, говоря о влиянии МП на вза-

имодействие парамагнитного точечного дефекта  $P$  и дислокации  $D$  (реакции  $M \Leftrightarrow D + P$ ) или о реакциях между точечными дефектами  $K \Leftrightarrow P_1 + P_2$ , необходимо принять во внимание, что некоторые стадии этих реакций могут протекать при эффективной локальной температуре  $T^* = 0$ . Это обусловлено тем, что за короткое время протекания стадии переменные магнитные поля, создаваемые фононами, "не успевают" разрушить спиновую поляризацию электронов, которая обычно наследуется от предыдущего устойчивого состояния комплекса и может быть близка к 100% в момент рождения его промежуточного состояния. В [4,5] была высказана гипотеза о том, что в отличие от термофлуктуационных МП внешнее МП может смешивать состояния пары дефектов с разной мультиплетностью за время, в течение которого разность энергий между синглетным  $S$  и триплетным  $T_0$  термами комплекса  $\Delta U = U_T - U_S$  сопоставима с  $g\mu B$ . Это, по мнению авторов, влияет на вероятность образования связей в паре  $D \dots P$ . В настоящее время экспериментальное подтверждение этой гипотезы как и прямые доказательства спиновой природы магнитопластического эффекта в ионных кристаллах отсутствуют. Кроме того, неясно, имеет ли эта гипотеза отношение к той части магнитопластического эффекта, за которую ответственны реакции в парах  $P_1 \dots P_2$ . Для решения этих проблем можно создать экспериментальные условия, аналогичные тем, которые имеют место в широко известном методе исследования нетермализованных короткоживущих комплексов в химических реакциях RYDMR (reaction yeald detected magnetic resonance) [9,10]. Франкевичем с сотрудниками был обнаружен парамагнитный резонанс, детектируемый не по поглощению электромагнитной волны, а по выходу химической реакции [9] или интенсивности флуоресценции [10]. RYDMR в отличие от известного в физике твердого тела метода ОДМР (оптическое детектирование магнитного резонанса) [11] позволяет при комнатной температуре регистрировать и исследовать менее  $10^3$  пар парамагнитных частиц — интермедиантов, одномоментно находящихся в образце.

В [12] впервые было теоретически показано, что совместное действие постоянного и высокочастотного МП может приводить к резонансной пластификации кристаллов, если частота переменного поля  $\nu$  удовлетворяет условию парамагнитного резонанса  $h\nu = g\mu B$ . Поэтому цель настоящей работы заключалась в исследовании подвижности индивидуальных краевых дислокаций и макропластического течения кристаллов в условиях одновременного действия постоянного и скрещенного с ним высокочастотного МП.

## 1. Методика

Пластичность кристаллов в условиях действия внешних МП исследовали с помощью двух стандартных методов: измерение пробегов индивидуальных краевых дислокаций и регистрация изменения диаграммы макродеформирования кристаллов, помещенных в постоянное МП в момент включения СВЧ поля. В экспериментах использовали отожженные при 700 К и охлажденные до 293 К за 10 h монокристаллы NaCl с примесью двухвалентных металлов (в основном Ca) на уровне 0.01 at.% (при исследовании микропластичности) и 0.1 at.% (в опытах с макродеформированием). Образцы со свежесведенными краевыми дислокациями помещали внутрь волновода  $H_{10}$ , соединенного с клистроном, который работал на частоте  $\nu = 9.5$  GHz и генерировал поток электромагнитного поля мощностью  $\sim 10$  mW через кристалл. Волновод находился между полюсами электромагнита, который создавал постоянное МП с индукцией  $B_0$  от 0 до 0.8 Т в области расположения кристалла. Вектор  $\mathbf{B}_0$  во всех опытах был направлен вдоль [001].

## 2. Результаты

При исследовании влияния постоянного и СВЧ полей на подвижность индивидуальных краевых дислокаций их пробеги, инициированные действием внешних МП в отсутствие механического нагружения, измеряли традиционным методом двойного химического травления. Двойное травление образцов в отсутствие внешних воздействий вызывало среднее смещение дислокаций  $L_0 = 12 \pm 1 \mu\text{m}$ . Это смещение обусловлено действием внутренних механических напряжений и вытравливанием приповерхностных стопоров [13]. Таким же по величине было смещение дислокаций в кристаллах, подвергнутых в течение 15 min действию СВЧ в отсутствие постоянного МП, т.е. экспозиция кристаллов в одном только переменном магнитном поле не влияла на подвижность дислокаций. Поэтому при обработке результатов экспериментов  $L_0$  вычитали из среднего пробега  $L_f$  в скрещенных постоянном и СВЧ полях, полученное таким образом значение пробега  $L = L_f - L_0$  служило индикатором влияния скрещенных полей на подвижность дислокаций.

В первой стадии опытов введения дислокаций и первого травления кристаллы помещали в волновод и после

экспозиции в скрещенных МП длительностью 15 min подвергали второму травлению. Экспозиция кристаллов в постоянном МП при одновременном действии СВЧ (в конфигурации  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$ , где  $\mathbf{B}_1$  — индукция СВЧ магнитного поля) приводила к увеличению  $L$  при  $B_0 = B_{\text{res}1} = 0.12 \pm 0.02$  Т, при  $B_0 = B_{\text{res}2} = 0.18 \pm 0.02$  Т при  $B_0 = B_{\text{res}3} = 0.32 \pm 0.03$  Т (рис. 1). В области пиков измерения производили с особой тщательностью: с меньшим шагом по  $B_0$  и большей статистикой (до 500 измерений на каждую точку). Если постоянное и СВЧ поля были приложены в конфигурации  $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{B}_0$ , пики исчезали (рис. 1).

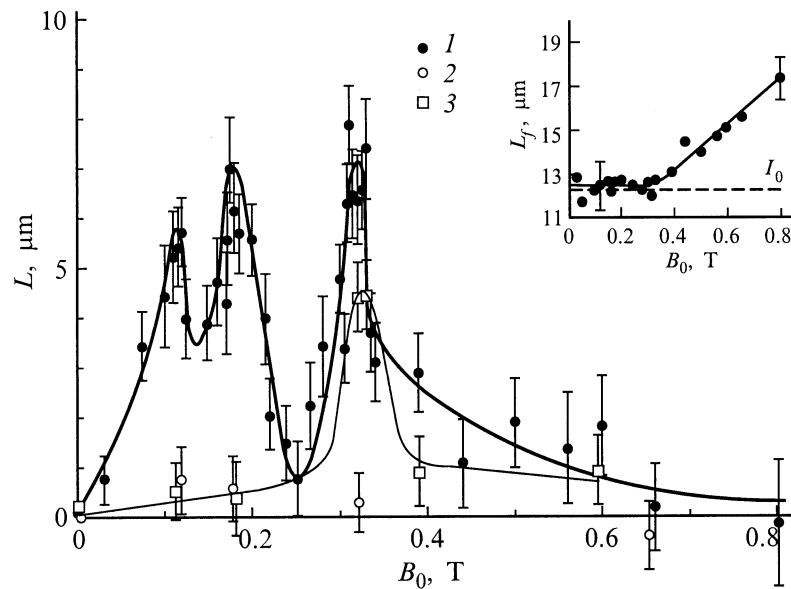
В отсутствии СВЧ поля постоянное МП с  $B_0 > 0.35$  Т также вызывало смещения дислокаций  $L_f$ , которые были больше  $L_0$ , однако полевая зависимость пробегов в этом случае была монотонной, т.е. пики отсутствовали (врезка на рис. 1).

Чтобы убедиться, что появление пиков не является случайным, аналогичные измерения были проведены при частоте СВЧ поля  $\nu = 152$  MHz, на который при  $B \approx 5$  мТ также обнаруживается увеличение пробегов дислокаций (рис. 2), причем величина эффекта в максимуме монотонно уменьшается при изменении угла  $\varphi$  между  $\mathbf{B}_1$  и  $\mathbf{B}_0$  от 90 до 0° (врезка на рис. 2).

Установлено, что в скрещенных полях в среднем по кристаллу наблюдается равновероятный характер движения индивидуальных дислокаций в кристаллографических направлениях  $[\bar{1}10]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  и  $[110]$  на одинаковые средние расстояния на всех гранях образца. Следовательно, роль внешних полей в наших опытах сводилась к откреплению дислокаций от стопоров, а движение дислокаций происходило под действием случайных внутренних механических напряжений.

Таким образом, измерение пробегов дислокаций позволяет регистрировать радиочастотный спектр электронных переходов в подсистеме структурных дефектов. Поскольку подвижность дислокаций может зависеть не только от процесса их взаимодействия с точечными дефектами (реакция  $M \Leftrightarrow D + P$ ), но и от реакций внутри самих комплексов точечных дефектов и в ядрах дислокаций, а priori затруднительно сопоставить пикам определенные типы реакций между дефектами. Ранее было установлено, что пробеги дислокаций, вызываемые экспозицией кристаллов в постоянном МП в отсутствие СВЧ поля, уменьшаются, если перед введением дислокаций кристалл подвергается предварительной экспозиции в постоянном МП [14]. Установлено, что постоянное МП стимулирует ускоренную релаксацию метастабильных комплексов К, снимая запрет на необратимую реакцию первого порядка типа  $K \Rightarrow P_1 + P_2$  [3]. Этот процесс в скрещенных МП в принципе также может приводить к появлению пиков дислокационной подвижности.

Для установления роли реакций  $K \Rightarrow P_1 + P_2$  в формировании спектров, детектируемых по смещению дислокаций, проводили вторую серию опытов, в которой исследовали влияние предварительной обработки кристаллов в постоянном МП до введения дислокаций на



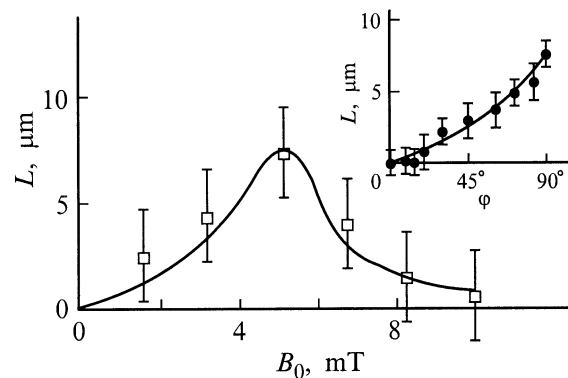
**Рис. 1.** Зависимость среднего пробега дислокаций  $L$  от индукции постоянного МП  $B_0$ , приложенного в течение 15 мин при одновременном действии СВЧ поля ( $\nu = 9.5$  GHz): 1 — в конфигурации  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$ , где  $\mathbf{B}_1$  — индукция СВЧ магнитного поля, 2 — в конфигурации  $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{B}_0$ , 3 — в конфигурации  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$  в кристаллах, подвергнутых предварительной обработке импульсом постоянного МП с амплитудой  $B = 7$  Т. На врезке показана зависимость пробега дислокаций  $L_f$  от индукции постоянного МП  $B_0$ , приложенного в течение 15 мин в отсутствие СВЧ поля. Штриховой линией показано значение пробега  $L_0$  в контрольных опытах без постоянного и СВЧ магнитных полей.

зависимость  $L(B_0)$ , измеряемую в скрещенных полях. Установлено, что предварительной экспозиции кристаллов в постоянном МП с  $B = 7$  Т длительностью  $2 \cdot 10^{-2}$  с достаточно, чтобы первый и второй пики на зависимости  $L(B_0)$  полностью исчезли (рис. 1). При этом третий пик при  $B_0 = 0.32$  Т лишь немного уменьшается. Следовательно, первый и второй пики возникают как следствие резонанса в комплексах, образованных магниточувствительными точечными дефектами, в то время как третий пик является индикатором парамагнитного резонанса в комплексах, содержащих дислокацию. Таким образом, предварительная обработка кристаллов в постоянном МП, которая приводит к релаксации метастабильных магниточувствительных точечных дефектов, ”выключает из игры” реакции типа  $K \Rightarrow P_1 + P_2$ .

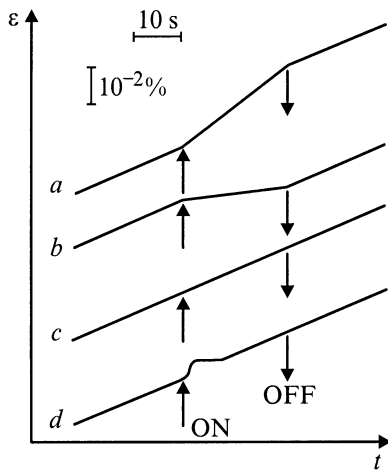
В третьей серии опытов исследовали совместное действие постоянного МП и СВЧ поля с частотой  $\nu = 9.5$  GHz, приложенного в конфигурации  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$ , на скорость макропластического течения кристаллов. Макропластическое деформирование кристаллов, осуществляли в ”мягкой” машине с кварцевыми штоками, задающей линейно нарастающее со временем механическое напряжение сжатия  $\sigma = st$ , где  $s = \text{const}$  [15]. При этом с помощью индукционного датчика с точностью  $\pm 0.1 \mu\text{m}$  непрерывно регистрировали длину образца, что позволяло строить на двухкоординатном самописце диаграмму нагружения, т.е. зависимость относительной деформации  $\varepsilon$  от  $\sigma$  или текущего времени  $t$ , прошедшего с начала нагружения.

В отсутствие постоянного МП включение СВЧ поля не приводило к изменению скорости деформирования

$d\varepsilon/dt$  (рис. 3). Это позволяло считать, что любые изменения диаграммы деформирования, которые могли бы возникать при включении СВЧ в условиях непрерывного действия постоянного МП, могут быть интерпретированы как результат совместного действия постоянного и переменного МП. В дальнейшем каждый образец деформировали до относительной деформации  $\varepsilon = 0.5\%$  в течение 10–15 мин при включенном постоянном МП. СВЧ поле включали на 20–30 с в процессе деформирования. Совместное действие полей на макропластичность



**Рис. 2.** Зависимость среднего пробега дислокаций  $L$  от индукции постоянного МП  $B_0$ , приложенного в течение 15 мин при одновременном действии СВЧ поля ( $\nu = 152.2$  MHz) в конфигурации  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$ , где  $\mathbf{B}_1$  — индукция СВЧ магнитного поля. На врезке показана зависимость пробега дислокаций в СВЧ поле при  $B_0 = 5$  мТ от угла  $\varphi$  между векторами  $\mathbf{B}_1$  и  $\mathbf{B}_0$ .



**Рис. 3.** Типичные фрагменты зависимости относительной деформации кристаллов  $\varepsilon$  от времени нагружения  $t$  в постоянном МП с  $B_0 = 0.32\text{ Т}$  в момент включения СВЧ поля ( $\nu = 9.5\text{ ГГц}$ ).  $a$  — разупрочнение;  $b$  — упрочнение;  $c$  — отсутствие эффекта влияния скрещенных полей;  $d$  — ”скачок” деформации. Стрелками показаны моменты включения и выключения СВЧ поля.

исследовали в сравнительно узком диапазоне деформаций ( $0.1 < \varepsilon < 0.5\%$ ) на стадии легкого скольжения.

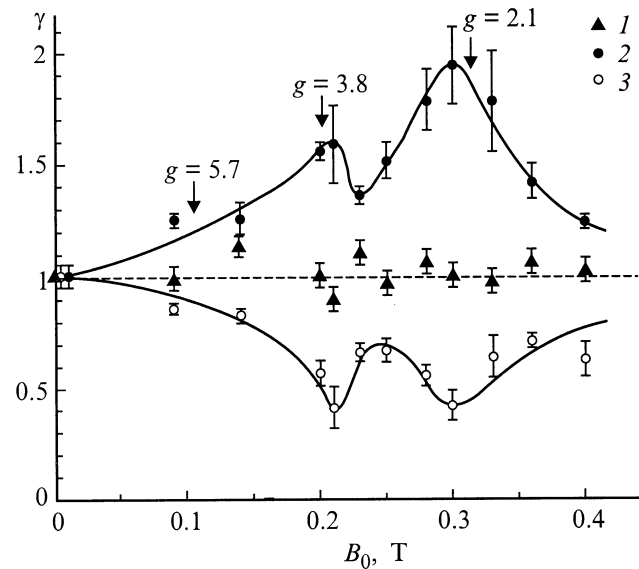
Установлено, что до предела текучести включение СВЧ поля не приводило к изменению диаграммы  $\varepsilon(t)$ . После достижения предела текучести СВЧ поле примерно с одинаковой вероятностью могло приводить к трем разным исходам эксперимента: к увеличению  $d\varepsilon/dt$ , к уменьшению  $d\varepsilon/dt$ , к неизменности  $d\varepsilon/dt$  (рис. 3). Выключение СВЧ поля, как правило, приводило к восстановлению скорости пластического течения как в случае разупрочнения, так и в случае упрочнения, вызываемого при включении СВЧ. В 10% случаев после выключения СВЧ  $d\varepsilon/dt$  не восстанавливалась. Еще одним, значительно более редким исходом, могло быть скачкообразное увеличение уровня достигнутой деформации на  $\sim 0.5 \mu\text{м}$  при включении СВЧ поля (рис. 3,  $d$ ). При  $B_0$ , близких к  $B_{\text{res}2}$  и  $B_{\text{res}3}$ , такие ”скачки” деформации встречались в 3 раза чаще, чем при других значениях  $B_0$ . Разный знак эффекта, а также его отсутствие в  $\sim 30\%$  случаев свидетельствует о стохастической природе процессов, на которые влияют скрещенные МП, а также об отсутствии артефактов, обусловленных действием полей на элементы испытательной машины.

В дальнейшем при количественной обработке результатов экспериментов ”скачки” и ситуации, в которых диаграмма не изменялась при включении СВЧ, во внимание не принимали, а учитывали только случаи изменения наклона кривой  $\varepsilon(t)$  с последующим его восстановлением при выключении СВЧ поля. При этом измеряли скорость пластического течения до включения СВЧ ( $d\varepsilon/dt$ )<sub>1</sub> и сразу после его включения ( $d\varepsilon/dt$ )<sub>2</sub>. За меру эффекта совместного влияния скрещенных полей на пластичность было принято отношение  $\gamma = (d\varepsilon/dt)_2 / (d\varepsilon/dt)_1$ , так что разупрочнение характеризовалось величиной

$\gamma = \gamma_+ > 1$ , а упрочнение величиной  $\gamma = \gamma_- < 1$ . При таком подходе частота появления тех или иных исходов игнорировалась, а во внимание принималась только величина эффектов при их появлении. Каждая точка на графиках в третьей серии опытов является результатом 10–20 отдельных измерений величин  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$ , выполненных на разных кристаллах в одинаковых условиях.

Установлено, что обе зависимости  $\gamma_+(B_0)$  и  $\gamma_-(B_0)$  немонокотонны. Обе они имеют экстремумы при  $B_0 \approx 0.2\text{ Т}$  и при  $B_0 \approx 0.3\text{ Т}$  (рис. 4). Таким образом, совместное действие СВЧ и постоянного МП на макропластическое течение также носит резонансный характер, причем положение максимумов эффектов упрочнения и разупрочнения близко к тому, которое наблюдается при исследовании пробегов индивидуальных дислокаций.

Исследование используемых в наших опытах кристаллов в ЭПР спектрометре не привело к обнаружению резонансного поглощения СВЧ мощности при вышеуказанных значениях  $B_{\text{res}i}$ . Этот факт, а также необходимость длительной экспозиции кристаллов в скрещенных МП для обнаружения резонансов по подвижности дислокаций свидетельствуют о том, что одновременно в кристалле присутствует лишь небольшое число пар дефектов, нескоррелированно вступающих в реакцию. Их возникновение является редким событием, недоступным для регистрации ЭПР спектрометром.



**Рис. 4.** Зависимость эффекта разупрочнения кристаллов  $\gamma$  (отношения скорости пластического течения после включения СВЧ  $(d\varepsilon/dt)_2$  к скорости пластического течения до включения СВЧ  $(d\varepsilon/dt)_1$ ) от индукции постоянного МП  $B_0$ , при которой производится деформирование: 1 — до предела текучести в диапазоне относительных деформаций  $\varepsilon < 0.03\%$ , 2 —  $\gamma_+$  для случаев разупрочнения, обнаруживаемого после предела текучести при относительных деформациях  $0.1 < \varepsilon < 0.5\%$ , 3 —  $\gamma_-$  для случаев упрочнения, обнаруживаемого после предела текучести при относительных деформациях  $0.1 < \varepsilon < 0.5\%$ .

### 3. Обсуждение

Постановка эксперимента и его результаты были аналогичны традиционным условиям наблюдения ЭПР сигнала, за исключением того, что откликом служило не поглощение электромагнитной волны, а изменение характеристик пластичности кристалла. Экспериментально найденные в первой серии опытов величины  $B_{\text{res1}} = 0.12 \pm 0.02 \text{ Т}$ ,  $B_{\text{res2}} = 0.18 \pm 0.02 \text{ Т}$  и  $B_{\text{res3}} = 0.32 \pm 0.03 \text{ Т}$  соответствуют значениям поля  $B_{\text{th}} = h\nu/\mu B_0 g$ , при которых на используемой частоте СВЧ  $\nu = 9.5 \text{ GHz}$  происходят резонансные переходы между расщепленными в постоянном МП спиновыми подуровнями электронов с эффективными факторами спектроскопического расщепления  $g_1 = 5.7 \pm 0.7$ ,  $g_2 = 3.8 \pm 0.3$  и  $g_3 = 2.1 \pm 0.2$  соответственно. Увеличение подвижности дислокаций на частоте  $\nu = 152 \text{ MHz}$  при  $B_0 = 5 \text{ mT}$  является дополнительным свидетельством резонансной природы обнаруженного явления.

С меньшей точностью можно судить о положении пиков на зависимости  $\gamma(B_0)$  в опытах с макропластическим деформированием (рис. 4), однако в пределах погрешности измерений положение двух резонансных пиков совпадает с положением пиков, детектируемых по подвижности индивидуальных дислокаций в первой серии опытов. Низкая точность измерения положений пиков в третьей серии опытов может быть обусловлена как нестабильностью макропластической деформации, так и более широким спектром электронных процессов, протекающих в этих условиях, чем при движении индивидуальных дислокаций.

Как указано во введении, используемые в наших опытах постоянное и переменное МП являются слишком слабыми, чтобы изменить состояние термализованных парамагнитных центров или установившейся ковалентной связи между дефектами. В то же время известно, что при деформировании и разрушении ионных кристаллов возникают  $F$ -подобные,  $V_k$  и другие парамагнитные центры, а также их метастабильные комплексы [16–18]. Дефекты такого рода могли образоваться и в наших экспериментах в процессе зарождения и движения дислокаций. Релаксация этих метастабильных дефектов и процесс взаимодействия дислокаций с ними, как и большинство других твердофазных химических реакций, протекает в несколько стадий, одна из которых может быть слишком короткой для того, чтобы термические флуктуации успели повлиять на ее протекание. По-видимому, МП вмешиваются в процесс эволюции структурных дефектов на этой короткой стадии, длительность которой  $\tau$  должна удовлетворять условию  $\tau_{\text{tr}} < \tau < \tau_{\text{rel}}$  для того, чтобы МП могло повлиять на эволюцию дефектов ( $\tau_{\text{tr}}$  — длительность  $S-T$  перехода,  $\tau_{\text{rel}}$  — длительность спиновой релаксации, вызываемой тепловыми колебаниями кристаллической решетки). В отсутствие внешних магнитных полей время перехода между состояниями с различной мультиплетностью  $\tau_{\text{tr}}$  может достигать десятков минут из-за спинового запрета

на такой переход [19]. Роль МП сводится к снятию этого запрета и многократному увеличению скорости переходов, т.е. к уменьшению  $\tau_{\text{tr}}$ .

Если наличие порогового значения индукции постоянного МП  $B_0 \approx 0.35 \text{ Т}$ , выше которой возникает повышенная подвижность дислокаций (рис. 1), связывать с тем, что перестает выполняться неравенство  $\tau_{\text{tr}} < \tau$  (т.е.  $\tau_{\text{tr}}$  становится близким к  $\tau$  при  $B_0 \approx 0.35 \text{ Т}$ ), можно получить оценку для  $\tau$ , как правило не зависящего от наличия МП. Для этого необходимо знать механизм смешивания состояний с различной мультиплетностью в МП. В настоящее время в спиновой химии известны следующие механизмы: ”релаксационный”, ”СТВ” и ” $\Delta g$ -механизм” смешивания [6–8]. Первые два реализуются с участием фермиевского магнитного поля ядер и, как правило, характеризуются значениями индукции постоянного МП  $B_0 \sim 0.01 - 0.1 \text{ Т}$ , при которых наступает насыщение магнитных эффектов [6]. Поскольку при исследовании магнитопластического эффекта насыщение полевой зависимости пробегов дислокаций не наблюдается и при  $B \sim 10 \text{ Т}$  [5,20], остается предполагать, что МП влияет на мультиплетность комплексов по ” $\Delta g$ -механизму”. В этом случае в постоянном МП в отсутствие СВЧ поля интеркомбинационные переходы происходят вследствие разности  $g$ -факторов двух парамагнитных частиц комплекса. Эта разность  $\Delta g = g_1 - g_2$  может быть обусловлена различной природой парамагнитных частиц пары или различными локальными кристаллическими полями вокруг них. Она вызывает различие в частотах прецессии спинов вокруг направления  $B_0$  [6–8] и периодическое взаимопревращение синглетных состояний. Для типичных значений  $\Delta g \sim 10^{-3}$  и порогового значения  $B_0 = 35 \text{ Т}$  получим  $\tau = \tau_{\text{tr}} \sim 1/(\omega_1 - \omega_2) = \hbar/\mu B_0(g_1 - g_2) \sim 10^{-8} \text{ с}$ , где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты прецессии спинов частиц с  $g$ -факторами  $g_1$  и  $g_2$ .

В отсутствие СВЧ поля при индукциях постоянного МП, больших  $0.35 \text{ Т}$ , за время жизни неравновесного состояния комплекса успевают происходить интеркомбинационный переход. В результате образуются продукты междефектной реакции, которые не могли бы образоваться в отсутствие МП. Это изменяет расположение атомов и ковалентных связей между ними в области взаимодействия стопора с дислокацией и приводит к уменьшению силы торможения дислокации препятствиями и соответственно к увеличению ее пробега.

При индукциях постоянного МП, меньших  $0.35 \text{ Т}$ , интеркомбинационный переход не успевают происходить за время  $\tau$ . Поэтому образуются те же продукты реакции, что и в отсутствие МП, а подвижность дислокаций не изменяется. Если помимо постоянного МП присутствует резонансное СВЧ поле,  $\tau_{S-T}$  уменьшается и разупрочнение происходит при  $B_0$ , меньших порогового.

Найденное значение  $\tau$  вполне может быть меньше времени спиновой релаксации  $\tau_{\text{rel}}$ , которое обычно лежит в диапазоне  $10^{-5} - 10^{-9} \text{ с}$  в исследуемых кристаллах при комнатной температуре [21]. Это означает, что условие

$\tau_{tr} < \tau < \tau_{rel}$ , необходимое для эффективного влияния МП на спиновое состояние структурных дефектов, в принципе может выполняться в наших экспериментах.

Обсудим схему энергетических уровней и возможные переходы в скрещенных полях, которые могут объяснять возникновение резонанса в парах  $P \dots D$ . Наличие только одного пика, соответствующего реакциям  $M \Leftrightarrow P + D$ , может означать, что пары  $P \dots D$  дублетные, т.е. парамагнитные центры, из которых они состоят, имеют спин  $1/2$  [22]. Пары такого типа характеризуются одним  $S$  и тремя  $T$  состояниями ( $T_0, T_+$  и  $T_-$  с проекциями суммарного спина на направление  $\mathbf{B}_0$ , равными  $0, +1$  и  $-1$  соответственно (рис. 5)). Постоянное МП смешивает  $S$  и  $T_0$  состояния, что приводит к изменению соотношения в концентрациях конечных продуктов реакции, которыми являются новые стабильные комплексы дефектов  $M_1$  и  $M_2$  (рис. 5). Это в свою очередь способствует увеличению вероятности открепления дислокаций от стопоров и пластификации кристаллов. СВЧ поле при наличии постоянного МП может косвенно усиливать или ослаблять интенсивность  $S-T_0$  переходов в зависимости от его амплитуды и мультиплетности пары [6–8]. В синглетных парах СВЧ поле стимулирует  $S-T$  конверсию, а в триплетных — ослабляет. Следовательно, возможность обнаружения резонансных пиков в наших опытах свидетельствует о неравновесной заселенности промежуточных пар по  $S$  и  $T$  состояниям. Результаты экспериментов по измерению подвижности индивидуальных дислокаций в скрещенных МП позволяют определить, какое из этих

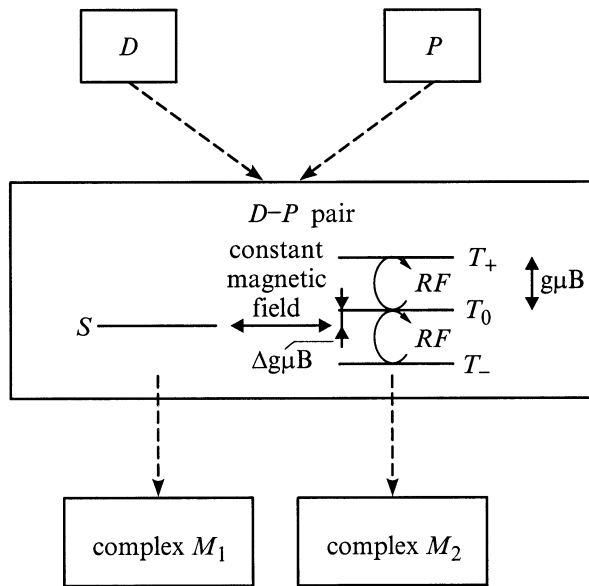
состояний преимущественно заполнено в момент рождения неравновесных комплексов.

В отсутствии СВЧ поля постоянное МП вызывает переходы только между  $S$  и  $T_0$  состояниями, вызывая увеличение пробегов дислокаций при  $B_0 > 0.35 T$ . Если бы при рождении неравновесных комплексов преимущественно было заселено  $T_0$  состояние, СВЧ поле способствовало бы его смешиванию с  $T_+$  и  $T_-$  состояниями, приводя таким образом к уменьшению заполнения уровня  $T_0$ , уменьшению спиновой поляризации и уменьшению скорости  $S-T$  конверсии. Это в свою очередь должно было бы привести к снижению подвижности дислокаций в условиях резонанса по сравнению с пробегами в постоянном МП. Поскольку на самом деле в экспериментах наблюдается увеличение пробегов дислокаций при добавлении СВЧ к постоянному МП (рис. 1), можно предполагать, что преимущественно заселено  $S$  состояние (как это обычно и бывает в короткоживущих промежуточных состояниях, предшественниками которых являются метастабильные комплексы атомов, с устойчивой ковалентной связью в синглетном состоянии). Следовательно, синглетные комплексы вносят основной вклад в формирование пика при  $g = 2.1$ , за который ответственны реакции  $M \Leftrightarrow P + D$ . Аналогичные рассуждения, проведенные в отношении двух других пиков при  $g_1 = 5.7$  и  $g_2 = 3.8$ , отвечающих реакциям  $K \Rightarrow P_1 + P_2$ , показывают, что и в этом случае основной вклад в магнитопластичность вносят синглетные комплексы.

Отметим, что в области "слабых" СВЧ полей должно происходить смешивание  $T_0$  с  $T_+$  и  $T_-$  состояниями, что уменьшает заселенность уровня  $T_0$  и таким образом способствует  $S-T_0$  переходам. В области "сильных" СВЧ полей должно наблюдаться, наоборот, запираение  $S-T_0$  переходов (spin locking) [23], связанное с насыщением  $T_0 \rightarrow T_+$  и  $T_-$  переходов. Следовательно, при изменении микроволновой мощности может наблюдаться максимум резонансного влияния МП на пластичность. О его наличии или отсутствии можно судить по зависимости величины эффекта от угла  $\varphi$  между  $\mathbf{B}_1$  и  $\mathbf{B}_0$ , с уменьшением которого падает эффективная величина  $\mathbf{B}_1$ . Поскольку в наших экспериментах наблюдается монотонное уменьшение пика при изменении  $\varphi$  от  $90^\circ$  до  $0^\circ$  (врезка на рис. 2), можно предполагать, что мы имеем дело со "слабыми" микроволновыми полями.<sup>1</sup>

Наличие двух пиков, соответствующих реакциям  $K \Rightarrow P_1 + P_2$ , может объясняться несколькими различными причинами: возникновением в кристалле двух разных типов магниточувствительных дефектов-интермедиантов; наличием в паре дефектов парамагнитного центра со спином бóльшим  $1/2$ ; существенным вкладом в гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами, которое снимает запрет на переходы с изменением проекции спина на  $\mathbf{B}_0$  на  $\pm 2$ .

<sup>1</sup> Авторы благодарят А.И. Тюрина за предоставление этих данных.



**Рис. 5.** Схема энергетических уровней в короткоживущих парах дефектов типа  $D \dots P$  в скрещенных постоянном и СВЧ полях. Штриховыми линиями показаны процессы образования пары  $D \dots P$  из изолированной дислокации  $D$  и точечного дефекта  $P$ , а также процесс образования устойчивых комплексов двух типов  $M_1$  и  $M_2$  из  $S$  и  $T$  состояний. Стрелками показано смешивание  $S$  и  $T_0$  состояний в постоянном МП, а также  $T_0, T_+$  и  $T_-$  состояний в СВЧ поле.

Возможность возникновения в скрещенных полях как разупрочнения, так и упрочнения свидетельствует о том, что в кристаллах при макропластическом деформировании протекает несколько конкурирующих процессов, инициированных скрещенными МП. В специальной серии опытов было проверено, что случаи упрочнения и разупрочнения равновероятно возникают как на стадии легкого скольжения, так и на более поздних стадиях упрочнения. Следовательно, конкурирующими процессами не может быть облегчение подвижности дислокаций в основных и вторичных плоскостях скольжения, которое обычно наблюдается по окончании стадии легкого скольжения. К тому же ранее при исследовании влияния постоянного МП на макропластичность ионных кристаллов, наблюдалось только разупрочняющее действие поля [1–3, 5, 14, 15]. Следовательно, причиной появления упрочнения может быть добавление СВЧ к постоянному МП.

В отличие от постоянного МП СВЧ способно смешивать синглетное состояние пар дефектов  $S$  с триплетными состояниями  $T_+$  и  $T_-$ . В то же время в полях  $B_0 \sim 0.1$  Т, как это теоретически показано в [24], переходы  $S \rightarrow T_+$  и  $S \rightarrow T_-$  могут зависеть от сверхтонкого взаимодействия, учет которого приводит не к разупрочнению, а к упрочнению кристаллов. Поэтому знак эффекта влияния скрещенных полей на пластичность может определяться конкуренцией внешнего постоянного поля и фермиевского поля ядер ионов. Можно предполагать, что в зависимости от близости пары  $D \dots P$  или  $P_1 \dots P_2$  к магнитным ядрам результат этой конкуренции может быть различным. Суммирование положительных и отрицательных эффектов на отдельных типах пар, по видимому, приводит к неконтролируемому возникновению четырех возможных исходов в экспериментах с макропластическим деформированием (рис. 3). Отсутствие эффектов упрочнения при исследовании микропластичности может быть объяснено тем, что уровень механических напряжений, плотность дислокаций, а вместе с ними и степень искажения межионных расстояний заметно ниже, что стабилизирует вклад сверхтонкого взаимодействия. Для проверки этого предположения необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, экспериментально установлено, что спин-зависимые магниточувствительные реакции в подсистеме парамагнитных структурных дефектов ионных кристаллов вносят заметный вклад в их пластические свойства, а кинетика этих реакций может эффективно регулироваться слабым постоянным МП и его совместным действием с СВЧ полем. Показано, что подвижность дислокаций может быть использована в качестве индикатора спинового резонанса в нетермализованных короткоживущих комплексах парамагнитных дефектов. Выделены вклады в резонансный спектр, вносимые точечными дефектами в объеме кристалла и парами, образованными точечным дефектом и дислокацией. Полученные результаты могут служить основой нового высокочувствительного метода исследования парамагнитных структурных

дефектов в кристаллах, позволяющего непосредственно устанавливать взаимосвязь между их пластическими свойствами и электронным состоянием дефектов. Предложенный метод исследования может быть распространен на широкий круг материалов, процесс пластической деформации которых сопровождается спин-зависимыми реакциями между дефектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-16074), а также программы "Университеты России".

## Список литературы

- [1] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 2, 467 (1987).
- [2] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, О.Л. Казакова. ЖЭТФ **111**, 2, 615 (1997).
- [3] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov. Chemistry reviews. Gordon and Breach Publishing Group **23**, 2, 23 (1998).
- [4] М.И. Молоцкий. ФТТ **33**, 10, 3112 (1991).
- [5] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. ФТТ **33**, 10, 3001 (1991).
- [6] Я.Л. Зельдович, А.Л. Бучаченко, В.Л. Франкевич. УФН **155**, 1, 3 (1988).
- [7] А.Л. Бучаченко, И.В. Худяков. Успехи химии **60**, 6, 1105 (1991).
- [8] А.Л. Бучаченко. Успехи химии **62**, 12, 1139 (1993).
- [9] Е.Л. Франкевич, В.И. Лесин, А.И. Приступа. ЖЭТФ **75**, 2, 415 (1978).
- [10] E.L. Frankevich, A.I. Pristupa, V.I. Lesin. Chem. Phys. Lett. **47**, 2, 304 (1977).
- [11] Г. Лийдья. Изв. АН СССР **46**, 3, 429 (1982).
- [12] М. Molotskii, V. Fleurov. Phil. Mag. Letters. **73**, 11 (1996).
- [13] В.Б. Парийский, А.И. Ландау, В.И. Старцев. ФТТ **5**, 5, 1377 (1963).
- [14] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **58**, 3, 189 (1993).
- [15] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **67**, 7, 11 (1995).
- [16] K. Hoffman, E. Linke. Phys. Stat. Sol. (a) **32**, 1, K67 (1975).
- [17] J. Wollbrant, U. Bruckner, E. Linke. Phys. Stat. Sol. (a) **78**, 1, 163 (1983).
- [18] В.А. Закревский, А.В. Шульдинер. ФТТ **27**, 10, 3042 (1985).
- [19] С. Мак-Глинн, Т.А. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Мир, М. (1972). 448 с. [S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita. Molecular Spectroscopy of the Triplet State. Prentice-Hall, Inc., Englewood, New Jersey (1969)].
- [20] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.Е. Жуликов, Д.Ю. Головин. ФТТ **38**, 10, 3047 (1996).
- [21] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. Мир, М. (1972). 652 с.
- [22] Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа, В.М. Кобрянский. Письма в ЖЭТФ **40**, 1, 13 (1984).
- [23] А.Е. Ермакова, С.И. Кубарев. Химическая физика **11**, 1, 73 (1992).
- [24] M. Molotskii, V. Fleurov. Phys. Rev. **B56**, part II, 18, 1 (1997).