

Корреляция между возникновением магнитоэластического эффекта и изменениями спектров электронного парамагнитного резонанса после закаливания монокристаллов NaCl:Eu

© Р.Б. Моргун, А.А. Баскаков

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: morgunov@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 19 февраля 2002 г.)

Обнаружены длительные (~ 200 h) многоэтапные вариации интенсивности спектра электронного парамагнитного резонанса примесных ионов Eu^{2+} , вызванные агрегированием примесно-вакансионных диполей в комплексы после закаливания монокристаллов NaCl:Eu. Установлено, что магнитоэластический эффект в этих кристаллах (изменение микротвердости в магнитном поле с индукцией 6 Т) наблюдается на такой промежуточной стадии агрегирования примеси, когда полное число изолированных примесно-вакансионных диполей в образце временно стабилизируется, что, по-видимому, соответствует термоактивируемой перестройке внутренней атомарной структуры большинства образовавшихся к этому времени комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-03-42501 и 01-02-06307).

Первые надежные экспериментальные свидетельства существования магнитоэластического эффекта в ионных кристаллах были получены в работах [1–5], где было обнаружено и детально исследовано влияние магнитного поля (МП) с индукцией $B \sim 1$ Т на подвижность индивидуальных дислокаций [1–3] и предел текучести [4,5]. В настоящее время достоверно установлено [6–10], что одной из причин магнитоэластического эффекта в ионных кристаллах является изменение в МП кинетики агрегирования и атомарных конфигураций промежуточных неравновесных комплексов парамагнитных точечных дефектов, которые служат стопорами для дислокаций. Для того чтобы приблизиться к пониманию микроскопических механизмов влияния МТ на структуру комплексов и расшифровке их атомарного строения, представляется важным знать, что же происходит с большинством примесных точечных дефектов в моменты времени, когда появляется магнитоэластический эффект, как изменяются их магнитные свойства во времени после закаливания и какие особенности поведения спинов дефектов характерны для стадии зарождения магнитоэластических конфигураций дефектов. Поэтому цель настоящей работы заключалась в исследовании взаимосвязи между возникновением магнитоэластических состояний комплексов точечных дефектов и вариациями спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), отражающими процесс агрегирования парамагнитных примесно-вакансионных (ПВ) диполей Eu^{2+} в комплексы.

1. Методика экспериментов

В экспериментах были использованы закаленные кристаллы NaCl:Eu (0.1 at.%). Выбор примеси Eu был обусловлен тем, что при исследовании можно попытаться совместить возможность наблюдения магнитоэла-

стического эффекта [6,7] и непрерывное слежение за состоянием парамагнитных точечных дефектов путем получения и анализа спектров ЭПР [11]. Процедура закаливания производилась при прогреве кристаллов в течение 1 h при температуре 770 К и последующем охлаждении в медном блоке до температуры 293 К со средней скоростью ~ 5 К/с. Для предотвращения диффузионного проникновения кислорода и гидроксильных групп в кристаллы их нагрев во всех опытах проводился в атмосфере He или Ar.

Чтобы зарегистрировать факт присутствия в кристалле магнитоэластических комплексов дефектов, после закаливания кристаллов и паузы, длительность которой варьировалась от 1 min до 200 h, измерялась микротвердость H , затем кристалл подвергался экспозиции в МП с индукцией 6 Т длительностью 10 ms и снова измерялась H . Абсолютное значение разности этих микротвердостей ΔH служило количественной мерой величины магнитоэластического эффекта, косвенно характеризующей концентрацию накопившихся в кристалле магнитоэластических центров. Микротвердость кристаллов H (по Виккерсу) измерялась во всех опытах при нагрузке на индентор 0.2 N и длительности нагружения 10 s. Диагонали отпечатка были ориентированы вдоль направлений типа (110). Каждая точка на графиках является результатом усреднения 20–30 отдельных измерений, позволявших уменьшить погрешность измерения микротвердости до 1–1.5% величины. Это значение погрешности является типичным при исследовании микротвердости ионных кристаллов (см., например, [12,13]). Отметим, что измерение микротвердости кристаллов, как и их экспозиция в МП, во всех сериях экспериментов производилось строго при $T = 293$ К, причем длительность всех этих процедур

(вместе взятых) была значительно меньше длительности исследуемых в работе переходных процессов.

Примесь Eu находится в кристалле в виде ПВ-диполей $\text{Eu}^{2+}-V_k$, в которых роль катионной вакансии заключается в компенсации избыточного положительного заряда примесного иона. В [14] приведены оценки, согласно которым свободная энергия всех других типов дефектов (например, изолированных ионов и нейтральных атомов Eu) значительно выше, чем у системы $\text{Eu}^{2+}-V_k$, что делает вероятность их присутствия исчезающе малой. О кинетике агрегирования ПВ-диполей после закаливания судили по изменению характеристик спектров ЭПР, которые получали с помощью стандартного радиоспектрометра X-диапазона с частотой модуляции 100 kHz и диапазоном развертки постоянного МП $B_0 = 0.7-4$ kOe. Учитывая, что при мощности микроволнового магнитного поля в спектрометре ~ 100 mW наблюдается резонансно индуцированное разупорядочение кристаллов [6,7] и процедура получения спектра может в принципе влиять на его вид, в экспериментах использовали на два порядка величины меньшую мощность (~ 1 mW), чем в [6,7] (~ 100 mW).

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр ЭПР ПВ-диполей $\text{Eu}^{2+}-V_k$ представляет собой 14 групп узких линий [11]. Электронный спин иона Eu^{2+} $S = 7/2$, а зеемановское расщепление для f -электронов, частично заэкранированных d -оболочкой, больше расщепления в кристаллическом поле. Поэтому можно было бы ожидать появления $2S = 7$ групп линий, каждая из которых отвечает переходам между $2S + 1 = 8$ спиновыми подуровнями иона Eu^{2+} , расщепленными внутрикристаллическим полем. Однако, поскольку ПВ-диполи обладают симметрией C_{2v} (более низкой, чем симметрия кристаллической решетки), положение групп линий для диполей, ориентированных вдоль постоянного МП и перпендикулярно ему, различается. Поэтому общее количество групп линий в спектре равно 14. Согласно [11], главные магнитные оси системы ПВ-диполей направлены вдоль [001] и в перпендикулярной плоскости вдоль [110]. В наших экспериментах постоянное МП было направлено вдоль [001] для того, чтобы обеспечить максимальное удаление групп линий от центра спектра и возможность работы с отдельными линиями. Ограниченный диапазон развертки постоянного МП позволял наблюдать только восемь групп из упомянутого выше набора (рис. 1). Расщепление линий внутри групп отражает сверхтонкое взаимодействие (СТВ) неспаренных электронов с ядрами Eu. В кристалле имеются два изотопа (^{151}Eu и ^{153}Eu) примерно одинаковой распространенности с одинаковым спином ядра $I = 5/2$, но разными значениями констант СТВ. Поэтому каждая группа содержит $2(2I + 1) = 12$ линий.

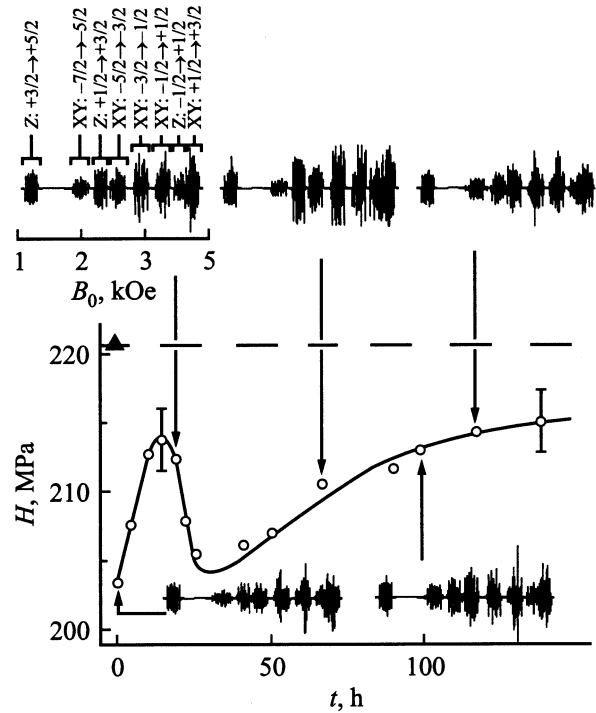


Рис. 1. Зависимость микротвердости кристаллов H от времени t , прошедшего после закаливания в отсутствие МП. Показаны соответствующие спектры ЭПР в те промежутки времени, когда производилось индентирование. Слева вверху отмечены переходы между различными электронными спиновыми состояниями иона Eu^{2+} , расщепленными в кристаллическом поле.

С течением времени t после закаливания кристаллов наблюдаются немонотонные вариации микротвердости кристаллов (рис. 1). Спектры ЭПР также претерпевают значительные изменения (рис. 1). Эти изменения могут быть связаны как с вариациями СТВ в комплексах и соответствующим изменением перекрытия отдельных линий спектра, так и с вариациями амплитуды этих линий. Чтобы отделить друг от друга эти факторы и исследовать кинетику изменения количества свободных ПВ-диполей в чистом виде, нами было выбрано несколько неперекрывающихся отдельных линий двух типов, характеризующих свободные (не входящие в комплексы) ПВ-диполи, ориентированные как вдоль [001], так и в перпендикулярной плоскости (см., например, вставку на рис. 2). С течением времени после закаливания интенсивность выбранных линий уменьшалась (см. вставку на рис. 2). Форма этих линий с высокой точностью (95%) характеризовалась гауссовой функцией. Двойное интегрирование этой функции и нормирование результата на площадь калибровочного ЭПР-спектра Mn^{2+} в MgO позволяли получать число спинов свободных ПВ-диполей N , не объединенных в комплексы, и исследовать зависимость N от времени t , прошедшего после закаливания. Систематическая ошибка в определении N составляла $\sim 30\%$, а разброс от опыта к опыту,

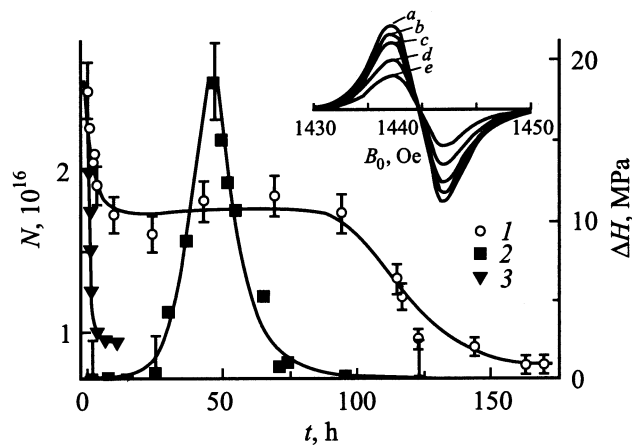


Рис. 2. Зависимости числа спинов свободных (не включенных в комплексы) примесно-вакансионных диполей N (1) и величины эффекта разупорядочения кристаллов (изменения микротвердости) ΔH , вызванного действием импульса МП амплитудой 6 Т и длительностью 10 мс (2), от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов. 3 — зависимость числа спинов свободных примесно-вакансионных диполей N от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов от 550 К, полученная в [15] при 373 К. На вставке показаны ЭПР-сигналы отдельной линии спектра, соответствующей электронным спиновым переходам $+3/2 \leftrightarrow +5/2$ и проекции спина ядра ^{153}Eu на направление постоянного магнитного поля спектрометра $I_z = +5/2$, через 1 (а), 5 (b), 100 (c), 120 (d) и 170 h (e) после закаливания кристалла.

определенный по шести измерениям, не превышал 6% величины.

Зависимость $N(t)$ представляет собой кривую сложной формы, характеризующуюся быстрым спадом при $t < 20$ h, наличием плато в области $20 < t < 90$ h и спадом при $t > 100$ h (кривая 1 на рис. 2). Специально было проверено, что эта зависимость получается одинаковой при исследовании одиночных линий, принадлежащих любой из групп линий спектра. Особое внимание привлекает тот факт, что магнитоэластический эффект (отклонение значения ΔH от нуля, соответствующее разупрочнению кристаллов) наблюдается при $20 < t < 90$ h, т.е. на той стадии релаксации подсистемы точечных дефектов, когда полное число спинов свободных ПВ-диполей в образце временно стабилизируется (кривая 2 на рис. 2).

Переходя к обсуждению, отметим, что оценка сверху для полной площади спектра и стандартный пересчет в полную концентрацию спинов свободных ПВ-диполей в первые минуты после закаливания дают $\sim 1.3 \cdot 10^{-2}$ at.%, что заметно меньше полной концентрации ионов Eu в образце $\sim 10^{-1}$ at.%. Это может означать, что длительность выдержки кристаллов при повышенной температуре (или сама температура) была меньше, чем необходимо для растворения всех комплексов, имеющихся в кристалле. Следовательно, в принципе имеется своего рода резерв для увеличения числа магни-

точувствительных комплексов в кристалле и величины магнитоэластического эффекта.

Уменьшение интенсивности ЭПР-сигнала в монокристаллах NaCl:Eu в первые несколько часов после закаливания от 550 К было обнаружено в [15] и исследовалось при $T = 373$ К (кривая 3 на рис. 2). Однако длительная эволюция интенсивности спектров ЭПР при $T = 293$ К (наиболее интересная для сопоставления с кинетикой формирования магнитоэластических комплексов) в [15] не изучалась. Общая тенденция уменьшения интенсивности ЭПР-сигнала со временем, прошедшим после закаливания, вероятно, может быть объяснена образованием таких комплексов ПВ-диполей, внутри которых происходят процессы, значительно перестраивающие спектр ЭПР в комплексах дефектов по сравнению со спектром отдельных ПВ-диполей. Такими процессами, „выключающими из игры“ часть спинов, могут быть сильное уширение линии за счет диполь-дипольного или обменного взаимодействия между ПВ-диполями, изменение эффективного g -фактора, образование химической связи между отдельными парамагнитными дефектами, приводящими к спариванию спинов, а также дополнительное расщепление уровней при изменении кристаллического поля в образующихся комплексах. Постоянство ширины и формы линии в процессе уменьшения ее амплитуды со временем, прошедшим после закаливания (см. вставку на рис. 2), свидетельствует о том, что вклад в ее формирование в течение 200 h после закаливания вносят дефекты только одного типа — свободные ПВ-диполи.

Обнаруженные нами плато на зависимости $N(t)$ прямо указывает на существование нескольких различных процессов, определяющих магнитные свойства образующихся комплексов и, очевидно, их атомарную конфигурацию. Об изменении атомарной конфигурации комплексов свидетельствуют немономонные вариации микротвердости, чувствительной к подвижности дислокаций, которая в свою очередь зависит от полей упругих напряжений, создаваемых комплексами ПВ-диполей (рис. 1). Задержку процесса спаривания спинов можно попытаться объяснить тем, что некоторые дефекты, образовавшиеся на начальной стадии и не вносящие вклада в сигнал ЭПР, оказываются термически нестабильными и невыгодными для дальнейшего роста за счет присоединения дополнительных ПВ-диполей. Поэтому спустя некоторое время ожидания они снова распадаются под действием термических флуктуаций на отдельные ПВ-диполи. Этот процесс, конкурируя с продолжающимся параллельно процессом образования „выгодных“ конфигураций, приводит к высвобождению диполей из комплексов, и, по-видимому, компенсирует общую тенденцию убывания N в наших экспериментах. С этим предположением хорошо согласуются полученные нами результаты исследования зависимости абсолютного значения микротвердости H от времени, прошедшего после закаливания (рис. 1). В соответствии с обычными представлениями о том, что более крупные

комплексы дефектов оказывают большее сопротивление движению дислокаций [16], можно объяснить увеличение H на начальном этапе релаксации (при $t < 20$ h) тем, что в этот промежуток времени преимущественно происходит укрупнение комплексов. Уменьшение H при $20 < t < 40$ h соответствует участку плато на зависимости $N(t)$ и, следовательно, может быть объяснено распадом некоторых из образовавшихся к этому моменту комплексов. Наконец, рост H при $t > 50$ h приблизительно совпадает с новым ниспадающим участком зависимости $N(t)$, что может отражать продолжение процесса агрегирования из выгодных конфигураций комплексов.

Таким образом, магнитопластический эффект возникает только на такой стадии релаксации возбужденной подсистемы точечных дефектов, когда из отдельных ПВ-диполей уже образовались некоторые комплексы, которые под действием термических флуктуаций диссоциируют (возможно, не полностью) или перестраивают внутреннюю атомарную конфигурацию. Поскольку устойчивость комплексов зависит не только от упругого потенциала, но и от характера обменного взаимодействия и взаимной ориентации спинов внутри комплексов, управляя этой ориентацией с помощью МП в те промежутки времени, когда происходит кратковременное сближение термов различной мультиплетности, в принципе можно изменить соотношение концентраций тех или иных конфигураций комплексов. Это предположение согласуется с представлениями о влиянии МП на спин-зависимые реакции [17], на аналогию с которыми впервые обратили внимание в [18] при обсуждении магнитопластического эффекта.

Изложенные экспериментальные факты позволяют заключить, что многостадийное ступенчатое уменьшение интенсивности ЭПР-спектров по мере релаксации подсистемы точечных дефектов, возбужденных закаливанием, свидетельствует о конкуренции процессов агрегирования свободных ПВ-диполей в комплексы и процессов внутренней перестройки и распада комплексов на отдельные диполи. Магниточувствительные состояния дефектов возникают на такой стадии релаксации подсистемы точечных дефектов, когда процесс агрегирования замедляется из-за разрушения некоторых комплексов, образовавшихся к этому времени. Роль МП, по-видимому, сводится к изменению вероятности спин-зависимых переходов внутри комплексов и вероятности образования их различных промежуточных конфигураций, отличающихся друг от друга атомарным строением.

Список литературы

- [1] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 467 (1987).
- [2] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, О.Л. Казакова. Письма в ЖЭТФ **62**, 352 (1995).
- [3] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, О.Л. Казакова. ЖЭТФ **111**, 615 (1997).
- [4] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккауэр. Письма в ЖЭТФ **65**, 470 (1997).
- [5] В.И. Альшиц, Н.Н. Беккауэр, А.Е. Смирнов, А.А. Урусовская. ЖЭТФ **115**, 951 (1999).
- [6] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский. ЖЭТФ **116**, 1080 (2000).
- [7] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, A.A. Dmitrievskii. Mat. Sci. Eng. **288/2**, 261 (2000).
- [8] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ФТТ **37**, 5, 1352 (1995).
- [9] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков. ФТТ **43**, 9, 1632 (2001).
- [10] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, Д.В. Якунин, И.Н. Трофимова. ФТТ **44**, 9, 2525 (2002).
- [11] G. Aguilar, E. Munoz, H. Murrieta, L. Boatner, R.W. Reynolds. J. Chem. Phys. **60**, 4665 (1974).
- [12] M. Suszynska, P. Grau, M. Szmidia, D. Nowak-Wozny. Mat. Sci. Eng. A **234–236**, 747 (1997).
- [13] Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац. Физика процессов микроиндентирования. Штиинца, Кишинев (1986). С. 10–12.
- [14] C. Ruiz-Mejia, U. Oseguera, H. Murrieta, J. Rubio. J. Chem. Phys. **73**, 60 (1980).
- [15] J. Rubio. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 101 (1991).
- [16] E. Orozco, J. Soullard. Phil. Mag. A **50**, 425 (1984).
- [17] К.М. Салихов, Ю.Н. Молин, Р.З. Сэгдеев, А.Л. Бухаченко. Spin polarization and magnetic field effects in radical reactions / Ed. Yu.N. Molin. Elsevier, Amsterdam (1984).
- [18] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. ФТТ **33**, 10, 3001 (1991).