

Роль термоактивируемых процессов в формировании магниточувствительных комплексов точечных дефектов в монокристаллах NaCl:Eu

© Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, И.Н. Трофимова, Д.В. Якунин

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

E-mail: morgunov@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 21 мая 2002 г.)

Обнаружено, что процессы формирования промежуточных метастабильных магниточувствительных комплексов точечных дефектов в кристаллах NaCl:Eu и их дальнейшая самопроизвольная трансформация в последующие продукты релаксации являются термоактивируемыми и не зависят от диффузионной подвижности примесно-вакансионных диполей. Установлено, что роль магнитного поля заключается в инициировании преобразования комплексов в такое новое состояние, переход в которое является маловероятным в отсутствие поля. Варьирование температурного режима обработки кристаллов позволило значительно (до трех раз) увеличить магнитоэластический эффект и создать условия для длительного сохранения магниточувствительных комплексов в кристалле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-02-99302 и 01-02-99115) и Министерства образования Российской Федерации (код проекта Е 00-3.4-552).

Исследование магнитоэластического эффекта в диамагнитных кристаллах [1–7] привело к пониманию существенной роли спин-зависимых реакций между структурными дефектами в формировании пластических свойств кристаллов [5]. Впервые гипотеза о влиянии магнитного поля (МП) на пластичность ионных кристаллов путем изменения кинетики спин-зависимых реакций была высказана в отношении взаимодействия между точечными дефектами и дислокациями [4]. Надежно установлено, что еще одним типом спин-зависимых реакций, влияющих на подвижность дислокаций в МП, является процесс агрегирования примесно-вакансионных (ПВ) диполей в сложные комплексы [5–7]. Практический интерес к таким реакциям обусловлен тем, что влияние МП на кинетику релаксации подсистемы точечных дефектов приводит к перестройке набора дислокационных стопоров и наблюдается не только в ионных, но и в ионно-ковалентных (ZnS, InSb) [8,9] и ковалентных (Si, Ge) кристаллах [10–15], где оно может быть обнаружено по изменению не только механических [10,11], но и электрических и оптических свойств [8,9,12–15].

В настоящее время многие детали взаимодействия парамагнитных ПВ-диполей, дрейфующих в кристалле и агрегирующих в комплексы под действием термических флуктуаций, остаются неизвестными. Многочисленные работы и обзоры [16–20], посвященные этому вопросу задолго до обнаружения магнитоэластического эффекта, не позволили понять закономерности наиболее важных, начальных, стадий агрегации ПВ-диполей и эволюции уже сформированных комплексов. Основная трудность заключается в том, что стандартные спектроскопические методы исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), люминесценции

и других свойств кристаллов с дефектами оказываются малочувствительными при попытке отличить друг от друга различные комплексы ПВ-диполей, возникающие на самых ранних стадиях агрегирования, а также идентифицировать многочисленные различные конформации одного и того же типа комплексов [20]. В то же время, как показано в [7], именно начальные стадии релаксации точечных дефектов приводят к формированию сравнительно долгоживущих ($\sim 1–10$ h при комнатной температуре) комплексов, структура которых изменяется под действием МП. Это дает возможность надеяться на то, что исследование кинетики формирования и дальнейших превращений таких комплексов позволит приблизиться к пониманию взаимосвязи спиновой и молекулярной динамики дефектов в МП, необходимой для объяснения магнитоэластических эффектов в различных кристаллах.

Одним из наиболее информативных способов определения высоты барьеров, разделяющих различные состояния дефектов, и исследования кинетики внутрикристаллических реакций является термоактивационный анализ. Ранее предпринимались неоднократные попытки исследования роли термоактивационных процессов в магнитоэластическом эффекте [1,2,5]. Однако при этом использовалась такая постановка экспериментов, при которой изменение температуры могло повлиять сразу на несколько различных процессов, протекающих как во время, так и до (или даже после) спин-зависимой стадии. Такими процессами могут быть формирование атомарной структуры магниточувствительных комплексов точечных дефектов (МКТД), термофлуктуационная генерация их электронных магниточувствительных состояний, спин-решеточная релаксация в магниточувствительном состоянии и др. Цель настоящей работы

заклучалась в создании экспериментальных условий для разделения роли одновременно протекающих процессов, вносящих вклад в термическую активацию магнито-стимулированных реакций в подсистеме парамагнитных точечных дефектов кристаллов NaCl:Eu.

1. Методика экспериментов

В экспериментах были использованы закаленные кристаллы NaCl:Eu (массовая доля Eu $\sim 0.1\%$). Выбор примеси Eu для исследования был обусловлен как возможностью формирования из этих примесных ионов МКТД [6,7], так и наличием строгих доказательств того, что релаксация термовозбужденной подсистемы ПВ-диполей Eu является химической реакцией, протекающей через спин-зависимые стадии [20]. Процедура закаливания, необходимая для возбуждения подсистемы точечных дефектов, производилась тремя разными способами: 1) кристаллы выдерживались в течение 2 h при $T = 920$ K; 2) прогрев продолжался в течение 1 h при температуре 770 K; 3) кристаллы пребывали 10 min при $T = 770$ K. Затем во всех трех случаях кристаллы охлаждались в медном блоке до температуры 293 K со средней скоростью ~ 5 K/s. Описанные режимы термообработки использовались для установления роли возможной диссоциации комплексов дефектов и пространственного разделения их частей при повышенной температуре. Для предотвращения диффузионного проникновения кислорода и гидроксильных групп в кристаллы их нагрев во всех опытах проводился в атмосфере He или Ar.

Очевидно, возможность сильного ускорения магнито-чувствительной реакции дает существенные преимущества при попытке ее отделения от других процессов, протекающих параллельно (или последовательно) с ней. Поэтому при проведении экспериментов было необходимо использовать такие режимы экспозиции кристаллов в МП, которые позволяли бы с наибольшей скоростью преобразовывать МКТД. В [21] нами было установлено, что пребывание кристаллов NaCl:Eu в условиях ЭПР в скрещенных постоянном и микроволновом МП приводит к ускоренной релаксации МКТД и изменению микротвердости при нескольких дискретных интервалах индукции МП. Эти значения индукции МП, совпадая с положением линий классического спектра ЭПР, являются своего рода „штрихкодом“ исследуемых комплексов и позволяют идентифицировать их как дефекты, содержащие парамагнитные ионы Eu^{2+} [6]. При таком способе магнитной обработки кристаллов точечные дефекты преобразуются в новые состояния значительно быстрее (в течение ~ 5 min), чем в постоянном МП с индукцией ~ 1 T в отсутствие микроволнового поля (в [3–5] это происходило за ~ 30 – 50 min при $T = 293$ K). Поэтому для инициирования изменений структуры МКТД образец помещался в цилиндрический резонатор стандартного радиоспектрометра РЭ-1306,

настроенного на регистрацию одной из линий ЭПР, детектируемого в [5,6,21] по изменению пластичности. Выбранная линия соответствовала переходам между состояниями с проекцией спина на направление постоянного МП $-1/2$ и $+1/2$ в условиях, когда вектор индукции постоянного МП направлен вдоль одной из главных магнитных осей симметрии (001) [16]. Еще одним „быстрым“ способом магнитного инициирования превращений в подсистеме точечных дефектов было повышение индукции МП до 6 T. В этих условиях было достаточно четырех импульсов МП, имевших форму полупериода синусоиды длительностью 10 ms, чтобы полностью преобразовать все МКТД, накопившиеся в кристалле в данный момент времени.

Чтобы зарегистрировать факт присутствия в кристалле МКТД, измеряли микротвердость H до помещения кристалла в скрещенные МП и сразу после выключения МП, действовавших в течение 5 min. Абсолютное значение разности этих микротвердостей ΔH служило количественной мерой, косвенно характеризующей концентрацию накопившихся в кристалле магнито-чувствительных центров. Микротвердость кристаллов H (по Виккерсу) измеряли 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 получена в результате 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 и многих других материалов (см., например, [22]). Отметим, что измерение микротвердости кристаллов, как и их экспозиция в МП, во всех сериях экспериментов производилось строго при $T = 293$ K, причем длительность всех этих процедур (вместе взятых) была значительно меньше длительности исследуемых в работе переходных процессов. В этих условиях любые вариации в кинетике и величине магнито-пластического эффекта ΔH могли характеризовать только влияние термической предыстории на процессы образования МКТД, а не изменение условий тестирования пластических свойств или условий действия МП.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Абсолютные значения твердости кристаллов H , закаленных после выдержки при 920 K в течение 1 h, немонотонно изменялось с течением времени t , прошедшего после закаливания (кривая 1 на рис. 1). В специальной серии экспериментов было проверено, что аналогичные изменения H наблюдаются и при индентировании тех кристаллов, которые раскалывались не сразу после закаливания, а непосредственно перед индентированием, производимым на свежесформированной поверхности. Следовательно, немонотонные вариации H

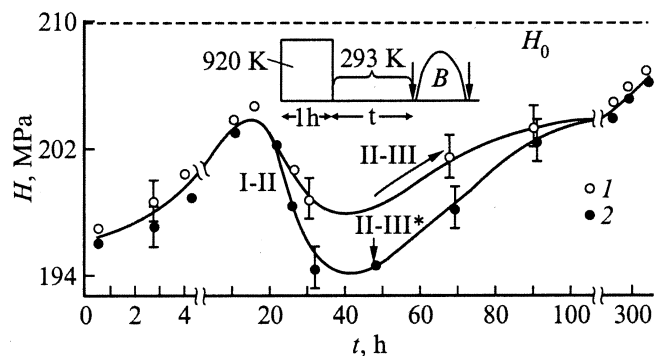


Рис. 1. Зависимость микротвердости H от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов от 920 К. 1 — в отсутствие экспозиции кристаллов в МП, 2 — в тех же образцах, подвергнутых однократной экспозиции в МП ($B = 7$ Т, длительность 10 мс). H_0 — микротвердость кристаллов, не подвергавшихся предварительному закаливанию или выдержанных после закаливания в течение нескольких лет при комнатной температуре. Римскими цифрами обозначены стадии релаксации примеси, соответствующие присутствию различных типов комплексов в кристалле: I — точечные дефекты, из которых получают МКТД, II — МКТД, III — продукты релаксации МКТД в отсутствие внешних МП, III* — продукты релаксации МКТД, появление которых стимулировано внешним МП. На вставке показаны температурный режим измерений (T — варьируемая температура), моменты индентирования (стрелки), экспозиция в МП (B).

связаны с изменением состояния примеси в объеме кристалла и не могут быть объяснены случайными колебаниями атмосферно-чувствительных приповерхностных свойств образцов. Подобные вариации микротвердости после закаливания многократно наблюдали ранее другие авторы [23]. После измерения H , необходимого для построения кривой 1 (рис. 1), кристалл подвергали действию МП и снова индентировали. При этом получали еще одно значение твердости, которое отличалось от первого только в сравнительно узком временном интервале (кривая 2 на рис. 1). В результате один образец использовался для получения сразу двух точек при одинаковом (с точностью до нескольких минут) времени t на кривых 1 и 2 (рис. 1). Поскольку МП вызывает в кристалле необратимые изменения [21], после получения двух точек образец больше не использовался. Достоверность полученных значений H проверялась с помощью экспериментов, проведенных на нескольких дополнительных образцах, приготовленных в тех же условиях.

Сразу после закаливания и спустя длительное время после него ($t > 100$ h) изменение пластичности кристаллов ΔH , инициированное МП, было равно нулю (кривая 2 на рис. 2, a). Через $t \sim 25$ h выдержки кристаллов при $T = 293$ К после закаливания ΔH начинает отличаться от нуля и достигает максимального значения при $t \sim 50$ h. Затем (при $t > 50$ h) наблюдается уменьшение и полное исчезновение чувствительности

пластических свойств кристаллов к действию внешних МП. Подобная ситуация имеет место и при других режимах закаливания, если в паузе между закаливанием и индентированием кристаллы находятся при $T = 293$ К (кривая 1 на рис. 2, a; рис. 2, b).

Наличие максимума на зависимости $\Delta H(t)$ означает, что накопление МКТД зависит не только от кинетики их формирования на стадии I–II (рис. 2, b), но и от некоторого процесса II–III дальнейшей релаксации подсистемы точечных дефектов, при которой МКТД самопроизвольно (в отсутствие внешних МП) превращаются в новые нечувствительные к МП комплексы. Для изучения роли этих процессов следующая серия экспериментов была выполнена таким образом, чтобы после резкого охлаждения кристаллов от 770 до 293 К их температура медленно (в течение 1–3 min) доводилась до 77, 293 или 473 К и они выдерживались при новых условиях вплоть до измерения твердости и ве-

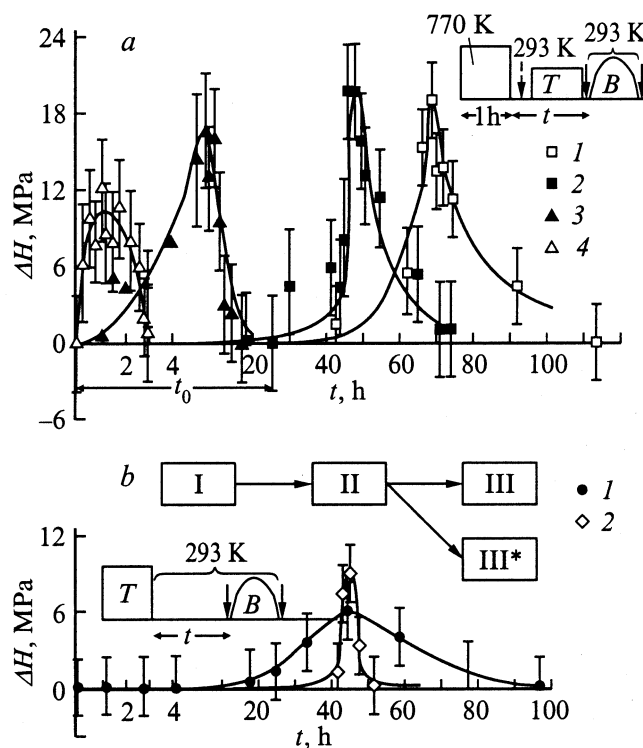


Рис. 2. a) Зависимости изменения микротвердости ΔH , вызванного действием скрещенных постоянного и микроволнового МП в условиях ЭПР, от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов от 770 К (1 h выдержки) в условиях, когда кристаллы находились после закаливания при температурах 77 (1), 293 (2), 393 (3) и 437 К (4). На вставке показаны температурный режим измерений (T — варьируемая температура), моменты индентирования (стрелки), экспозиция в МП (B). b) Зависимость изменения микротвердости ΔH , вызванного действием скрещенных постоянного и микроволнового МП в условиях ЭПР, от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов: 1 — от 920 К (1 h выдержки), 2 — от 770 К (10 min выдержки), а также схематическое изображение стадий эволюции комплексов точечных дефектов, как на рис. 1.

личины разупрочнения в МП при 293 К. (Охлаждение до комнатной температуры, используемое при закалке во всех опытах, было необходимо для поддержания одинаковой скорости „замораживания“ метастабильных состояний точечных дефектов и одинаковой стартовой концентрации ПВ-диполей и их метастабильных комплексов во всех опытах). Обнаружено, что с ростом температуры T , при которой находились кристаллы после их закалки, максимум изменения микротвердости ΔH смещается в сторону коротких времен t (рис. 2, а). При этом значительно сокращается длительность пребывания кристалла в магниточувствительном состоянии. Все указанные выше факты свидетельствуют о том, что процесс образования магниточувствительных комплексов ускоряется при повышении температуры и вполне соответствует обычным представлениям об увеличении скорости взаимного превращения между различными конфигурациями комплексов. Уменьшение максимального значения ΔH с ростом T может означать, что уход дефектов из магниточувствительного в новые состояния (стадия II–III) тоже ускоряется с ростом температуры. Для проверки этого предположения стадия накопления магниточувствительных дефектов (I–II), соответствующая ожиданию максимума эффекта разупрочнения кристаллов в МП, была достигнута при $T = 293$ К. Затем сразу после достижения максимума ΔH (при ~ 50 h), когда можно было считать, что процесс накопления вступает в стадию завершения, температура изменялась и кристалл выдерживался уже при другой температуре (рис. 3). Установлено, что охлаждение кристалла приводит к существенному затормаживанию процесса самопроизвольного уменьшения магнитоупругого эффекта (рис. 3). Это означает, что термические флуктуации способствуют не только накоплению МКТД, но и их релаксации и превращению в следующие, нечувствительные к МП, продукты реакции. Таким образом, в отсутствие МП процесс накопления магнитоупругих комплексов точечных дефектов в кристалле зависит от скорости их формирования на стадии I–II и скорости превращения в последующие продукты релаксации на стадии II–III (см. схему на рис. 2, б).

Переходя к обсуждению, отметим, что абсолютное значение H в тех опытах, в которых закачивание происходило от 770 К, было ниже, чем для кристаллов, закаленных от 920 К (около 150 МПа), а величина разупрочнения ΔH , наоборот, была выше (18 МПа в максимуме). Поэтому изменение режима закачивания и температуры в паузе между закачиванием и помещением кристалла в МП позволило увеличить эффект разупрочнения кристаллов до 12%, что втрое больше, чем в ранее выполнявшихся экспериментах [6,7,21]. Кроме того, возможность затормаживания самопроизвольного исчезновения МКТД путем охлаждения кристаллов (рис. 3) дает значительные преимущества для сохранения МКТД и стабилизации величины эффекта во времени.

Заметим, что при $T = 770$ К коэффициент диффузии $D \sim 10^{-20} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [24]; диффузионная длина

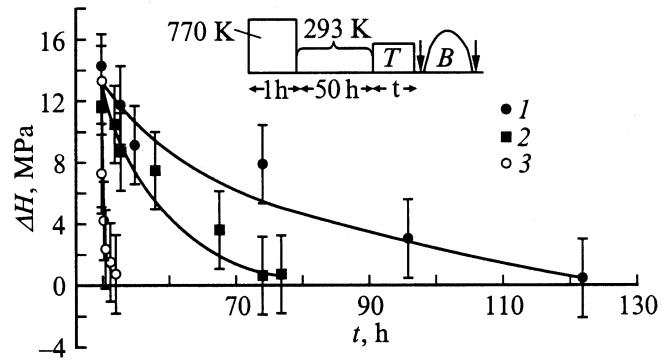


Рис. 3. Зависимость изменения микротвердости ΔH , вызванного действием скрещенных постоянного и микроволнового МП в условиях ЭПР, от времени t , прошедшего после закачивания кристаллов (1 h выдержки при 770 К). В течение 50 h после закачивания кристалл находился при 293 К, а затем его температура T поддерживалась равной 77 (1), 293 (2) и 473 К (3).

ПВ-диполя за время $t = 6 \cdot 10^2$ с составит $L_1 \sim (6Dt)^{1/2} \sim 6 \cdot 10^{-9}$ м, что почти на два порядка величины меньше среднего расстояния между комплексами $\sim 10^{-7}$ м. Следовательно, нагрев до 770 К в течение 10 min может привести лишь к перемещениям диполей, сопоставимым с размерами самих комплексов. Учет энергии активации диффузии 0.7 eV [24] позволяет считать, что при 920 К среднее расстояние L_2 , на которое мог бы удалиться ПВ-диполь от растворяющегося комплекса за 2 h выдержки при повышенной температуре (диффузионная длина), оказывается почти в 30 раз большим, чем L_1 , и соответствует полной потере принадлежности диполей к тому или иному комплексу. Поэтому используемые нами изменения режима закачивания в случае существенного участия диффузионных процессов в формировании комплексов должны были бы влиять на перераспределение растворяющейся примеси в кристалле и длительность ее последующей агрегации, происходящей при одной и той же температуре $T = 293$ К. Следовало ожидать, что различие во временах образования МКТД в этом случае составит $\sim (L_2/L_1)^2 \sim 30^2$, т.е. почти в три порядка величины. Из рис. 2 следует, что, если изменения в положении максимума зависимости $\Delta H(t)$ и наблюдаются, они несопоставимо меньше тех, которые можно было бы обнаружить в случае участия диффузионных процессов в формировании МКТД. Это, по-видимому, означает, что бимолекулярные процессы и реакции более высокого порядка не оказывают значительного влияния на кинетику формирования МКТД. Учет времени ожидания, необходимого для термоактивированного открепления ПВ-диполя от комплекса во время выдержки кристаллов при повышенной температуре, при любых разумных значениях энергии активации открепления диполя от комплекса (~ 0.1 – 1 eV [25]) только подтверждает сделанный вывод. Следовательно, процессы I–II и II–III, скорее всего, определя-

ются внутрицентровым возбуждением и релаксацией структуры комплексов, уже имеющих в кристалле до закаливания. Возможным внутрицентровым процессом, способствующим формированию МКТД, является такая термостимулированная трансформация комплекса из одной конфигурации в другую, при которой изменяется расположение одного из составляющих его диполей. Например, при термоактивации четырех сравнительно устойчивых конфигураций тримера, рассчитанных и описанных в [25], в результате изменения ориентации одного из диполей может получаться другая конфигурация комплекса.

Полученные экспериментальные результаты характеризуют процессы зарождения МКТД, протекающие в кристалле и в отсутствие МП. Какую же роль выполняет внешнее МП в эволюции подсистемы точечных дефектов? Ускоряет ли оно переход МКТД в точно такое же состояние III, в которое они приходят в отсутствие МП за более длительное время, или инициирует появление новых состояний комплексов? В теории спин-зависимых реакций известны многочисленные случаи разветвления процессов после спин-зависимой стадии [26]. Поскольку появление МКТД сопровождается уменьшением абсолютного значения твердости кристаллов, а их переход II–III — увеличением H (рис. 1), ускорение перехода II–III под действием МП при прочих равных условиях должно было бы приводить к упрочнению, а не разупрочнению кристаллов, наблюдаемому в наших опытах. Это позволяет предполагать, что эффект действия МП на состояние точечных дефектов заключается в стимулировании релаксации из состояния II в состояние III*, отличное от III, т.е. в МП возникает новый параллельный путь релаксации метастабильных МКТД.

Список литературы

- [1] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ФТТ **37**, 4, 1239 (1995).
- [2] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ФТТ **37**, 5, 1352 (1995).
- [3] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. Изв. вузов. Чер. металлургия **10**, 85 (1990).
- [4] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. ФТТ **33**, 10, 3001 (1991).
- [5] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ЖЭТФ **115**, 2, 605 (1999).
- [6] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, A.A. Dmitrievskii. Mat. Sci. Eng. **288/2**, 261 (2000).
- [7] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков. ФТТ **43**, 9, 1632 (2001).
- [8] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, М.В. Бадылевич, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 2, 114 (1999).
- [9] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, С.З. Шмурак. ФТТ **41**, 11, 1944 (1999).
- [10] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Н.Я. Горидько, В.М. Кравченко, А.Н. Коломеец. ФТТ **43**, 3, 462 (2001).
- [11] А.М. Орлов, А.А. Скворцов, Л.И. Гончар. ФТТ **43**, 3, 1207 (2001).
- [12] В.М. Масловский, Ю.А. Климов, Н.С. Самсонов, Е.В. Симанович. ФТП **28**, 772 (1994).
- [13] В.П. Власов, Ф.А. Зайтов, В.М. Каневский, А.А. Пурцхванидзе, Г.М. Шаляпина. ФТТ **34**, 10, 3264 (1992).
- [14] M. Levin, V. Maslowsky. Solid State Commun. **90**, 12, 813 (1994).
- [15] В.Н. Давыдов, Е.А. Лоскутова, Е.П. Найден. ФТП **23**, 1596 (1989).
- [16] A. Mutoz, E. Cabrera, H. Riveros, M. Patryn, J. Rubio. Phys. Rev. **B31**, 12, 8196 (1985).
- [17] J.M. Garcia, J.A. Hernandez, E.H. Carillo, J.O. Rubio. Phys. Rev. **B21**, 11, 5012 (1980).
- [18] E. Orozco, J. Soullard, C. Zaldo, F. Agully-Lypez. Phil. Mag. **A50**, 3, 425 (1984).
- [19] C. Zaldo, E. Orozco, A. Mendoza, J. Rubio. J. Phys. D: Appl. Phys. **18**, 247 (1985).
- [20] J. Rubio. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 1, 101 (1991).
- [21] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский. ЖЭТФ **116**, 6, 1080 (2000).
- [22] Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац. Физика процессов микроиндентирования. Штиинца, Кишинев (1986). С. 10–12.
- [23] Yu.S. Boyarskaya, R.P. Zhitariu, M.A. Linte. Crystal Res. Technol. **17**, 10, 1283 (1982).
- [24] A. Hartmanova. Phys. Stat. Sol. (a) **7**, 303 (1971).
- [25] N.M. Bannon, J. Corish. Phil. Mag. **A51**, 6, 797 (1985).
- [26] K.M. Salikhov, Yu.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko. Spin polarization and magnetic field effects in radical reactions / Ed. Yu.N. Molin. Elsevier, Amsterdam (1984). 264 p.