Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 1, с. 33 – 37 © 2013 г. 10 июля

Квартет резонансных пиков дислокационных пробегов в кристаллах NaCl при их магнитной обработке в схеме низкочастотного ЭПР

В. И. Альшиц[1], *М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, С. А. Минюков, Е. В. Даринская, Д. Е. Капуткин*[+], *Е. К. Наими*[+]

Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

[+]*Московский институт стали и сплавов, 119049 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 мая 2013 г.

Исследованы резонансные релаксационные перемещения дислокаций в кристаллах NaCl при их экспозиции в схеме электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в скрещенных сверхнизких магнитных полях: постоянном поле $B = (26-261)$ мкТл и перпендикулярном ему радиочастотном поле (с амплитудами 2.5 и 6 мкТл в интервале частот $\nu = (0.5-7.3)$ МГц). Обнаружен спектр (квартет) равноотстоящих по частоте резонансных пиков дислокационных пробегов $l(\nu)$. В большей части изученного интервала полей B частоты ЭПР-пиков отвечают зеемановскому расщеплению уровней с четырьмя g-факторами, близкими к 2, и разностью соседних значений $\Delta g = 0.09$. Эквидистантность нарушается лишь при самых низких полях, $B < 50$ мкТл, и частотах $\nu < 0.7$ МГц.

DOI: 10.7868/S0370274X13130079

Широкие исследования влияния магнитного поля на реальную структуру и механические свойства немагнитных кристаллов начались после обнаружения [1] магнитопластического эффекта (МПЭ) – перемещения дислокаций в кристаллах NaCl в процессе их выдержки в постоянном магнитном поле. В результате работы ряда независимых групп (см. обзоры [2–6]) появилось общее понимание физических процессов, лежащих в основе этого явления. Еще в ранних работах [7, 8] было выдвинуто предположение о том, что магнитное влияние на механические свойства кристаллов по своей природе аналогично известным спин-зависимым явлениям в химической физике [9, 10]. Позднее появились и экспериментальные доказательства этой гипотезы [11, 12].

Стало ясно, что наблюдаемые перемещения дислокаций в кристаллах происходят вследствие магнитоиндуцированного преобразования структуры примесных центров, закрепляющих дислокации. Магнитное поле переводит радикальные спиновые пары в состояние, снимающее запрет на определенный электронный переход. Роль магнитного поля состоит не в силовом или энергетическом поддержании происходящих изменений, а в инициировании нового пути релаксации, который возникает в результате спинового превращения. При этом перестройка дефектных центров на дислокациях, уменьшающая силу пиннинга, приводит к перемещению дислокаций под действием внутренних напряжений, т.е. к релаксации дислокационной структуры.

Важным событием в изучении МПЭ стали работы [12–14]. В них был обнаружен резонанс типа электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дислокационных пробегов в кристаллах NaCl, помещенных в скрещенные магнитные поля, постоянное (B) и переменное ($\tilde{B}$). Пик средних пробегов $l(B)$ дислокаций возникал в условиях, когда при фиксированной частоте ν поля накачки $\tilde{B}$ уровень постоянного поля B приближался к резонансному значению B_r, обеспечивающему зеемановское расщепление уровней энергии электрона, равное $h\nu$:

$$h\nu = g\mu_{\mathrm{B}} B_r, \qquad (1)$$

где h – постоянная Планка, μ_{B} – магнетон Бора, g – фактор Ланде ($g \approx 2$). Максимальный резонансный пробег дислокаций наблюдался в перпендикулярных полях ($\mathbf{B} \perp \tilde{\mathbf{B}}$). При этом не было замечено разницы в подвижности дислокаций, выходящих на разные грани кристалла. В параллельных полях ($\mathbf{B} \parallel \tilde{\mathbf{B}}$) эффект почти полностью подавлялся, что типично для свойств ЭПР. Практически все эксперименты были выполнены на частоте $\nu = 9.5$ ГГц при резонансном значении постоянного магнитного поля $B_r \sim 0.3$ Тл. Понижение частоты поля накачки до 152 МГц не сказалось на упомянутых свойствах резонанса [12, 13].

В недавних работах [15–17] была реализована идея наблюдения в тех же кристаллах NaCl резонансного движения дислокаций на сверхнизких ча-

[1])e-mail: alshits@ns.crys.ras.ru

стотах ($\nu \sim 1$ МГц) поля накачки, когда в качестве постоянного внешнего поля используется магнитное поле Земли B_{Earth}. Амплитуда поля накачки в этом случае составляла $\tilde{B} \sim (2-3)$ мкТл. Оказалось, что свойства дислокационного ЭПР при столь низких полях и частотах приобретают новые черты. Возникает сильная анизотропия эффекта. Наибольшие пробеги имеют дислокации, перпендикулярные плоскости, заданной векторами $\mathbf{B}_{\text{Earth}}$ и $\tilde{\mathbf{B}}$. Дислокации же, принадлежащие этой плоскости, демонстрируют гораздо меньшую релаксационную активность. Переход от перпендикулярности полей ($\mathbf{B}_{\text{Earth}} \perp \tilde{\mathbf{B}}$) к их параллельности ($\mathbf{B}_{\text{Earth}} \parallel \tilde{\mathbf{B}}$) по-разному влияет на амплитуду резонанса в зависимости от происхождения кристалла. Он может как радикально подавлять эффект, так и незначительно ослаблять его. Наконец, резонансная частота ν_r поля накачки оказалась чувствительной к взаимной ориентации образца и магнитного поля Земли. Только при $\mathbf{B}_{\text{Earth}} \parallel [001]$ перпендикулярные к нему краевые дислокации, направленные вдоль [100] и [010], дают резонансный пик пробегов, характеризуемый формулой (1) при $\nu \to \nu_r$ и $B_r = B_{\text{Earth}}$ [16, 17]. Для трех типов кристаллов NaCl разного происхождения, изучавшихся в работе [17], частота этого пика характеризуется одним и тем же фактором Ланде, $g = 1.97$.

Как будет показано в настоящей работе, этот пик является лишь частью спектра, состоящего из четырех резонансных пиков, сдвинутых по частоте друг относительно друга. Мы изучим такие квартеты пиков дислокационных пробегов для разных постоянных магнитных полей (больше и меньше поля Земли, а также равных ему) в соответствующих интервалах частот поля накачки. Есть надежда на то, что полученные спектры дислокационных пробегов после расшифровки прольют новый свет на микромеханизмы данного явления, поскольку, судя по всему, они связаны с типом структурного превращения примесного центра из-за спинового резонанса в системе.

Исследования проводились на монокристаллах NaCl, выращенных в ЛОМО методом Киропулоса, с пределом текучести 500 кПа и содержанием примесей (преимущественно Ca) не более 10 ppm.

Образцы выкалывались по плоскостям спайности $\{100\}$, отжигались и химически полировались. Перед экспериментом в них слабым ударом вводились свежие дислокации. Начальное и конечное положения дислокаций фиксировались избирательным химическим травлением. Наблюдения велись за краевыми дислокациями.

Магнитная обработка кристаллов проводилась в перпендикулярных магнитных полях: постоянном поле $\mathbf{B}$ и переменном поле накачки $\tilde{\mathbf{B}}$. Индукция постоянного поля варьировалась. В основном использовались три поля: поле Земли B_{Earth}, поле $B_1 = 26$ мкТл, равное примерно половине B_{Earth}, и поле $B_2 = 165$ мкТл, немного превышающее $3B_{\text{Earth}}$. Направление и величина поля Земли были измерены непосредственно в месте нахождения образца. Угол с вертикалью составил 29.5°, а величина поля $B_{\text{Earth}} = 49.97$ мкТл. Поля $\mathbf{B}_1$ и $\mathbf{B}_2$ являлись результатом сложения вектора $\mathbf{B}_{\text{Earth}}$ с полем, созданным с помощью катушек Гельмгольца. Так, например, поле $\mathbf{B}_1$ возникало за счет компенсации вертикальной составляющей $\mathbf{B}_{\text{Earth}}$.

Переменное магнитное поле накачки $\tilde{\mathbf{B}}$ создавалось в коаксиальной камере вокруг прямолинейного проводника с синусоидальным током. Частота ν поля варьировалась в интервале 0.5–7.3 МГц, а его амплитуда выбиралась равной 2.5 мкТл для работы с постоянными полями B_1 и B_{Earth} и 6 мкТл для более высоких полей. Время экспозиции образцов в скрещенных магнитных полях составляло 5 мин.

На рис. 1 показаны кристаллографическая ориентация образца и направления магнитных полей по

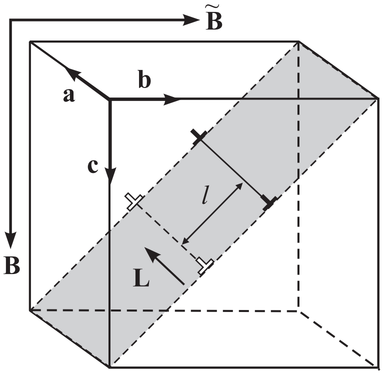

Рис. 1. Схема взаимной ориентации образца и постоянного ($\mathbf{B}$) и переменного ($\tilde{\mathbf{B}}$) магнитных полей. Показаны одна из плоскостей скольжения, $\{110\}$ (выделена серым цветом), и перемещение l в этой плоскости дислокации $\mathbf{L} \parallel \mathbf{a}$. Векторам $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ соответствуют кристаллографические направления [100], [010], [001]

отношению к образцу: $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c} = [001]$, $\tilde{\mathbf{B}} \parallel \mathbf{b} = [010]$. Исследовались краевые дислокации $\mathbf{a}$-типа ($\mathbf{L} \parallel \mathbf{a} = [100]$), перпендикулярные обоим магнитным полям, $\tilde{\mathbf{B}} \perp \mathbf{B}$, и $\mathbf{c}$-типа ($\mathbf{L} \parallel \mathbf{c}$), параллельные постоянному магнитному полю, $\mathbf{L} \parallel \mathbf{B}$. Пробег последних в условиях резонанса обычно лишь незначительно превышает уровень технологического фона [17]. В наших условиях он составлял 15–20 мкм и лимитировался, как обычно, вытравливанием приповерхностных стопоров и манипуляциями с образцом до и после экспозиции.

Средний пробег дислокаций l находился по гистограммам, построенным по 50–300 перемещениям индивидуальных дислокаций. Разброс средних значений пробегов от образца к образцу составлял 10-15%. Кроме того, находилась общая плотность ρ дислокаций в местах измерения пробегов. На графиках откладывалась безразмерная величина $l\sqrt{\rho}$, соответствующая отношению среднего пробега l к среднему расстоянию между дислокациями $1/\sqrt{\rho}$.

На рис. 2 показаны три квартета резонансных пиков дислокационных пробегов в кристаллах NaCl для

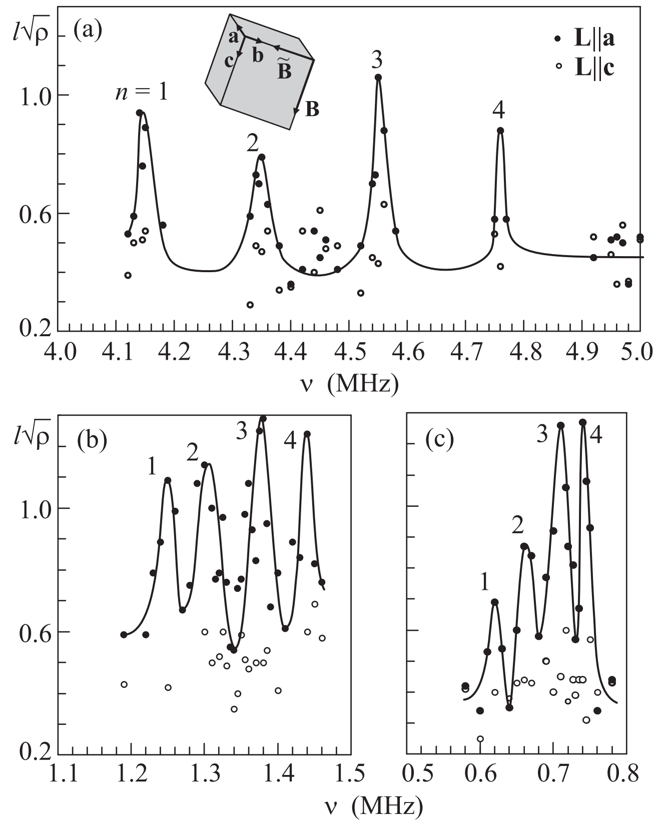

Рис. 2. Частотные спектры средних нормированных пробегов $l\sqrt{\rho}$ дислокаций **a**- и **c**-типа для трех различных постоянных магнитных полей B (мкТл): 165 (a), 50 (b) и 26 (c); $\tilde{B} = 6$ мкТл (a) и 2.5 мкТл (b, c). На вставке показана геометрия экспериментов: $\tilde{\mathbf{B}} \perp \mathbf{B}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c} = [001]$, $\tilde{\mathbf{B}} \parallel \mathbf{b} = [010]$

постоянных полей, равных B_1, B_{Earth} и B_2. Хронологически первым был обнаружен спектр, приведенный на рис. 2a и соответствующий повышенным амплитудам скрещенных полей $B_2 = 165$ мкТл и $\tilde{B} = 6$ мкТл. Диапазон частот переменного поля $\tilde{B}$ подбирался с учетом условия ЭПР (1). Работа на повышенных частотах ν обеспечивала увеличение разрешения пиков первого из найденных квартетов.

Из рис. 2a видно, что для всех пиков квартета сохраняется отмеченная в работах [15–17] анизотропия эффекта по отношению к ориентации дислокаций: пробеги дислокаций **a**-типа, перпендикулярных магнитным полям, заметно больше, чем у дислокаций **c**-типа, параллельных постоянному полю $\mathbf{B}_2$. Представляется более важным, что расстояния $\Delta\nu$ между пиками оказались практически равны друг другу. При этом положения пиков по-прежнему описываются условиями резонанса типа (1):

$$h\nu_r = g_n \mu_{\mathrm{B}} B, \tag{2}$$

где поле $B = B_2$ – одно и то же для всех четырех пиков. Факторы Ланде g_n, занумерованные так же, как пики на рис. 2a, естественно, тоже эквидистантны:

$$g_{n+1} = g_n + \Delta g \quad (n = 1, 2, 3), \tag{3}$$

где $\Delta g \approx 0.09$. Полный набор этих факторов, восстановленный из рис. 2a по формуле (2), имеет вид

$$g_1 = 1.79, \quad g_2 = 1.88, \quad g_3 = 1.97, \quad g_4 = 2.06. \tag{4}$$

На рис. 2b представлен аналогичный квартет пиков, измеренный при $B = B_{\mathrm{Earth}}$. Как уже упоминалось, ранее в работе [17] был получен одиночный резонансный пик в том же кристалле NaCl при магнитном воздействии ЭПР-типа в поле Земли. Исследования проводились в узком диапазоне частот поля накачки (1.35–1.40 МГц). Частота резонанса оказалась равной $\nu_r = 1.38$ МГц, а фактор Ланде из условия ЭПР составил 1.97. В настоящей работе при расширении частотного диапазона в тех же условиях эксперимента ($\tilde{\mathbf{B}} \perp \mathbf{B}_{\mathrm{Earth}}$, $\tilde{B} = 2.5$ мкТл) был обнаружен целый квартет резонансных пиков (рис. 2b), включая и найденный в [17] пик. Существенно, что изображенные на этом рисунке четыре пика в пределах погрешностей характеризуются тем же набором (4) значений g-фактора, что и пики на рис. 2a.

Для сравнения был также измерен аналогичный спектр пробегов при постоянном поле $B_1 = 26$ мкТл (рис. 2c). Здесь тоже четко выделяются четыре резонансных пика. Однако отвечающие им g-факторы оказались несколько отличными от (4):

$$g_1 = 1.70, \quad g_2 = 1.83, \quad g_3 = 1.95, \quad g_4 = 2.03. \tag{5}$$

В дополнение к трем полным квартетам пиков, показанным на рис. 2, были построены отдельные пики, в частности, второй и третий по принятой выше нумерации, для других постоянных полей: $B_3 = 100$ мкТл и $B_4 = 261$ мкТл. Их g-факторы почти точно совпадают с величинами g_2 и g_3 из набора (4), характеризующего квартеты с рис. 2a и b. Пять измеренных пиков с одним и тем же номером n позволяют построить зависимость резонансной частоты от величины постоянного магнитного поля, задаваемую формулой (2). На рис. 3a это сделано на примере

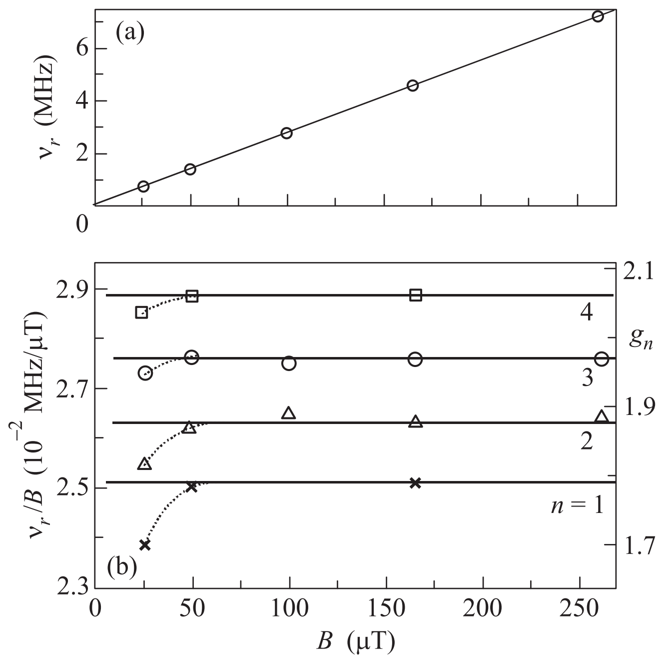

Рис. 3. Зависимости резонансной частоты ν_r для дислокационного пика $n = 3$ (a), а также нормированных резонансных частот ν_r/B для всех пиков ($n = 1, \ldots, 4$) и соответствующих им факторов Ланде g_n (b) от величины магнитного поля B

серии третьих пиков ($n = 3$) для пяти разных магнитных полей. Поскольку при $n = 3$ фактор $g_3 = 1.97$ для всех полей, кроме B_1, а при последнем уменьшается лишь на 1%, не приходится удивляться хорошей линейности, наблюдаемой на рис. 3a.

Вместо изображения оставшихся трех зависимостей для $n = 1$, 2 и 4 с близкими наклонами на рис. 3b построен практически полный набор экспериментальных характеристик измеренных резонансных пиков в альтернативных координатах $\nu_r/B{-}B$. Поскольку согласно (2) величина ν_r/B с точностью до постоянного множителя равна g_n (см. правую ось ординат), представленные экспериментальные кривые позволяют одновременно судить о степени постоянства факторов Ланде g_n для разных полей B. Видно, что в пределах ошибки эксперимента при $B \geq B_{\mathrm{Earth}}$ неизменность набора g_n (4) хорошо выполняется на всех "этажах" n. При уменьшении поля ниже B_{Earth} наблюдается небольшое снижение фактора Ланде (на 1–4%), более заметное на низкочастотных пиках при $n = 1$ и 2.

Нами были также выполнены специальные дополнительные эксперименты в частотных интервалах за пределами существования обнаруженных квартетов. Их результаты позволяют исключить предположение о возможности расширения спектров с превращением их в "квинтеты", "секстеты" и т. д.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ранее найденные в кристаллах NaCl в аналогичных условиях ЭПР в магнитном поле Земли одиночные пики [16, 17] дислокационных пробегов, отвечающие g-факторам, близким к 2, фактически являются частью спектра, имеющего форму квартета эквидистантных резонансных пиков с близкими частотами. Само наличие этого спектра и его форма, возможно, дают подсказку механизма спиновой конверсии в примесных центрах, образующих стопоры на дислокациях.

Исходя из целой совокупности экспериментальных и теоретических данных [6, 15–18], магнитоактивным центром на дислокации в кристаллах NaCl с примесью Ca принято считать пару Ca^{+}–Cl^{0}. И ион Ca^{+}, и атом Cl^{0} содержат неспаренные электроны, которые образуют радикальную спиновую пару. Естественно ожидать, что в случае слабых магнитных полей B важную роль в рассматриваемых процессах перестройки центров на дислокациях должны играть сверхтонкие (или суперсверхтонкие) взаимодействия (СТВ) между такими спиновыми парами и ядерными спинами, как это имеет место в спин-зависимых химических реакциях радикалов [9]. Поскольку ядро хлора обладает спином 3/2, минимальное число сверхтонких компонент, на которые расщепляется спектр, равно как раз 4.

Однако в нашем случае величина таких сверхтонких расщеплений оказалась равной $\Delta\nu_r = 0.09\mu_{\mathrm{B}}B/h$, т.е. она пропорциональна B в широком диапазоне полей (от 50 до 261 мкТл) и при этом остается много меньше величины зеемановского расщепления. Этот экспериментальный результат расходится с предсказаниями теории обычного высокочастотного ЭПР (см., например, [19]), согласно которой при $\Delta\nu_r \ll \nu_r$ уже в первом порядке теории возмущений по константе СТВ должен возникать не зависящий от B вклад в сверхтонкое расщепление. Впрочем, это всего лишь еще одна аномалия наблюдаемого низкочастотного резонанса. Другие аномалии уже упоминались выше. Во-первых, вопреки той же теории в исследуемых кристаллах достаточно сильный резонанс наблюдается и в параллельных магнитных полях

($\mathbf{B} \parallel \tilde{\mathbf{B}}$) [17]. Во-вторых, во всех типах кристаллов NaCl, которые мы исследовали, резонансная частота эффекта специфическим образом зависела от взаимной ориентации образца и статического поля $\mathbf{B}$ [15–17].

Возможно, особенности рассматриваемого низкочастотного резонанса обусловлены необычными соотношениями между низкой частотой ν поля накачки и разными временами спин-решеточной релаксации в нашей сложной системе. С другой стороны, само явление перестройки примесного центра в ядре дислокации может оказаться более сложным и специфическим и не описываться простой готовой теорией. Например, если конечная конфигурация центра, облегчающая депиннинг дислокации, сводится к ковалентной молекуле $CaCl_2$, то для ее образования вместо обычного синглет-триплетного перехода может потребоваться более сложная спиновая реакция, выходящая за рамки обычной теории.

Можно надеяться, что дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования позволят дешифровать обнаруженные спектры, а вместе с ними и детали физических механизмов, лежащих в основе изучаемых резонансных эффектов.

Работа поддержана президиумом РАН (программа # 24) и РФФИ (грант # 13-02-00341).

---

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, А. А. Урусовская, ФТТ **29**, 467 (1987).
2. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Кристаллография **48**, 826 (2003).
3. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, Кристаллография **48**, 855 (2003).
4. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
5. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
6. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, in: *Dislocations in Solids* (ed. by J. P. Hirth), Amsterdam, Elsevier, 2008, v. 14, p. 333.
7. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Е. А. Петржик, ФТТ **33**, 3001 (1991).
8. М. И. Молоцкий, ФТТ **33**, 3112 (1991).
9. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*, Новосибирск: Наука, 1978 [K. M. Salikhov, Yu. N. Molin, A. L. Buchachenko, and R. Z. Sagdeev, *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*, Elsevier, Amsterdam, 1984].
10. Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич, УФН **155**, 3 (1988).
11. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, О. Л. Казакова и др., Письма в ЖЭТФ **63**, 628 (1996).
12. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов и др., Письма в ЖЭТФ **68**, 400 (1998).
13. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов, А. А. Дмитриевский, ЖЭТФ **117**, 1080 (2000).
14. Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, and A. Baskakov, Mol. Phys. **100**, 1291 (2002).
15. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, В. А. Морозов и др., Письма в ЖЭТФ **91**, 97 (2010).
16. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, В. А. Морозов и др., ФТТ **53**, 2010 (2011).
17. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, ФТТ **55**, 318 (2013).
18. А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **129**, 909 (2006).
19. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, М.: Мир, 1972, т. 1.