

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ, ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS

Ю.И.Головин, Р.Б.Моргунов, А.А.Баскаков, М.В.Бадылевич, С.З.Шмурак\*

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

\*Институт физики твердого тела РАН  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 10 декабря 1998 г.

Обнаружено влияние магнитного поля с индукцией  $\sim 10$  Тл на микротвердость, фото- и электролюминесценцию монокристаллов ZnS с микродвойниками. Установлено, что магнитное поле необратимо изменяет свойства кристалла, приводя к релаксации метастабильных состояний структурных дефектов.

PACS: 61.72.Nb

В настоящее время надежно установлено, что энергетически слабое магнитное поле (МП) с индукцией  $B \sim 1$  Тл способно при комнатной температуре эффективно влиять на физические процессы в органических кристаллах: флуоресценцию [1–3], фотопроводимость [4, 5], химические реакции [6, 7], полимеризацию [8] и др. Природа этих эффектов связана с тем, что МП вмешивается в эволюцию парамагнитных частиц на короткой (1–10 нс) промежуточной стадии, в течение которой не успевает произойти спин-решеточная релаксация. При типичных для этих опытов значениях индукции МП  $B = 0.1 - 1$  Тл длительность спиновой конверсии составляет  $10^{-11} - 10^{-10}$  с. Элементарные процессы при пластическом течении кристаллов до настоящего времени практически не исследовались с наносекундным временным разрешением, позволяющим судить о столь кратковременных процессах. Поэтому обнаруженное в [9] влияние МП с индукцией  $B \sim 1$  Тл на подвижность дислокаций в ионных кристаллах при комнатной температуре, на первый взгляд, кажется парадоксальным. Экспериментальные исследования последних лет убедительно показывают, что параметры пластического течения ионных кристаллов являются индикатором влияния МП на спиновое состояние короткоживущих ( $\sim 1$  нс) состояний комплексов структурных дефектов в процессе их релаксации [10–14]. Использование таких традиционных параметров, как подвижность дислокаций, скорость макропластического течения, микротвердость и т.д., для расшифровки событий на атомарном и электронном уровне зачастую наталкивается на значительные трудности ввиду сложной и, зачастую неоднозначной связи механических свойств со спиновой и молекулярной динамикой. Поэтому обнаружение влияния МП на какие-либо иные макрофизические характеристики кристаллов открыло бы новые возможности для интерпретации влияния МП на электронные процессы при пластическом течении. Возможное влияние МП на пластичность кристаллов с ковалентным типом связи представляет значительный интерес и может быть еще разнообразнее, чем в ионных кристаллах, ввиду более широкого спектра спин-зависимых событий при пластическом деформировании этих материалов.

Цель настоящей работы заключалась в создании экспериментальных условий для обнаружения и исследования влияния МП на пластические свойства ионно-ковалентных полупроводниковых диамагнитных кристаллов ZnS, а также на их фото- и электролюминесценцию.

В экспериментах использовали монокристаллы ZnS размером  $2 \times 2 \times 4$  мм, содержащие микродвойники и примесь Cu на уровне  $10^{-3}$  ат.% и имевшие огранку (1210) и (1011) в гексагональной индексации. Во всех типах экспериментов кристаллы подвергали действию импульса МП, имевшего форму одного полупериода синусоиды с амплитудами  $B = 7$  Тл (длительность 10 мс) или  $B = 24$  Тл (длительность 140 мкс). В качестве отклика на возможные изменения, вызываемые в кристаллах полем, использовали три различные характеристики: 1) микротвердость  $H$ , измеряемую при нагрузке 100 г, действующей на индентор в течение 10 с, 2) интенсивность  $I$  фотолюминесценции, возбуждаемой монохроматическим светом с длиной волны  $\lambda_{EX} = 380$  нм и измеряемой в разных участках спектра оптического диапазона с помощью монохроматора ДМ-4 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106, 3) интегральную по спектру интенсивность  $Q$  электролюминесценции, возбуждаемой переменным электрическим напряжением с амплитудой 2.2 кВ и частотой 800 Гц. Напряжение подавалось на серебряные контакты, нанесенные на грани кристалла (1210) или на обкладки воздушного конденсатора, в который помещался образец.

Каждую из этих характеристик измеряли до включения МП. Измеренные до импульса МП значения  $H_0$ ,  $I_0$  и  $Q_0$  играли роль контрольных. Вариации величин  $H$ ,  $I$  и  $Q$ , вызванные экспозицией образцов в МП, служили количественной мерой остаточных изменений, инициированных полем в кристаллах. Подчеркнем, что измерение каждой из величин проводили в отсутствие МП, которое, таким образом, не могло повлиять на процедуры измерения и режим работы приборов, то есть изучалось последствие МП.

Особое внимание было уделено фоточувствительности исследуемых кристаллов и возможности сохранения ими определенной светосуммы. Поэтому кристаллы предохранялись от случайной подсветки, способной привести к изменению каждого из измеряемых параметров, а интенсивность и продолжительность необходимых для измерений световых потоков контролировалась. Были произведены также контрольные опыты, показывающие, что само по себе электрическое поле токоподводов к соленоиду, неизбежно возникающее при создании импульса МП, не влияет ни на одну из величин  $H$ ,  $I$  и  $Q$ . Максимальная напряженность вихревого электрического поля (1 В/мм) была несопоставимо меньше напряженности поля токоподводов и поля, возбуждавшего электролюминесценцию. Температура образца в соленоиде, которую контролировали с помощью термпары, оставалась постоянной во всех экспериментах с точностью  $\pm 0.1$  К.

В первой серии опытов исследовали влияние МП на микротвердость. Обнаружено, что одиночный импульс МП с  $B = 24$  Тл приводит к возрастанию  $H$  на 5 – 10% (рис.1). Каждая точка на рис.1 получена усреднением 100–200 отдельных измерений размеров отпечатка. Упрочнение, инициированное импульсом поля, сохраняется в течение длительного времени после импульса (рис.1), причем наложение повторных импульсов поля не приводит к сколь-нибудь заметному добавочному изменению микротвердости. Это свидетельствует о том, что МП стимулирует в кристаллах не-

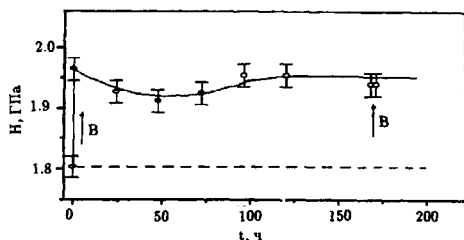


Рис.1. Зависимость микротвердости кристалла  $H$  от текущего времени  $t$ . Стрелками показаны моменты включения импульсов МП с амплитудой  $B = 24$  Тл. Штриховой линией показано значение микротвердости  $H_0$  до экспозиции кристаллов в МП.

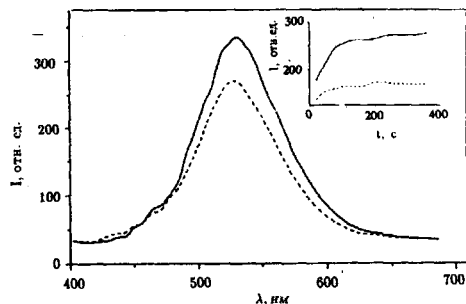


Рис.2. Спектры фотолюминесценции, возбуждаемой светом с  $\lambda_{EX} = 380$  нм: сплошными линиями – до импульса МП, штриховыми – после импульса МП с амплитудой  $B = 7$  Тл. На врезке показаны соответствующие зависимости интенсивности фотолюминесценции  $I$  при  $\lambda = 525$  нм от длительности фотовозбуждения  $t$ . Погрешность измерений  $I$ , возникающая при многократном помещении и изъятии образца из измерительной ячейки, не превышает 1 отн. ед.

обратимый процесс, то есть способствует релаксации долгоживущих метастабильных состояний кристалла.

Во второй серии опытов исследовали влияние МП на фотолюминесценцию. Обнаружено, что после импульса МП (как с  $B = 7$  Тл, так и с  $B = 24$  Тл) меняется спектр люминесценции. Его изменение заключается в снижении интенсивности пика при 525 нм (рис.2). Установлено, что эффект постепенного разгорания люминесценции, связанный с последовательным заполнением электронных ловушек (см. врезку на рис.2), различается в контрольных и обработанных полем образцах. Это означает, что регистрируемое нами изменение интенсивности свечения не является результатом неправомерного сравнения значений  $I$ , измеряемых на разных стадиях заполнения ловушек. Изменения, которые могли быть инициированы процедурой измерения спектра, не меняли его вид при повторном прохождении, если между измерениями отсутствовало МП.

Определенные изменения после экспозиции кристалла в МП наблюдаются также в спектре возбуждения люминесценции, регистрируемой при  $\lambda = 525$  нм (рис.3). Они заключаются в одновременном уменьшении  $I$  при  $\lambda_{EX} = 350 - 425$  нм и возрастании  $I$  при  $\lambda_{EX} > 425$  нм. Вызванные полем изменения спектров люминесценции и возбуждения сохранялись в течение нескольких суток, как и изменения микротвердости.

Измерения  $H$  и  $I$  были проведены на 300 образцах. Из них 6 не обнаружили чувствительности к воздействию МП, что может объясняться неодинаковым состоянием и неоднородным распределением примеси в буле, из которой были вырезаны образцы. Наблюдалась однозначная корреляция между величиной эффекта действия поля на микротвердость и на фотолюминесценцию: изменения в спектрах люминесценции отсутствовали только в тех образцах, в которых не изменялась и микротвердость. Следовательно, наблюдаемые магнитоэлектрический и магнитооптический эффекты могут быть следствием протекания одного и того же процесса в кристалле.

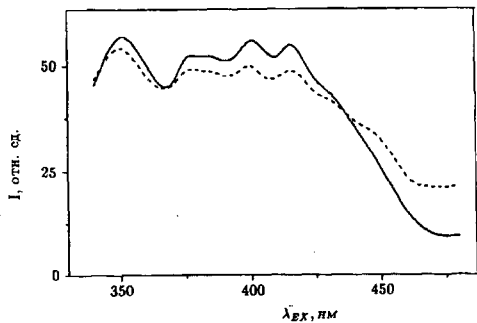


Рис.3. Спектры возбуждения фотолюминесценции при  $\lambda = 525$  нм: сплошной линией – до импульса МП, штриховой – после импульса МП с амплитудой  $B = 7$  Тл. Погрешность измерений  $I$ , возникающая при многократном помещении и изъятии образца из измерительной ячейки, не превышает 0.5 отн. ед.

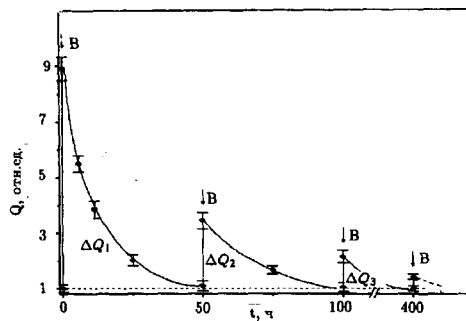


Рис.4. Зависимость интегральной по спектру интенсивности электролюминесценции  $Q$  от времени  $t$ . Стрелками показаны моменты включения импульсов МП с амплитудой  $B = 7$  Тл,  $\Delta Q_i$  – скачки интенсивности электролюминесценции, возникающие в результате экспозиции кристаллов в МП. Измерение  $Q$  производилось в процессе кратковременных (1–5 мин) включений электрического поля

В третьей серии опытов было обнаружено, что интегральная по спектру интенсивность электролюминесценции кристаллов  $Q$  возрастает до 10 раз после экспозиции кристаллов в МП (рис.4). Следовательно,  $Q$  является более чувствительной характеристикой влияния МП на состояние кристаллов, чем  $H$  или  $I$ . Об этом же свидетельствует возможность многократного повторения эффекта действия МП на электролюминесценцию (рис.4). Однако в кристаллах, в которых  $H$  и  $I$  были нечувствительны к МП, не наблюдалось его влияние и на электролюминесценцию. Таким образом, наличие метастабильных состояний в кристалле было существенно и для проявления влияния МП на электролюминесценцию.

В [12] было показано, что изменения пластических свойств ионных кристаллов в МП могут объясняться, по меньшей мере, двумя различными причинами: 1) влиянием МП на степень агрегированности метастабильных комплексов точечных дефектов, 2) влиянием МП на взаимодействие между дислокациями и парамагнитными точечными дефектами. Обе эти причины могут иметь место и в кристаллах ZnS.

За фотолюминесценцию при 525 нм регистрируемую в описанных экспериментах, ответственны точечные дефекты, известные как комплексы, содержащие двухзарядные вакансии  $S$  [15]. Однако изменение  $I$  не означает, что действие МП заключается в модификации этих комплексов; возможно, они играют лишь роль индикатора, чувствительного к инициированному МП перераспределению электронов между другими точечными дефектами. Об этом свидетельствуют выявленный нами бимолекулярный характер кинетики затухания люминесценции, означающий, что свечение возникает при рекомбинации электронов проводимости с комплексами серы, а также изменения в спектрах возбуждения (рис.3).

Изменение состояний точечных дефектов в МП могло происходить по следующей причине. В исследуемых кристаллах движение дислокаций сопровождается переходом политипной гексагональной фазы в кубическую и являются термодинамически выгодным [16, 17]. Инициирование магнитным полем открепления дислокаций от

стопоров, например, по схеме, описанной в [18, 19], и их смещение в наших экспериментах могут приводить к релаксации метастабильной фазы и влиять на состояние точечных дефектов, находящихся в области фазовых переходов и ответственных за фото- и электролюминесценцию.

Таким образом, обнаружен магнитоэластический эффект в кристаллах ZnS. Установлено, что изменение пластических свойств кристаллов в МП сопровождается изменением также их фото- и электролюминесценции. Результаты описанных экспериментов свидетельствуют о возможности нетермического управления метастабильными состояниями в кристалле с помощью МП. Процедура нормализации разнородных участков образца в МП может быть использована для предотвращения старения люминофоров.

Полученные результаты открывают принципиальную возможность для исследования природы магнитоэластического эффекта современными экспериментальными средствами, позволяющими с высоким временным разрешением судить о протекании электронных процессов в кристаллах и изменении их кинетики в МП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 97-02-16074 и # 98-02-16644).

- 
1. Е.Л.Франкевич, ЖЭТФ **50**, 1226 (1996).
  2. Е.Л.Франкевич, А.И.Приступа, В.М.Кобрянский, Письма в ЖЭТФ **40**, 13 (1984).
  3. Е.Л.Франкевич, В.И.Лесин, А.И.Приступа, ЖЭТФ **75**, 415 (1978).
  4. А.И.Соколик, Е.Л.Франкевич, УФН **111**, 261 (1973).
  5. Е.Л.Франкевич, Е.И.Балабанов, Письма в ЖЭТФ **1**, 33 (1965).
  6. А.Л.Бучаченко, И.В.Худяков, Успехи химии **60**, 1105 (1991).
  7. А.Л.Бучаченко, Успехи химии **62**, 1139 (1993).
  8. Я.Л.Зельдович, А.Л.Бучаченко, Е.Л.Франкевич, УФН **155**, 3 (1988).
  9. В.И.Альшиц, Е.В.Даринская, Т.М.Перекалина, А.А.Урусовская, ФТТ **29**, 467 (1987).
  10. В.И.Альшиц, Е.В.Даринская, О.Л.Казакова, ЖЭТФ **111**, 615 (1997).
  11. Ю.И.Головин, Р.Б.Моргунов, В.Е.Иванов и др., Письма в ЖЭТФ **68**, 400 (1998).
  12. Ю.И.Головин, Р.Б.Моргунов, ЖЭТФ **115**, 1 (1999).
  13. Yu.I.Golovin and R.B.Morgunov, Chem. Rev. **24**, 1 (1998).
  14. Ю.И.Головин, Р.Б.Моргунов, А.И.Тюрин, В.И.Иволгин, ДАН **361**, 352 (1998).
  15. А.Н.Георгобиани, М.Б.Котляревский в кн.: *Физика соединений  $A^{II}V^{VI}$* , под ред. М.К.Шейнкмана, М.: Наука, 1986.
  16. В.И.Клименко, С.А.Омельченко, С.З.Шмурак, ФТТ **30**, 1803 (1988).
  17. В.И.Клименко, А.М.Мурадян, А.В.Соловьев, С.З.Шмурак, ФТТ **33**, 562 (1988).
  18. M.I.Molotskii and V.N.Fleurov, Phys. Rev. **B52**, 15829 (1995).
  19. M.I.Molotskii, R.E.Kris, and V.N.Fleurov, Phys. Rev. **B51**, 12531 (1995).