

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОДСИСТЕМЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ КАК ФАКТОР ПЛАСТИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛОВ NaCl

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

Тамбовский государственный университет им.Г.Р.Державина

392622 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 27 июля 1998 г.

Обнаружено изменение скорости макропластической деформации и увеличение пробегов краевых дислокаций в монокристаллах NaCl, помещенных в скрещенные постоянное и высокочастотное магнитное поле. Частоты переменного магнитного поля, при которых наблюдаются максимумы эффекта разупрочнения, соответствуют резонансным частотам переходов между зеемановскими подуровнями в парамагнитных комплексах структурных дефектов.

PACS: 61.72.Hh

Электронные магнитные эффекты в физике пластичности, как правило, обнаруживаются в весьма специфических условиях: при низких температурах или в высоких магнитных полях (МП) [1, 2]. Выполнение этих условий необязательно для наблюдения магнитного резонанса в паре частиц, обладающих неспаренными спинами, если продолжительность жизни пары (с момента рождения и до образования устойчивой ковалентной связи) короче времени спин-решеточной релаксации [3]. В этом случае даже весьма слабые МП способны при высоких температурах осуществлять смешивание синглетного и триплетных состояний пары в момент ее образования, изменяя тем самым концентрацию конечного продукта реакции [4]. Обнаруженный в последние годы эффект влияния слабого МП с индукцией $B \sim 1$ Тл на подвижность дислокаций в ионных кристаллах [5] и результаты его детального исследования [6, 7] позволяют предполагать, что такие условия могут выполняться в парах, образованных дислокацией и точечным дефектом. Поэтому совместное действие слабого постоянного и сверхвысокочастотного (СВЧ) магнитных полей, в принципе, может приводить к магнитному резонансу в неравновесных комплексах дефектов, влиять на эффективность образования вторичных продуктов реакций и, таким образом, отражаться на подвижности дислокаций [8].

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.

Пластичность кристаллов в условиях действия внешних МП исследовали с помощью двух стандартных методик: 1) измерение пробегов индивидуальных дислокаций и 2) регистрация изменения диаграммы макродеформирования кристаллов в момент включения СВЧ поля. В экспериментах использовали отожженные при 700 К и охлажденные до 293 К за 10 ч монокристаллы NaCl с примесью двухвалентных металлов (в основном Са) на уровне 0.01 ат.% (при исследовании микропластичности) и 0.1 ат.% (в опытах с макродеформированием). Образцы помещали внутрь волновода H_{10} , соединенного с клистроном, который работал на частоте $\nu = 9.5$ ГГц и генерировал поток электромагнитного поля мощностью ~ 10 мВт через кристалл.

Волновод находился между полюсами электромагнита, который создавал постоянное МП с индукцией $B_0 = 0 - 0.8$ Тл в области расположения кристалла. Вектор B_0 во всех опытах был направлен вдоль [001].

В первой серии опытов исследовали влияние постоянного и СВЧ полей на подвижность индивидуальных краевых дислокаций. Их пробеги, инициированные внешними МП, измеряли традиционным методом двойного химического травления. Каждая точка на графиках в этой серии опытов (рис.1) является результатом усреднения 100 - 400 пробегов отдельных дислокаций, измеренных в одинаковых условиях, а общее количество отдельных измерений длин пробегов превышает $5 \cdot 10^3$.

Двойное травление образцов в отсутствие внешних воздействий вызывало среднее смещение дислокаций $L_0 = 12 \pm 1$ мкм. Это смещение обусловлено действием внутренних механических напряжений и вытравливанием приповерхностных стопоров [9]. Таким же по величине было смещение дислокаций в кристаллах, подвергнутых в течение 15 мин действию СВЧ в отсутствие постоянного МП, то есть обработка кристаллов в одном только переменном магнитном поле не влияла на подвижность дислокаций (рис.1).

Экспозиция кристаллов в постоянном МП с индукцией $B_0 < 0.35$ Тл в течение 15 мин в отсутствие СВЧ не вызывала увеличения среднего пробега L по сравнению с L_0 (рис.1). Увеличение пробегов дислокаций, вызванное действием одного лишь постоянного МП, происходило только при $B_0 > 0.35$ Тл. Пороговое значение $B_0 \approx 0.35$ Тл, начиная с которого пробеги в кристаллах, подвергнутых экспозиции в постоянном МП, становились больше L_0 , было близко к полученному авторами [10].

Экспозиция кристаллов в постоянном МП при одновременном действии СВЧ излучения в течение 15 мин (в конфигурации $B_1 \perp B_0$, где B_1 - индукция СВЧ магнитного поля) приводила к качественному изменению зависимости $L(B_0)$, которая в скрещенных полях становилась немонотонной, - на ней появлялось три пика при $B_0 = B_{res1} = 0.12 \pm 0.02$ Тл, при $B_0 = B_{res2} = 0.18 \pm 0.02$ Тл и при $B_0 = B_{res3} = 0.32 \pm 0.03$ Тл (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 $B_1 \parallel B_0$, пики на зависимости $L(B_0)$ исчезали, а сама зависимость становилась практически такой же, как и в отсутствие СВЧ поля (рис.1).

Аналогичный результат получен при частоте СВЧ поля $\nu = 152$ МГц, на которой при $B_{res3} = 0.005$ Тл также обнаруживается хотя и более слабое, но вполне различимое увеличение пробегов дислокаций. Таким образом, в широком диапазоне частот СВЧ поля при подборе индукции постоянного МП можно наблюдать пики на зависимости $L(B_0)$.

Установлено, что как при совместном действии СВЧ и постоянного МП, так и при экспозиции кристаллов в постоянном МП в отсутствие СВЧ поля в среднем по кристаллу наблюдается равновероятный характер движения индивидуальных дислокаций в кристаллографических направлениях [110], $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}0]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ 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.

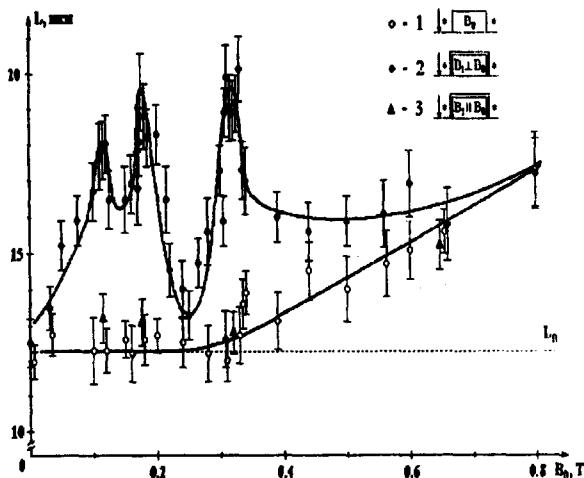


Рис.1. Зависимость среднего пробега дислокаций L от индукции постоянного МП B_0 , приложенного в течение 15 мин: 1 – в отсутствие СВЧ поля, 2 – при одновременном действии СВЧ в конфигурации $B_1 \perp B_0$, где B_1 – индукция СВЧ магнитного поля, 3 – при одновременном действии высокочастотного МП в конфигурации $B_1 \parallel B_0$. Пробег дислокаций L_0 , вызванный действием травителя в отсутствие внешних МП, показан пунктиром

Во второй серии опытов исследовали совместное действие постоянного МП и СВЧ поля с частотой $\nu = 9.5$ ГГц, приложенного в конфигурации $B_1 \parallel B_0$, 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 $s = \text{const}$ [11]. При этом с помощью индукционного датчика с точностью ± 0.1 мкм непрерывно регистрировали длину образца, что позволяло строить на двухкоординатном самописце диаграмму нагружения, то есть зависимость относительной деформации ϵ от σ или текущего времени t , прошедшего с начала нагружения.

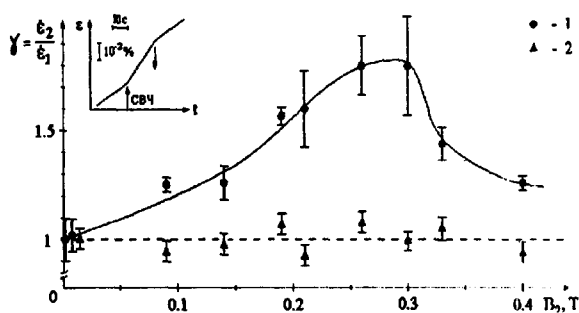


Рис.2. Зависимость эффекта разупрочнения кристаллов γ (отношения скорости пластического течения после включения СВЧ $(d\epsilon/dt)_2$ к скорости пластического течения до включения СВЧ $(d\epsilon/dt)_1$) от индукции постоянного МП B_0 , при котором производится деформирование: 1 – после предела текучести в диапазоне относительных деформаций $0.1\% < \epsilon < 0.5\%$, 2 – до предела текучести при относительных деформациях $\epsilon < 0.03\%$. На врезке показан типичный фрагмент зависимости относительной деформации ϵ от времени деформирования t в момент включения и выключения СВЧ

В отсутствие постоянного МП включение СВЧ поля не приводило к изменениям скорости деформирования $d\epsilon/dt$ (рис.2). 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 пластической деформации

$\epsilon = 0.5\%$ в течение 10 – 15 мин при включенном МП. СВЧ поле включали на 20 – 30 с в процессе деформирования. Совместное действие полей на макропластичность исследовали в сравнительно узком диапазоне деформаций ($0.1\% < \epsilon < 0.5\%$) на стадии легкого скольжения.

Установлено, что до предела текучести включение СВЧ поля не приводило к изменению диаграммы $\epsilon(t)$ (рис.2). После достижения предела текучести СВЧ поле изменяло наклон кривой деформирования $d\epsilon/dt$. С целью исследования зависимости эффекта разупрочнения от B_0 измеряли отношение скорости пластического течения после включения СВЧ $(d\epsilon/dt)_2$ к скорости пластического течения до включения $(d\epsilon/dt)_1$ (см. врезку на рис.2). За меру эффекта совместного влияния скрещенных полей на пластичность было принято отношение $\gamma = (d\epsilon/dt)_2 / (d\epsilon/dt)_1$. Каждая точка на графиках во второй серии опытов является результатом 10 отдельных измерений γ , выполненных в одинаковых условиях.

Установлено, что зависимость $\gamma(B_0)$ немонотонна. Она имеет максимум при $B_0 \approx 0.3$ Тл и, возможно, при $B_0 \approx 0.2$ Тл (на это указывает асимметрия пика, регистрируемого при 0,3 Тл), см. рис.2. Выключение СВЧ поля, как правило, приводило к восстановлению скорости пластического течения (см. вставку на рис.2). В небольшом числе случаев после выключения СВЧ величина $d\epsilon/dt$ не восстанавливалась. Таким образом, совместное действие СВЧ и постоянного МП полей на макропластическое течение также носит резонансный характер, причем положение максимумов эффекта разупрочнения близко к тому, которое наблюдается при исследовании пробегов индивидуальных дислокаций.

В обеих сериях описанных выше опытов 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. Не затрагивая конкретных механизмов открепления дислокаций от стопоров, обсудим сначала общие выводы, вытекающие из полученных результатов. Экспериментально найденные в первой серии опытов значения $B_{res1} = 0.12 \pm 0.02$ Тл, $B_{res2} = 0.18 \pm 0.02$ Тл и $B_{res3} = 0.32 \pm 0.03$ Тл соответствуют полю $B_{th} = h\nu / \mu_B g$, при котором на используемой частоте СВЧ $\nu = 9.5$ ГГц происходят резонансные переходы между расщепленными в постоянном МП спиновыми подуровнями электронов с ланде-факторами $g_1 = 5.7 \pm 0.7$, $g_2 = 3.8 \pm 0.3$ и $g_3 = 2.1 \pm 0.2$, соответственно. Обнаруженное увеличение подвижности дислокаций на частоте $\nu = 152$ ГГц при $B_0 = 0.005$ Тл 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.2), однако в пределах погрешности измерений эта зависимость согласуется с полученной при измерении подвижности индивидуальных дислокаций в первой серии опытов. Низкая точность измерения положений пиков во второй серии опытов может быть обусловлена как нерегулярностью макропластической деформации и разбросом скорости пластического течения в исследуемом диапазоне деформаций, так и более широким спектром электронных процессов, протекающих при макропластической деформации, чем при движении индивидуальных дислокаций.

Обе серии опытов свидетельствуют о том, что причиной разупрочнения кристаллов в скрещенных постоянном и СВЧ полях является электронный парамагнитный

резонанс в подсистеме структурных дефектов кристалла. Причем, близость g_3 к ланде-фактору свободного электрона позволяет утверждать, что в МП затрагиваются спиновые степени свободы в подсистеме структурных дефектов. Существенно, что используемые в наших опытах постоянное и переменное МП являются слишком слабыми, чтобы изменить состояние термализованных парамагнитных центров или установившейся ковалентной связи между дефектами, поскольку энергия, сообщаемая этим центрам в МП с индукцией 1 Тл, составляет $\sim \mu_B g B \sim 10^{-4}$ эВ, что на два порядка величины меньше средней энергии термических флуктуаций $kT \sim 10^{-2}$ эВ, смешивающих электронные состояния. В настоящее время известен способ объяснения подобных неожиданных результатов. В соответствии с [3] энергетически слабое МП способно влиять не на равновесное состояние парамагнитных дефектов, а на их эволюцию в процессе спин-зависимых релаксационных процессов. Это подтверждено огромным количеством экспериментального материала по влиянию слабых МП на кинетику и выход химических реакций [3, 4].

Известно, что при деформировании и разрушении ионных кристаллов возникают F -подобные, V_k и другие парамагнитные центры, а также их метастабильные комплексы [12–14]. Дефекты такого рода могли образовываться 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, протекают 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. Ее выделение и установление реагентов, из которых состоят комплексы парамагнитных дефектов, вовлеченных в спин-зависимую реакцию в наших опытах, требует дополнительных исследований.

Отметим, что исследование используемых в наших опытах кристаллов в ЭПР-спектрометре не привело к обнаружению резонансного поглощения СВЧ мощности при вышеуказанных значениях B_0 . 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, вступающих в реакцию, а их возникновение является редким событием, недоступным для регистрации ЭПР-спектрометром.

Таким образом, экспериментально установлено, что спин-зависимые магниточувствительные реакции в подсистеме парамагнитных структурных дефектов кристаллов NaCl 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. Полученные результаты могут служить основой нового высокочувствительного метода исследования парамагнитных структурных дефектов в кристаллах, позволяющего непосредственно устанавливать взаимосвязь между пластическими свойствами кристаллов и электронным состоянием дефектов.

Авторы благодарны В.В.Кведеру и А.И.Шалынину за помощь в проведении части экспериментов на ЭПР спектрометре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-02-16074).

1. М.И.Каганов, В.Я.Кравченко, В.Д.Нацик, УФН **111**, 655 (1973).
2. В.В.Кведер, Ю.А.Осипьян, А.И.Шалынин, ЖЭТФ **83**, 699 (1982).
3. А.Л.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.З.Салихов, *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*, Новосибирск: Наука, 1978.
4. Я.Л.Зельдович, А.Л.Бучаченко, Е.Л.Франкевич, УФН **155**, 3 (1988).
5. В.И.Альшиц, Е.В.Даринская, Т.М.Перекалина, А.А.Урусовская, ФТТ **29**, 467 (1987).
6. В.И.Альшиц, Е.В.Даринская, О.Л.Казакова, ЖЭТФ **111**, 615 (1997).
7. Yu.I.Golovin and R.V.Morgunov, Chem. Rev., Amsterdam **24**, 1 (1998).
8. M.Molotskii and V.Fleurov, Phil. Mag. Letters. **73**, 11 (1996).
9. В.Б.Парийский, А.И.Ландау, В.И.Старцев, ФТТ **5**, 1377 (1963).
10. В.И.Альшиц, Е.В.Даринская, О.Л.Казакова, ФТТ **40**, 81 (1998).
11. Ю.И.Головин, Р.Б.Моргунов, Письма в ЖЭТФ **67**, 11 (1995).
12. K.Hoffman and E.Linke, Phys. Stat. Sol. (a) **32**, K67 (1975).
13. J.Wollbrant, U.Bruckner, and E.Linke, Phys. Stat. Sol. (a) **77**, 545 (1983).
14. В.А.Закревский, А.В.Шульдинер, ФТТ **27**, 3042 (1985).