

07

## Влияние постоянного магнитного поля на микротвердость монокристаллов $\text{LiIO}_3$

© Е.А. Петржик<sup>1</sup>, М.О. Степанюк<sup>1,2</sup>, О.Г. Портнов<sup>2</sup>, В.В. Антипов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: petrzhik@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2012 г.)

Обнаружено уменьшение микротвердости кристаллов  $\text{LiIO}_3$  после воздействия на них постоянного магнитного поля  $\mathbf{B}$ . Максимальное изменение микротвердости наблюдается через час после магнитной обработки. Далее происходит постепенный релаксационный возврат микротвердости к исходному значению. Величина изменения микротвердости зависит от ориентации вектора магнитной индукции по отношению к полярной оси. При  $\mathbf{B} \perp [0001]$  эффект ярко выражен, а при  $\mathbf{B} \parallel [0001]$  отсутствует. Чувствительность микротвердости  $\text{LiIO}_3$  к постоянному магнитному полю имеет пороговый характер: эффект возникает при величине магнитной индукции больше 1 Т, быстро нарастает и уже при 1.3 Т выходит на насыщение. Проверена обратимость магнитостимулированного уменьшения микротвердости, эффект в точности воспроизводится при повторных испытаниях спустя две недели. Изучение легированных хромом кристаллов показало, что увеличение концентрации Cr усиливает магнитопластический эффект в  $\text{LiIO}_3$ , т. е. способствует разупрочнению материала после магнитной обработки.

Работа поддержана грантами РФФИ № 10-02-01099 и Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24).

### 1. Введение

Влияние слабых магнитных полей на изменение физических и химических свойств немагнитных материалов уже довольно давно интересует исследователей (см., например, [1,2]). Активное изучение магнитостимулированного изменения механических свойств кристаллов началось с обнаружения магнитопластического эффекта (МПЭ) — движения дислокаций в кристаллах NaCl во время их выдержки в постоянном магнитном поле [3]. В результате многочисленных исследований (см. обзоры [4–8]) стало ясно, что существует два типа магнитных явлений:

1) *in situ* эффекты, когда изменение свойств материалов происходит непосредственно в магнитном поле;

2) эффекты „памяти“, когда изменение свойств материалов происходит после магнитной обработки, сохраняется в течение некоторого времени, а потом постепенно исчезает.

Эффекты „памяти“ ярко проявляются в изменении микротвердости различных кристаллов: LiF [9], NaCl [10], ZnS [11], InSb, CdTe, CdS [12], Si [13,14], ZnO [15], Bi [16], KDP, ADP [17], гидрофталатов щелочных металлов [18], триглицинсульфата [19] и даже  $\text{C}_{60}$  [20] и аморфных полимеров [21] — после воздействия на них постоянного и/или импульсного магнитного поля.

При изучении *in situ* эффектов было обнаружено сильное влияние типа примеси, ее концентрации и

условий роста кристалла на величину и даже знак МПЭ. Например, в кристаллах NaCl с примесью кальция наблюдается пластификация, а в тех же кристаллах, легированных свинцом, — упрочнение [22]. В эффектах магнитной „памяти“ данный аспект исследован недостаточно. Поэтому целью настоящей работы было изучить влияние предварительной магнитной обработки на изменение микротвердости монокристаллов  $\text{LiIO}_3$  в зависимости от условий их роста и примесного состава. Несмотря на некоторое снижение интереса к кристаллам  $\text{LiIO}_3$ , они все же используются в приборах нелинейной оптики, и поэтому исследование влияния на них внешних воздействий представляется интересным.

### 2. Методика эксперимента

Исследования проводились на монокристаллах  $\alpha\text{-LiIO}_3$  гексагональной модификации (точечная группа 6), выращенных методом изотермического испарения из раствора при контролируемом отборе конденсата. Изучались номинально чистые кристаллы, полученные из сырья квалификации осч при  $\text{pH} \sim 2$ , и специально легированные примесью хрома. Содержание примеси определялось эмиссионным полуколичественным спектральным анализом на приборе ИСП-28 в лаборатории спектрального анализа ИГЕМ РАН. Во всех кристаллах обнаружены катионные примеси Mn, Cu, Na, Mg, Si, Al, Fe, Ca, концентрация каждой из которых не превышала 0.01 wt.%. Общая концентрация примеси была не

более 0.1 wt.%. Хорошо известно, что при выращивании кристаллов  $\text{LiIO}_3$  из раствора концентрация катионной примеси убывает в направлении от затравки к вершине були [23,24]. Это позволяет изучать концентрационные зависимости в пределах одной були. Кристалл, легированный хромом, разрезался на равные пластины толщиной  $\sim 3\text{ mm}$  с рабочими плоскостями (0001). Затем каждая пластина полировалась водой на батисте. По данным спектрального анализа концентрация примеси Cr в исследованных пластинах менялась на порядок (от 0.002 до 0.02 wt.%).

Измерение микротвердости осуществлялось методом Виккерса на оптическом микроскопе Neophot-21 со специальной приставкой. Среднее значение микротвердости определялось по 20–25 отпечаткам индентора, ошибка составляла  $\sim 2\%$ . Измерение микротвердости не проводилось ни в самом центре пластины, ни на краях, так как в Z-срезе в этих местах концентрация примеси максимальна. Значение микротвердости внутри секторов не различалось в пределах ошибки измерений.

После определения начального значения микротвердости образцы помещались в постоянное магнитное поле 1–2 Т на 30 min при комнатной температуре. Дальнейшее измерение микротвердости проводилось сразу после магнитной обработки, каждый час в течение первых 4–5 часов, а затем 2–3 раза в течение последующих нескольких суток.

### 3. Результаты и их обсуждение

Обнаружено уменьшение микротвердости после обработки образцов постоянным магнитным полем. На рис. 1 представлена зависимость микротвердости  $H$  номинально чистого кристалла  $\text{LiIO}_3$  от времени  $t$ , прошедшего после выдержки в постоянном магнитном поле  $B = 1.3\text{ T}$  в течение времени  $t_{\text{mag}} = 30\text{ min}$ . Максимальное изменение наблюдается через час после магнитной обработки. Далее происходит постепенный возврат к исходному значению. По зависимости  $H(t)$  можно определить относительное изменение микротвердости  $\Delta H/H_0 = (H_0 - H_B)/H_0$ , где  $H_0$  — исходное значение микротвердости (до магнитной обработки),  $H_B$  — минимальное значение через час после обработки. Для номинально чистых кристаллов в условиях предварительного магнитного воздействия, соответствующего рис. 1,  $\Delta H/H_0 \approx 10\%$ .

Величина относительного изменения микротвердости определяется условиями предварительной магнитной обработки образца, что видно из рис. 2, где представлена зависимость  $\Delta H/H_0$  от величины магнитной индукции для тех же кристаллов, что на рис. 1. Виден пороговый характер этой зависимости. Изменение микротвердости кристаллов после их выдержки в постоянном магнитном поле наблюдается только при величине магнитной индукции  $B > 1\text{ T}$ . Далее происходит быстрый рост относительного изменения микротвердости до 10%, а при маг-

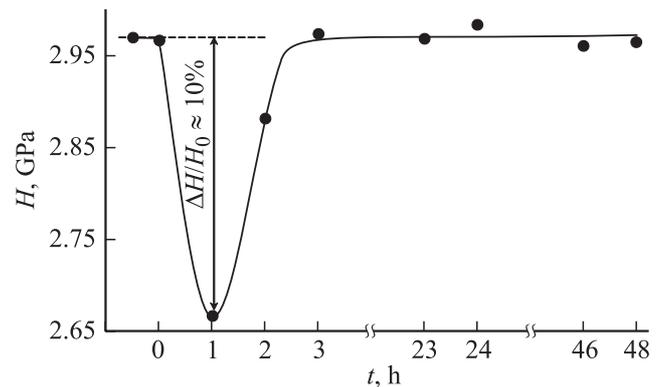


Рис. 1. Зависимость микротвердости  $H$  Z-среза номинально чистого монокристалла  $\text{LiIO}_3$  от времени  $t$ , прошедшего после его выдержки в постоянном магнитном поле  $B = 1.3\text{ T}$  в течение  $t_{\text{mag}} = 30\text{ min}$ ;  $\mathbf{B} \perp [0001]$ .

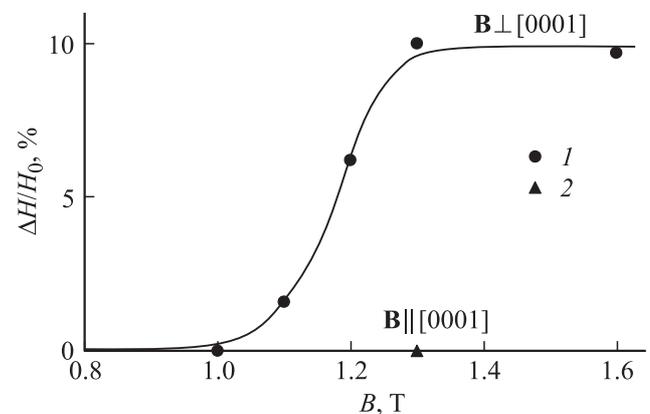


Рис. 2. Зависимость относительного изменения микротвердости  $\Delta H/H_0$  Z-среза номинально чистого монокристалла  $\text{LiIO}_3$  от величины магнитной индукции  $B$  для двух случаев взаимной ориентации кристалла и постоянного магнитного поля. 1 —  $\mathbf{B} \perp [0001]$ , 2 —  $\mathbf{B} \parallel [0001]$ ;  $t_{\text{mag}} = 30\text{ min}$ .

нитных полях  $B \geq 1.3\text{ T}$  зависимость  $\Delta H/H_0$  от  $B$  выходит на насыщение. Было исследовано влияние взаимной ориентации кристалла и вектора магнитной индукции на магнитостимулированное изменение микротвердости. Оказалось, что наибольшее изменение микротвердости наблюдается, когда магнитное поле перпендикулярно полярной оси кристалла (рис. 1 и точки 1 на рис. 2). Если же вектор магнитной индукции направлен вдоль [0001] (точка 2 на рис. 2), то предварительная магнитная обработка не влияет на микротвердость  $\text{LiIO}_3$ .

Для исследования продолжительности магнитной памяти проводились эксперименты, в которых один и тот же образец подвергался действию постоянного магнитного поля несколько раз. Оказалось, что при возврате микротвердости к исходному значению через 3 h (рис. 1) не происходит полного восстановления примесной структуры, так как повторная магнитная обработка не вызывает нового изменения микротвердости. И толь-

Результаты спектрального анализа микрокристалла  $\text{LiIO}_3(\text{Cr})$

Примесь	Концентрация примеси, wt.%			
	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 6	Образец № 11
Mn	0.0001	—	0.0002	—
Cu	0.002	0.002	0.001	0.0007
Ag	0.002	0.001	0.002	0.002
Ti	0.002	0.002	0.0007	0.0007
Co	0.01	0.003	—	—
Mg	0.05	0.03	0.03	0.02
Si	0.01	0.01	0.01	0.02
Al	0.007	0.005	0.007	0.02
Fe	0.005	0.0007	0.0007	0.005
Cr	0.02	0.01	0.007	0.002
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01

ко спустя две недели при повторных испытаниях образца эффект в точности воспроизводится.

На примере кристаллов  $\text{LiIO}_3$ , легированных хромом, изучалась зависимость величины эффекта от концентрации примеси Cr. Было показано, что относительное изменение микротвердости после магнитной обработки зависит от места в буле, откуда была вырезана исследуемая пластина. В таблице представлены результаты спектрального анализа некоторых пластин. Расположение пластин в буле показано на рис. 3, с.

По измеренным зависимостям микротвердости от времени после магнитной обработки (аналогичным рис. 1) были найдены относительные изменения микротвердости для разных пластин. Результаты представлены на рис. 3, а. На пластинах № 2 и 3 эксперименты проводились несколько раз с интервалом 2–3 недели. Ошибка, показанная для этих пластин на рис. 3, а, соответствует разбросу значений  $\Delta H/H_0$  от эксперимента к эксперименту. Из рис. 3, а видно, что магнитостимулированное уменьшение микротвердости убывает по мере удаления от затравки, т.е. с уменьшением концентрации примеси. Из анализа таблицы следует, что только примесь хрома меняется по длине булы на значительную величину и монотонно. На рис. 3, б показано распределение концентрации Cr по длине булы. Из сравнения рис. 3, а и б можно сделать вывод, что хром усиливает МПЭ в  $\text{LiIO}_3$ , т.е. способствует разупрочнению материала после магнитной обработки.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что влияние предварительной магнитной обработки на изменение свойств  $\text{LiIO}_3$  связано с изменением структурного состояния примесных комплексов под действием постоянного магнитного поля. Роль магнитного поля сводится не к дополнительному силовому воздействию (так как использовались магнитные поля  $B \sim 1 \text{ Т}$ , при которых  $\mu_B B \sim 10^{-2} k_B T$  [8], где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — комнатная температура), а к обратимому разрушению имеющихся примесных комплексов или образованию но-

вых (метастабильных) в результате спин-зависимых изменений в примесной подсистеме кристалла [7,15,19,25]. О конкретном механизме изменения микротвердости  $\text{LiIO}_3$  после магнитной обработки пока еще говорить рано, но уже можно выдвинуть ряд предположений, необходимых для построения конкретной схемы.

Главная задача — понять, на какой структурный элемент может воздействовать постоянное магнитное поле. Рассмотрим кристаллы  $\text{LiIO}_3$ , легированные хромом.

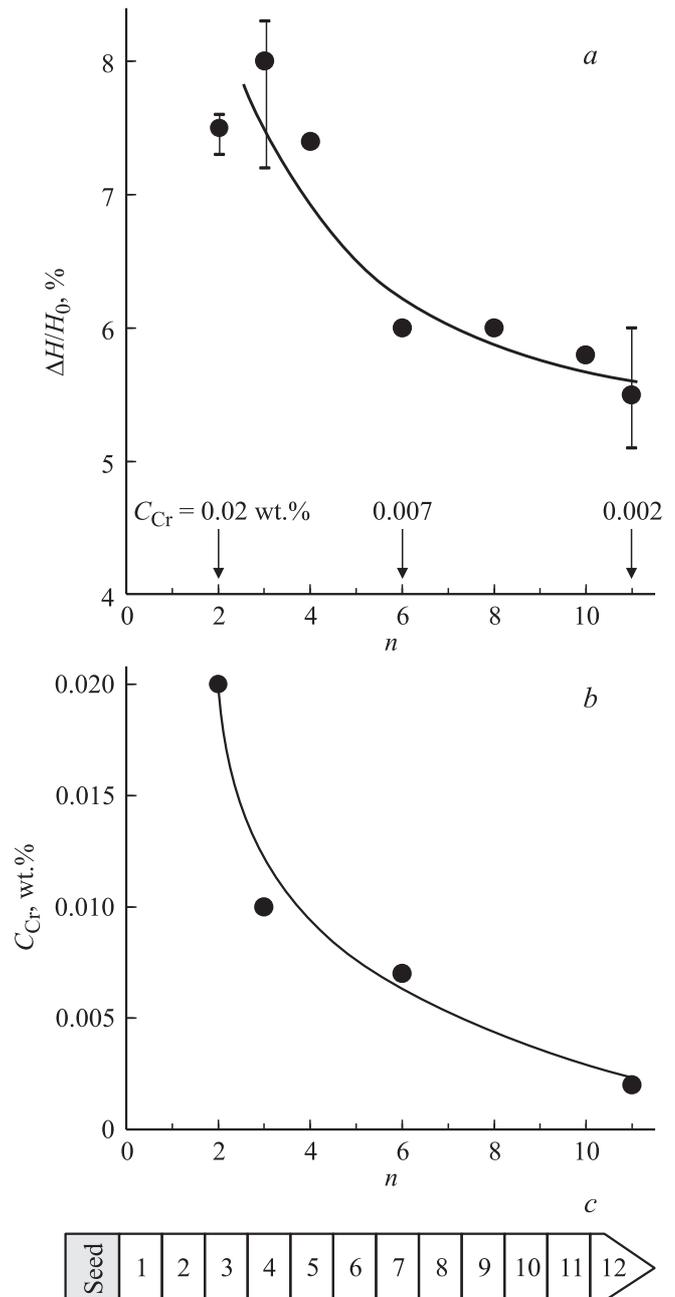


Рис. 3. Зависимость относительного изменения микротвердости  $\Delta H/H_0$  (а) и концентрации примеси хрома  $C_{\text{Cr}}$  (б) в монокристаллах  $\text{LiIO}_3(\text{Cr})$  от номера образца в буле  $n$ ; с — расположение образцов в буле. Условия эксперимента (часть а):  $B = 1.6 \text{ Т}$ ,  $t_{\text{mag}} = 30 \text{ min}$ ,  $\mathbf{B} \perp [0001]$ .

Как известно [23,24], хром входит в решетку кристалла вместо лития в виде иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Естественно предположить, что при замене  $\text{Li}^+$  на  $\text{Cr}^{3+}$  связь катиона с кислородом группы  $(\text{IO}_3)^-$  усиливается из-за кулоновского взаимодействия, что может привести к разрыву связи кислорода с йодом и „переходу“ второго электрона от кислорода к хрому. Этот процесс и будет искомым спин-зависимым (при захвате второго электрона важно, как расположен его спин по отношению к первому). Тогда при приложении магнитного поля число таких „переходов“ заметно возрастет.

Вторая задача — понять, какие структурные преобразования могут привести к заметному изменению микротвердости после магнитной обработки. В легированных хромом кристаллах для сохранения локальной электронейтральности рядом с  $\text{Cr}^{3+}$  появляются две вакансии лития [23,24]. Тогда некоторые группы  $(\text{IO}_3)^-$  будут связаны с хромом, а другие окажутся рядом с литиевыми вакансиями, в результате чего появятся оборванные связи. Можно предположить, что в итоге группа  $(\text{IO}_3)^-$  с оборванной связью соединится с группой  $(\text{IO}_2)^+$ , появившейся в результате соединения кислорода с хромом (см. выше), в молекулу  $\text{I}_2\text{O}_5$ , а это в свою очередь приведет к изменению микротвердости кристалла.

Остается разобраться с временными характеристиками. Ясно, что спин-зависимые процессы (предположительно соединение кислорода с хромом) могут происходить только во время действия магнитного поля. В течение часа после магнитной обработки, когда относительное изменение микротвердости достигает максимума (рис. 1), по-видимому, происходит образование молекулы  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Образовавшаяся структура оказывается нестабильной и начинает распадаться через 2 h после возникновения (через 3 h после магнитной обработки), и микротвердость возвращается к исходному значению (рис. 1). Но это еще не окончательное восстановление исходной структуры, так как повторное магнитное воздействие не даст того же значения  $\Delta H/H_0$ . Скорее всего, в последующие 1–2 недели происходит восстановление связи кислорода с йодом.

Авторы благодарят Д.Г. Харламова, Н.А. Симинела, Н.С. Козлову, М.И. Петржика и М.В. Колдаеву за помощь в работе, В.И. Альшица и Е.В. Даринскую за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 3 (1988).
- [2] А.Л. Бучаченко. Успехи химии **68**, 99 (1999).
- [3] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 467 (1987).
- [4] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик. Кристаллография **48**, 826 (2003).
- [5] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккауэр. Кристаллография **48**, 855 (2003).
- [6] Ю.И. Головин. ФТТ **46**, 769 (2004).
- [7] Р.Б. Моргунов. УФН **174**, 131 (2004).
- [8] V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, E.A. Petrzhik. In: Dislocations in solids. V. 14 / Ed. J.P. Hirth. Elsevier, Amsterdam (2008). P. 333–437.
- [9] А.Е. Смирнов, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 852 (1987).
- [10] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, D.V. Lopatin, A.A. Baskakov. Phys. Status Solidi A **160**, 3 (1997).
- [11] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, М.В. Бадельевич, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 114 (1999).
- [12] E.V. Darinskaya, E.A. Petrzhik, Yu.M. Ivanov, S.A. Erofeeva, M.R. Raukhan. Phys. Status Solidi C **2**, 1873 (2005).
- [13] Ю.Л. Кольченко. Магнитомеханический эффект в кристаллах кремния. Автореф. канд. дис. КНУ им. Т. Шевченко, Киев (2006) 20 с.
- [14] В.А. Макара, М.А. Васильев, Л.П. Стебленко, О.В. Коплак, А.Н. Курилок, Ю.Л. Кобзарь, С.Н. Науменко. ФТП **42**, 1061 (2008).
- [15] Е.А. Петржик, Е.В. Даринская, Л.Н. Демьянец. ФТТ **50**, 614 (2008).
- [16] А.И. Пинчук, С.Д. Шаврей. ФТТ **43**, 39 (2001).
- [17] А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккауэр, А.Э. Волошин. ФТТ **47**, 1253 (2005); ФТТ **48**, 1974 (2006).
- [18] М.В. Колдаева, Т.Н. Турская, Р.М. Закалюкин, Е.В. Даринская. Кристаллография **54**, 1009 (2009).
- [19] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик. ФТТ **54**, 305 (2012).
- [20] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, И.А. Пушкин, С.З. Шмурак. ФТТ **43**, 1333 (2001).
- [21] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ФТТ **43**, 827 (2001).
- [22] Е.В. Даринская, М.В. Колдаева. Письма ЖЭТФ **70**, 226 (1999).
- [23] А.А. Блистанов. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. МИСиС, М. (2000). 432 с.
- [24] К.М. Розин, О.Г. Портнов, Л.В. Васильева, Н.С. Козлова, В.В. Гераскин. Изв. вузов. Материалы электрон. техники **1**, 23 (2001).
- [25] Р.Б. Моргунов, А.Л. Бучаченко. ЖЭТФ **136**, 505 (2009).