

Магниточувствительные промежуточные состояния комплексов точечных дефектов, возникающие после закаливания монокристаллов NaCl:Eu

© Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков

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

E-mail: morgunov@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2001 г.)

Обнаружена корреляция между изменением во времени оптических и механических свойств закаленных кристаллов NaCl:Eu и чувствительностью микротвердости этих кристаллов к постоянному магнитному полю. Полученные результаты позволяют судить об атомарном строении магниточувствительных комплексов точечных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-16094) и программы "Университеты России — фундаментальные исследования".

В последнее время обнаружен и активно обсуждается ряд эффектов влияния магнитного поля (МП) с индукцией $B \sim 1$ Т на состояние комплексов точечных дефектов в кристаллах с различными типами межатомной связи. Такие магниточувствительные комплексы (МК) обнаружены в ионных [1,2] и ионно-ковалентных кристаллах [3], в ковалентных кристаллах Si и Ge [4], в структурах металл–оксид–полупроводник [5,6] и др. Модификация МК под действием МП влияет на многие структурно-чувствительные макросвойства твердых тел: механические [1–3], оптические [3], электрические [4–6]. Подчеркнем, что остаточные изменения этих свойств наблюдаются в течение длительного времени после отключения МП (до нескольких суток), что существенно отличает упомянутые эффекты от тех, в которых изменение пластичности [7–9] или, например, фототока [10–12] наблюдается только в процессе действия МП.

Главной причиной, препятствующей детальной разработке механизмов действия МП на МК и объяснению соответствующего типа магнитоэластических и других эффектов влияния МП на физические свойства кристаллов, является недостаток информации об атомарном строении МК. На наш взгляд, ключом к решению этой проблемы может служить установление этапа агрегирования примеси в комплексы, на котором формируются МК, и сравнение этих данных с результатами многочисленных экспериментов по исследованию процессов агрегирования примеси в комплексы дефектов в отсутствие МП [13–17].

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в создании экспериментальных условий для исследования кинетики зарождения и исчезновения МК в магнитном поле и в его отсутствие.

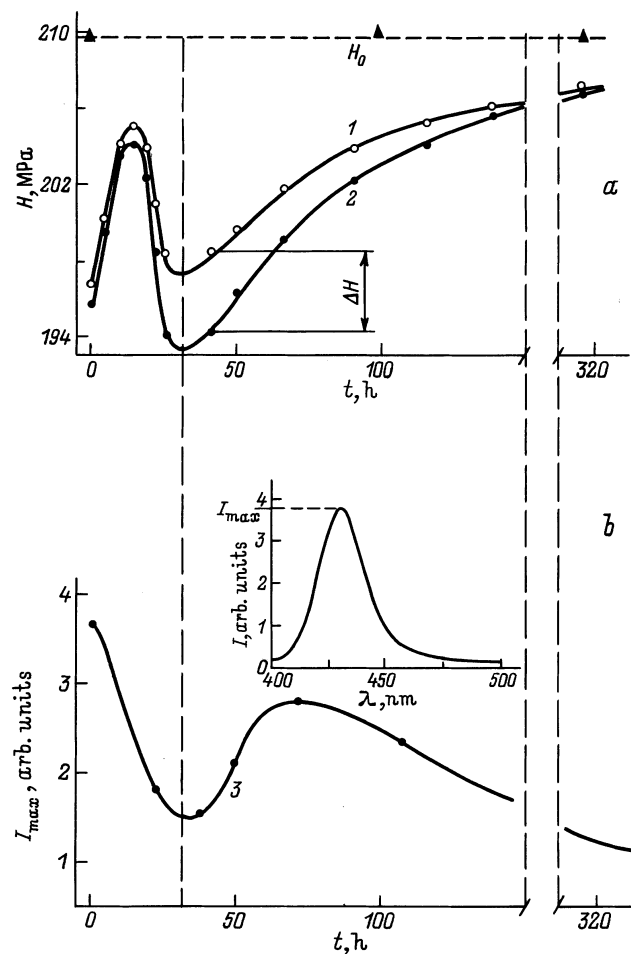
Различные стадии преобразования комплексов точечных дефектов после закаливания наиболее подробно исследованы в ионных кристаллах с примесью Eu [15–22], поскольку о появлении ее различных состояний можно судить по изменениям спектров ЭПР [16,18], тангенса

угла диэлектрических потерь [17,20] и люминесценции [17–19], происходящим со временем, прошедшим после закаливания. Поэтому в настоящей работе были использованы кристаллы NaCl:Eu (0.1 wt.%). Закаливание кристаллов, производимое перед каждой серией измерений, осуществлялось путем их охлаждения на воздухе от температуры 920 К, при которой они были предварительно выдержаны в течение 2 h.

В качестве индикатора состояния примеси, способного изменяться под действием термической обработки или МП, была использована микротвердость кристаллов H (по Виккерсу), измеряемая во всех опытах при нагрузке на индентор 0.2 N и длительности нагружения 10 s. Каждая точка на графиках $H(t)$ является результатом усреднения 40–50 отдельных измерений, большое количество которых позволяло уменьшить погрешность определения H до 0.5% от измеряемой величины, что соответствует одному делению микровинта стандартного микротвердомера ПМТ-3 при длине диагонали отпечатка 145 делений. Кроме того, о вариациях состояния примеси судили по изменению спектров фотолюминесценции, возбуждаемой светом с длиной волны $\lambda = 350$ nm.

Обнаружено, что после закаливания микротвердость кристаллов в отсутствие МП претерпевает немонотонные изменения со временем t выдержки кристаллов при $T = 293$ К (кривая 1 на рисунке, а). В специальной серии экспериментов было проверено, что аналогичные изменения наблюдаются при индентировании и тех кристаллов, которые раскалывались не сразу после закаливания, а лишь непосредственно перед индентированием, производимым на свежесформированной поверхности. Следовательно, немонотонные вариации H связаны с изменением состояния примеси в объеме кристалла и не могут быть объяснены случайными колебаниями атмосферно-чувствительных приповерхностных свойств образцов.

Если закаленные кристаллы после паузы t , выдерживаемой после закаливания при $T = 293$ К, подвергались действию импульса МП (амплитудой 7 Т и



а) Зависимости микротвердости H от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов в образцах, не подвергавшихся действию МП (1), и в образцах, подвергнутых однократной экспозиции в МП ($B = 7$ Т, длительность 10 мс) перед индентированием (2). H_0 — микротвердость кристаллов, не подвергавшихся предварительной закалке или выдержанных после нее в течение нескольких лет при комнатной температуре, ΔH — изменение микротвердости, вызванное действием импульса МП. б) Зависимость интенсивности люминесценции, возбуждаемой светом с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм, в максимуме свечения I_{max} от времени, прошедшего после закаливания (3). На вставке показана зависимость интенсивности люминесценции I от длины волны света λ , на которую настроен фотоприемник.

длительностью 10 мс), а затем индентировались, то в определенном сравнительно узком временном интервале $30 < t < 100$ h микротвердость была меньше, чем в опытах без МП (кривая 2 на рисунке, а). При длительной выдержке кристаллов после закаливания при $T = 293$ К, независимо от того были ли они подвергнуты действию МП, H асимптотически стремится к исходному значению H_0 , соответствующему твердости незакаленных кристаллов (штриховая линия на рисунке, а).

При исследовании люминесценции максимум интенсивности свечения кристаллов I наблюдался при

$\lambda = 427$ нм независимо от их термической предыстории (вставка на рисунке, б). После закаливания были обнаружены также немонотонные изменения интенсивности максимума люминесценции I_{max} во времени (см. рисунок, б). При этом возникновение наибольшей чувствительности H к МП при $t = 30$ h соответствовало понижению интенсивности люминесценции I_{max} до минимального значения. При $t \gg 30$ h интенсивность свечения значительно уменьшалась по сравнению с ее значением в первые моменты времени после закаливания.

Переходя к обсуждению, отметим, что на начальной стадии релаксации подсистемы точечных дефектов (сразу после закаливания) ионы примеси Eu^{2+} , как правило, находятся в диспергированном состоянии в виде изолированных примесно-вакансионных диполей [16,17].

Следовательно, вариации H и I_{max} после закаливания, по-видимому, вызваны образованием различных комплексов, состоящих из примесно-вакансионных диполей $\text{Eu}^{2+} - V$. Наблюдаемая нами люминесценция при $\lambda = 427$ нм соответствует электронным переходам из возбужденного состояния $4f^6 5d$ в основное состояние $4f^7 ({}^8S_{7/2})$ в ионах Eu^{2+} в изолированных диполях, не связанных в комплексы [17]. Изменение кристаллического окружения этих ионов по мере агрегирования диполей в комплексы приводит к смещению максимума полосы поглощения света примесью и изменению интенсивности люминесценции [17,18]. Поэтому изменение I во времени отражает процесс перехода диполей и первых продуктов агрегации (димеров и тримеров) в более сложные комплексы, из которых сравнительно хорошо исследованы только выделения второй фазы Na_2EuCl_4 (с решеткой CsCl) и EuCl_2 (с решеткой CaF₂). Однако эти выделения образуются в течение нескольких месяцев или даже лет при $T = 293$ К [17], и поэтому наблюдаемые нами вариации H и I_{max} во времени, по-видимому, не могут быть объяснены зарождением новых фаз.

Таким образом, из сравнения частей а и б рисунка следует, что МП влияет на промежуточные нестабильные комплексы точечных дефектов, возникающие на начальной стадии агрегирования примеси. Отсутствие чувствительности микротвердости к МП в первые часы после закалки (при $t < 20$ h) означает, что изолированные диполи и димеры, присутствующие на этой стадии, не изменяются в результате экспозиции кристаллов в МП.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать следующие выводы качественного характера.

1) Действию МП не подвержены изолированные примесно-вакансионные диполи и первые продукты агрегации — димеры, имеющиеся в кристалле на начальной стадии послезакалочной релаксации.

2) МП действует на промежуточные неустойчивые комплексы Eu, возникающие из диполей, димеров и тримеров, задолго до того, как из них образуются преципитаты и сравнительно стабильные выделения второй фазы.

3) Конечный итог многостадийного релаксационного процесса не зависит от присутствия МП, которое лишь увеличивает скорость протекания одной из промежуточных стадий релаксации подсистемы точечных дефектов подобно тому, как это происходит при жидко- и твердофазных химических реакциях в органических материалах [23].

Точная идентификация промежуточных комплексов точечных дефектов, чувствительных к МП, и установление их атомарного строения требуют дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, A.A. Dmitrievskii. *Mat. Sci. Eng.* **A288**, 261 (2000).
- [2] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, С.Е. Жуликов, А.А. Дмитриевский. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 5, 400 (1998).
- [3] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, М.В. Бадыевич. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 2, 114 (1999).
- [4] М.Н. Левин, Б.А. Зон. *ЖЭТФ* **111**, 4, 1373 (1997).
- [5] А.Г. Кадменский, С.Г. Кадменский, М.Н. Левин, В.М. Масловский, В.Е. Чернышев. *Письма в ЖТФ* **19**, 3, 41 (1993).
- [6] М.Н. Левин, Ю.О. Личманов, В.М. Масловский. *Письма в ЖТФ* **20**, 4, 27 (1994).
- [7] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 7, 583 (1995).
- [8] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. *ФТТ* **33**, 10, 3001 (1991).
- [9] В.И. Альшиц, Н.Н. Беккауэр, А.Е. Смирнов, А.А. Урусовская. *ЖЭТФ* **115**, 3, 951 (1999).
- [10] Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **50**, 2, 220 (1986).
- [11] Е.Л. Франкевич, Е.И. Балабанов. *Письма в ЖЭТФ* **1**, 6, 33 (1965).
- [12] Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев, С.З. Шмурак, Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **41**, 11, 2097 (1999).
- [13] M. Dubiel, G. Berg., F. Fröhlich. *Phys. Stat. Sol. (b)* **89**, 595 (1978).
- [14] M. Dubiel, G. Berg., F. Fröhlich. *Phys. Stat. Sol. (a)* **55**, 153 (1979).
- [15] J. Garcia, J. Hernandez, E. Carillo, J. Rubio. *Phys. Rev.* **B21**, 11, 5012 (1980).
- [16] A. Muñoz, E. Cabrera, H. Riveros, M. Patrón, J. Rubio. *Phys. Rev.* **B31**, 12, 8196 (1985).
- [17] J. Rubio. *J. Phys. Chem. Sol.* **52**, 1, 101 (1991).
- [18] E. Orozco, J. Soullard, C. Zaldo, F. Agulló-López. *Phil. Mag.* **A50**, 3, 425 (1984).
- [19] C. Zaldo, E. Orozco, A. Mendoza, J. Rubio. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18**, 247 (1985).
- [20] R.W. Dreyfus, R.B. Laibowitz. *Phys. Rev.* **A135**, 5, 1413 (1964).
- [21] A.L. Guerrero, S.C. Jain, P.L. Pratt. *Phys. Stat. Sol. (a)* **49**, 353 (1978).
- [22] J. Poźniak, G. Berg, T. Galbatar. *Phys. Stat. Sol. (b)* **143**, 37 (1987).
- [23] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. *УФН* **155**, 1, 3 (1988).