

Изменение микротвердости немагнитных кристаллов после их экспозиции в магнитном поле Земли и переменном поле накачки в схеме ЭПР

© В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 13 июля 2011 г.)

Обнаружены изменения микротвердости кристаллов ZnO, триглицинсульфата (TGS) и гидрофталата калия (КАР) после их выдержки (30 min) в скрещенных супернизких магнитных полях: поле Земли $B_{\text{Earth}} \approx 50 \mu\text{T}$ и ортогональном к нему переменном поле $\tilde{B} \approx 3 \mu\text{T}$. В кристаллах ZnO микротвердость возрастает, а в TGS и КАР — убывает. Максимальное изменение (10–15%) достигается через 1–3 h после магнитной обработки, а затем наблюдается постепенный возврат микротвердости к исходному значению в течение первых суток. После достаточной паузы эффект полностью воспроизводится в тех же условиях. Резонансная частота поля накачки \tilde{B} отвечает условию ЭПР с g -фактором, близким к двум. Магнитная память обладает сильной анизотропией: для каждого из кристаллов найдено направление, при совпадении которого с вектором магнитного поля Земли B_{Earth} эффект полностью или частично подавляется. В кристаллах ZnO и TGS — это оси симметрии 6 и 2 соответственно. А в кристалле КАР — это направление в плоскости спайности, ортогональное оси 2. Обсуждаются возможные физические механизмы наблюдаемых явлений.

Работа поддержана фондом РФФИ (грант № 10-02-01099-а).

1. Введение

Влияние магнитного поля на реальную структуру и пластичность немагнитных кристаллов активно изучается с 80-х годов прошлого века. Вначале было обнаружено [1] изменение картины декорирования поверхности кристаллов NaCl через 1–2 недели после их выдержки в магнитном поле, отражающее диффузионную перестройку распределения примесных скоплений, вызванную магнитным воздействием. Затем был открыт магнитоэластический эффект (МПЭ) [2]: перемещение дислокаций в кристаллах NaCl в процессе их выдержки в постоянном магнитном поле. Был также обнаружен эффект памяти, который проявлялся в изменении микротвердости кристаллов LiF [3] и повышении подвижности дислокаций в кристаллах NaCl [4] после их магнитной „обработки“. Наблюдавшиеся в [3,4] изменения механических свойств кристаллов сохранялись лишь в течение определенного времени и постепенно исчезали.

Последующие исследования в ряде независимых научных групп показали, что аналогичные явления наблюдаются в самых разнообразных немагнитных материалах (см. обзоры [5–9]). В зависимости от типа примеси, магнитное воздействие на один и тот же материал может приводить как к его пластификации, так и к упрочнению. Такие изменения происходят вследствие магнитоиндуцированного преобразования структуры примесных центров. Магнитное поле переводит радикальные спиновые пары в состояние, снимающее запрет на определенный электронный переход. В результате структура центра, сила его взаимодействия с дислокацией, а также его

подвижность в кристалле могут существенно измениться. Таким образом, магнитное влияние на механические свойства кристаллов по своей природе аналогично известным спин-зависимым явлениям в физике и химии [10,11].

Роль магнитного поля в таких явлениях заключается не в силовом или энергетическом поддержании происходящих изменений, а в иницировании нового пути релаксации, который возникает в результате спинового превращения. При этом перестройка центров на дислокациях, уменьшающая силу пиннинга, происходит *in situ* в магнитном поле и приводит к перемещению дислокаций под действием внутренних напряжений, т.е. к почти немедленной релаксации дислокационной структуры. В эффектах памяти, происходящих в примесных комплексах в объеме кристалла, спиновые превращения в отдельных примесных атомах приводят к распаду комплексов и перестройке их скоплений. Но эти релаксационные изменения структуры происходят за диффузионные времена, что выглядит как задержка реакции материала на магнитное воздействие. По-видимому, именно эта задержка наблюдалась в первых опытах [1].

В связи с отмеченной разницей, процессы *in situ* в магнитоэластичности с точки зрения их механизмов и физических зависимостей от разнообразных экспериментальных факторов, понятию к настоящему времени значительно глубже [5–9], чем эффекты памяти. Впрочем, и последние уже обсуждаются на уровне их микромеханизмов [12–14].

Спиновая природа рассматриваемых явлений получила прямое экспериментальное подтверждение после

наблюдения резонансного варианта магнитоэластического эффекта [15] и эффектов магнитной памяти [16–18] в схеме ЭПР, когда магнитная обработка кристаллов осуществлялась в скрещенных полях (постоянном и микроволновом). В этом случае изменение спиновых состояний происходило не путем эволюции в постоянном магнитном поле, а посредством резонансных переходов между зеемановскими уровнями. Упомянутые резонансы были найдены не только в кристаллах NaCl [15,16], но и в кремнии [17,18]. В отличие от стандартных экспериментов ЭПР, в которых измеряется поглощение переменного поля накачки, в этих опытах строились пики микротвердости [16], дислокационных пробегов [15–17] или стартовых напряжений для движения дислокаций [18].

Почти все эксперименты [15–18] были выполнены на обычной для ЭПР частоте 9.5 GHz при амплитуде постоянного магнитного поля ~ 0.3 Т. Лишь один опыт был проведен [16] на более низкой частоте 152 MHz при магнитном поле ~ 5 мТ. Полученный при этом пик дислокационных пробегов в NaCl не уступал по высоте высокочастотным пикам в аналогичных кристаллах. В недавних работах [19,20] реализована идея наблюдения этого резонанса на еще более низких частотах ~ 1 MHz, когда в качестве постоянного внешнего поля можно использовать магнитное поле Земли. Было показано, что и в супернизких скрещенных магнитных полях (поле Земли $\sim 10^{-4}$ Т и поле переменного тока $\sim 10^{-6}$ Т) в кристаллах NaCl наблюдаются (*in situ*) резонансные пики дислокационных перемещений.

Сам факт наблюдения отклика системы в условиях ЭПР на таких частотах показывает, что время спин-решеточной релаксации в центрах на дислокациях на несколько порядков выше оценок 10^{-7} – 10^{-9} с, принятых в высокочастотном ЭПР. Косвенная экспериментальная оценка в [20] дала для этого времени величину $\tau_{sl}^d \sim 10^{-4}$ с, что согласуется с ранее полученными [5,9] значениями для МПЭ в статическом поле. В работах [19,20] большие значения времени τ_{sl}^d связываются с низкочастотными локальными модами дислокационных колебаний. Возникает естественный вопрос, в какой степени это свойство специфично для центров пиннинга на дислокациях, а следовательно для процессов магнитоэластичности (*in situ*). Время спин-решеточной релаксации в эффектах памяти ранее не оценивалось, поэтому вопрос о существовании этих эффектов в условиях низких частот оставался открытым.

Для ответа на этот вопрос и предпринято настоящее исследование, целью которого является проверка существования эффектов памяти в условиях ЭПР в магнитном поле Земли. Для этого изучалась микротвердость ионно-ковалентного полупроводника ZnO и молекулярных кристаллов с водородными связями: пьезоэлектрика гидрофталата калия [Potassium (K) Acid Phthalate — KAP] и триглицинсульфата (TGS), находящегося при комнатной температуре в сегнетофазе. Выбор этих объектов продиктован тем, что в них ранее уже обнаружены

эффекты памяти после их экспозиции в постоянном магнитном поле. В ZnO и KAP это фиксировалось по изменению их микротвердости [21–23], а в TGS — по трансформации его сегнетоэлектрических свойств [24].

2. Исследуемые кристаллы и методика экспериментов

Гексагональные кристаллы ZnO (6mm) были выращены методом гидротермального синтеза. Ромбические кристаллы KAP (mm2) и моноклинные кристаллы TGS (в сегнетофазе — точечная группа 2) были выращены из водных растворов методом снижения температуры. Образцы ZnO вырезались в виде пластин размером $\sim 4 \times 4 \times 2$ мм с заданной кристаллографической ориентацией и полировались. Образцы TGS ($\sim 5 \times 5 \times 1$ мм) и KAP ($\sim 4 \times 3 \times 0.5$ мм) выкалывались по плоскостям спайности (010) из одной пирамиды роста одного кристалла.

Измерения микротвердости кристаллов проводились методом Виккерса на оптическом микроскопе Neophot-21 со специальной приставкой. Каждое значение микротвердости H определялось по усредненному размеру диагоналей 20–25 отпечатков индикатора. При этом статистическая погрешность составляла 1.5–3%. Начальное (до магнитной обработки) значение микротвердости H_0 находилось по одной или нескольким сериям измерений, разнесенными по времени. В кристаллах KAP в качестве контрольного использовался зеркальный скол образца, который не подвергался магнитной обработке и измерялся одновременно со своим „двойником“, побывавшим в скрещенных магнитных полях. Разброс значений H_0 в контрольных образцах KAP не превышал 4%. Колебания величины H_0 для кристаллов ZnO и TGS до их магнитной обработки были еще ниже, $\sim 2\%$.

После измерения начальной микротвердости образцы выдерживались в течение 30 min в скрещенных магнитных полях: поле Земли и перпендикулярном ему поле переменного тока. Амплитуда и направление магнитного поля Земли были измерены непосредственно в месте нахождения образца в установке. Вектор поля $\mathbf{V}_{\text{Earth}}$ составлял с вертикалью угол $\theta \approx 29.5^\circ$, а его длина равнялась $V_{\text{Earth}} = 49.9 \mu\text{T}$. Концентрическое переменное магнитное поле $\tilde{\mathbf{V}}$ создавалось в коаксиальной камере вокруг провода, по которому пропускался синусоидальный переменный ток заданной частоты. В настоящей работе использовалось переменное поле фиксированной амплитуды $\tilde{V} = 3.12 \mu\text{T}$. Его частота ν варьировалась в интервале 1.37–1.41 MHz, середина которого примерно отвечает классическому парамагнитному резонансу

$$h\nu = g\mu_B V_{\text{Earth}}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, g — g -фактор, μ_B — магнетон Бора. При $\nu = 1.39$ MHz формула (1) дает $g \approx 1.987$. На рис. 1 показана взаимная ориентация исследованных кристаллов и магнитных полей $\mathbf{V}_{\text{Earth}}$ и $\tilde{\mathbf{V}}$.

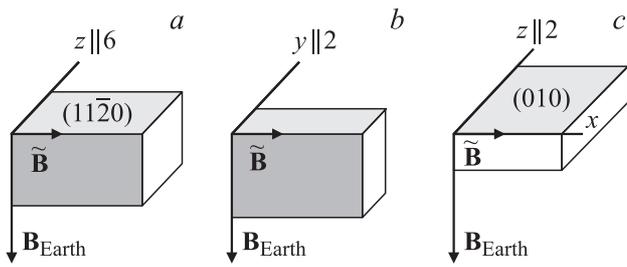


Рис. 1. Взаимная ориентация магнитного поля Земли $\mathbf{B}_{\text{Earth}}$, поля накачки $\tilde{\mathbf{B}}$ и кристаллографических осей монокристаллов ZnO (a), TGS (b) и KAP (c). Затонированные грани — плоскости индентирования.

Микротвердость измерялась сразу после магнитной обработки и через каждый час в течение первых 4–5 часов, а затем 1–3 раза в течение нескольких последующих суток. Для всех трех кристаллов величина отклонения микротвердости H от начального значения H_0 сначала возрастала, достигала максимума через 1–3 h после обработки, а затем постепенно релаксировала обратно к исходному значению (рис. 2, a). Для возврата микротвердости к начальному уровню обычно требовалось несколько часов. Однако сам по себе выход микротвердости на этот уровень не означает полной релаксации кристалла к равновесному состоянию. Обратимость наблюдаемых магнитных эффектов достигалась после значительно большей паузы (порядка 1–2 недель). Та же задержка обратимости микротвердости после обработки кристаллов ZnO и KAP в статическом магнитном поле ранее наблюдалась в [21–23]. Задержка

возврата чувствительности микротвердости кристаллов к магнитным воздействиям впервые была обнаружена на кристаллах C_{60} [25].

Зависимости $H(t)$, аналогичные кривой, приведенной на рис. 2, a, были измерены для серии частот ν поля $\tilde{\mathbf{B}}$ в интервале $\nu = 1.37\text{--}1.41$ MHz. По этим данным для каждого образца находилось максимальное изменение его микротвердости $\Delta H_{\text{max}} = H - H_0$, отвечающее оптимальному времени задержки t_{opt} . А по зависимости ΔH_{max} от ν находилась резонансная частота ν_{res} . Ниже приведены зависимости микротвердости H от времени t после экспозиции всех кристаллов в магнитных полях $\mathbf{B}_{\text{Earth}}$ и $\tilde{\mathbf{B}}$ при $\nu = \nu_{\text{res}}$ и отношения $\Delta H/H_0$ от ν при $t = t_{\text{opt}}$.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Кристалл ZnO. В кристаллах ZnO обнаружено увеличение микротвердости ($\Delta H > 0$) после их обработки в скрещенных магнитных полях в условиях ЭПР. На рис. 2 представлены зависимости микротвердости H от времени t , прошедшего после магнитной обработки образцов, для плоскостей индентирования (1120) (рис. 2, a) и (0001) (рис. 2, b) при частоте поля накачки $\nu = \nu_{\text{res}} = 1.39$ MHz. Экспериментальные точки 1 указывают средние значения микротвердости на этих поверхностях, измеренные в исходном состоянии до экспозиции кристаллов. В обоих случаях скрещенные магнитные поля $\mathbf{B}_{\text{Earth}}$ и $\tilde{\mathbf{B}}$ принадлежали базисной плоскости кристалла, оставаясь ортогональными друг другу (рис. 1, a). Аналогичная кривая $H(t)$ была получена ранее [21] на грани (1010) кристалла ZnO, выдержанного

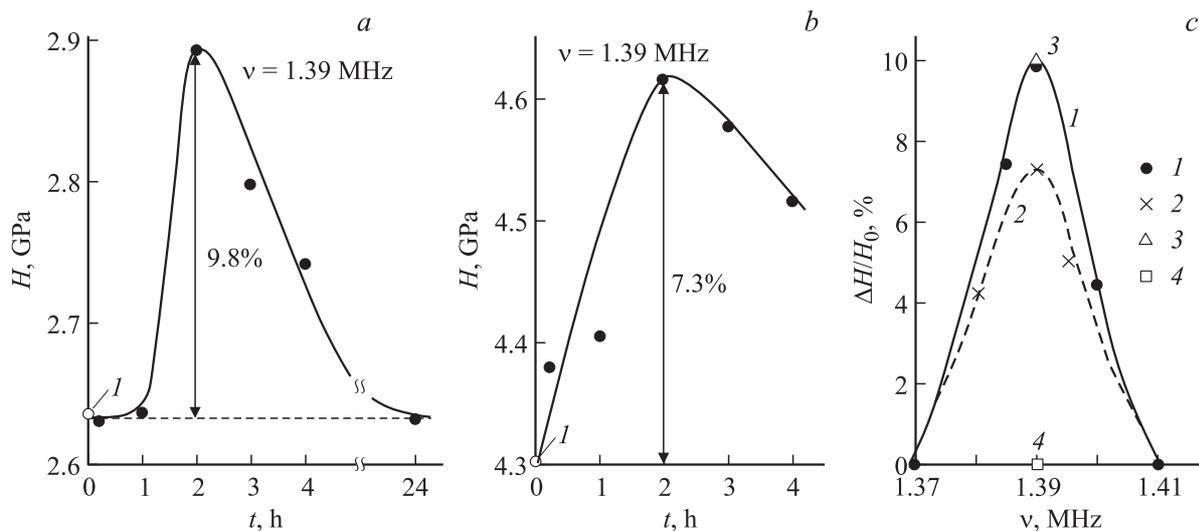


Рис. 2. Зависимость микротвердости H кристалла ZnO от времени после обработки кристалла в скрещенных магнитных полях: при индентировании граней (1120) (a) и (0001) (b). В процентах указаны максимальные изменения микротвердости ΔH по отношению к начальному уровню H_0 , отмеченному точками 1. c — зависимость относительного изменения микротвердости тех же граней от частоты при $t = t_{\text{opt}}$. Экспериментальные линии 1 и 2 отвечают плоскостям индентирования (1120) и (0001). 3 и 4 — на плоскости индентирования (1120) при ориентациях $\tilde{\mathbf{B}} \parallel 6$ и $\tilde{\mathbf{B}} \parallel \mathbf{B}_{\text{Earth}}$ соответственно.

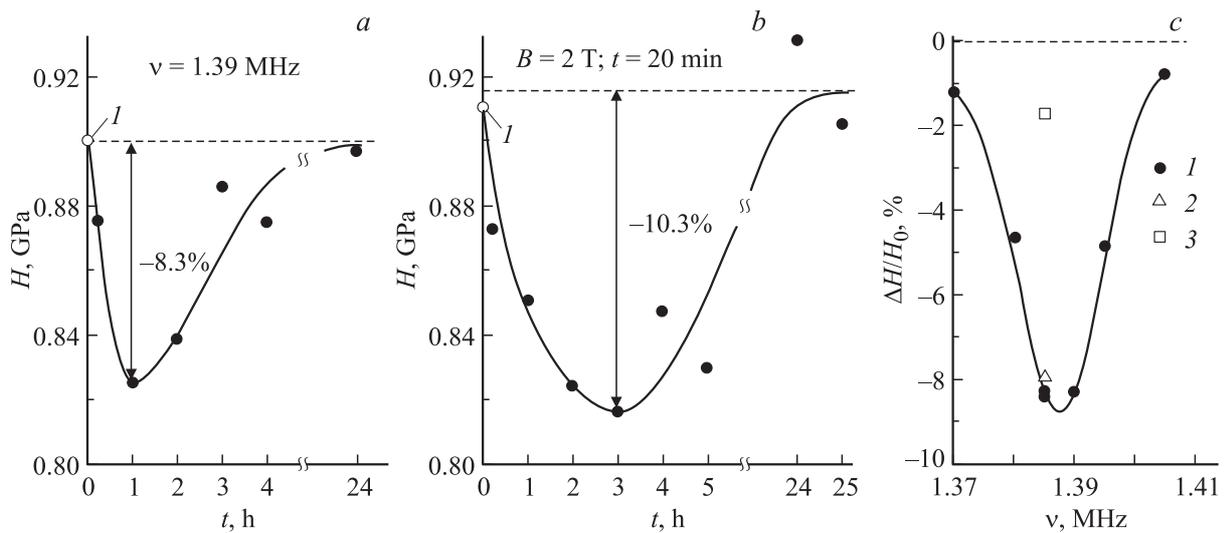


Рис. 3. Зависимость микротвердости H кристалла TGS от времени после обработки кристалла: в скрещенных магнитных полях (а) и в постоянном магнитном поле (b). В процентах указаны максимальные изменения микротвердости ΔH по отношению к начальному уровню H_0 , отмеченному точками I . с — зависимость относительного изменения микротвердости TGS от частоты поля накачки при $t = t_{\text{opt}}$. I — обработка образцов в скрещенных полях в геометрии рис. 1, b. 2, 3 — при ориентации $\vec{B} \parallel 2$ и $2 \parallel \vec{V}_{\text{Earth}}$ соответственно.

в течение 40 min в постоянном магнитном поле $B = 2$ T, перпендикулярном этой грани (т.е. принадлежащем базисной плоскости, как и \vec{V}_{Earth}). Таким образом, резонансная обработка кристалла в супернизких скрещенных магнитных полях по своему воздействию эквивалентна магнитной обработке в несопоставимо высоком постоянном поле.

На рис. 2, с приведены резонансные зависимости I и 2 относительного изменения микротвердости $\Delta H/H_0$ от частоты ν для двух плоскостей индентирования, показанных на рис. 1, а и соответствующих кривым на рис. 2, а и 2, б. Все точки I на сплошной кривой для повышения точности результата измерены для одного образца с интервалом 2 недели. Из сравнения частотных и временных зависимостей следует, что переход от плоскости индентирования (11 $\bar{2}$ 0) к гораздо более жесткой базисной плоскости (0001) приводит к небольшому уменьшению высоты резонансного максимума, но сохраняет его частоту ν_{res} и оптимальное время t_{opt} . На том же рис. 2, с показаны результаты проверки анизотропии эффекта по отношению к ориентации полей \vec{V}_{Earth} и \vec{B} :

1) поворот поля накачки \vec{B} вокруг поля \vec{V}_{Earth} на 90° из базисной плоскости (рис. 1, а) в положение $\vec{B} \parallel z \parallel 6$ практически не влияет на резонансный пик (рис. 2, с, 3);

2) поворот образца вокруг поля \vec{B} на 90° в положение $z \parallel 6 \parallel \vec{V}_{\text{Earth}}$ подавляет резонанс (рис. 2, с, 4). То же наблюдалось [21] и в статическом эффекте памяти ZnO.

3.2. Кристалл триглицинсульфата. Магнитная обработка молекулярных кристаллов TGS и KAP приводит к уменьшению их микротвердости. На рис. 3, а показана временная зависимость микротвердости для образца TGS, прошедшего магнитную обработку в гео-

метрии рис. 1, б при резонансной частоте поля накачки $\nu_{\text{res}} = 1.39$ MHz. Как видно из рисунка, минимум зависимости $H(t)$ достигается примерно через 1 h после экспозиции. Для сравнения была измерена временная зависимость микротвердости кристалла TGS (рис. 3, б), выдержанного в течение 20 min в постоянном магнитном поле $\vec{B} = 2$ T, ориентированного так же, как \vec{V}_{Earth} на рис. 1, б. Таким образом и в кристалле TGS глубины минимумов на рис. 3, а и 3, б вполне сравнимы при очевидной несопоставимости магнитных полей.

Рис. 3, с демонстрирует резонансный пик зависимости относительного уменьшения микротвердости от частоты. На этом рисунке, кроме резонансной кривой, отвечающей ориентации, показанной на рис. 1, б, приведены также результаты теста на анизотропию эффекта, аналогичные случаю кристалла ZnO. Поворот поля накачки \vec{V}_{Earth} на 90° в позицию $\vec{B} \parallel 2$ практически не влияет на эффект (рис. 3, с, 2). А поворот кристалла вокруг \vec{B} в позицию $2 \parallel \vec{V}_{\text{Earth}}$ значительно ослабляет эффект (рис. 3, с, 3). Для постоянного поля $\vec{B} \parallel 2$, согласно [24], исчезает магнитное влияние на сегнетоэлектрические свойства TGS.

3.3. Кристалл гидрофталата калия. Так же как и другие кристаллы, образец KAP подвергался действию скрещенных магнитных полей в геометрии, показанной на рис. 1, с, после чего измерялась его микротвердость в зависимости от времени, прошедшего с момента окончания экспозиции (рис. 4, а). Из шести образцов три имели максимум изменений на одинаковой частоте 1.385 MHz, остальные — на 1.390 и 1.395 MHz. На рис. 4, а приведена усредненная для трех идентичных образцов зависимость $H(t)$. Изменения микротвердости

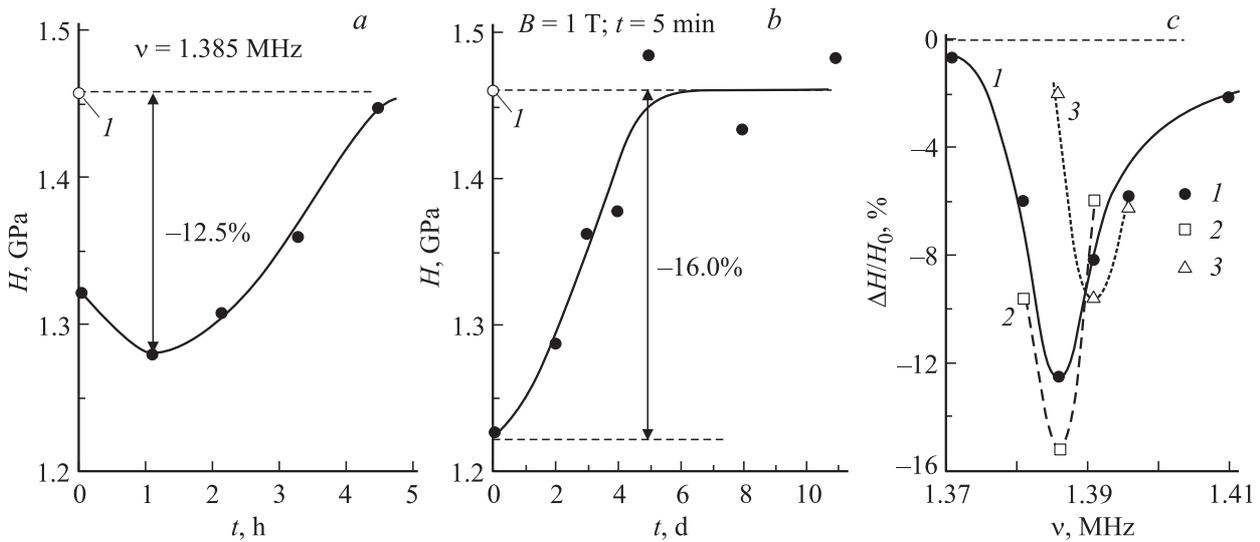


Рис. 4. Зависимость микротвердости H кристалла КАР от времени после обработки кристалла: в скрещенных магнитных полях (a) и в постоянном магнитном поле $\mathbf{B} \parallel 2$ (b). В процентах указаны максимальные изменения микротвердости ΔH по отношению к начальному уровню H_0 , отмеченному точками I . c — зависимость относительного изменения микротвердости КАР от частоты при $t = t_{opt}$. I — при ориентации, показанной на рис. 1, c ; $2, 3$ — при ориентациях $2 \parallel \mathbf{V}_{Earth}$, $\tilde{\mathbf{V}} \parallel x$, и $x \parallel \mathbf{V}_{Earth}$, $\tilde{\mathbf{V}} \parallel 2$ соответственно.

в кристаллах КАР достигают максимума через 1–2 h после их экспозиции в скрещенных полях, а затем относительно быстро спадают. Ранее в тех же кристаллах, выдержанных 5 min в постоянном магнитном поле $B = 1$ Т, параллельном оси симметрии 2, наблюдался более медленный возврат микротвердости к исходному состоянию за несколько суток (кривая на рис. 4, b построена по данным [23]). Эта разница в кинетике возврата кристаллов, обработанных в постоянном магнитном поле и в резонансных условиях настоящего эксперимента, отличает кристаллы КАР от кристаллов ZnO и TGS, где возврат микротвердости по-разному обработанных кристаллов происходил примерно одинаково.

Частотная зависимость относительных изменений микротвердости, усредненная по трем идентичным образцам, приведена на рис. 4, c (кривая I соответствует геометрии рис. 1, c). Резонансная зависимость для КАР немного уже, чем для кристаллов ZnO и TGS (рис. 2, c и 3, c) и несколько сдвинута по частоте ($g = 1.980$).

Тест на анизотропию эффекта показал, что изменение геометрии эксперимента, отвечающее повороту кристалла вокруг кристаллографической оси $x \parallel \tilde{\mathbf{V}}$ на 90° так, чтобы ось симметрии $2 \parallel z$ стала параллельной полю Земли ($2 \parallel \mathbf{V}_{Earth}$), немного увеличивает изменения микротвердости при той же частоте ν_{res} и g -факторе (кривая 2 на рис. 4, c). А при выборе ориентации $x \parallel \mathbf{V}_{Earth}$, $z \parallel 2 \parallel \tilde{\mathbf{V}}$ эффект уменьшается и смещается по частоте (кривая 3 на рис. 4, c), $g = 1.987$.

Отметим для сравнения, что изменение микротвердости после выдержки образца КАР в постоянном магнитном поле было максимальным для ориентации

$\mathbf{B} \parallel z$, немного меньше для $\mathbf{B} \parallel y$ и практически исчезло для $\mathbf{B} \parallel x$ [24].

4. Обсуждение

Эффекты магнитной памяти, проявляющиеся в изменении микротвердости трех исследованных кристаллов, по-видимому, связаны с перестройкой в них примесных комплексов в результате резонансной магнитной обработки. К сожалению, об этих комплексах известно совсем немного.

Из трех изучавшихся кристаллов высокочастотный ЭПР наблюдается только в кристаллах ZnO, так как по технологии гидротермального синтеза в них вводится магнитоактивная примесь Li. Магнитный резонанс литиевого центра обладает аксиальной симметрией относительно гексагональной оси кристалла [26]. В магнитном поле, перпендикулярном оси 6, ЭПР-сигнал представляет собой квартет близко расположенных линий, характеризуемых $g_{\perp} = 2.0260 \pm 0.0008$. При магнитном поле вдоль оси 6 сигнал имеет вид одиночной линии, отвечающей $g_{\parallel} = 2.0030 \pm 0.0008$.

В совершенной решетке ZnO каждый ион Zn^{2+} находится в центре правильного тетраэдра, в вершинах которого находятся четыре иона O^{2-} . Примесные атомы лития в кристалле либо замещают ионы Zn^{2+} в центре тетраэдра, либо попадают в междоузлия. При вхождении иона Li^+ вместо Zn^{2+} один из анионов O^{2-} тетраэдра, обычно принадлежащий базисной плоскости, может отдать один электрон либо ближайшему междоузельному иону Li_i^+ , либо в зону проводимости. Судя по данным ЭПР [26], именно так устроен парамагнитный примесный центр в кристалле ZnO. По-видимому, магнитное

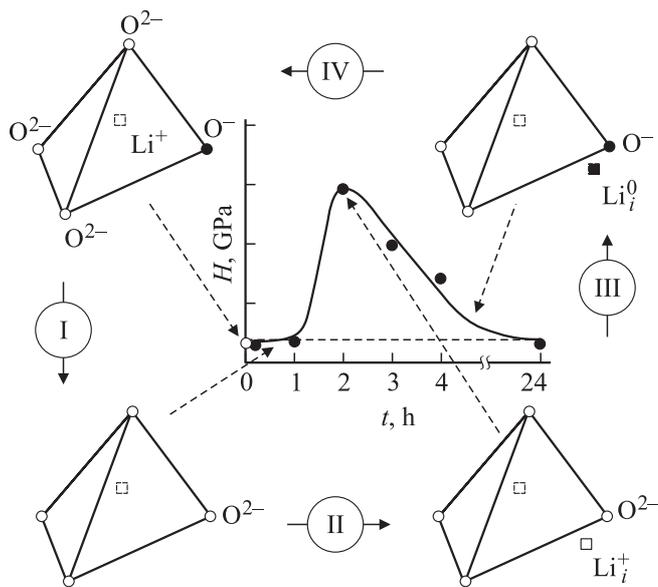


Рис. 5. Схематическое изображение четырех возможных стадий преобразования примесного центра в кристалле ZnO.

взаимодействие на кристалл (резонансное или статическое) стимулирует преобразование этих комплексов к структуре с менее подвижными дефектами и большей микротвердостью.

Например, можно себе представить следующую четырехстадийную трансформацию примесного комплекса, показанную на рис. 5. На первой (I) стадии (~ 30 min) в результате магнитной обработки ионы O^- в примесных центрах захватывают дополнительные электроны: $O^- \rightarrow O^{2-}$. Роль магнитной обработки заключается в формировании требуемого принципом Паули когерентного S -состояния пары электронов, образующих анион O^{2-} . Захват электрона не меняет микротвердости образца, но делает центры заряженными и включает кулоновское притяжение к ним межузельных ионов Li_i^+ . Начинается вторая (II) стадия процесса, заключающаяся в электродиффузии этих ионов к заряженным примесным комплексам. В течение 2–3 h формируются сильно связанные и малоподвижные конгломераты из заряженных центров и межузельных ионов Li_i^+ . Этот процесс сопровождается ростом микротвердости образца. Далее начинается третья (III) стадия трансформации: второй электрон с иона кислорода переходит на литий, $O^{2-}Li_i^+ \rightarrow O^-Li_i^0$, и связь последнего с исходным комплексом сильно уменьшается. В результате через несколько часов микротвердость практически возвращается к исходному уровню. Заключительная четвертая (IV) стадия процесса заключается в уходе межузельных атомов Li_i^0 от примесных тетраэдров. Только после этого структура центра полностью возвращается к исходной равновесной конфигурации. Судя по нашим данным, заключительная стадия диффузионного ухода атомов лития от примесных комплексов является самой длительной. Действительно, обратимость магнитной чув-

ствительности образцов к магнитной обработке возвращается только через 1–2 недели.

Применительно к кристаллам TGS ранее было обнаружено [24], что их экспозиция в постоянном магнитном поле 0.08 Т в течение 30 min приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического перехода и увеличению диэлектрической проницаемости в точке Кюри. Как и в наших исследованиях, эффект наблюдался при перпендикулярности постоянного магнитного поля и полярной оси кристалла и отсутствовал при их параллельности. И нами, и авторами [24] измерения проводились на номинально чистых кристаллах, где примесный состав трудно определить. Считается, что в этих кристаллах могут присутствовать парамагнитные ионы Fe^{3+} и Cr^{3+} . Кристалл триглицинсульфата, в соответствии со своим названием, представляет собой сложную упаковку молекул глицина и сульфат-ионов, связанных между собой водородными связями. В элементарной ячейке TGS имеются три молекулы глицина: одна (I) непланарная в виде глицина ($NH_3^+CH_2COO^-$) и две почти плоские (II и III) в виде глициния ($NH_3^+CH_2COOH$). ЭПР-исследования кристаллов TGS, специально легированных железом и хромом, показали, что ионы Fe^{3+} и Cr^{3+} образуют комплексы с двумя молекулами глицина (II и III) и двумя атомами кислорода сульфатных групп. Молекулы глицина и Fe^{3+} (или Cr^{3+}) лежат вблизи плоскости, перпендикулярной полярной оси. Связь ионов примеси и ионов кислорода направлена вдоль полярной оси. Такая структура комплекса может осложнять переполяризацию глицина I за счет блокирования движения сульфатных групп. Авторы [24] предполагают, что магнитное поле вызывает распад примесных комплексов. При этом восстанавливается подвижность глицина I, что усиливает сегнетоэлектрические свойства TGS. К тому же распад комплексов должен увеличивать подвижность доменных стенок, а следовательно, и диэлектрическую проницаемость. Можно лишь добавить, что распад комплексов может одновременно приводить и к наблюдаемому нами уменьшению микротвердости кристалла.

Сильная анизотропия наблюдаемых нами низкочастотных резонансов в кристаллах ZnO и TGS, при которой эффект практически исчезает для направления оси симметрии кристалла вдоль магнитного поля Земли, совпадает с анизотропией статических магнитных воздействий в тех же кристаллах. При этом она радикально отличается от обычного высокочастотного ЭПР в ZnO, для которого, как мы видели, $g_{\parallel} \approx 2$. В то же время аналогичная сильная анизотропия наблюдалась также в подвижности дислокаций *in situ* в кристаллах NaCl под действием статического магнитного поля [5,9], а также в условиях ЭПР в магнитном поле Земли [19,20].

Можно предположить, что в исследованных здесь эффектах памяти, как и в упомянутых эффектах *in situ*, мы имеем дело с процессами спин-решеточной релаксации двух типов. Один из них определяется обычным фононным спектром и характеризуется короткими временами $\tau_{sl} \sim 10^{-7} - 10^{-9}$ s, которые, однако, много

больше периода $T \sim 10^{-10}$ s коротковолнового ЭПР и полностью определяют спектральную ширину его линий. С другой стороны, время τ_{sl} намного меньше периода накачки $T \sim 10^{-6}$ s в наших резонансах в магнитном поле Земли. В этих условиях средние значения магнитных моментов примесных центров за время T были бы близки к нулю и наши низкочастотные эффекты не существовали, если бы не второй тип релаксации, лимитируемый значительно более медленными локальными колебаниями дефектов. Как уже указывалось выше, в процессах *in situ* ему отвечают времена релаксации $\tau_{sl}^d \sim 10^{-4} \gg T$. В результате средний магнитный момент примесного центра на дислокации

$$\bar{\mathbf{M}} = \frac{1}{\Delta t} \int_{-\Delta t/2}^{\Delta t/2} dt \mathbf{M}(t) \quad (2)$$

оказывается отличным от нуля неравновесным вектором с фиксированной ориентацией и длиной, медленно убывающей до нуля за время $\sim \tau_{sl}^d$ (в формуле (2) интервал Δt выбран так, чтобы $\tau_{sl} \ll \Delta t \ll T$). Поэтому выбор ориентации кристалла, при которой $\bar{\mathbf{M}} \perp \mathbf{V}_{\text{Earth}}$ дает нулевое взаимодействие примесного центра с магнитным полем Земли и „выключает“ ЭПР [19,20]. По-видимому, нечто подобное происходит и с нашими эффектами памяти в кристаллах ZnO и TGS.

В кристаллах КАР полное подавление эффекта для трех исследованных ориентаций не обнаружено, хотя заметная анизотропия явно имеет место. Это может быть связано с тем, что в этих кристаллах имеется целый набор разных примесей. В наших образцах КАР по данным эмиссионной спектроскопии присутствуют следующие примеси (в единицах 10^{-3} wt.%): Fe — 1, Ti — 1, Na \sim 100, Mg — 3, Ca — 30, Si \sim 3, Al — 2 (всего 140) [23]. Такого количества примесей недостаточно для наблюдения обычного ЭПР-сигнала. Спектр ЭПР в кристаллах КАР со специально введенной при росте примесью Cr^{3+} 0.06 wt.% имел сложную структуру, что свидетельствует о наборе нескольких неэквивалентных позиций атомов Cr в решетке [27]. Двух- или трехвалентному атому примеси необходимо заместить два или три катиона K^+ либо H^+ , что вызывает значительные искажения кристаллической решетки. Позиции каждого из четырех катионов в элементарной ячейке неэквивалентны.

Набор разных примесей, встроенных в разных позициях в кристалл, мог бы дать целый спектр частот в условиях скрещенных полей. Возможно, именно этим объясняется существование как минимум двух надежно выявленных резонансных частот, на которых проявляется эффект изменения микротвердости после обработки кристалла в скрещенных магнитных полях. Судя по нашим данным, вхождение примесей в кристалл является слоисто-неоднородным. Действительно, с одной стороны в кристаллах КАР наблюдается высокая повторяемость эффекта на одном образце, с другой — близкие, выколотые из одного кусочка, даже соседние, образцы могут

иметь разные резонансные частоты. Поэтому можно предположить, что по плоскостям спайности примеси распределены достаточно однородно, а в перпендикулярном спайности направлении [010] — послойно.

При воздействии на кристалл постоянным магнитным полем хорошая повторяемость эффекта наблюдалась на всех образцах, вырезанных из одной пирамиды роста одного и того же кристалла [22,23]. При этом в геометрии $B \parallel x$ эффект полностью подавлялся [23]. Возможной причиной разницы между статическими и резонансными эффектами памяти в КАР является возбуждение в постоянном магнитном поле широкого спектра переходов в разных дефектных комплексах, в то время как в скрещенных полях возбуждается лишь та их часть, которая удовлетворяет условиям резонанса. Тем самым постоянное поле, возможно, вызывает более значительные перестройки реальной структуры и более медленную последующую релаксацию.

5. Выводы

Резюмируя результаты работы в целом, можно сделать следующие выводы:

1. Обнаружено резонансное изменение микротвердости кристаллов трех разных типов после их экспозиции в скрещенных сверхнизких магнитных полях (постоянном поле Земли и переменном поле накачки) в схеме ЭПР.

2. Само существование резонансного отклика при низких частотах ~ 1 MHz на примесных центрах в объеме кристалла свидетельствует о том, что время спинрешеточной релаксации в этих центрах значительно выше, чем 10^{-6} s.

3. Обнаружена сильная анизотропия наблюдаемых эффектов по отношению к взаимной ориентации кристалла и магнитного поля Земли, сходная с аналогичной особенностью подвижности дислокаций в кристаллах NaCl при таком же резонансном воздействии [19,20].

4. Возможность сильных макроэффектов при добавлении к магнитному полю Земли слабой переменной составляющей на частоте ~ 1 MHz может обещать как важные технологические приложения, так и новые опасности для живых организмов.

Авторы признательны Е.С. Ивановой за помощь в работе, А.Ю. Паленову за измерение поля Земли, Л.Н. Демьянец за предоставление кристаллов ZnO, Т.Н. Турской за предоставление кристаллов КАР и С.А. Минюкову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Г.И. Дистлер, В.М. Каневский, В.В. Москвин, С.Н. Постников, Л.А. Рябинин, В.П. Сидоров, Г.Д. Шнырев. ДАН СССР **268**, 591 (1983).
- [2] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 467 (1987).

- [3] А.Е. Смирнов, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 852 (1987).
- [4] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **58**, 189 (1993).
- [5] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик. Кристаллография **48**, 826 (2003).
- [6] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккавер. Кристаллография **48**, 855 (2003).
- [7] Ю.И. Головин. ФТТ **46**, 769 (2004).
- [8] Р.Б. Моргунов. УФН **174**, 131 (2004).
- [9] V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, E.A. Petrzhik. Magnetoplastic effect in nonmagnetic crystals. In: Dislocations in Solids, V. 14 / Ed. J. P. Hirth. Elsevier, Amsterdam. (2008). P. 333.
- [10] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 3 (1988).
- [11] А.Л. Бучаченко. Успехи химии **68**, 99 (1999).
- [12] V.I. Belyavsky, M.N. Levin. Phys. Rev. B **70**, 104 101 (2004).
- [13] Р.Б. Моргунов, А.Л. Бучаченко. ЖЭТФ **136**, 505 (2009).
- [14] R.V. Morgunov, A.L. Buchachenko. Phys. Rev. **82**, 014 115 (2010).
- [15] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, С.Е. Жуликов, А.А. Дмитриевский. Письма в ЖЭТФ **68**, 400 (1998).
- [16] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский. ЖЭТФ **117**, 1080 (2000).
- [17] Ю.А. Осипьян, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, А.М. Орлов, А.А. Скворцов, Е.Н. Инкина, Й. Танимото. Письма в ЖЭТФ **79**, 158 (2004).
- [18] M.V. Badylevich, V.V. Kveder, V.I. Orlov, Yu.A. Osip'yan. Phys. Status. Solidi C **2**, 1869 (2005).
- [19] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, В.А. Морозов, В.М. Кац, А.А. Лукин. Письма в ЖЭТФ **91**, 97 (2010).
- [20] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, В.А. Морозов, В.М. Кац, А.А. Лукин. ФТТ **53**, 2010 (2011).
- [21] Е.А. Петржик, Е.В. Даринская, Л.Н. Демьянец. ФТТ **50**, 614 (2008).
- [22] М.В. Колдаева, Т.Н. Турская, Е.В. Даринская. Кристаллография **50**, 312 (2005).
- [23] М.В. Колдаева, Т.Н. Турская, Р.М. Закалюкин, Е.В. Даринская. Кристаллография **54**, 1009 (2009).
- [24] М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин. Письма в ЖТФ **29**, 12, 62 (2003).
- [25] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 110 (1999).
- [26] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Оксид цинка. Получение и оптические свойства. Наука, М. (1984). 166 с.
- [27] Т.М. Охрименко, А.Ю. Климова, Г.С. Беликова, А.П. Володин, Е.И. Суворова. Тез. докл. VII Всерос. конф. по росту кристаллов. Изд-во АН АрмССР, Ереван. (1985). С. 70.