

07,08

## Неадиабатические спин-зависимые переходы в кластерах железа как возможная причина магнитоэластического эффекта в кристаллах NaCl:Fe

© О.В. Коплак<sup>1</sup>, П.В. Бовсуновская<sup>1,2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: o.koplak@gmail.com

(Поступила в Редакцию 9 января 2013 г.)

Рассмотрена модель неадиабатических переходов, инициируемых упругими полями напряжений движущихся дислокаций в парах ионов  $Fe^{2+}$ . В отсутствие магнитного поля эти переходы запрещены по спину. В магнитном поле этот запрет снимается. Немонотонная зависимость пробегов дислокаций под действием короткого ( $100 \mu s$ ) импульса магнитного поля от амплитуды импульса в кристаллах NaCl:Fe объясняется в рамках модели неадиабатических переходов в парах  $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ .

### 1. Введение

Представления о неадиабатических переходах в парах атомов [1] обычно применяются для описания химических реакций в газах, где атомы соударяются с высокими относительными скоростями  $\sim 10^5$  м/с. Их сближение индуцирует электронные переходы между уровнями энергии атомов, которые зависят от скорости прохождения области сближения термов [1]. В [2] эта теория была рассмотрена применительно к описанию электронных процессов в деформируемых твердых телах. Было теоретически показано [2], что при высоких скоростях движения дислокаций в кристаллах относительная скорость сближения атомов при скольжении дислокации может даже превышать скорость молекул в газах и приводить к неадиабатическим переходам в атомах примеси в плоскости скольжения дислокаций. Кроме того, даже „медленное“ движение дислокаций в термоактивированном режиме происходит путем поочередного отрыва дислокационных сегментов от стопоров, при котором отделившийся сегмент может иметь высокую локальную скорость движения, хотя в среднем скорость всей дислокации может быть невысокой. В [2] отмечается, что наиболее вероятно проявление неадиабатических переходов в кристаллах с низким фононным трением (т.е. в ионных кристаллах типа NaCl, LiF). Поэтому можно ожидать, что неадиабатические переходы могут иметь место в тех комплексах примеси в плоскости скольжения кристаллов NaCl, к которым дислокационные сегменты приближаются на высокой скорости, даже если в целом режим движения дислокаций носит термоактивированный характер. Экспериментальных подтверждений упомянутому теоретическим предсказанием до сих пор не найдено.

Одним из методов, которые могут быть использованы для экспериментального подтверждения роли неадиабатических переходов, может быть магнитостимулиро-

ванное движение дислокаций, обусловленное синглет-триплетными переходами в комплексах примеси. Подобные представления впервые были предложены группой Альшица для объяснения магнитоэластического эффекта в ионных кристаллах, обнаруженного этой же группой (см. подробные обзоры в [3,4]). Набегающие дислокации способны деформировать пару ионов со спинами, увеличивая расстояние между ними и создавая короткоживущие разделенные состояния пар, в которых магнитное поле может вызывать спин-зависимые переходы [5]. В результате в магнитном поле будут открываться каналы перехода пары спинов из синглетного исходного состояния в антисвязывающее триплетное состояние, из которого пара будет распадаться [6]. Дислокации, как известно, легче преодолевают разделенные атомы, чем их кластеры (пары, тройки и т.п.). Таким образом, с помощью магнитного поля можно регулировать долю разделенных и контактных пар в плоскости скольжения дислокаций [6], что в свою очередь будет увеличивать скорость самих дислокаций. Впервые подобная задача была поставлена и решена Косевичем и Нацником [7], которые показали, что механизм динамического торможения дислокации примесными центрами может быть связан с возбуждением локальных или квазилокальных колебаний в примесных атомах. Косевич и Нацник решили задачу о рассеянии дислокационного волнового пакета на атомах примеси внедрения с учетом возможного возбуждения квазилокальных колебаний примеси и показали, что сила торможения имеет резко выраженный максимум при скорости дислокации порядка скорости звука. При этом были рассмотрены отдельные атомы примеси, а не их кластеры (например, димеры, как в нашей работе).

В [8] было установлено, что зависимость среднего пробега дислокаций  $L$  в кристаллах NaCl от амплитуды импульса магнитного поля  $B$  длительностью  $140 \mu s$  немонотонна — при  $B = 16$  Т наблюдается максималь-

ный пробег дислокаций (подобно рис. 1 в данной работе, где максимум наблюдается при 18 Т). При этом дислокации двигаются под действием внутренних напряжений. Ясно, что в условиях действия одних лишь внутренних напряжений (не превышающих  $1-10 \text{ g/mm}^2$ ) невозможно ожидать надбарьерного движения дислокаций. Если бы средний пробег дислокаций  $\sim 100 \text{ nm}$  набирался только в процессе действия магнитного поля, то импульсу длительностью  $100 \text{ }\mu\text{s}$  соответствовала бы средняя скорость  $v \sim 1 \text{ m/s}$ , что приближалось бы к надбарьерному режиму движения при высоких механических напряжениях (превышающих  $10^3 \text{ g/mm}^2$ ) в кристаллах NaCl [8]. Этот парадокс был разрешен в [9], где методом непрерывного травления было показано, что основная доля дислокационного пробега, вызванного магнитным полем, реализуется уже после импульса магнитного поля. Следовательно, магнитное поле влияет на комплексы примеси в плоскости скольжения дислокации, „подготавливая“ заранее эти комплексы до того, как совершится акт их преодоления дислокацией, происходящий уже в отсутствие магнитного поля.

Все эти особенности магнитопластического эффекта оказываются скрытыми в экспериментах с постоянным магнитным полем, в которых амплитуда поля мала, и реализуется медленное поочередное преодоление дислокациями только тех комплексов, которые находятся в непосредственной близости от дислокационного ядра. В результате „динамический“ и „статический“ магнитопластические эффекты [10] кажутся разными явлениями, хотя, на наш взгляд, они могут иметь единый стартовый процесс — распад комплекса примеси в магнитном поле.

Цели настоящей работы заключаются:

— в получении зависимости пробегов дислокаций как функции амплитуды короткого импульса магнитного поля в кристаллах NaCl:Fe;

— в рассмотрении физических механизмов создания неравновесных пар примесных атомов полем напряжения движущихся дислокаций;

— в установлении вклада неадиабатических синглет-триплетных переходов в комплексах примеси в магнитопластичность кристаллов NaCl в импульсном магнитном поле.

## 2. Методика

В опытах использовались закаленные на воздухе от 700 К монокристаллы NaCl размером  $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$  с концентрацией примесных ионов Fe  $\sim 0.01 \text{ at.}\%$ , определенной методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на поверхности образца. В опытах по исследованию подвижности краевых дислокаций, вводимых стандартным методом нанесения царапин на поверхность образца, измерялось их смещение, вызванное действием МП, которое определялось путем усреднения 70–100 значений пробегов индивидуальных дислокаций, измеренных методом двойного химического травления (в ледяной уксусной кислоте). Процедура

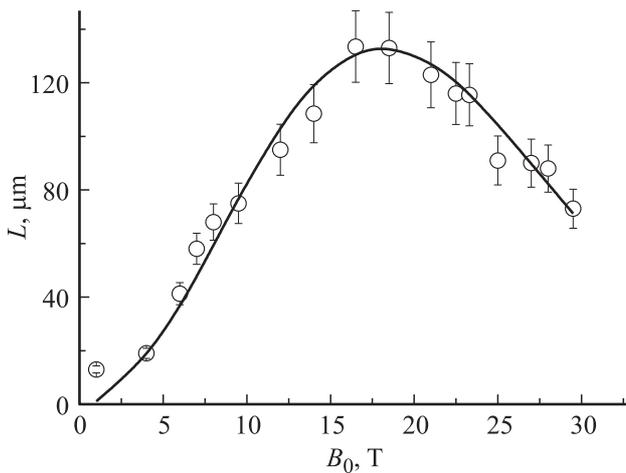
двойного травления в отсутствие внешних воздействий вызвала одинаковый во всех опытах фоновый пробег свежевведенных дислокаций  $L_0 = 10 \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$ , возникающий в результате вытравливания приповерхностных стопоров. Его величина вычиталась из пробегов, полученных в магнитном поле, и рассматривалась только добавка  $L$ , вызванная магнитным полем. Импульсы сильного МП, имевшие форму одного полупериода синусоиды длительностью  $100 \text{ }\mu\text{s}$  и амплитудой до 29 Т, генерировались в медном соленоиде путем разряда батареи конденсаторов. Образец помещался в максимум магнитного поля, где его градиент был близок к нулю.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость среднего пробега краевых дислокаций от амплитуды импульса магнитного поля. Эта зависимость имеет максимум при 18 Т, что невозможно объяснить в рамках одного только „ $\Delta_g$ -механизма“, развиваемого при рассмотрении спин-зависимых процессов в комплексах примесных атомов [5,6]. Представления о неадиабатических переходах в парах  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$  под действием упругого поля набегающей дислокации могут объяснять такой характер полевой зависимости. Спин-зависимые реакции в парах  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$  в недеформированных кристаллах NaCl были обнаружены в [11], где было обнаружено, что димеры железа распадаются под действием магнитного поля, могут быть модифицированы светом в гамма-облученных кристаллах и влияют на микротвердость этих кристаллов. Согласно [1], вероятность перехода между расщепленными по энергии на величину  $V$  термами синглетного ( $-S$ ) и триплетного ( $-T$ ) состояний зависит от скорости сближения термов в момент разделения атомов пары упругими полями движущейся дислокации:

$$W = \exp(-2\pi V^2/hv(F_2 - F_1)). \quad (1)$$

Здесь  $v$  — скорость удаления ионов в паре  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$  под действием упругого поля движущегося дислокационного сегмента,  $h$  — постоянная Планка,  $F_2 - F_1$  — разность крутизны энергетического профиля в  $-S$  и  $-T$ -состояниях пары, пропорциональная силе, действующей на димер со стороны упругого поля дислокации. Поскольку магнитное поле за время сближения термов должно стимулировать синглет-триплетные переходы в парах, величина расщепления термов должна составлять  $V \sim \mu \Delta g B \sim 10^{-6} \text{ eV}$ , где  $\Delta g$  — разность  $g$ -факторов ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в паре, обусловленная неэквивалентностью их окружения и различной степенью примешивания орбитального момента. Для того чтобы магнитное поле могло влиять на мультиплетность пары, термические флуктуации не должны успевать смешивать термы за время синглет-триплетного перехода. Поэтому должно выполняться следующее условие для времени спин-решеточной релаксации  $t_{\text{rel}}$ : скорость прохождения участка сближения термов  $v = \Delta q/t$  должна быть



**Рис. 1.** Зависимость среднего пробега краевых дислокаций  $L$  от амплитуды импульса магнитного поля  $B_0$ . Сплошной линией показана аппроксимация зависимости формулой (3), обсужденной в тексте.

значительно меньше приведенной на длину скорости синглет-триплетного перехода  $\Delta q/t_{S-T} = \Delta q \mu \Delta g B/h$ , но она должна быть значительно выше приведенной скорости релаксации  $\Delta q/t_{rel}$ . Таким образом, получается следующее неравенство для частот  $\mu \Delta g B/h \ll 1/t \ll 1/t_{rel}$ , где  $\mu \Delta g B/h \sim 10^8$  Hz при  $B = 20$  T.

Дислокационный сегмент, набегающий на димер (рис. 1, *a*), способен привести к неадиабатическому электронному переходу в димере при наличии магнитного поля. Попытки преодоления димера дислокационным сегментом могут повторяться многократно. Поэтому при возвратном движении атомов пары может случиться обратный переход из триплетного в синглетное состояние, вероятность которого также растет с увеличением магнитного поля. В результате вероятность перехода пары из  $-S$  в  $-T$ -состояние запишется формулой [1]

$$W = \exp(-2\pi(\mu g B)^2/hv(F_2 - F_1)) \times (1 - \exp(-2\pi(\mu g B)^2/hv(F_2 - F_1))). \quad (2)$$

Если предположить, что пробег дислокаций  $L$  пропорционален числу комплексов  $n$ , преобразованных полем за время действия импульса и лежащих в плоскости скольжения, а также считать, что  $n \sim W$ , то для пробега дислокаций после приложения импульса магнитного поля из (2) получим выражение

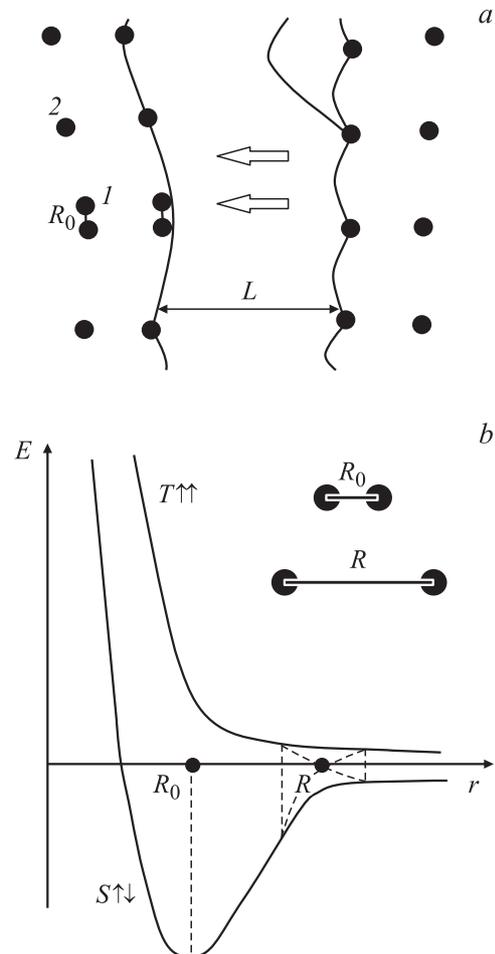
$$L = cW = c \exp(-2\pi(\mu g B)^2/hv(F_2 - F_1)) \times (1 - \exp(-2\pi(\mu g B)^2/hv(F_2 - F_1))), \quad (3)$$

где  $c$  — постоянный множитель.

На рис. 1 представлена аппроксимация экспериментальной зависимости  $L(B)$  выражением (3). В результате аппроксимации было получено значение неизвестного

параметра  $v(F_2 - F_1) \sim 1.5 \cdot 10^{-17} \pm 5 \cdot 10^{-19}$  J/s. Ранее были проведены эксперименты, в которых длительность импульса магнитного поля составляла 10 ms [9]. В этих опытах максимум пробегов дислокаций не достигался, так как максимальная амплитуда импульса составляла 7 T (см. [9]). Однако аппроксимация зависимости  $L(B)$  формулой (3) приводила к значению  $v(F_2 - F_1) \sim 3 \cdot 10^{-17}$  J/s, близкому по порядку величины к значению, полученному в данной работе.

Обсудим значение параметра  $v(F_2 - F_1) \sim 10^{-17}$  J/s по порядку величины. Этот параметр зависит от крутизны энергетических профилей в синглетном или триплетном состоянии, схематически показанных на рис. 2, *b*. Поэтому значение  $(F_2 - F_1)$ , на наш взгляд, по порядку величины должно быть равно силе, растягивающей димер (обозначен цифрой 2 на рис. 2, *a*) при набегании на него дислокационного сегмента. Сила взаимодействия атома



**Рис. 2.** *a*) Схематическое представление открепления дислокации от стопоров двух типов: контактных пар ионов (1) и разделенных пар (2). *b*) Схематическая зависимость энергии связи пары ионов от расстояния между ними, управляемого дислокационным упругим полем при набегании сегмента на комплекс примеси. Пунктирными линиями показана область квазипересечения уровней, в которой происходят неадиабатические переходы.

примеси с краевой дислокацией в классической теории упругости, учитывающей изменение объема кристалла  $\delta v$  при размещении атома примеси, хорошо известна:

$$F = \beta \sin \theta / d^2 \sim 10^{-12} \text{ N}, \quad \beta = Eb(1 + \nu)\delta v / 3\pi(1 - \nu),$$

где  $d$  и  $\theta$  — полярные координаты ( $0 < \theta < 2\pi$ ),  $E = 1.28 \cdot 10^{10}$  Па — модуль сдвига,  $\nu = 0.243$  — коэффициент Пуассона,  $b \sim 10^{-9}$  м — вектор Бюргера дислокации,  $d \sim 10^{-10} - 10^{-8}$  м — расстояние от дислокации до комплекса примеси. Разница сил, приложенных к двум атомам димера, отстоящим на параметр решетки  $a$  друг от друга, составит  $\Delta F = \beta a / r_0^3 (1 + (a/r_0)^2) \sim 10^{-17} - 10^{-13}$  Н. Если принять, что это значение совпадает с величиной  $F_2 - F_1$  из формулы (3), то в результате получим  $v \sim 1 - 3 \cdot 10^3$  м/с. Таким образом, возможные скорости сближения пары частиц в димере лежат в диапазоне от  $\sim 3 \cdot 10^3$  м/с для димеров в непосредственной близости к ядру дислокации до значений  $\sim 1$  м/с для димеров, удаленных от ядра дислокации на расстояние  $\sim 100$  параметров кристаллической решетки.

Разумеется, приведенные выше оценки очень приближительны. Они получены в континуальном приближении (в то время как дискретность кристаллической решетки должна сказываться на расстояниях  $d \sim 10^{-10} - 10^{-9}$  м), здесь не были учтены термоактивированные скачки дислокаций и то, что скорость дислокационного сегмента может значительно превышать среднюю скорость дислокации в целом, и многие другие факторы. Но даже в этом грубом приближении параметр  $v$ , извлеченный из аппроксимации, лежит в диапазоне разумных значений величины и оказывается одинаковым для двух названных методов его оценки. Это указывает на то, что неадиабатические переходы в димерах, растягиваемых приближающейся к ним дислокацией, могут иметь место и приводить к синглет-триплетным переходам в магнитном поле.

## 4. Выводы

В кристаллах NaCl:Fe наблюдается немонотонная зависимость среднего пробега краевых дислокаций от амплитуды импульса магнитного поля. Немонотонность этой зависимости обусловлена неадиабатическим характером синглет-триплетных переходов в парах  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ . Эти переходы происходят в парах, растягиваемых упругими напряжениями движущихся дислокационных сегментов и запрещены в отсутствие магнитного поля.

Показано, что электронные переходы в комплексах примеси (димерах) могут происходить еще до приближения к ним ядра дислокации потому, что упругое действующее поле дислокации способно индуцировать в них электронные процессы, „подготавливающие“ эти комплексы и переводящие их в другое состояние (1 на рис. 2, а), по сравнению с тем, в котором они пребывали в равновесном недеформированном кристалле (2 на рис. 2, а) в отсутствие магнитного поля.

Авторы признательны Б.К. Пономареву за помощь в работе с импульсным генератором магнитного поля, В.И. Альшицу за интерес к работе и полезные обсуждения, А.Л. Бучаченко за обсуждение спин-зависимых реакций в магнитном поле.

## Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Изд. 6, испр. Т. 3. Физматлит, М. (2004). 800 с.
- [2] М.И. Молоцкий. Теорет. и эксперим. химия, **11**, 38 (1975).
- [3] V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, E.A. Petrzhek. In: Dislocations in Solids / Ed. J.P. Hirth. Elsevier, Amsterdam (2008). V. 14. Ch. 86. P. 333.
- [4] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик. Кристаллография **48**, 826 (2003).
- [5] Р.Б. Моргунов, А.Л. Бучаченко. ЖЭТФ **136**, 505 (2009).
- [6] R.B. Morgunov, A.L. Buchachenko. Phys. Rev. **B 82**, 014 115 (2010).
- [7] А.М. Косевич, В.Д. Нацик. ЖЭТФ, **51**, 1207 (1966).
- [8] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Д.В. Лопатин. ФТТ **40**, 2065 (1998).
- [9] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.Е. Жуликов. Изв. РАН. Сер. физ. **61**, 965 (1997).
- [10] Р.Б. Моргунов. ФТТ **53**, 733 (2011).
- [11] R.B. Morgunov. J. Appl. Phys. **108**, 064 907 (2010).