

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Спиновая микромеханика в физике пластичности

Р.Б. Моргунов

Влияние спинового состояния дефектов структуры на механические свойства кристаллов — предмет исследования спиновой микромеханики, возникшей на стыке физики твердого тела, спиновой химии и физики пластичности. Главным основанием для обсуждения элементарных процессов пластического деформирования кристаллов на электронно-спиновом уровне рассмотрения являются полученные в последние годы надежные экспериментальные доказательства влияния мультиплетности возбужденных короткоживущих пар дефектов на процесс движения дислокаций (носителей пластической деформации) в различных типах немагнитоупорядоченных кристаллов. Поскольку основной метод, позволяющий выделить роль спиновых состояний дефектов в формировании механических свойств твердых тел, базируется на исследовании влияния магнитного поля на их пластичность, главное внимание уделено систематизации и анализу экспериментальных данных, полученных о магнитоэластических эффектах. Для интерпретации этих явлений используется аналогия между элементарными актами преодоления препятствий дислокациями и ранее исследованными спин-зависимыми процессами переноса заряда, излучения света, установления химической связи между молекулами.

PACS numbers: 61.72. – y, 62.20. – x, 75.80. + q

Содержание

1. Введение (131).
2. Пластические свойства твердых тел в магнитном поле (132).
 - 2.1. Условия наблюдения магнитоэластических эффектов.
 - 2.2. Критерии спиновой зависимости магнитоэластических процессов.
 - 2.3. Термодинамические и кинетические аспекты магнитоэластичности.
3. Магнитоэластические эффекты в микроволновых полях (143).
 - 3.1. Пластичность кристаллов как индикатор электронного парамагнитного резонанса дефектов структуры.
 - 3.2. Влияние оптического, рентгеновского и гамма-излучений на спин-зависимые процессы при пластической деформации.
 - 3.3. Физические представления о влиянии спинов дефектов на пластичность кристаллов.
4. Влияние магнитного поля на оптические и электрические свойства кристаллов с дефектами (147).
 - 4.1. Детектирование электронного парамагнитного резонанса в неравновесных дефектах по изменению оптических и электрических свойств кристаллов.
 - 4.2. Изменение оптических и электрических свойств реальных кристаллов в постоянном и импульсном магнитных полях.
 - 4.3. Применение радио- и оптической спектроскопии для исследования магнитоэластических эффектов.

5. Заключение (150).

Список литературы (152).

Мне всегда казалось удивительным, что понимать пластичность металлов с точки зрения движения атомов мы начали позже, чем был открыт нейтрон.

Сэр Нэвилл Мотт, Нобелевские лекции по физике 1977 [1]

1. Введение

Уровень развития физики пластичности и прочности твердых тел определяется степенью понимания элементарных процессов пластической деформации на основе фундаментальных принципов и законов микромира. На пути к этому ориентиру первоначальные континуальные макро- и мезоскопические модели дефектов структуры и пластического течения кристаллов сменились представлениями об отдельных атомарных событиях при движении дислокаций (элементарных носителей пластической деформации). Позже была установлена необходимость рассмотрения электронных процессов и их влияния на механические свойства твердых тел. В последние годы чрезвычайно актуальной стала проблема влияния электронных спинов, локализованных на дефектах кристаллической решетки, на пластические и многие другие свойства кристаллов. Использование электронных и ядерных спинов в качестве зондов и меток, позволяющих судить о микроскопических процессах в различных средах, стало возможно благодаря развитию физических основ и техники магнитного резонанса. Наряду с "пассивными" методами наблюдения магнитного резонанса интенсивно развиваются фундаментальные представления об управлении элементарными физическими и химическими

Р.Б. Моргунов. Институт физики твердого тела РАН,
142432 г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (095) 993-27-55
E-mail: morgunov@issp.ac.ru

Статья поступила 26 мая 2003 г.

процессами в твердых телах с помощью переориентации спинов частиц в магнитном поле (МП). Об этом свидетельствует, например, бурное развитие спинтроники — науки об управлении электрическим током в полупроводниках и гетероструктурах путем "переключения" ориентации электронных и ядерных спинов в магнитных и электрических полях [2]. Важный вклад в развитие фундаментальных основ спинтроники внесен коллективом академика РАН Б.П. Захарчени (ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе) [3].

Главной трудностью для создания реальных "спиновых" устройств и практического использования спин-зависимых эффектов считается следующий факт. В постоянном МП с индукцией $B_0 \sim 1$ Тл энергия, передаваемая парамагнитной частице, очень мала и составляет $U_M \approx gS_e\mu_B B_0 \sim 10^{-4}$ эВ ($g \approx 2$ — "g-фактор" электрона, S_e — спин электрона, μ_B — магнетон Бора). Это на два порядка величины меньше *средней* энергии термических флуктуаций $kT \sim 3 \times 10^{-2}$ эВ при температурах T , близких к комнатной. Отсюда вытекает, что ожидаемые эффекты влияния МП на термодинамически *равновесную* систему спинов не могут превышать $\sim U_M/kT \sim 0,1\%$, т.е. они слишком малы для использования спинов в удобных на практике условиях. Вместе с тем многочисленные наблюдения изменений макроскопических (в том числе пластических) характеристик *неравновесных* спиновых систем на 10–100 % при комнатной температуре не позволяют называть МП с индукцией ~ 1 Тл "слабыми". В обзоре представлены экспериментальные данные о столь *быстрых* стадиях спин-зависимого взаимодействия дефектов, в течение которых термические флуктуации не успевают разрушить корреляцию спинов в короткоживущих парах парамагнитных частиц. Подобные ситуации детально исследованы в физике неравновесных спин-зависимых процессов в дефектах структуры кристаллов [4–10], а также в спиновой химии¹ [11–22].

Хотя о многообразных процессах разрыва и образования новых химических связей при пластическом деформировании твердых тел было известно давно, возможность влияния локализованных на дефектах структуры электронных спинов на механические свойства кристаллов до недавнего времени не принимали во внимание. Это обусловлено тем, что процессы в системе спинов дефектов *a priori* рассматривались как равновесные, т.е. за время протекания элементарного процесса пластичности (например, открепления дислокации от стопора) электронные спины успевают приходить в равновесие с кристаллической решеткой. Поэтому считалось, что обменные взаимодействия вносят слишком малый вклад в пластичность по сравнению с упругим и электростатическим взаимодействиями, определяющими подвижность дислокаций. В подавляющем большинстве случаев такой подход не требовал даже знаний об атомарной динамике дислокаций. Обнаружение и исследование фотопластического эффекта (влияния света на пластическую деформацию) [23–25], магнитоластических эффектов (МПЭ) в металлах при низких температурах [26–30] и сверхпроводящих переходах [31, 32], эффекта "увлечения" электронов проводимости дисло-

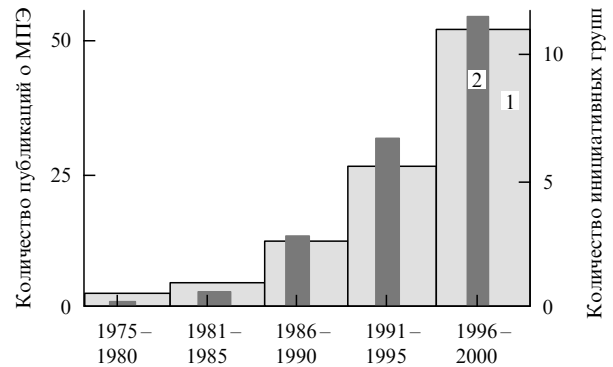


Рис. 1. Распределение во времени: 1 — количества статей о МПЭ в российских рецензируемых журналах, 2 — количества инициативных научных коллективов, исследующих такие типы МПЭ, для которых выполняется условие $U_M/kT \ll 1$.

кациями [33, 34] и электропластического эффекта в металлах [35] — все это привело к созданию фундаментальных основ физики электронных процессов пластичности и зарождению предпосылок дальнейшего углубления этих представлений на основе рассмотрения электронно-спиновых процессов, влияющих на пластичность.

Получение строгих экспериментальных доказательств влияния спин-зависимых процессов на пластическую деформацию ионных кристаллов в МП [36–41] и рост количества публикаций на эту тему (рис. 1) определили возникновение нового направления в физике пластичности — спиновой микромеханики, целью которой является получение знаний о микроскопических спин-зависимых процессах, влияющих на механические свойства твердых тел. Поэтому центральное место в обзоре занимают эффекты, заключающиеся в изменении свойств неравновесных дефектов и характеристик пластичности диамагнитных кристаллов в МП на $\sim 10\%$ и более при таких температурах и значениях B_0 , для которых выполняется неравенство $U_M/kT \ll 1$, записанное для долгоживущего (дольше времени спин-решеточной релаксации) равновесного парамагнитного дефекта в кристалле. Хотя МП и может служить инструментом для выделения спин-зависимых процессов, детальный анализ многих работ позволяет обнаружить расхождения между экспериментальными фактами и основными принципами физики спин-зависимых явлений, а также наличие (и даже преобладание) других движущих сил магнито-стимулированных эффектов. Поэтому еще одна цель обзора заключается в критическом анализе экспериментальных данных о влиянии МП на пластичность и спин-зависимые процессы в подсистеме дефектов структуры.

2. Пластические свойства твердых тел в магнитном поле

2.1. Условия наблюдения магнитоластических эффектов

При температурах, близких к температуре жидкого гелия, обнаружено множество спин-зависимых взаимодействий между парамагнитными дефектами в ионных кристаллах и во многих случаях развита детальная теория влияния МП на эти процессы [42–46]. В ИФТТ

¹ Спиновая химия — раздел химической физики, изучающий элементарные спин-зависимые процессы разрыва и образования межатомных связей и их влияния на химические реакции [22].

РАН Е.В. Коровкиным было обнаружено влияние МП с индукцией $B_0 = 3$ Тл на фотопластический эффект в гамма-облученных кристаллах NaCl при $T < 4$ К [47]. Для интерпретации оптически стимулированного МПЭ автор [47] привлекает представления о переориентации спинов электронов, переносимых дислокациями, в момент их взаимодействия с парамагнитными F-центрами (вакансия + электрон). От взаимной ориентации спинов переносимого электрона и F-центра в этом случае зависит вероятность присоединения электрона к F-центру, т.е. процесс образования F'-центра, являющегося труднопреодолимым препятствием для дислокаций. Поскольку предсказания модели хорошо подтверждались результатами экспериментов, можно считать эту работу первым убедительным доказательством того, что при условии $U_M/kT \sim 1$ спин-зависимые процессы вполне могут влиять на пластичность путем перестройки структуры дислокационных препятствий (стопоров).

Впервые МПЭ в ионных кристаллах в условиях $U_M/kT \ll 1$ наблюдался группой В.И. Альшица в Институте кристаллографии РАН в 1985 г. [48]. Эффект заключается в смещении свежевведенных краевых дислокаций в кристаллах NaCl, помещенных в постоянный магнит или электромагнит с $B_0 < 1$ Тл в отсутствие механической нагрузки. Группой Y. Tanimoto аналогичный эффект был воспроизведен в МП с индукцией 15 Тл в кристаллах NaCl:Eu (рис. 2). Выходы дислокаций на поверхность в их исходных (плоские ямки) и конечных (острые ямки) положениях выявляли методом химического травления (см. рис. 2). Главными особенностями МПЭ были квадратичная зависимость пробегов дислокаций от МП [49], слабая чувствительность к температуре [50], избирательность по отношению к типу примеси в кристалле [51]. Отметим, что и до этой работы сообщалось об изменении пробегов дислокаций [52] и микротвердости [53] ионных кристаллов в МП, однако считалось, что МПЭ объясняется действием вихревого электрического поля на заряженные краевые дислокации. Легко видеть, что включение постоянного МП с $B_0 \sim 1$ Тл за время $t = 0,1 - 1$ с дает значения напряженности электрического поля $\sim B_0 d/t \sim 0,1$ В м⁻¹ ($d \sim 10^{-2}$ м — размер образца). Поскольку для инициирования смещений дислокаций требуются значительно большие электрические поля $\sim 10^6$ В м⁻¹ [54], гипотезу о влиянии вихревого электрического поля на подвижность дислокаций приходится отбросить. Простые оценки показывают также, что сила Лоренца, действующая на движущиеся заряженные дислокации и магнитоstrictionные эффекты не могут вызывать смещение дислокаций, поскольку они на 5–7 порядков величины меньше, чем необходимо для открепления дислокаций от стопоров. Можно предполагать, что причиной движения дислокаций является действие внутренних механических напряжений, всегда имеющих в кристаллах, а роль МП сводится к ослаблению взаимодействия дислокаций с препятствиями [55]. Поскольку магнитным моментом в ионных кристаллах могут обладать только дефекты структуры, в [50, 56] было предложено для объяснения МПЭ привлечь представления о влиянии МП на протекание "коротких" стадий спин-зависимых реакций между дефектами. В дальнейшем в ионных кристаллах (NaCl, LiF, KCl, CsI, KBr) были выявлены и многие другие магнитоэлектрические эффекты, обнаруживаемые

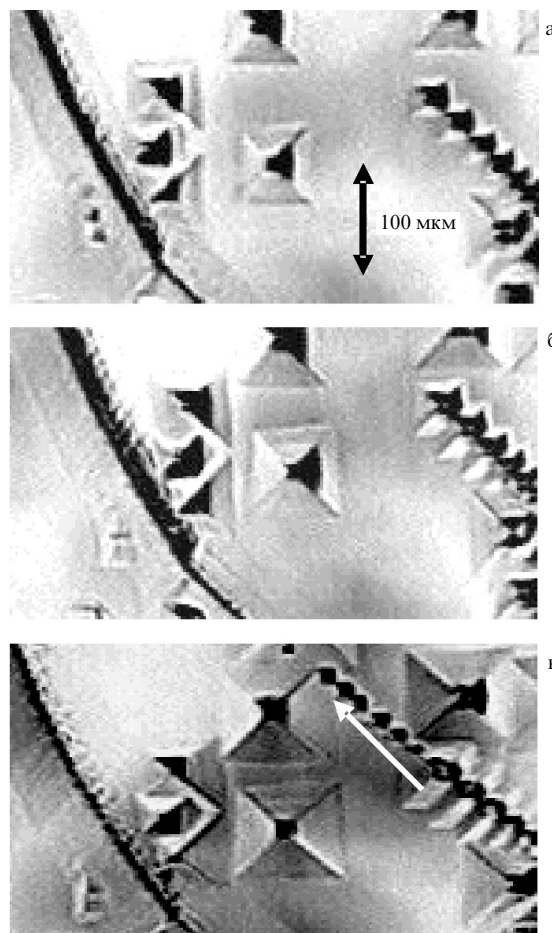


Рис. 2. Поверхность кристалла NaCl:Eu после первого травления (а), после второго (б) и после выдержки в МП с $B = 15$ Тл и третьего травления (в).

по изменению скорости макропластического течения [57], ползучести [58, 59], предела текучести [60, 61], микротвердости [53, 62], кинетики электрической поляризации деформируемого образца при смещении в нем заряженных дислокаций [63, 64], внутреннего трения [65–68] под действием МП. Все эти данные, полученные несколькими независимыми группами исследователей, не оставили сомнений в существовании необычного (на первый взгляд) нового класса МПЭ.

Одно из первых доказательств существования МПЭ в полупроводниках было получено в [69] для монокристаллов Si. Авторы [69] пытались привлечь представления о взаимодействии электронов проводимости с дислокациями для интерпретации увеличения подвижности дислокаций и уменьшения длительности стабилизации внутреннего трения в МП. В последнее время количество работ о влиянии МП с $B_0 \sim 1$ Тл на подвижность дислокаций в монокристаллах Si значительно возросло. В [70] установлено, что экспозиция кристаллов Si, выращенных методом Чохральского, в МП с $B_0 = 1$ Тл приводит к двукратному увеличению пробегов дислокаций при последующем нагружении по сравнению с контрольными опытами, в которых МП отсутствовало. В [71] сообщалось о влиянии МП на акустическую эмиссию монокристалла Si, по которому пропускают электрический ток, а в [72, 73] были выполнены измере-

ния активационных параметров и констант скорости отрыва дислокаций от локальных стопоров.

В [74] созданы более тщательные условия для контроля типа и количества примеси в кристаллах, а также исследования движения индивидуальных (невзаимодействующих) дислокаций. Факт влияния МП на подвижность дислокаций в Si был подтвержден [74]. Кроме того, в [74] был выявлен диапазон нагрузок, в котором МПЭ максимален, что способствовало созданию условий для его великолепной воспроизводимости. Установлено, что главным параметром пластичности, изменяющимся в МП, является величина стартовых напряжений [74]. Отметим, что результаты исследования влияния МП на акустическую эмиссию, полученные в [71], хорошо согласуются с данными [75], где было обнаружено влияние МП на подвижность индивидуальных дислокаций в Si в условиях электропластического эффекта (т.е. при протекании электрического тока, стимулирующего смещения дислокаций в образце).

В [74] показано, что МПЭ наблюдается только в кристаллах Si, содержащих кислород. В бескислородных образцах, полученных методом зонной плавки, МПЭ не обнаружен. Это позволяет предполагать, что МПЭ могут проявляться и в других твердых телах, где имеются кремний-кислородные химические связи, разрыв которых является спин-зависимым процессом и, в принципе, может влиять на пластичность кристаллов в МП. Такая точка зрения подтверждается результатами работ [76, 77], где сообщалось о двукратном увеличении микротвердости и электропроводности силикатных стекол в МП с $B_0 = 0,5$ Тл, а также об уменьшении магнитной восприимчивости и интенсивности спектров инфракрасного пропускания образцов. Понимание того, что МП способно влиять не на равновесное состояние стекла, а на процесс стеклования, позволило добиться устойчивой воспроизводимости наблюдаемых эффектов в [76, 77], а также предложить гипотезу о влиянии МП на спин-зависимый процесс разрыва и установления кремний-кислородных связей.

В [78] обнаружено смещение дислокаций в кристаллах InSb под действием МП с индукцией до 0,9 Тл в отсутствие механического нагружения. В противоположность данным [50], полученным для ионных кристаллов, в InSb пробеги дислокаций под действием МП увеличиваются с ростом температуры. В [79] сообщали о сильной чувствительности величины МПЭ в InSb к условиям выращивания слитков, имеющих один и тот же состав примеси. Возможность усиления МПЭ при повышении температуры свидетельствует о существенной роли термических флуктуаций в формировании магнитопластичности InSb, а чувствительность к режиму выращивания кристаллов и термической предистории может означать необходимость присутствия метастабильных дефектов в кристалле для проявления МПЭ. Эти признаки сближают эффект, обнаруженный в [78, 79], с одним из типов МПЭ, который наблюдается в ионных кристаллах (см. разделы 2.3.1 и 2.3.2). Для объяснения обнаруженных эффектов авторы [78, 79] привлекают теорию спин-зависимых процессов. Однако строгие доказательства этой гипотезы для InSb отсутствуют.

Ряд МПЭ обнаружен в *твердых телах с молекулярным типом связи*. В полимерах, помимо изменения предела текучести и кинетики ползучести после длитель-

ной обработки в МП, вызывающей переориентацию магнитоанизотропных макромолекул [80], обнаружены МПЭ в импульсном МП с $B = 25$ Тл длительностью 10–100 мкс, в котором роль переориентации молекул заведомо невелика [81, 82]. В [82] было установлено, что величина МПЭ определяется вращательной подвижностью и электрической поляризацией боковых звеньев макромолекул. Подобный МПЭ в импульсном поле наблюдается в фуллерите C_{60} , где наблюдается взаимосвязь МПЭ с ориентационным фазовым переходом [83, 84], а также влияние постоянного МП с индукцией ~ 1 Тл на дифракционные спектры нейтронов, характеризующие вращательную подвижность молекул [85], и на скорость ползучести [86]. Обратимость изменений, вызываемых МП, заставляет, в первую очередь, предполагать, что движущей силой перечисленных МПЭ в молекулярных кристаллах и полимерах может быть не влияние МП на спин-зависимые процессы, а изменение корреляции вращения больших коллективов неравномерно заряженных молекул или их боковых групп.

МПЭ в *металлах* интересны с точки зрения практических применений. Влияние МП на пластичность ферромагнетиков и упомянутые во введении МПЭ в металлах высокой чистоты при температуре жидкого гелия здесь не рассматриваются, поскольку МП в них не удовлетворяет условию $U_M/kT \ll 1$. Значительный практический интерес для обсуждаемого нами типа МПЭ представляет электропластический эффект в металлах, не получивший до настоящего времени исчерпывающего объяснения и не сводящийся к разогреву образцов электрическим током [35]. Сегодня влияние электрического тока $\sim 10^2 - 10^3$ А мм⁻² на пластичность металлов широко используется при обработке металлов. В качестве причин разупрочнения деформируемых металлов при пропускании по ним тока часто упоминают рассеяние электронов у поверхности кристалла, динамический пинч-эффект, неоднородное тепловое расширение, рассеяние электронов проводимости на атомах примеси и на дислокациях [35]. Однако даже вся совокупность упомянутых явлений не позволяет объяснить знак и величину электропластического эффекта в реальных экспериментах.

В [87] было предложено учесть, что при протекании тока в металле возникает локальное МП, которое, как и в ионных кристаллах, способно изменить кинетику спин-зависимых реакций между дефектами. Косвенно об этом свидетельствует атермичность электропластического эффекта в Zn [88] и Ti [89, 90], а также те эксперименты, в которых электрический ток отсутствовал, а изменение пластичности Zn и Al было обнаружено в одном только постоянном МП при $T = 300$ К [91, 92]. Квадратичная зависимость пробега дислокаций от индукции МП, линейная зависимость от длительности экспозиции кристаллов в МП [88, 89] и другие признаки МПЭ, обнаруженного в Zn и Al, делают его идентичным эффекту разупрочнения ионных кристаллов в МП [50]. В [93] обнаружено влияние импульсного МП (длительностью импульсов 0,1 мс и амплитудой $\sim 0,3$ Тл) на внутреннее трение кристаллического бинарного сплава меди и олова при комнатной температуре. Наблюдались остаточные изменения пластичности после экспозиции кристаллов в МП, а также влияние примесных дислокационных атмосфер на величину и знак МПЭ. Это не позволяет объяснить обнаруженный МПЭ тривиальными причи-

нами (магнитострикцией, токами Фуко, термомагнитными явлениями и др.).

Все эти данные позволяют сделать следующие выводы:

1) МПЭ надежно обнаруживаются как изменение характеристик пластичности на $\sim 10\text{--}100\%$ в МП, удовлетворяющем условию $U_M/kT \ll 1$. Используемые методики исследования МПЭ (около 10 стандартных типов) перекрывают широкий диапазон относительных деформаций ($10^{-7} < \varepsilon < 10^{-1}$) и характеризуются различной степенью приближенности к микроскопическим процессам, происходящим в МП;

2) МПЭ обнаружен в ионных, ионно-ковалентных, ковалентных, молекулярных и металлических твердых телах. В некоторых случаях феноменологические особенности МПЭ в кристаллах разного типа совпадают, что позволяет разделить все упомянутые МПЭ на несколько групп, для которых свойственны следующие признаки: а) изменение пластичности происходит только в том случае, если кристаллы деформируют в МП. Наличие поля до или после деформирования не изменяет механических свойств кристаллов [48–51]. Эти эффекты, как правило, проявляют слабую чувствительность к температуре и сильную — к типу примеси в кристалле; б) пластичность кристаллов может быть изменена, если они подвергаются действию МП до их деформации, т.е. сохраняются остаточные изменения, инициированные МП [53, 62, 65–68, 76, 77, 83, 84]. Такие МПЭ обычно требуют специальных условий выращивания кристаллов; в) необходимо одновременное действие МП и внешнего возбуждающего фактора: света [47], электрического тока [71, 75], ультразвука [93, 94] и др.

2.2. Критерии спиновой зависимости магниточувствительных процессов

Для дальнейшего анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании МПЭ, необходимы критерии, которые по определенным признакам, установленным в эксперименте, позволяли бы подтвердить или опровергнуть "спиновое" происхождение того или иного магнитопластического эффекта. Для этого можно воспользоваться колоссальным объемом представлений, накопленных в физике дефектов структуры [4–10], изысканными методами исследования спиновой динамики в полупроводниках и фундаментальной информацией, полученной при исследовании оптической ориентации электронных спинов [3, 95], а также представлениями спиновой химии [11–22]. Исключительная значимость спиновой химии для проблемы, обсуждаемой в обзоре, обусловлена глубокой аналогией между процессами преобразования химических связей и многими процессами в физике твердого тела: элементарными актами пластической деформации, взаимодействием между парамагнитными структурными дефектами, рекомбинацией электронно-дырочных пар при фотовозбуждении и протекании электрического тока и др. В России раздел спиновой химии, в котором исследуют влияние МП на протекание химических реакций, представлен коллективами А.Л. Бучаченко (ИХФ РАН, Москва), Ю.Н. Молина (Институт кинетики и горения СО РАН, Новосибирск), Р.З. Сагдеева (Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск), Е.Л. Франкевича (ИНЭПХФ РАН, Москва) и др. Зарубежные коллективы возглавляют Y. Tanimoto (IMS, Япония), Н. Paul (Физико-

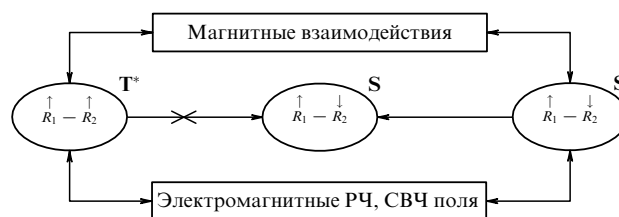


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая трансформацию пары частиц со спинами под действием постоянного и СВЧ магнитных полей из возбужденного триплетного (T^*) состояния в возбужденное синглетное (S^*), дающее стабильный продукт реакции в устойчивом синглетном состоянии S [22].

химический институт, Швейцария), К. MacLauchlan и Р. Норе (Оксфорд, Великобритания), J. Norris и M. Forbs (США) и др. Каждые два года проводится крупная международная конференция "Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena", где сообщается об обнаружении новых эффектов влияния МП на химические реакции и физические свойства конденсированных сред (см. <http://www.chem.unc.edu/conferences/SCM2003/index.html>).

В спиновой химии было обнаружено множество эффектов влияния МП с $B_0 < 1$ Тл как на фотостимулированные, так и на многие другие реакции при комнатной температуре (см. обзоры и монографии [11–22]). Обобщающая схема, демонстрирующая возможность влияния МП на химические реакции, представлена на рис. 3, где изображена пара частиц со спинами $S_e = 1/2$ (ими могут быть дефекты структуры, экситоны, радикалы и т.п.) в трех различных спиновых состояниях [11]. Промежуточные состояния этих пар, возникающих при химической реакции, разрыве и установлении межатомных связей при движении дислокаций, агрегировании парамагнитной примеси, генерации носителей заряда светом и многих других процессах, могут быть триплетными (T_0^*) с нулевой проекцией спина на направление МП и полным спином $S_e = 1$ или синглетными (S^*) с полным спином $S_e = 0$. (В постоянном МП в отсутствие сверхтонкого взаимодействия переходы с участием состояний $T^\pm$ запрещены, однако возможно инициирование этих переходов магнитным полем атомных ядер. Как будет видно из дальнейшего, это указывает на потенциальную возможность влияния ядерных спинов на пластичность). МП способно изменить спиновое состояние (инициировать переходы $S^* \leftrightarrow T_0^*$) только в тех парах, для которых разность энергий синглетного и триплетного состояний $U_S - U_T$ сопоставима с U_M (заштрихованная область на рис. 4а). В устойчивом состоянии пары, в котором $U_S - U_T \ll U_M$, влияние слабого МП оказывается невозможным. Поскольку энергии U_S и U_T являются функциями расстояния между частицами r , парамагнитные дефекты должны иметь возможность приближаться и удаляться друг от друга и этим изменять величину $U_S - U_T$, делая ее сопоставимой с U_M хотя бы в некоторые промежутки времени.

Сближение парамагнитных частиц пары в T_0^* -состоянии запрещает дальнейшее образование устойчивой молекулы и установление ковалентной связи между частицами в соответствии с принципом Паули. Устойчивая молекула в синглетном состоянии S может образоваться только из S^* -состояния пары-предшественницы (см.

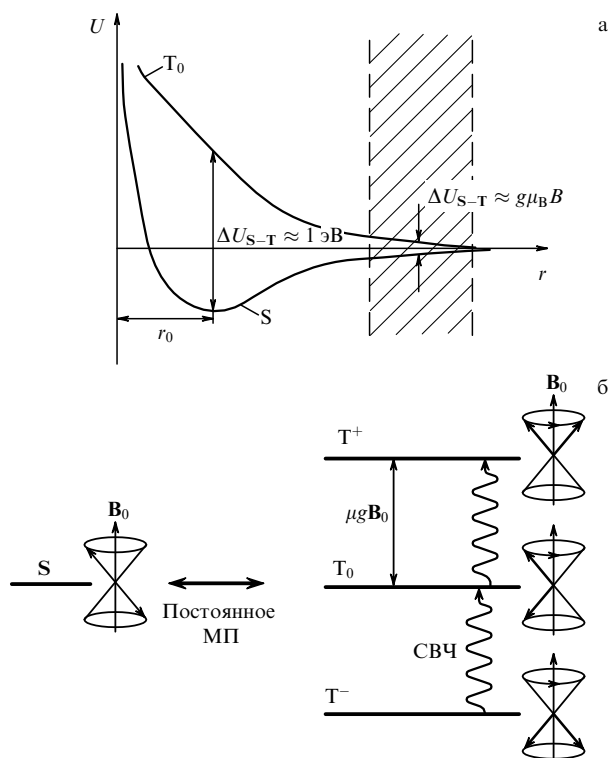


Рис. 4. (а) Схематическая зависимость обменной энергии пары радикалов U от расстояния r между парамагнитными частями комплекса в синглетном S и триплетном T_0 состояниях. Область, в которой слабое МП способно привести к смешиванию возбужденных S^* и T_0^* состояний, заштрихована, r_0 — равновесное расстояние между партнерами пары [16]. (б) Взаимное расположение спинов в паре частиц, пребывающей в состояниях с различной мультиплетностью (S , T_0 , T^- , T^+), и соответствующие уровни энергии пары в постоянном МП [16].

рис. 3). Однако если пары рождаются преимущественно в T_0^* -состоянии, можно изменить ориентацию одного из спинов по отношению к другому с помощью МП. Для получения больших ($\sim 10\%$) эффектов влияния МП на взаимодействие дефектов и другие процессы необходимо наличие спиновой корреляции в парах, т.е. неравновесного избыточного количества пар одной мультиплетности. Иначе, в соответствии с принципом детального равновесия средняя заселенность уровней даже в присутствии МП останется неизменной (с точностью до незначительных изменений $\sim U_M/kT \sim 0,1\%$). Имеется множество механизмов переориентации спинов в МП, квантовая теория которых полностью завершена для случая парных взаимодействий частиц со спинами $S_e = 1/2$ [12]. Проиллюстрируем только одну из возможностей — "Δg-механизм", имеющий отношение к МПЭ. Спины частиц пары, пребывающей, например, в T_0^* -состоянии, во внешнем МП прецессируют вокруг направления B_0 с частотой $\sim gB_0\mu/h$ (рис. 4б). Если g -факторы частиц различаются на величину Δg , частоты прецессии спинов будут также различаться, а изначально триплетная пара частиц будет периодически (с периодом $\tau_{S-T} \sim h/\Delta g B_0 \mu$) попадать в S^* -состояние. Это откроет возможность образовать устойчивую молекулу (или пару дефектов).

Процесс спиновой релаксации приводит к смешиванию состояний и разрушению спиновой корреляции. Поэтому для возникновения больших магнитных эффектов необходимо, чтобы время жизни пары τ_{ex} в промежуточных состояниях было намного меньше времени

спиновой релаксации τ_{rel} . Эффективная температура таких пар близка к нулю (средняя температура образца при этом может быть значительно выше). Вместе с тем МП должно "успевать" переориентировать спины за время жизни пары (поэтому в спин-зависимых реакциях часто наблюдаются пороговые зависимости измеряемых параметров от B_0). Таким образом, должно выполняться неравенство $\tau_{S-T} < \tau_{ex} < \tau_{rel}$. Роль МП в спин-зависимых процессах аналогична роли стрелочника, который способен небольшим усилием изменить траекторию движения многотонного поезда, если усилие приложено в удачный момент времени. Поскольку переключение пути реакции в МП должно приводить к появлению макроскопического результата, еще одно условие заключается в наличии альтернативных путей реакции, разветвляющейся на спин-зависимой стадии.

Наконец, инициирование переходов с помощью микроволнового МП между расщепленными зеемановским взаимодействием $T^\pm$ и T_0 -уровнями приводит к изменению интенсивности $S-T_0$ -переходов [11–22]. Это возможно, если частота микроволнового МП ν удовлетворяет условию ЭПР $gS_e\mu_B B_0 = h\nu$, обеспечивающему резонансное изменение исследуемой характеристики (например, пластичности) (рис. 4б). Таким образом, многие макроскопические свойства кристаллов, зависящие от ориентации электронных спинов, могут служить откликом на возникновение ЭПР. Соответствующие магниторезонансные явления и метод косвенного детектирования ЭПР были обобщенно названы RYDMR (Reaction Yield Detected Magnetic Resonance — магнитный резонанс, детектируемый по выходу реакции) [11–22]. Главный вклад в развитие этой области физики и спиновой химии внесли работы Е.Л. Франкевича с сотрудниками.

Совокупность перечисленных условий является довольно жестким ограничением на чувствительность макроскопических свойств кристаллов к МП и диктует определенный набор экспериментов, позволяющих из большого количества МПЭ выделить те, которые могут быть вызваны влиянием МП на неравновесные спин-зависимые процессы.

2.3. Термодинамические и кинетические аспекты магнитоупругости

2.3.1. Типы магнитоупругих дефектов в кристаллах. Для установления причин МПЭ необходимо знать, на каких дефектах локализован магнитный момент и какие взаимодействия между дефектами способны играть роль в формировании пластических свойств кристаллов в МП. В первых моделях МПЭ в ионных кристаллах (до экспериментального подтверждения "спиновой" гипотезы) считалось, что МП влияет на спин-зависимый процесс взаимодействия дислокации D с парамагнитным точечным дефектом P в момент их сближения под действием механических напряжений (рис. 5, см. слева сверху) и изменяет вероятность установления ковалентной связи между ними [50, 56]. По мнению авторов [50, 56], переход пар $P-D$ из S^* - в T_0^* -состояние под действием МП приводит к смене "связывающего" поведения пар на "антисвязывающее", уменьшая этим вероятность закрепления дислокации на стопоре.

В [96] было предложено обсуждать и другие объекты и возможные спин-зависимые процессы в кристаллах (см. рис. 5): 1) процессы $D + P \leftrightarrow M_1$ между центрами,

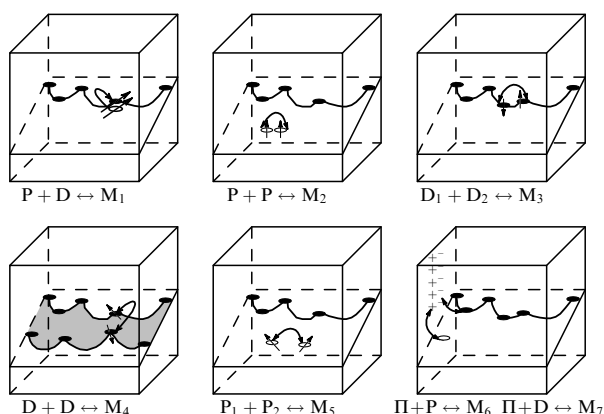


Рис. 5. Возможные пары структурных дефектов, спиновое состояние которых может влиять на пластичность кристаллов: Р — точечные дефекты, D — дислокации, П — поверхностные состояния, М — квазимолекулы, образованные парой дефектов. Дислокация в плоскости скольжения изображена в виде струны, изогнутой между стопорами под действием механических напряжений. Спины дефектов показаны стрелками.

локализованными в ядре дислокации D, и центрами, представляющими собой точечные дефекты в объеме кристалла Р; 2) процессы $P + P \leftrightarrow M_2$ внутри одного кластера точечных дефектов; 3) процессы $D_1 + D_2 \leftrightarrow M_3$ между парамагнитными центрами, локализованными в ядре дислокации; 4) процессы $D + D \leftrightarrow M_4$ в парах, образованных двумя дислокациями; 5) процессы $P_1 + P_2 \leftrightarrow M_5$ между различными точечными дефектами при их сближении или дистанционные реакции, сопровождающиеся туннелированием электронов; 6) процессы между поверхностными состояниями П и структурными дефектами в объеме кристалла $\Pi + P \leftrightarrow M_6$ и $\Pi + D \leftrightarrow M_7$. Физическая интуиция читателя может еще больше расширить этот список, демонстрирующий многообразие возможных внутрикристаллических спин-зависимых процессов и наличие у них альтернативных путей.

В [97] экспозиция кристаллов в МП производилась до введения в кристалл свежих (способных двигаться) дислокаций, т.е. так, чтобы из приведенного выше списка можно было исключить реакции с символом D. Было обнаружено, что и в этом случае пробеги дислокаций становятся больше по сравнению с контрольными опытами, в которых МП отсутствует (рис. 6, опыты 2 и 1 соответственно). Результаты работы [97] можно рассматривать как первое доказательство того, что МП способно влиять не только на процессы типа $D + P \leftrightarrow M_1$, но и на другие, перечисленные выше, в которых не участвуют дислокации. Отсутствие непосредственного участия дислокаций в спин-зависимом процессе еще не означает, что его протекание не будет влиять на пластичность. Дислокации могут играть роль микроскопического пробника, чувствительного к изменению структуры кластеров точечных дефектов в МП.

Отметим, что в отличие от известных ситуаций спиновой химии при исследовании роли дефектов в пластичности имеется значительно меньше определенности и возможностей для идентификации парамагнитных частиц. Это обусловлено тем, что неизвестна структура большинства стабильных дефектов, не говоря уже о

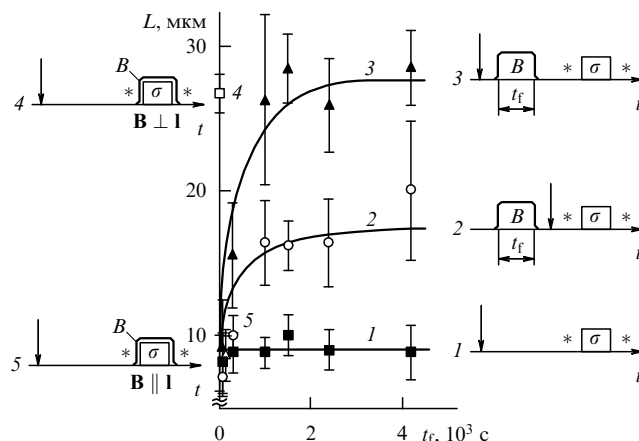


Рис. 6. Зависимость среднего пробега краевых дислокаций L , вызванного одинаковым во всех опытах механическим нагружением кристаллов NaCl, от длительности экспозиции t_f в постоянном МП с $B_0 = 1$ Тл: 1 — МП отсутствовало, 2 — дислокации вводились после экспозиции кристаллов в МП, 3 — дислокации вводились до экспозиции кристаллов в МП, 4 — нагружение кристаллов и их экспозиция в МП производились одновременно в течение 6 с в условиях, когда вектор магнитной индукции B_0 перпендикулярен линиям дислокаций 1, 5 — то же, что и 4, при $B_0 \parallel l$. На врезке показана последовательность процедур в разных типах опытов: B — экспозиция в МП, σ — механическое нагружение, стрелка — введение дислокаций, звездочка — травление [97].

короткоживущих и метастабильных кластерах. Некоторый прогресс в идентификации структуры и состава дефектов, являющихся непосредственными участниками МПЭ, был достигнут в результате детектирования ЭПР по изменению пластичности кристаллов (см. раздел 3.1), а также в экспериментах, в которых магниточувствительные дислокационные стопоры одновременно являлись центрами люминесценции (см. раздел 4.3).

2.3.2. Неравновесность дефектов как условие чувствительности пластических свойств кристаллов к магнитному полю. Для процессов типа $D + P \leftrightarrow M_1$ существование неравновесных пар D–P может быть обеспечено внешними механическими напряжениями, передвигающими дислокации по кристаллу и управляющими расстоянием в паре "дислокация – парамагнитный точечный дефект". Однако интерпретация влияния МП на структуру кластеров дефектов (т.е. процессы типа $P + P \leftrightarrow M_2$, которыми обусловлена другая часть обнаруженных МПЭ) поначалу столкнулась с серьезными затруднениями при попытке привлечь представления о спин-зависимых процессах. Если имеются в виду точечные дефекты, пребывающие в кристалле в состоянии термодинамического равновесия задолго до экспозиции кристалла в МП, то в силу соображений, приведенных в разделе 2.2, МП не сможет изменить подсистему точечных дефектов настолько, чтобы пробеги дислокации изменились на 50–100 %, а увеличенная подвижность дислокаций сохранялась в кристалле в течение многих часов и даже суток [97]. Таким образом, проблема идентификации магниточувствительных центров и термодинамические противоречия имеют общие корни. Поэтому необходимо сначала установить источник генерации метастабильных точечных дефектов, которые только и могут быть подвержены действию МП. В первоначальных опытах этому не придавали значения,

что привело, например, к появлению термина "магнитная память" кристаллов [97], который не вполне корректно относить к влиянию МП на кинетику процесса. Впоследствии было установлено, что ключевое значение для МПЭ в кристаллах NaCl играет предварительная термообработка кристаллов [98–103], которая инициирует старт процесса агрегирования точечных дефектов и образование промежуточных конфигураций кластеров, чувствительных к МП. В дальнейшем было показано, что имеются и другие способы возбуждения точечных дефектов в магнитоувствительное состояние. В гамма-облученных кристаллах это удается делать при облучении их светом оптического диапазона, стимулирующим ионизацию F-центров [104]. В [105] возбуждали подсистему точечных дефектов в магнитоувствительное состояние с помощью переменного электрического поля. В [106] обнаружено, что образование свежей поверхности кристалла при сколе ведет к возникновению МПЭ в кристаллах, не прошедших предварительную термообработку. Это хорошо согласуется с известными данными о вариациях микротвердости после скола и образования свежей поверхности [54].

Наконец, недавно получены данные о генерации магнитоувствительных кластеров дефектов в процессе "перерезания" преципитатов движущимися дислокациями [107]. Деформирование кристаллов NaCl:Eu приводило к перераспределению интенсивностей полос в спектре полос фотолюминесценции различных кластеров и преципитатов Eu (рис. 7а). В результате взаимодействия дислокаций с крупными примесными кластерами происходило увеличение интенсивности полосы люминесценции с длиной волны $\lambda = 427$ нм, за которую ответственны малоатомные кластеры примесно-вакансионных диполей (см. врезку к рис. 7а). Этот участок спектра люминесценции чувствителен к действию МП, которое увеличивает скорость превращения малоатомных кластеров в плоские преципитаты EuCl_2 ($\lambda = 479$ нм), т.е. МП влияет на кинетику релаксационного процесса, открывая для него новые более быстрые каналы протекания, запрещенные в отсутствие МП (рис. 7б).

В рамках представлений, изложенных в разделе 2.2, в отсутствие источника энергии, стимулирующего непрерывную генерацию неравновесных пар дефектов со спинами, МП достаточной амплитуды и длительности способно только один раз повлиять на состояние запавших в кристалле неравновесных точечных дефектов и пластичность кристаллов. Это было подтверждено экспериментально для кристаллов NaCl:Ca, NaCl:Eu и ZnS в [36, 99, 108] (рис. 8а). Вариации микротвердости после закаливания кристаллов и возникновение МПЭ на той стадии агрегирования примесно-вакансионных диполей, когда из них получаются малоатомные кластеры (рис. 8б), являются доказательствами того, что МП действует не на равновесные состояния, а на протекающий в кристалле процесс агрегирования примеси.

Пробеги дислокаций в NaCl:Ca [68, 96, 97, 99, 109] и в Si [74] постепенно восстанавливаются после экспозиции в МП. Это поначалу было воспринято как восстановление термодинамического потенциала кристалла в исходное состояние (до приложения МП) и послужило поводом для неправильных выводов о "возбуждении" дефектов магнитным полем [109]. В дальнейшем было показано, что состояние, кажущееся восстановленным, на самом деле оказывается уже нечувствительным к МП, т.е.

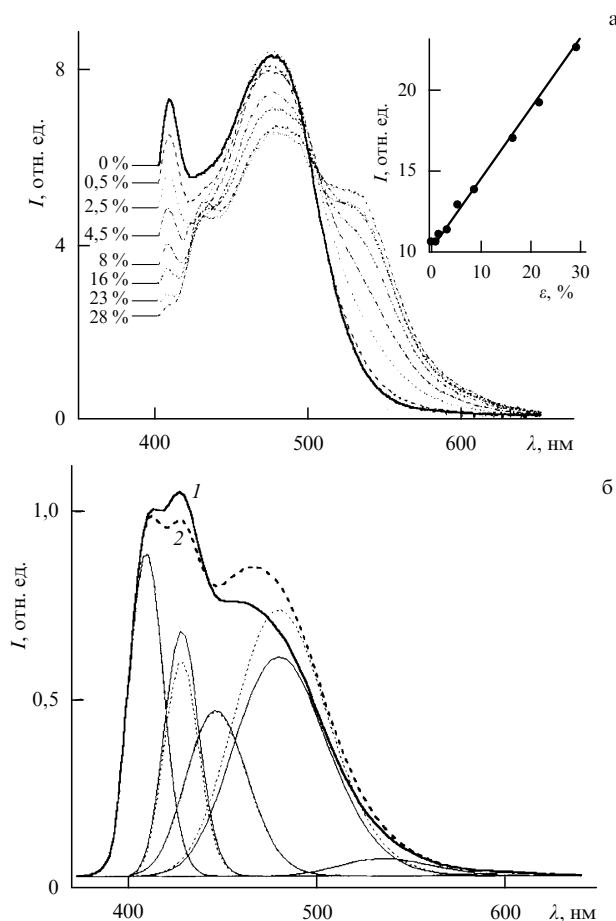


Рис. 7. (а) Спектры фотолюминесценции состаренных после выращивания (в течение 5 лет при комнатной температуре) кристаллов NaCl:Eu (0,1 ат. %), подвергнутых пластическому деформированию на величину $\varepsilon = 0-28\%$. На врезке — зависимость интегральной интенсивности полосы люминесценции I малоатомных кластеров примесно-вакансионных диполей ($\lambda = 427$ нм) от ε . (б) Спектры фотолюминесценции состаренных кристаллов NaCl:Eu, деформированных до $\varepsilon = 2\%$ до экспозиции в МП (1) и после экспозиции в МП (2). (Разложение на гауссовы компоненты до экспозиции в МП показано сплошной линией, после МП — пунктиром.)

протекающий в кристалле процесс нельзя называть релаксацией в исходное состояние [36]. Восстановление пластических свойств после однократного приложения МП наблюдается при исследовании внутреннего трения в ионных кристаллах [64] и сплавах металлов [93], а также подвижности индивидуальных дислокаций в кристаллах Si [70–74]. Проверка степени обратимости процессов, инициируемых МП, в этих работах не проводилась. Таким образом, как и в физике спин-зависимых химических реакций, МП в ионных кристаллах вызывает необратимые изменения, поскольку влияет на процесс релаксации метастабильных дефектов. Эти факты, конечно, не доказывают "спинового" происхождения МП, но являются одной из проверок соответствующей гипотезы.

Пользуясь термодинамическими соображениями, некоторые МПЭ можно сразу исключить из числа спин-зависимых. Например, в [81, 82] действие МП с индукцией 25 Тл на микротвердость полимеров является обратимым и воспроизводится много раз, что вряд ли может быть связано с влиянием МП на необратимые спин-зависимые процессы. Это, по-видимому, относится и к МПЭ, обнаруженному в фуллерите в импульсном МП

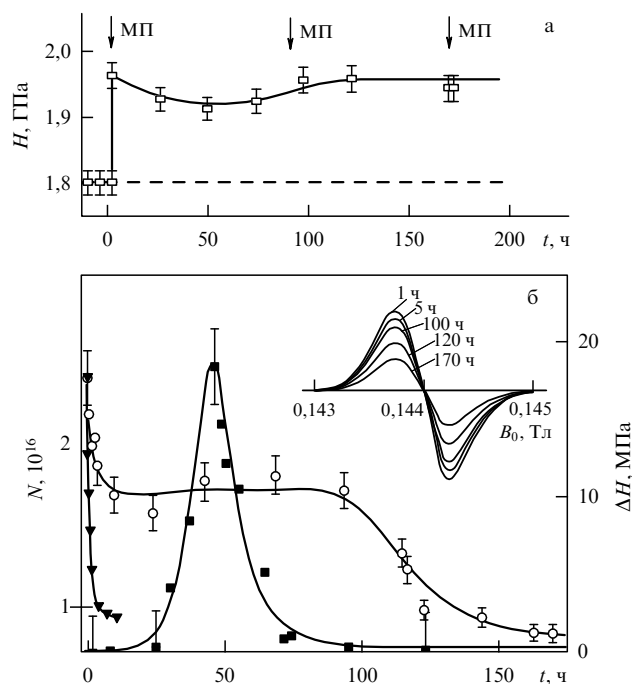


Рис. 8. (а) Зависимость микротвердости H кристаллов ZnS от текущего времени t . Стрелками показаны моменты включения импульсов МП с амплитудой $B_0 = 7$ Тл длительностью $t_f = 10$ мс [108]. Штрихом показаны значения H_0 микротвердости ZnS в контрольных образцах, не подвергавшихся действию МП. (б) Зависимости: $\circ$ — количества спинов свободных (не включенных в комплексы) примесно-вакансионных диполей N и $\blacksquare$ — величины эффекта разупрочнения кристаллов (изменения микротвердости) ΔH , вызванного действием импульса МП амплитудой 6 Тл и длительностью 10 мс, от времени t , прошедшего после закалывания кристаллов NaCl : Eu, $\blacktriangledown$ — зависимость количества спинов свободных примесно-вакансионных диполей N от времени t , прошедшего после закалывания кристаллов от 550 К, полученная при 373 К. На врезке показаны ЭПР-сигналы отдельной линии спектра, соответствующей электронным спиновым переходам $+3/2 \leftrightarrow +5/2$ и проекции спина ядра ^{153}Eu на направление постоянного магнитного поля спектрометра $I_z = +5/2$, через разные интервалы времени после закалывания кристалла.

[83]. Вероятно, к этому же ("не спиновому") типу МПЭ можно отнести и влияние постоянного МП на пластичность фуллерита [86], поскольку кристаллы подвергались действию МП до деформирования и не возбуждались никакими внешними воздействиями перед экспозицией в МП. Таким образом, несмотря на многообразие известных магниточувствительных реакций в органических твердых телах [11–22] и различных МПЭ, неизвестно, могут ли спин-зависимые процессы влиять на их механические свойства.

Возвращаясь к обсуждению МПЭ в ионных кристаллах, отметим, что еще одно кажущееся противоречие термодинамического характера для МПЭ связано с тем, что длительность действия постоянного МП во многих экспериментах, в которых оно влияет на структуру точечных дислокационных стопоров, составляет ~ 1 –2 ч (см. рис. 6) и более (см. [36–41, 70–74, 97–108]). Это значительно превышает любые разумные значения длительности спиновой релаксации при температурах, близких к комнатной. Поэтому, на первый взгляд, в отсутствие внешнего возбуждения в кристалле не могут сохраняться коррелированные по спину пары дефектов, чувствительные к МП.

Понять причины этой необычной особенности можно, опираясь на результаты работ [37, 110], где было обнаружено увеличение скорости магнитостимулированного процесса при повышении температуры. Другими словами, в [37, 110] было установлено, что термические флуктуации увеличивают скорость переходного процесса в МП и эффективность действия поля. На основании этих данных в [37, 111] было сделано предположение о том, что термические флуктуации инициируют переходы метастабильных кластеров в короткоживущие магнитоувствительные состояния, из которых происходит релаксация в более выгодные конфигурации, имеющие иную атомарную структуру и "прозрачность" для движущихся дислокаций — пробников потенциального рельефа, создаваемого кластерами. Другими словами, основную часть времени пара дефектов со спинами проводит в связанном состоянии, не чувствительном к МП. Лишь на короткие промежутки времени она возбуждается термическими флуктуациями. Только в этих, сравнительно редких состояниях МП может повлиять на ее мультиплетность и атомарную структуру. Таким образом, элементарная спин-зависимая стадия агрегирования примеси отделена последовательностью других процессов от конечного отклика, обнаруживаемого по изменению пластических свойств кристаллов в МП. Понять, какие стадии эволюции дефектов могут предшествовать спин-зависимой стадии и какие могут протекать после нее, отчасти позволяют исследования кинетики магнитостимулированных изменений пластичности.

2.3.3. Кинетика магнитоиндуцированных процессов в кристаллах. Первые исследования кинетических особенностей МПЭ, связанного с влиянием МП на процессы типа $D + P \leftrightarrow M_1$, были выполнены на ионных кристаллах, вращающихся в постоянном МП [50, 112–115]. В [50, 112–115] воспользовались тем, что МП эффективно влияет на подвижность дислокаций, когда вектор магнитной индукции $\mathbf{B}_0$ перпендикулярен линии краевой компоненты дислокации $\mathbf{l}$ и не изменяет пробеги дислокаций L при $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{l}$. Следовательно, в кристалле, вращающемся в МП, периодически выполняются условия, необходимые для открепления дислокаций от стопоров, а период вращения характеризует длительность пребывания дислокаций в благоприятной ориентации по отношению к МП. В [50, 112–115] было обнаружено, что пробеги дислокаций во вращающемся МП зависят от частоты вращения поля ν , причем имеются одна или несколько критических частот вращения $\nu_{кр} \sim 1$ –100 Гц, выше которых МПЭ скачкообразно уменьшается или исчезает (рис. 9). Этот факт можно объяснить только уменьшением длительности пребывания кристалла в благоприятной ориентации до значения, меньшего, чем длительность определенного процесса, протекающего в подсистеме структурных дефектов в МП, $\tau_{dp} = 1/\nu \sim 1$ –100 мс [50, 112–115]. Отметим, что в спиновой химии также наблюдался низкочастотный порог влияния переменного МП на частоте 1 кГц на поляризацию ядерных спинов при распаде пероксида бензоила [17].

Поскольку τ_{dp} в [50, 112–115] не зависит от концентрации примеси в кристалле, оно характеризует процесс открепления дислокации от каждого стопора в отдельности, т.е. является ценной характеристикой одиночного элементарного акта открепления дислокации. Как пра-

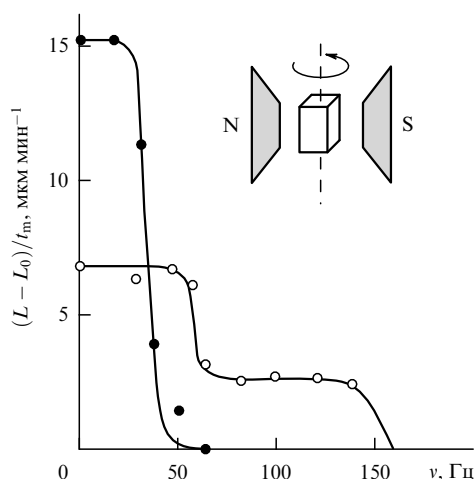


Рис. 9. Зависимости средней скорости дислокаций $(L - L_0)/t_m$ от частоты вращения образца в магнитном поле v в кристаллах NaCl:Ca (0,5 ppm), не облученных рентгеновской радиацией (●) и подвергнутых рентгеновскому облучению в течение 5 с (○) [113]. L_0 — средний пробег дислокаций под действием внутренних напряжений в отсутствие МП, t_m — длительность пребывания образца во вращающемся МП.

вило, спин-зависимые переходы в МП значительно короче, чем полученные в [50, 112–115] значения τ_{dp} . Однако, как было показано В.И. Алышицем (см. раздел 3.3), это противоречие преодолимо [116]. Появление нескольких новых значений τ_{dp} при введении в кристалл радиационных дефектов [112, 113], уменьшение τ_{dp} с ростом B_0 [50], наличие порогового значения B_0 , начиная с которого проявляется действие МП [117], позволяют интерпретировать τ_{dp} как длительность продольной спиновой релаксации. Более того, по мнению авторов [106], эти факты являются доказательством спиновой природы МПЭ, поскольку они хорошо согласуются с требованиями о выполнении неравенства $\tau_{S-T} < \tau_{ex}$ (см. раздел 2.2).

Наличие порогового времени действия МП наблюдается и при исследовании влияния МП на структуру дислокационных стопоров, т.е. для процессов типа $P + P \leftrightarrow M_2$ [37, 118]. В кристаллах NaCl:Ca оно составляет ~ 1 мкс при $T = 300$ К, что также значительно меньше длительности S–T-перехода, которая в используемых МП (1–20 Тл) составляет $\sim 10^{-8} - 10^{-9}$ с. Принципиальное различие этих данных с результатами измерения τ_{dp} в [50, 112–117] в системе "дислокация–стопор" заключается в том, что при магнитостимулированной перестройке структуры кластеров критическая длительность действия МП не зависит от B_0 и уменьшается при нагреве кристаллов [37]. Так как длительность S–T-перехода в МП обычно не зависит от температуры, значение τ_{dp} в [37, 118] не имеет прямого отношения к спиновым переходам, а характеризует термоактивируемые процессы внутри кластеров. Эти процессы являются необходимым условием возникновения короткоживущих магниточувствительных состояний кластеров и предшествуют спин-зависимой стадии.

В [119] была исследована кинетика процессов, происходящих в кристалле после того, как кластеры точечных дефектов преобразованы в МП. В качестве индикатора изменений структуры кластеров служила подвижность дислокаций. Было установлено, что МП инициирует в

кристалле бимолекулярный (рекомбинационный) процесс, наличие которого свидетельствует о появлении в кристалле диффундирующих дефектов, встречающихся с другими центрами рекомбинации. Можно предполагать, что действие МП ведет к распаду кластеров точечных дефектов, после которого они в течение нескольких суток принимают участие в диффузионно-рекомбинационных процессах. Это приводит к двум важным выводам: 1) устраняется неопределенность в направлении процесса $P + P \leftrightarrow M_2$ в МП, т.е. становится понятным, что МП стимулирует процессы $M_2 \rightarrow P + P$; 2) для объяснения МПЭ, связанных с процессами $M_2 \rightarrow P + P$, необходимо искать причины ослабления внутрикластерных связей в МП.

Важным свидетельством участия процессов типа $M_2 \rightarrow P + P$ в МПЭ послужили опыты с импульсным МП, прикладываемым в процессе химического селективного травления кристаллов. В отличие от непрерывного травления в постоянном МП [50] (когда время наблюдения за движением дислокаций было равно длительности МП), авторами [120] были созданы такие условия, при которых травление и движение дислокаций происходило значительно дольше, чем длительность МП. В кристаллах NaCl:Ca продолжительность и скорость движения дислокаций, инициированного МП, оказались значительно выше по сравнению со значениями этих же параметров в контрольных образцах. Таким образом, рассмотрение процессов типа $D + P \leftrightarrow M_1$, способных повлиять на пластичность только в процессе движения дислокаций в МП, недостаточно для объяснения всех проявлений магнитоупругости в ионных кристаллах.

При одновременном действии МП и механического нагружения увеличение пробегов дислокаций оказывается таким же, как и при разделении во времени этих воздействий, но происходит всего за несколько секунд (см. рис. 6, опыт 4), т.е. в 10^3 раз быстрее, чем в опытах 2 и 3 (см. рис. 6). Это свидетельствует о том, что пластическое деформирование кристаллов значительно ускоряет магниточувствительные процессы в кристаллах и может быть объяснено на основе данных, свидетельствующих о генерации магниточувствительных дефектов в процессе пластической деформации [107]. Возможность зарождения магниточувствительных дефектов при "перерезании" преципитатов (см. рис. 7), по-видимому, следует учитывать и при обсуждении влияния МП на макропластическое течение кристаллов.

Влияние МП с $B_0 < 0,75$ Тл на макропластическое течение ионных кристаллов при относительных деформациях $\varepsilon \sim 0,1 - 3\%$ в условиях линейно нарастающего со временем механического напряжения сжатия σ в абсолютно "мягкой" деформирующей машине было обнаружено в [57] по изменению наклона зависимости относительной деформации ε от σ во время действия постоянного МП в течение 10–100 с (полная длительность деформирования была $\sim 10^3$ с). На стадии легкого скольжения МП увеличивало скорость пластического течения $d\varepsilon/dt \sim d\varepsilon/d\sigma$ до двух раз по сравнению со скоростью перед включением МП (рис. 10а). При подготовке обзора было специально проверено, что включение МП при деформации кристаллов в "жесткой" машине Instron, где задается постоянная скорость деформации $d\varepsilon/dt$, также приводит к уменьшению коэффициента деформационного упрочнения ионных кристаллов $G = (d\sigma/d\varepsilon)$ (рис. 10б). Отметим, что эти опыты были

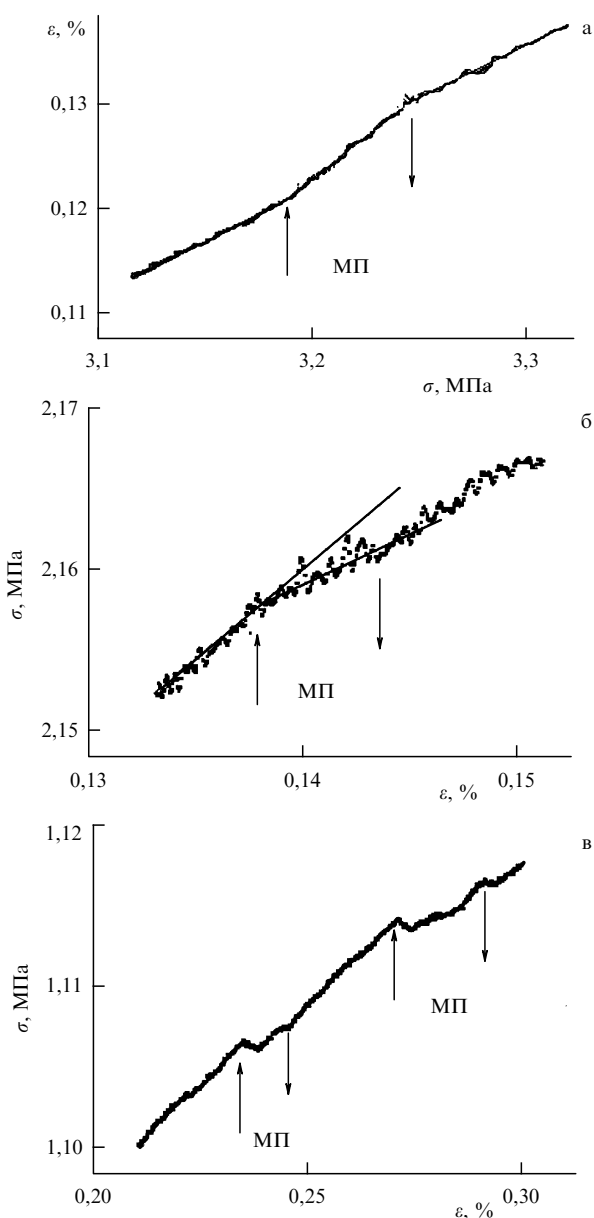


Рис. 10. Фрагменты зависимостей: (а) относительной деформации ε от механических напряжений σ для кристаллов NaCl:Ca в "мягкой машине" [57], (б) механических напряжений σ от относительной деформации ε для кристаллов NaCl:Eu при их деформировании в "жесткой" машине Instron, (в) механических напряжений σ от относительной деформации ε для кристаллов бифталата калия при деформировании в Instron. Стрелками показаны моменты включения и выключения МП.

проведены на тех же кристаллах, в которых разделение процедур нагружения и экспозиции в МП требовало более 10^3 с экспозиции в МП для двукратного увеличения пробегов дислокаций (см. рис. 6). Изменение наклона кривой деформирования в первую же секунду действия МП (см. рис. 10) сближает эти эксперименты с условиями опыта 4 на рис. 6.

Спектр различных дислокационных препятствий в ионных кристаллах весьма широк. Разумеется, МП может способствовать преодолению только части из них. Например, при больших макропластических деформациях ($\varepsilon > 3-5\%$) существенную роль в упрочнении кристаллов начинает играть взаимное пересечение дислокаций. В этих условиях наблюдается уменьшение

и полное исчезновение МПЭ [57]. Таким образом, процессы типа $D_1 + D_2 \leftrightarrow M_3$ не являются магниточувствительными в ионных кристаллах. Этот вывод [57] подтвержден при исследовании МПЭ в кристаллах LiF и NaNO_2 [58, 59].

Отметим, что влияние МП на скорость деформирования кристаллов NaNO_2 в режиме многократного ступенчатого подгружения было в несколько раз сильнее, чем в ионных кристаллах [59]. Поскольку кристаллы NaNO_2 являются сегнетоэлектриками, природа МПЭ в них может быть иной, чем в ионных кристаллах. В частности, в [121, 122] обнаружено влияние МП на тангенс угла диэлектрических потерь сегнетоэлектриков при $T = 300$ К. Авторы [121] оценили величину силы Лоренца, действующей на колеблющиеся заряженные доменные стенки, и нашли, что ее вполне достаточно, чтобы объяснить наблюдаемые изменения электрических свойств кристаллов. Это, конечно, не исключает возможности применения представлений о спин-зависимых реакциях, но заставляет относиться с осторожностью к магнитопластичности сегнетоэлектриков. То же самое можно сказать по поводу недавно обнаруженного в ИК РАН эффекта влияния МП на микротвердость сегнетоэлектрических кристаллов бифталата калия [123] и влияния МП с $B_0 = 0,8$ Тл на их макропластическое деформирование (рис. 10в).

Влияние МП на предел текучести σ_Y и коэффициент деформационного упрочнения кристаллов $G = (d\sigma/d\varepsilon)$ подробно исследовано в [60, 61] на разных стадиях деформирования в "жесткой" машине. Установлено, что в МП предел текучести σ_Y предварительно термообработанных образцов снижается в 3 раза, а в кристаллах, не прошедших термическую обработку, уменьшается всего на 20–25 %. Подобные результаты получены и в [98], где было установлено, что импульс МП с индукцией 7 Тл влияет на макропластическое течение только в закаленных кристаллах KCl. Различия заключаются в том, что авторы [60, 61] называют использованный режим термообработки отжигом, а авторы [98] — закаливанием. Обоснованием для выбора терминологии в данном случае могло бы служить сопоставление скорости охлаждения со скоростью релаксации высокотемпературных состояний дефектов, однако о последней в настоящее время ничего не известно.

Таким образом, разделение эффектов влияния МП на процессы $D + P \leftrightarrow M_1$ и $M_2 \rightarrow P + P$ и установление их вклада в кинетику макропластического течения ионных кристаллов в МП требуют дальнейших экспериментов. Исследование кинетических особенностей процессов $M_2 \rightarrow P + P$ показало, что в МПЭ существенную роль играют термоактивационные стадии, которые предшествуют спин-зависимому процессу и подготавливают его возникновение. После воздействия МП на кластеры в момент их пребывания в возбужденном магниточувствительном состоянии наблюдается распад кластеров на части, рекомбинирующие в течение длительного времени после воздействия МП с другими неизвестными дефектами. Процедуры пластического деформирования, экспозиции в МП, освещения и раскалывания кристаллов могут приводить к возбуждению равновесных кластеров точечных дефектов в магниточувствительные состояния.

2.3.4. Зависимость пластичности кристаллов от магнитного поля и типа примеси. Многочисленные трудности

возникают при обсуждении вида зависимостей характеристик пластичности от индукции МП. Из спиновой химии известно, что изменение выхода химической реакции в МП в рамках любого механизма смешивания спиновых состояний может быть описано полиномом, содержащим только четные степени B_0 , если количество продукта реакции прямо пропорционально числу элементарных спин-зависимых событий в МП [11–22]. Этот факт стимулировал попытки теоретического предсказания полевых зависимостей пробега дислокаций в приближении линейной связи пробега дислокаций и числа элементарных спин-зависимых актов ее открепления от стопоров [50, 56, 116]. Зависимости пробега дислокаций L от B_0 , полученные в экспериментах в узком диапазоне изменения B_0 (до 1 Тл), можно было аппроксимировать квадратичными зависимостями (рис. 11б). Поначалу это давало надежду на быстрое развитие теоретических представлений и эффективное использование пробега дислокаций в качестве прямого отклика на элементарный спин-зависимый процесс в МП. Впоследствии, при расширении диапазона изменения B_0 , была обнаружена немонотонная зависимость $L(B_0)$ [62], которая, хотя и была получена на более жестких кристаллах NaCl:Ca, все же ставит под сомнение "линейное" соотношение между L и числом спин-зависимых событий (рис. 11б). В этом же ("линейном") приближении была получена теоретическая зависимость относительного изменения декремента затухания $\Delta\delta(B_0)/\delta(0) = k[(1 + B_0^2/B^2)^4 - 1]$ в МП, ожидаемая при использовании методики внутреннего трения [124] (здесь k и B — не зависящие от МП постоянные параметры) (рис. 11а, кривая 2). Экспериментальная проверка не подтвердила эти предсказания (рис. 11а). При $\varepsilon \sim 1,7 \times 10^{-5}$ в [65–68] наблюдалась линейная зависимость $\delta(B_0)$, а при $\varepsilon = 1,8 \times 10^{-4}$ она становится немонотонной (рис. 11а, кривая 1). Предел текучести, пробеги дислокаций и микротвердость кристаллов (см. рис. 11) также имеют различные зависимости от B_0 . Из приведенных данных следует, что методика измерения пластических свойств влияет на их зависимость от МП, а аппроксимация полевых зависимостей МПЭ различными функциями, известными из спиновой химии, может не давать желаемых результатов. Это свидетельствует о сложной связи между элементарным процессом влияния МП на структурные дефекты и соответствующим откликом в пластичности.

МПЭ сильно зависит от типа примеси в кристаллах. В [125] сообщается о наблюдении разупрочняющего действия МП на ионные кристаллы с примесями Ca, Ni и отсутствии МПЭ при легировании кристаллов примесью Pb. Сначала авторы [125] интерпретировали этот факт на основе анализа магнитных свойств перечисленных металлов в свободном состоянии (т.е. вне кристаллического окружения). Считалось, что МПЭ связан с парамагнетизмом металлических Ca и Ni, отличающим их от диамагнитного Pb. В дальнейшем было обнаружено упрочняющее действие МП в кристаллах NaCl:Pb в условиях совместного действия МП и механической нагрузки [126]. Представляется непонятным, как ионы Ca^{2+} и Pb^{2+} с заполненными электронными оболочками и спинами, равными нулю, могут принимать участие в спин-зависимом взаимодействии с парамагнитными центрами на дислокациях. Этот вопрос для большинства обнаруженных МПЭ остается открытым и требует

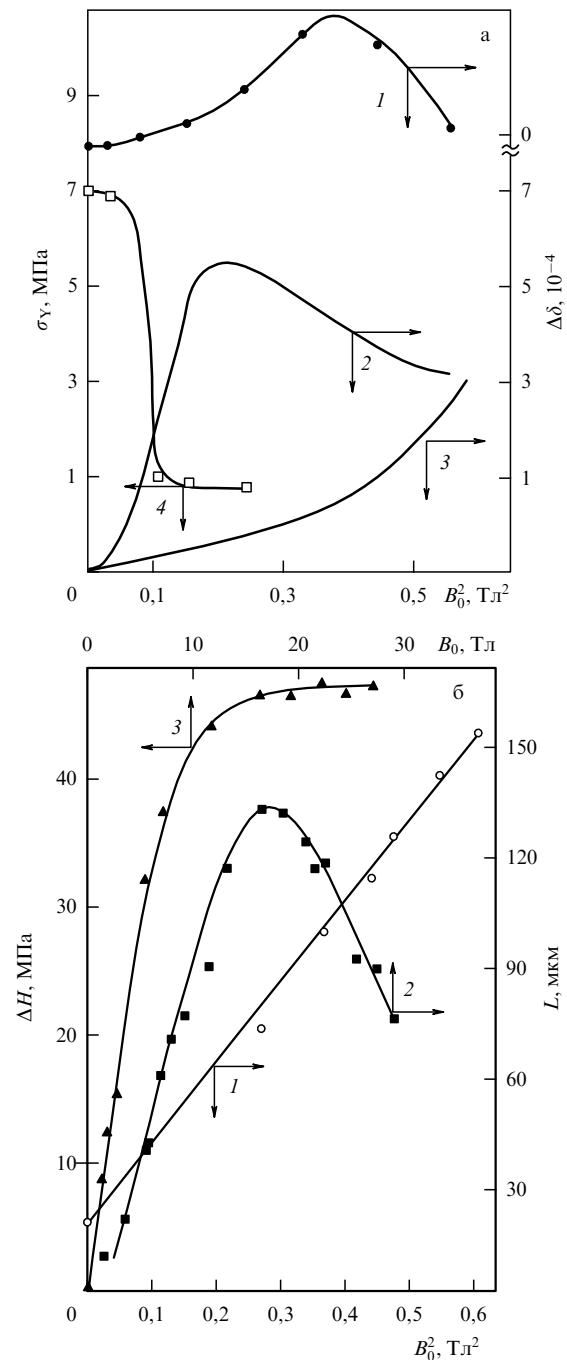


Рис. 11. Зависимости различных характеристик пластичности кристаллов NaCl:Ca от индукции магнитного поля B_0 . (а) 1, 2 и 3 — изменение декремента затухания внутреннего трения $\Delta\delta$ по сравнению с контрольными опытами без МП: 1 — в экспериментах [68], 2, 3 — согласно теоретическим предсказаниям [124] и [134] соответственно, 4 — предел текучести σ_Y [61]. (б) 1 и 2 — пробеги индивидуальных дислокаций L в [50] и [62] соответственно, 3 — изменение микротвердости ΔH [62].

дополнительных экспериментов. Он решен только в ситуациях, когда в кристалл преднамеренно вводили парамагнитные ионы Eu^{2+} и регистрировали спектры электронного парамагнитного резонанса по изменению их пластичности [37, 38].

Из сопоставления феноменологических особенностей МПЭ с современными представлениями о спин-зависимых процессах вытекает следующее:

1) МП, в принципе, способно изменять кинетику протекания нескольких (по меньшей мере двух) типов спин-зависимых процессов в парах, образованных: а) кластерами точечных дефектов, б) точечным дефектом и дислокацией;

2) в ряде ситуаций роль МП заключается в изменении кинетики релаксации возбужденной подсистемы структурных дефектов, что хорошо согласуется с основными принципами влияния МП на спин-зависимые реакции, но не является доказательством участия спинов короткоживущих пар дефектов в МПЭ;

3) исследования атомарной структуры дефектов, подверженных действию МП в кристаллах, сильно затруднены неоднозначной связью между измеряемыми характеристиками и элементарными актами взаимодействия дефектов в МП. Это препятствует прямому сравнению зависимостей различных характеристик пластичности от времени действия, индукции МП и др. с предсказаниями спиновой химии, которые можно применять только в условиях линейной связи между измеряемой величиной и количеством спин-зависимых событий в МП. Недостаточность представлений спиновой химии для их переноса в физику твердого тела обусловлена еще и необходимостью учета анизотропии g -факторов, диполь-дипольных взаимодействий между дефектами и других факторов, которые выходят на первый план в кристаллических твердых телах с дефектами, но играют незначительную роль в жидкофазных системах, изучаемых в спиновой химии.

3. Магнитоэластические эффекты в микроволновых полях

Для получения строгих доказательств влияния спинов дефектов на пластичность необходимо создавать условия избирательного воздействия на спиновые состояния в парах частиц. Такую возможность дает микроволновое или сверхвысокочастотное (СВЧ) магнитное поле, которое способно изменить мультиплетность короткоживущих пар, если оно приложено перпендикулярно постоянному МП и не может повлиять на ориентацию спинов при параллельном направлении СВЧ-поля относительно вектора индукции постоянного МП.

3.1. Пластичность кристаллов как индикатор электронного парамагнитного резонанса дефектов структуры

В [127] впервые было теоретически показано, что микроволновое МП при его одновременном действии с постоянным МП способно помимо $S-T_0$ -спиновых переходов инициировать еще и $T_0-T^{\pm}$ -переходы и давать дополнительный вклад в пробеги дислокаций. Первое экспериментальное доказательство резонансного изменения пластических свойств кристаллов во взаимно перпендикулярных постоянном и СВЧ магнитных полях в условиях ЭПР было получено в [36]. Образцы NaCl, в которых идет процесс агрегирования примеси Ca или Eu, инициированный предварительным закаливанием, помещали в пучность МП стоячей волны H_{102} в резонаторе, согласованном с клистроном мощностью $\sim 0,3$ Вт (частота $\nu = 9,5$ ГГц). Резонатор находился между полюсами электромагнита. После введения свежих краевых дислокаций и первого травления, выявляющего их исходные позиции, кристаллы помещали в резонатор,

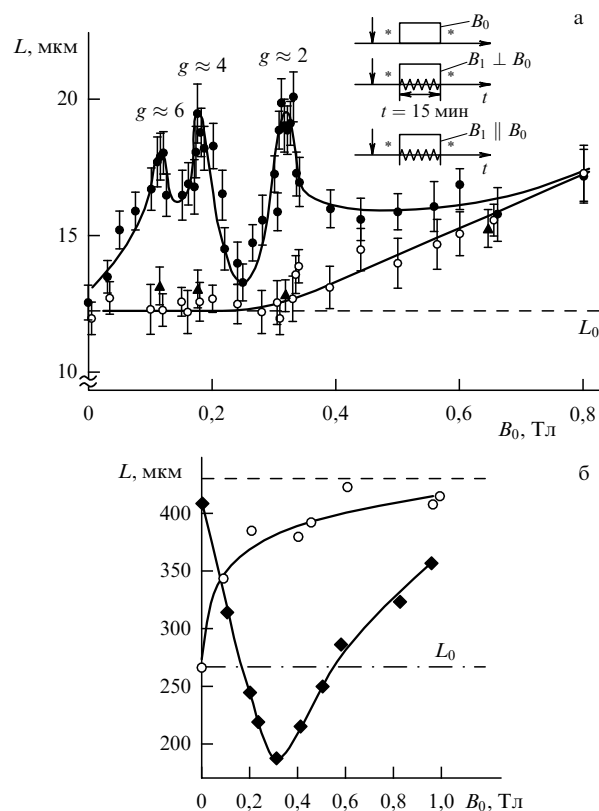


Рис. 12. (а) Зависимость среднего пробега краевых дислокаций L в кристаллах NaCl:Ca ($\sim 10^{-3}$ %) от индукции постоянного магнитного поля B_0 , приложенного в течение 15 мин: $\circ$ — в отсутствие СВЧ-поля, $\bullet$ — при одновременном действии СВЧ-поля и постоянного МП в конфигурации $B_1 \perp B_0$, где B_1 — индукция магнитного СВЧ-поля, $\blacktriangle$ — при одновременном действии СВЧ-поля и постоянного МП в конфигурации $B_1 \parallel B_0$. Пробег дислокаций L_0 , вызванный действием травителя в отсутствие внешних МП, показан пунктиром. На врезке изображены последовательности процедур в каждом типе опытов: стрелка — введение дислокаций, звездочка — травление, прямоугольник — экспозиция кристаллов в постоянном МП. (б) Зависимость среднего пробега краевых дислокаций L в монокристаллах Si от индукции постоянного МП, приложенного в течение 30 мин: $\circ$ — в отсутствие СВЧ-поля, $\blacklozenge$ — при одновременном действии СВЧ-поля ($\nu = 9,5$ ГГц) и перпендикулярного ему постоянного МП, штриховая линия — максимальный пробег дислокаций в кристаллах, подвергнутых действию постоянного МП, штрихпунктирная — пробег дислокаций L_0 , вызванный нагружением без предварительной экспозиции в МП [130].

где подвергали экспозиции в скрещенных МП в течение 15 мин. Затем с помощью второго травления выявляли новые позиции дислокаций. Таким образом, каждую точку на зависимости $L(B_0)$ получали при определенном значении B_0 , используя два-три образца и измеряя 500–1000 пробегов отдельных дислокаций.

Процедура двойного травления в отсутствие магнитных полей приводила к одинаковому во всех опытах смещению дислокаций под действием внутренних напряжений на среднее расстояние $L_0 = 12 \pm 1$ мкм. Экспозиция кристаллов в постоянном МП при одновременном действии СВЧ-поля (в конфигурации $B_1 \perp B_0$, где B_1 — вектор индукции магнитного СВЧ-поля) приводила к увеличению L вблизи трех дискретных значений B_0 (рис. 12а). Эти значения соответствуют значениям постоянного поля $B_0 = h\nu/\mu_B g$, при которых на используемой частоте СВЧ-поля $\nu = 9,5$ ГГц происходят резо-

нансные переходы между расщепленными в постоянном МП спиновыми уровнями электронов.

Проверкой того, что причиной появления максимумов на зависимости $L(B_0)$ является именно ЭПР (а не другой тип резонансов или диэлектрическое поглощение СВЧ-волн) служат опыты, в которых пробеги дислокаций исследовали при различных ориентациях $\mathbf{B}_1$ по отношению к $\mathbf{B}_0$. Если постоянное и СВЧ-поля были приложены в конфигурации $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{B}_1$, все пики исчезали и зависимость $L(B_0)$ становилась такой же, как в отсутствие СВЧ-поля, т.е. наблюдался обычный МПЭ с порогом при $B_0 > 0,35$ Тл (рис. 12а). Это говорит о "нетеплом" влиянии СВЧ-поля на пластичность и доказывает, что ЭПР в дефектах структуры вызывает магниторезонансное изменение подвижности дислокаций.

Вид полученного спектра ЭПР, детектируемого по изменению пластичности (рис. 12а), совпадает с классическим спектром ЭПР для ионов Fe^{2+} в ионных кристаллах ($S_e = 2$). Хотя ионов и кластеров железа было заведомо меньше, чем атомов основной примеси Са (в ~ 10 раз), изменение структуры Fe-содержащих кластеров в МП влияло на пробеги дислокаций. Это объясняется тем, что Са находился в кристалле в диспергированном состоянии, а размеры ионов Ca^{2+} практически равны размерам Na^+ , вместо которых Ca^{2+} встраивается в кристаллическую решетку, захватывая катионную вакансию для обеспечения электронейтральности. Примесно-вакансионный диполь Ca^{2+} создает значительно меньшие искажения решетки и поэтому является более "прозрачным" для движущихся дислокаций по сравнению с ионами Fe^{2+} , сильно отличающимися по размеру от Na^+ . Таким образом, не только концентрация дислокационных стопоров, но и их "мощность" определяют их вклад в пластичность и в МПЭ. Однозначным доказательством того, что тип парамагнитной примеси влияет на спектр ЭПР, детектируемый по изменению пластичности, было обнаружение резонансного разупрочнения кристаллов $\text{NaCl}:\text{Eu}$ [37, 38]. Поскольку европий содержится в NaCl в виде ионов Eu^{2+} ($S_e = 7/2$), спектр ЭПР, детектируемый по изменению микротвердости, содержал $2S_e$ линий, расщепленных кристаллическим полем, и совпадал с классическим спектром ЭПР с точностью до СТВ-расщепления (~ 10 Э), неразличимого при имевшейся в [37, 38] стабильности постоянного МП (~ 100 Э).

В обсуждаемой серии опытов методом косвенного детектирования был получен спектр электронного парамагнитного резонанса. Такой подход использовался ранее для оптического детектирования магнитного резонанса (ODMR) и в экспериментах спиновой химии, где ЭПР обнаруживается по изменению выхода продуктов химической реакции (RYDMR). Первые применения этого подхода в физике позволили получить очевидные доказательства того, что МПЭ в ионных кристаллах обусловлен спин-зависимыми реакциями между структурными дефектами. В дальнейшем пластичность кристаллов в условиях действия постоянного и микроволнового МП исследовали с помощью трех стандартных методик регистрации магнитного резонанса: 1) измерения пробегов индивидуальных краевых дислокаций, 2) измерения микротвердости кристаллов H , 3) измерения скорости макропластического течения кристаллов в "мягкой" деформирующей машине. Во всех этих случаях были получены идентичные спектры ЭПР, детектируемые по изменению пластичности, причем *положение и*

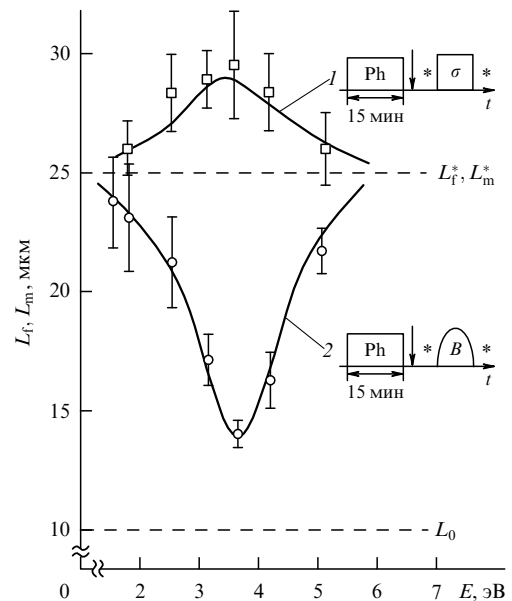


Рис. 13. Зависимости средних пробегов дислокаций L_m и L_f , вызванных нагружением σ ($\square$) и магнитным полем с индукцией 6 Тл ($\circ$) в кристаллах NaCl , от энергии квантов E , которыми облучался кристалл при предварительной фотоэкспозиции. Штриховая линия — пробеги дислокаций L_m^* , L_f^* , вызываемые нагружением или импульсом магнитного поля в кристаллах, не подвергавшихся фотоэкспозиции, а также фоновый пробег L_0 , вызванный двойным травлением [131]. На врезке показана последовательность процедур в различных типах опытов (Ph — фотоэкспозиция, B — экспозиция в магнитном поле, σ — механическое нагружение, $\downarrow$ — введение дислокаций, * — травление).

количество резонансных полос не зависело от выбранной характеристики пластичности [37]. Возможность обнаружения магниторезонансного разупрочнения сначала была подтверждена группой В.И. Альшица с соавторами, которые интерпретировали увеличение подвижности дислокаций в высокочастотном МП как результат возбуждения ЭПР в магнитном поле Земли [128]. Было специально проверено [129], что ЭПР, детектируемый по изменению пластичности, может наблюдаться при понижении частоты СВЧ-поля на два порядка и соответствующем уменьшении индукции постоянного МП. Кроме того, в [38] показано, что локальным разогревом парамагнитных дефектов нельзя объяснить наблюдаемое разупрочнение кристаллов в условиях ЭПР.

В ИФТТ РАН и Ульяновском государственном университете были получены первые свидетельства резонансного влияния постоянного и микроволнового МП на пробеги дислокаций в Si [130] (рис. 12б). Положение минимума на зависимости пробегов дислокаций от индукции постоянного МП для используемой частоты СВЧ-поля соответствует магнитному моменту, близкому к магнетону Бора. Несмотря на то что в этих опытах использовалось СВЧ-поле мощностью ~ 15 Вт, наблюдалось уменьшение (а не увеличение!) пробегов дислокаций, что позволяет сразу исключить из рассмотрения разогрев кристаллов в СВЧ-поле (рис. 13). Исследование зависимости пробегов дислокаций от величины магнитной и электрической компонент СВЧ-волны показало, что эффект упрочнения достигает максимума в пучности магнитного поля и минимален в пучности электрического поля. Таким образом, в Si наблюдается

магниторезонансное упрочнение, несмотря на разупрочняющее влияние постоянного МП и СВЧ-поля, действующих по отдельности. Эффект совместного действия постоянного и микроволнового полей на пробеги дислокаций наблюдается только при их взаимно перпендикулярной ориентации. Это позволяет считать обнаруженный минимум пробогов дислокаций следствием возбуждения ЭПР (а не какого-либо другого типа резонансов). В приближении Δg -механизма смешивания спиновых состояний из этих опытов следует, что неравновесные магниточувствительные пары дефектов рождаются под действием термических флуктуаций в триплетном, а не в синглетном (как в ионных кристаллах) состоянии.

Кратко перечислим основные результаты, полученные путем измерения пластических свойств в условиях ЭПР:

1) установлено, что в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Ca}$, $\text{NaCl}:\text{Eu}$ и $\text{KBr}:\text{In}$ в процессе агрегирования примеси возникают короткоживущие промежуточные пары дефектов, на эволюцию которых влияет МП. Они рождаются в синглетном состоянии в результате возбуждения метастабильных кластеров точечных дефектов термическими флуктуациями. Детектирование магнитного резонанса по изменению пробогов дислокаций успешно применено к исследованию магнитопластического эффекта в кремнии;

2) получены спектры ЭПР в кластерах точечных дефектов и в парах, образованных дислокацией и точечным дефектом;

3) сопоставлением спектров ЭПР, детектируемых по изменению пластичности, со стандартными спектрами ЭПР различных примесных ионов установлен тип атомов, которые входят в состав магниточувствительных кластеров точечных дефектов [37];

4) получены оценки времени жизни промежуточных комплексов парамагнитных дефектов ~ 10 нс [39]. Ранее процесс пластического течения не исследовали со столь высоким временным разрешением, а о существовании короткоживущих дефектов-интермедиагов, влияющих на пластичность кристаллов, практически ничего не было известно.

3.2. Влияние оптического, рентгеновского и гамма-излучений на спин-зависимые процессы при пластической деформации

Первые экспериментальные свидетельства вклада электронных процессов в МПЭ в ионных кристаллах были получены задолго до обнаружения ЭПР, детектируемого по изменению пластичности. В [131] было обнаружено, что МПЭ в ионных кристаллах, обусловленный влиянием МП на процессы типа $M_2 \rightarrow P + P$, чувствителен к освещению кристаллов ультрафиолетовым светом с энергией квантов, значительно меньшей, чем ширина запрещенной зоны. Освещение кристаллов перед их экспозицией в МП приводило к уменьшению пробогов дислокаций в МП (см. рис. 13). Важно, что этот фотомагнитопластический эффект проявлялся для всех исследованных кристаллов (KCl , KBr , NaCl , LiF) только в определенной части спектра, которая зависела от параметра кристаллической решетки в соответствии с правилом Мольво – Айви [132], т.е. с уменьшением параметра решетки уменьшалась и длина волны света, при которой наблюдался максимум оптического гашения МПЭ.

Выполнение правила Мольво – Айви свидетельствует об идентичной структуре возбуждаемых центров в разных кристаллах, а также об их принадлежности к собственным (а не примесным) дефектам. Поскольку в МПЭ, как видно из предыдущего, главную роль играют примесные центры, действие света может заключаться в иницировании перехода электронов с собственных центров на те, которые принимают участие в МПЭ. Эта точка зрения в дальнейшем была подтверждена тем, что кристалл, потерявший чувствительность пластических свойств к МП, можно было сенсibilизировать действием света инфракрасного диапазона [133] в NaCl и светом, ионизирующим F-центры (F-свет), в гамма-облученных кристаллах KCl [104]. Таким образом, управление распределением электронов по различным уровням в запрещенной зоне кристалла с помощью света определенных длин волн оптического диапазона позволяет уменьшать и увеличивать МПЭ в ионных кристаллах. Следовательно, необходимо учитывать особенности электронной структуры центров для объяснения МПЭ. Хотя описанные опыты и не доказывают прямо решающего значения спинов электронов, локализованных на дефектах структуры, они являются указанием на электронную природу МПЭ.

В разделе 2.3.3 описаны результаты экспериментов с вращающимся МП, в котором наблюдается исчезновение МПЭ при достижении критических частот вращения, чувствительных к наличию радиационных дефектов в кристаллах [112, 113]. В [113] отмечалось, что под действием света лампы накаливания могут быть устранены все критические частоты вращения кристалла в МП, созданные рентгеновским облучением кристаллов. Возможно, это связано с "выжиганием" F-центров. Полученные данные хорошо согласуются с представлениями об участии электронов, локализованных на дефектах структуры, в МПЭ.

Нами были выполнены эксперименты, в которых исследовалось влияние F-света на спектры ЭПР, детектируемые по изменению пластичности в гамма-облученных кристаллах KBr . В кристаллах, находящихся в темноте, спектр ЭПР, детектируемый по изменению микротвердости H , состоял из четырех полос (рис. 14).

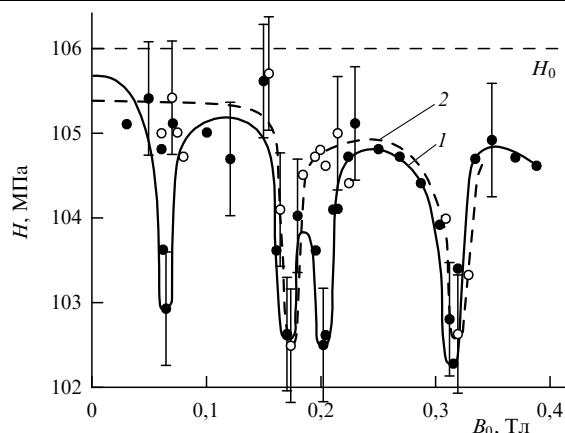


Рис. 14. Зависимость микротвердости гамма-облученных кристаллов KBr от индукции постоянного магнитного поля B_0 , которое было использовано для создания парамагнитного резонанса в комплексах точечных дефектов совместно со скрещенным микроволновым полем с частотой 9,5 ГГц: 1 — в отсутствие подсветки, 2 — после 10 с фотоэкспозиции кристаллов F-светом [104].

После освещения кристаллов F-светом в течение 10 с (т.е. без "выжигания" большинства F-центров) в спектре наблюдаются только две полосы (см. рис. 14). Это дает основания предполагать, что в кристалле имеется два типа магниточувствительных кластеров точечных дефектов, каждый из которых дает свой вклад в спектр ЭПР. Действие F-света приводит к потере чувствительности одного из типов центров к МП. Известно, что F-центры являются самыми мелкими из известных электронных центров в ионных кристаллах. Следовательно, F-свет мог вызвать переход электронов в зону проводимости и их дальнейший захват на магниточувствительные дефекты. Одной из причин потери чувствительности к МП у определенной части кластеров могла быть их релаксация в более стабильное состояние под действием магнитного поля электрона, захваченного магниточувствительным центром. Другими словами, наблюдаемый эффект фотостимулированной перестройки спектра ЭПР напоминает явление, известное в спиновой химии как "спиновый катализ", т.е. инициирование спин-зависимой реакции не внешним МП, а внутренним магнитным полем частиц системы [13].

3.3. Физические представления о влиянии спинов дефектов на пластичность кристаллов

Как уже было отмечено, в начале 90-х годов В.И. Альшиц [50] и М.И. Молоцкий [56] независимо друг от друга предложили рассмотреть взаимодействие дислокации с точечным парамагнитным центром в ионных кристаллах с позиций теории спин-зависимых химических реакций. Предложенные теоретические модели заключались в использовании Δg -механизма смешивания спиновых состояний дефектов в такой момент сближения парамагнитного центра на дислокации и парамагнитного точечного дефекта в объеме кристалла, когда $U_S - U_T \sim \mu_B \Delta g S_e B_0$ [50, 56]. В отсутствие МП эти дефекты могут образовать устойчивую квазимолекулу в триплетном T_0 или синглетном S состояниях. Энергия связи такой пары выше в T_0 -состоянии, чем в S . Поэтому управление заселенностью этих состояний с помощью МП на стадии сближения дислокации и стопора может изменить населенность уровней, вероятность образования связей и среднюю "мощность" препятствий. Усреднение вероятности перехода по гауссову распределению времен пребывания пар в области сближения термов предсказывает относительное изменение скорости дислокации $\Delta v/v = (B/B_0)^2$ [56]. Это согласуется с экспериментальной зависимостью пробегов дислокаций от величины МП в $\text{NaCl}:\text{Ca}$ [50] (см. рис. 11, кривая 2). В дальнейшем описанная схема была модифицирована. Вместо волновых функций стационарных состояний [56] для описания эволюции неравновесной спиновой системы во времени использовались матрица плотности и уравнение Лиувилля [134–137]. При этом для МПЭ в Cu удалось получить зависимость внутреннего трения от индукции МП, великолепно согласующуюся с результатами экспериментов [134], которая качественно согласуется также и с экспериментами, выполненными при исследовании влияния МП на внутреннее трение кристаллов $\text{NaCl}:\text{Ca}$ [65–68] (рис. 11а). В [135] было показано, что сверхтонкое взаимодействие может вносить существенный вклад во внутреннее трение в МП. Наличие спиновых корреляций в парах D–P было постулиро-

вано в этих работах без указания возможных причин их возникновения.

В.И. Альшиц [116] рассмотрел спин-зависимую стадию взаимодействия дислокации со стопором на основе "релаксационного" механизма смешивания S - и T -состояний. Преимущество этой модели заключается в том, что в ней учитывается различие в скоростях ухода промежуточных пар из S - и $T^\pm$ -состояний. Это объясняет причины преимущественного накопления синглетных пар и возникновение спиновых корреляций. Но, чтобы объяснить низкие значения критических частот вращения кристаллов в МП $\sim 10^2 \text{ с}^{-1}$, при которых наблюдаются "ступеньки" на зависимости пробегов дислокаций от частоты вращения (см. рис. 9), в [116] было предложено вместо Δg -механизма использовать более "медленный" релаксационный механизм смешивания состояний. Он основан на рассмотрении продольной релаксации спинов, отвечающей переходам $S \leftrightarrow T^\pm$. Применение этих представлений к МПЭ позволило добиться хорошего согласия между теоретической зависимостью пробегов дислокаций от МП ($L(B_0) \sim [(B_0/B)^2 + 1]^{-1}$) и результатами экспериментов в кристаллах LiF [116].

На наш взгляд, несомненным достоинством упомянутых моделей является предложение рассмотреть короткие стадии пластичности, длительность которых короче времени спин-решеточной релаксации, разрешив этим термодинамические противоречия в интерпретации МПЭ. Однако в рамках предложенных схем МПЭ остается ряд затруднений.

1. Отсутствие сигнала ЭПР в стандартном спектрометре с чувствительностью $\sim 10^{12}$ спинов на эрстед и низкая магнитная восприимчивость ионных кристаллов, характеризующихся высокой плотностью дислокаций ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$), свидетельствуют о том, что линейная концентрация неспаренных электронных центров в ядре дислокации не превышает $10^{-2} - 10^{-3}$ на параметр решетки в $\text{NaCl}:\text{Ca}$, $\text{NaCl}:\text{Ni}$, $\text{NaCl}:\text{Pb}$. Это означает, что вероятность встречи таких спиновых носителей с парамагнитными дефектами в объеме кристалла мала. При умножении этой вероятности на вероятность открепления дислокации стопора под действием МП [116] получается увеличение пробегов дислокаций на уровне $\sim 1\%$, что значительно меньше наблюдаемого эффекта $\Delta L/L \sim 100\%$. В [124, 136] для устранения этого противоречия было предложено рассмотреть перенос спинов вдоль дислокационного ядра вместе с кинками (перегибами) — топологическими искажениями края экстраплоскости, ассоциируемого с ядром краевой дислокации. Однако крайне низкий рельеф Пайерлса в ионных кристаллах (ниже, чем kT при температурах, имевших место в большинстве экспериментов) ставит под сомнение существование кинков и, тем более, их вклад в пластичность.

2. Механизм МПЭ развит только для объяснения влияния МП на движущиеся дислокации. Вместе с тем из экспериментов [49–52] следует, что МП стимулирует открепление от стопоров даже тех дислокаций, которые до приложения МП были неподвижны. Для них отсутствует фаза сближения с парамагнитным стопором, которая только и может быть чувствительна к МП в рамках, предложенных в [50, 56, 116, 133–136] механизмов. По-видимому, существенное значение могут иметь термофлуктуационные колебания закрепленного сегмента дислокации, которые могут приводить к сближе-

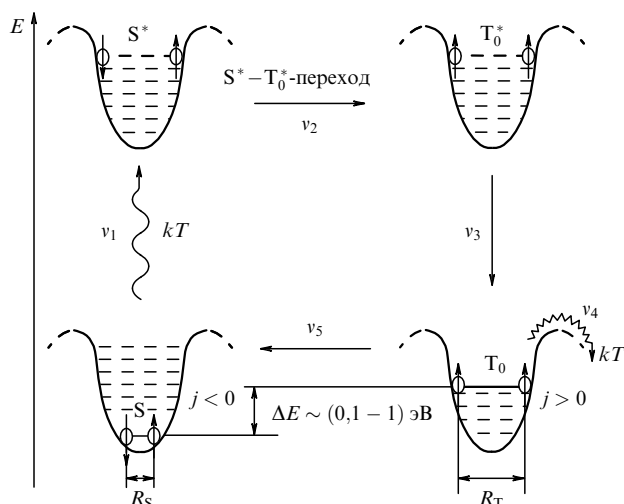


Рис. 15. Схематическое изображение последовательности процессов, протекающих в комплексах точечных дефектов в МП в шкале энергий комплекса U . S — долгоживущее метастабильное синглетное состояние комплекса, S^* — промежуточное, возбужденное термическими флуктуациями синглетное состояние комплекса, T_0^* — промежуточное триплетное состояние, переход в которое разрешен только в присутствии МП, T_0 — устойчивое триплетное состояние новой конфигурации комплекса с уменьшенной энергией связи.

ниям и удалениям дислокационного центра на дислокации от парамагнитного точечного дефекта даже в случае неподвижных в целом дислокаций. Однако в рамках этого предположения остается непонятой причина атермичности МПЭ [50].

3. Не установлены физические причины возникновения спиновых корреляций в парах $D-P$.

4. Наконец, имеющиеся модели не могут быть использованы для интерпретации магнитостимулированных изменений пластичности в многочисленных ситуациях обработки кристаллов полем до пластической деформации. Другими словами, имеющиеся модели не учитывают всей совокупности возможных спин-зависимых процессов, влияющих на пластичность (например, таких, как агрегирование парамагнитных дефектов).

Последнюю проблему попытались преодолеть в [37, 111], где была предложена модель влияния МП на структуру неравновесных кластеров точечных дефектов, возникающих в процессе агрегирования парамагнитных примесно-вакансионных диполей. Согласно [37, 111] последовательность событий в магниточувствительных кластерах дефектов в МП может быть представлена в виде схемы (рис. 15). Термические флуктуации возбуждают кластер, состоящий из двух примесно-вакансионных диполей со спинами, путем растягивания ковалентной связи, имеющей в синглетном S -состоянии длину R_S . В отсутствие МП кластер из возбужденного S^* -состояния возвращается в исходное S -состояние под действием упругих сил со стороны кристаллической решетки. Изменить мультиплетность в отсутствие внешнего или внутреннего поля (например, спин-орбитального МП) пара диполей кластера не способна, так как существует запрет на изменение полного спина. Этот запрет в спиновой химии требует, чтобы полный спин исходных носителей спина и конечного продукта реакции был одинаков. В квазиклассическом приближении спиновый

запрет можно объяснить законом сохранения полного момента импульса спиновой системы.

В присутствии МП благодаря действию Δg -механизма смешивания запрет снимается и изменивший свою мультиплетность кластер переходит в триплетное T_0^* -состояние. Предполагается, что состояния S^* и T_0^* являются достаточно короткоживущими, т.е. за время их жизни сохраняется спиновая корреляция, имевшая место в первый момент после растяжения химической связи между диполями. После магнитостимулированного перехода комплекса в устойчивое антисвязывающее состояние T_0 , характеризующееся новым увеличенным расстоянием между парамагнитными ионами R_T , энергия связи диполей с комплексом оказывается меньше, чем в S -состоянии. Это и вызывает дальнейшее преобразование атомарной структуры комплекса и его превращение в более выгодные (по энергии) конфигурации. Согласно исследованиям кинетики процессов, происходящих в кристаллах после экспозиции в МП (см. раздел 2.3.3), наиболее вероятным результатом спин-зависимого процесса в МП может быть распад кластера на части, рекомбинирующие затем с другими дефектами. Эта модель может иметь отношение и к экспериментам, выполненным в [74] для кристаллов Si , поскольку действие МП и движение дислокаций в этих опытах были разделены во времени, как и в [19, 97–108].

Одним из недостатков этой модели является то, что она применима для описания спиновой динамики лишь в таких кластерах, которые состоят из частиц со спином $1/2$. Но уже из спектров ЭПР, детектируемых по изменению пластичности кристаллов $NaCl:Eu$ и $NaCl:Ca$ [36–41], видно, что спины частиц кластера в реальных экспериментах были больше. Участие высокоспиновых частиц в спин-зависимых процессах недостаточно исследовано даже в спиновой химии и затрудняет аналитическое описание спиновой динамики [11–22].

Кроме того, количество парамагнитных частиц в комплексах превышает 2, поскольку стадия зарождения магниточувствительных дефектов обнаруживается в экспериментах значительно позже, чем начинают образовываться димеры (рис. 86). Следовательно, рассмотрение МПЭ потребует изучения трехчастичных и более сложных процессов вместо использования хорошо разработанной теории парных спин-зависимых взаимодействий частиц. Теоретические подходы к решению таких задач в настоящее время отсутствуют.

Наконец, возможность ускорения релаксации точечных дефектов в МП в сотни и даже тысячи раз является нетривиальным эффектом для магнито-спиновых явлений в химии и в физике процессов переноса заряда. Повидимому, это обусловлено значительным увеличением количества контактов парамагнитных частиц в кристаллической решетке по сравнению с обычно изучаемыми жидкофазными системами и проводниками, содержащими высокоподвижные электроны проводимости.

4. Влияние магнитного поля на оптические и электрические свойства кристаллов с дефектами

Как было показано, характеристики пластичности являются весьма удаленным косвенным откликом на события, происходящие в подсистеме дефектов струк-

туры в МП. Приблизиться к пониманию элементарных процессов пластичности можно при условии обнаружения влияния МП не только на пластичность, но и на какую-либо другую величину, позволяющую прямо вычислять количество дефектов, принимающих участие в МПЭ. К таковым обычно относятся количество квантов света, излученных при люминесценции, величина электрического заряда, прошедшего через кристалл, и т.п. Обнаружение магнитоэлектрических и магнитооптических эффектов, сопровождающих МПЭ, позволило бы сравнить полученные результаты с предсказанными различными моделями спин-зависимых процессов в дефектах структуры.

4.1. Детектирование электронного парамагнитного резонанса в неравновесных дефектах по изменению оптических и электрических свойств кристаллов

В кристаллах Si было обнаружено понижение фотопроводимости при насыщении ЭПР на дислокационных оборванных связях (ДОС) как при 1,4 К [4], так и при комнатной температуре [5]. При выполнении условий ЭПР для электронных спинов ДОС сопротивление образца увеличивалось, а форма спектра ЭПР, детектируемого по изменению фототока, совпадала с видом классического сигнала ЭПР дислокаций (рис. 16а). Таким образом, в [4] было реализовано косвенное детектирование ЭПР ДОС, которое является прямым экспериментальным доказательством участия парамагнитных центров на дислокациях в спин-зависимых процессах в твердых телах. Оценки относительного изменения

удельного сопротивления $\Delta\rho/\rho$ в предположении равновесной поляризации спинов электронов проводимости и ДОС в МП давали значения $\Delta\rho/\rho$, в несколько раз меньшие наблюдаемых в эксперименте [6]. Таким образом, используемые МП удовлетворяли условию $U_M/kT \ll 1$. Для объяснения наблюдаемой величины магнитного эффекта было предложено два *альтернативных пути процесса* [7, 8]: предполагалось, что носители заряда из зоны проводимости захватываются сначала в мелкое промежуточное состояние, из которого они могут либо активироваться обратно в зону проводимости, либо рекомбинировать. Поскольку скорость захвата из синглетного и триплетного состояний пары "ДОС + электрон проводимости" различна, на промежуточном уровне накапливаются пары в определенном спиновом состоянии (т.е. возникает *спиновая корреляция*). Высокая подвижность носителей спина вдоль дислокационного ядра обеспечивала *малость времени жизни промежуточных состояний по сравнению с временем спин-решеточной релаксации*, т.е. температура спиновой подсистемы была ниже средней температуры кристалла. Поэтому в качестве P_e и $P_{\text{ДОС}}$ уже нельзя было брать равновесные значения спиновых поляризаций. Строгие теоретические оценки величины эффекта влияния МП на проводимость и анализ зависимости этого эффекта от различных факторов были выполнены в [8], а общие теоретические подходы к рассмотрению спин-зависимых реакций между дефектами структуры в полупроводниках разработаны в [9]. Таким образом, модель спин-зависимой рекомбинации носителей заряда на дислокациях в Si обладает всеми обязательными элементами, которые присутствуют при рассмотрении спин-зависимых процессов в химических реакциях, чувствительных к "слабым" МП (см. раздел 2.2). Полученные в этой области результаты обобщены в [7], но, поскольку эксперименты не сопровождались исследованием влияния спин-зависимой рекомбинации носителей заряда на пластичность, эта информация не облегчает интерпретацию МПЭ в кристаллах Si.

Параллельно физика спин-зависимых процессов развивалась и для других твердых тел [138–141]. Первыми были опубликованы работы Е.Л. Франкевича с соавторами [138, 141], в которых сообщалось о влиянии МП на фото- и темновую проводимость органических полупроводников при температурах, близких к комнатной. Первоначально было обнаружено возрастание фототока в кристаллах антрацена и тетрацена на 1–5% в МП с $B_0 \sim 0,1$ Тл при $T = 293$ К [138] (в условиях термодинамического равновесия можно было ожидать эффектов изменения фототока на уровне $\sim 0,01\%$). Влияние спин-зависимых стадий эволюции электронно-дырочных пар на фототок было обнаружено при одновременном приложении скрещенных постоянного МП и СВЧ-поля при выполнении условий ЭПР [141]. Были получены косвенно детектируемые спектры ЭПР, при регистрации которых сигналом служило не поглощение СВЧ-волны парамагнитными частицами, а изменение фототока или флуоресценции (рис. 16б). В отличие от опытов со спин-зависимой рекомбинацией носителей заряда на дислокациях в кремнии, концентрация носителей заряда (и спина) в органических полупроводниках была недостаточна для регистрации классического ЭПР, поскольку спин-зависимый процесс заключался в туннелировании электронов с одного дефекта на другой. Таким образом, спектры

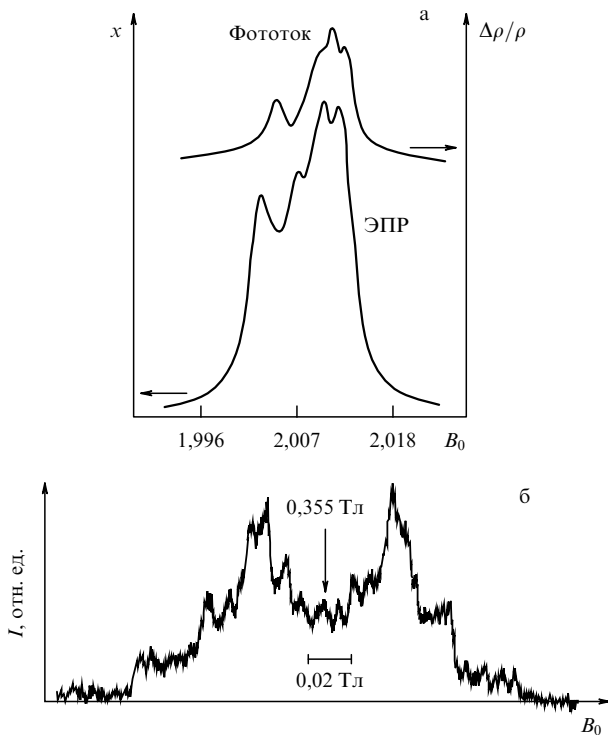


Рис. 16. (а) ЭПР-спектр и зависимость относительного изменения удельного сопротивления кристалла Si с дислокациями, помещенного в СВЧ-поле, от индукции постоянного МП B_0 при фотовозбуждении инфракрасным светом [4], (б) зависимость фототока в поликристаллах антрацен-диметилпиломеллитимида от индукции постоянного МП при одновременном приложении СВЧ-поля при $T = 293$ К [141].

магнитного резонанса, детектируемые по изменению фототока, были единственной возможностью идентификации и выделения спин-зависимых стадий рекомбинации носителей заряда в [141].

4.2. Изменение оптических и электрических свойств реальных кристаллов в постоянном и импульсном магнитных полях

Помимо физически ясных и до конца обоснованных явлений, описанных в предыдущем разделе, имеется большое количество экспериментов, свидетельствующих о влиянии постоянного и импульсного МП на электрические и другие свойства кристаллов. В настоящее время доказательства участия спинов дефектов в описанных ниже экспериментах отсутствуют. В литературе сообщалось о влиянии МП с индукцией ~ 1 Тл при комнатной температуре на следующие свойства полупроводников и структур на их основе: зарядовую стабильность структур металл–диэлектрик–полупроводник [142], время релаксации нестационарной емкости [143], высокочастотные вольт-фарадные характеристики [144], топографию поверхности [145], оже-электронные спектры поверхности [146], инфракрасные спектры пропускания [145], кристаллизацию приповерхностных аморфизированных слоев Si [145], спектры нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [145], спектры рентгеновской дифрактометрии [145].

Обобщая упомянутые эксперименты, перечислим основные феноменологические особенности изменений макросвойств полупроводников в МП, повторяющиеся в различных экспериментах. Эти эффекты характеризуются следующими признаками: 1) значительно усиливаются при использовании переменного или импульсного МП вместо постоянного; 2) усиливаются с ростом температуры или проявляются только в определенном температурном интервале; 3) наблюдаются через длительное время после экспозиции образца в МП; 4) требуют длительных (в течение нескольких десятков секунд и более) экспозиций кристаллов в МП для обнаружения изменений электрических свойств; 5) чувствительны к типу примеси в кристалле; 6) характеризуются сложной взаимосвязью между изменением приповерхностных и объемных свойств материалов в МП. Таким образом, имеется достаточно много особенностей, позволяющих предполагать, что изменение свойств дефектов структуры в МП приводит не только к МПЭ, но и к изменению многих других свойств кристаллов. Для понимания природы МПЭ необходимы эксперименты, в которых влияние МП на пластичность можно было бы регистрировать одновременно с изменениями каких-либо спектроскопических характеристик кристаллов.

4.3. Применение радио- и оптической спектроскопии для исследования магнитоэластических эффектов

К немногочисленным пока работам, в которых сообщалось об одновременном влиянии МП как на пластические, так и на электрооптические свойства кристаллов, относятся исследования влияния МП на микротвердость, фото- и электролюминесценцию монокристаллов ZnS [108, 147]. Однако дальнейшее исследование МПЭ в ZnS оказалось затруднено двумя обстоятельствами: 1) неизвестной природой люминесцирующих магнито-чувствительных центров, 2) плохой воспроизводимостью МПЭ, которую можно объяснить отличием

термического режима приготовления в других сериях кристаллов. Опишем эксперименты, где эти препятствия удалось преодолеть.

В [100, 102, 107] исследовали МПЭ в кристаллах NaCl:Eu, выбор которых был обусловлен тем, что Eu является не только прекрасной спектроскопической меткой для исследования структуры дефектов методами ЭПР и фотолюминесценции, но и непосредственным участником элементарных спин-зависимых процессов. Спектры ЭПР и фотолюминесценции весьма чувствительны к агрегированию примесно-вакансионных диполей в комплексы. Все это позволило идентифицировать объекты, подверженные действию МП, как комплексы, состоящие из небольшого количества примесно-вакансионных диполей и возникающие на промежуточной стадии агрегирования диполей в крупные преципитаты. Кроме того, было установлено, что магнитоэластический эффект в этих кристаллах возникает на той стадии, когда временно приостанавливается уменьшение сигнала ЭПР, характеризующего количество свободных примесно-вакансионных диполей (рис. 86). Другими словами, МПЭ появляется, когда часть уже образовавшихся кластеров снова распадается на диполи под действием термических флуктуаций, поскольку оказывается в метастабильном состоянии. Это подтверждает гипотезу о том, что МП инициирует распад кластеров, и хорошо согласуется с полученными ранее результатами для кристаллов NaCl:Ca, в которых наблюдается бимолекулярный процесс после их экспозиции в МП (см. раздел 2.3.3), а также с предложенной моделью влияния МП на состояние кластеров парамагнитных ионов (см. раздел 3.3).

Магнито-чувствительные кластеры европия, образовавшиеся при агрегировании отдельных диполей, дают вклад в люминесценцию кристаллов. Спектр люминесценции закаленных NaCl:Eu, в которых в процессе агрегации накоплено достаточное количество магнито-чувствительных кластеров, претерпевает перестройку, при которой наблюдается ослабление интенсивности свечения в области возбуждения светом с длиной волны 350 нм и увеличение интенсивности при возбуждении светом с длиной волны 250 нм (рис. 17). Поскольку эти полосы спектра возбуждения люминесценции соответствуют расщеплению уровней кристаллическим полем [148], можно считать, что наблюдаемые изменения в спектрах характеризуют перестройку атомарной структуры комплексов и окружения ионов Eu^{2+} .

Как уже было отмечено, не только процесс агрегирования примесно-вакансионных диполей в кластеры, но и пластическая деформация кристаллов могут приводить к появлению в них малоатомных кластеров, чувствительных к МП. В [107] было обнаружено, что плоские преципитаты EuCl_2 , лежащие в плоскостях (111) и (301), в результате пластической деформации разрушаются и преобразуются в неравновесные малоатомные комплексы примесно-вакансионных диполей, среди которых имеются кластеры, чувствительные к МП. Его действие приводит к ускорению процесса их преобразования в преципитаты EuCl_2 . Генерация магнито-чувствительных дефектов в NaCl:Eu путем "перерезания" преципитатов дислокациями происходит преимущественно на стадии легкого скольжения. На стадии упрочнения ($\epsilon > 3-5\%$) наблюдается резкая перестройка спектра дислокационных препятствий и магнито-чувствительные

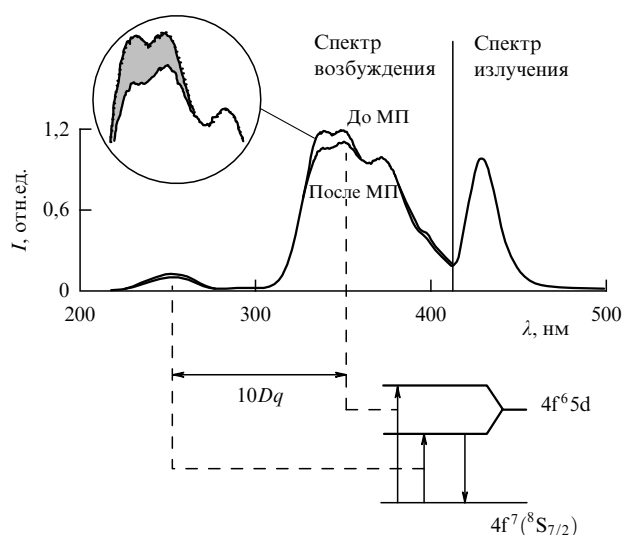


Рис. 17. Спектры возбуждения фотолуминесценции и спектры излучения, полученные через 50 ч после закаливания кристаллов NaCl:Eu от 700 К. На рисунке показано также изменение спектра возбуждения кристалла в результате обработки МП ($B_0 = 20$ Тл, длительность импульса 10 мс). Внизу приведены соответствующие оптические переходы и электронные уровни энергии иона Eu^{2+} , расщепленные кристаллическим полем $10Dq$ [100].

дефекты перестают образовываться. Это соответствует полученным ранее данным, согласно которым МПЭ в ионных и молекулярных кристаллах достигает максимального значения на стадии легкого скольжения и исчезает на стадии упрочнения [57–59].

Формирование атомарных представлений о преобразованиях кластеров, инициированных закалкой, пластической деформацией и МП, стало возможным благодаря использованию детальной информации о кластерах Eu, полученной задолго до обнаружения МПЭ методами рентгеновской дифракции, ЭПР и люминесценции [148–152]. Дальнейшее развитие этих спектроскопических исследований МПЭ позволит хотя бы для одной модельной системы установить всю последовательность событий, инициируемых МП, на спиновом, электронном, атомарном и макроскопическом уровнях рассмотрения.

5. Заключение

В России имеется около десяти независимых научно-исследовательских групп, интересы которых сосредоточены на обнаружении и исследовании влияния МП на пластичность и другие физические свойства твердых тел. Эти коллективы возглавляют В.И. Альшиц (ИК РАН, г. Москва), В.В. Кведер (ИФТТ РАН, г. Черноголовка), Б.И. Смирнов (ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург), Ю.И. Головин (ТГУ им. Г.Р. Державина, Тамбов), О.И. Дацко (Донецкий ГУ), Б.А. Зон (ВГУ, Воронеж), А.М. Орлов (УлГУ, Ульяновск), Н.А. Тяпунина (МГУ, г. Москва и КГУ, г. Кострома). За рубежом теория магнитоупругого эффекта активно разрабатывается М.И. Молоцким и В.И. Флеровым (Израиль), а экспериментальные работы выполняются в группах Y. Tanimoto (Institute for Molecular Science, Япония), В.А. Макары (Киевский ГУ, Украина). К каким результатам впоследствии могут привести усилия этих групп?

Возможные практические применения магнитоупругих эффектов

В практических целях МПЭ, по-видимому, может быть использован в следующих целях: 1) для управления пластическими свойствами материалов в процессе их формовки,ковки и других технологических процедур. Например, изменение пластических свойств полимеров хотя бы на несколько процентов может привести к значительной экономии энергии; 2) для инициирования релаксации внутренних механических напряжений в тех материалах, где термически стимулированная релаксация невозможна или неэффективна; 3) при создании новых методов исследования элементарных процессов пластической деформации на электронно-спиновом уровне рассмотрения; 4) для управления спин-зависимыми фазовыми переходами. Кратко остановимся на некоторых уже полученных результатах, иллюстрирующих эти возможности.

Работы [69–79], в которых был обнаружен и описан МПЭ в кристаллах Si и других полупроводниках, могут способствовать решению одной из проблем электронной техники, связанной со "старением" кристаллов при релаксации метастабильных дефектов и внутренних напряжений. Смещение дислокаций в МП позволит, не используя нагрева, снизить уровень неравновесности и уменьшать неконтролируемые вариации свойств приборов в процессе их эксплуатации.

Осуществлена серия работ, которые обобщенно можно охарактеризовать как управление подвижностью дислокаций с помощью МП в таких твердых телах, где дефекты играют роль инициатора некоторого процесса. Например, известно, что в монокристаллах азидов тяжелых металлов, являющихся взрывчатыми веществами, при механическом или электрическом воздействии на кристалл цепная реакция начинается вблизи ядер дислокаций. Поэтому инициирование релаксации скоплений таких дефектов в МП эквивалентно управлению вероятностью взрыва. В [153] сообщается о смещении дислокаций в МП с индукцией 0,35 Тл в монокристаллах AgN_3 . Обнаружено, что экспозиция кристаллов в МП приводит к задержке взрыва при последующей выдержке кристалла в инициирующем электрическом поле.

Другой пример — медицинские препараты, эффективность действия которых зачастую сильно зависит от наличия дефектов в поликристаллах порошка. Разумеется, нагрев таких препаратов, являющихся в большинстве случаев легкоплавкими органическими веществами, нежелателен и не может быть использован в качестве метода управления концентраторами напряжений и их релаксацией. В [154] было обнаружено смещение дислокаций в монокристаллах парацетамола в постоянном МП с $B_0 < 1$ Тл в отсутствие механического нагружения. Это дает основания надеяться, что могут быть развиты новые способы управления лекарственными свойствами препаратов. Таким образом, "магнитное" инициирование открепления и движения дислокаций в кристаллах является новым и перспективным методом управления многими процессами, имеющими критические условия развития вблизи локальных искажений структуры.

Практическое значение имеют и кристаллы NaCl:Eu, характеризующиеся высоким квантовым выходом люминесценции центров Eu^{2+} , удобным диапазоном возбуждения и излучения люминесценции и сравни-

тельно низкой стоимостью. В последнее время интенсивно изучается возможность применения этих кристаллов в качестве высокоэффективных преобразователей ультрафиолетового излучения в видимый свет [155], сцинтилляторов и дозиметров для радиационного контроля [156], в частности для оценки состояния озонового слоя [157]. Главным препятствием для практических применений этих кристаллов является нестабильность их оптических свойств, связанная с агрегированием примеси Eu в преципитаты. Инициирование искусственного "старения" с помощью МП и переключение каналов релаксации в пользу образования комплексов заданного типа позволит использовать эти кристаллы в качестве простых и дешевых датчиков состояния озонового слоя и разнообразных сенсоров ультрафиолетового излучения.

Принципиальное значение имеет и то, что МПЭ и влияние МП на фотолюминесценцию кристаллов NaCl:Eu обнаруживаются на ранних стадиях агрегирования примеси [101–103]. Именно эти стадии практически не исследованы в настоящее время, хотя они имеют огромное значение для понимания подобных процессов в материалах электронной техники (например, в Si). Кроме того, этими стадиями, по-видимому, управляют универсальные физические принципы, которые могут оказаться общими для различных материалов. Исследование спин-зависимых процессов в небольших комплексах примеси в модельной ситуации позволит получить информацию о мелких зародышах процесса агрегирования и тем самым понять динамику зарождения крупных преципитатов.

Появились первые теоретические работы о влиянии спин-зависимых явлений на пластичность сплавов при фазовых переходах [158]. В [158] показано, что влиянием внутренних флуктуирующих магнитных полей при фазовом переходе вблизи точки Кюри на спин-зависимый процесс открепления дислокаций от стопоров могут быть объяснены аномальные скачкообразные изменения микротвердости магнитных сплавов при фазовых переходах [159, 160].

Наконец, имея в виду, что исследование магниточувствительных реакций в спиновой химии привело к обнаружению таких новых явлений, как магнитостимулированное разделение изотопов в химических реакциях [14], спиновый катализ [13] и химически индуцированное радиоизлучение [15], можно ожидать, что аналогичные разделы могут быть развиты и в физике пластичности. В этом случае использование движущихся дислокаций для переноса определенных изотопов атомов примеси, а также регистрация радиоизлучения, возникающего в элементарных актах отрыва дислокаций от стопоров, откроют широкие перспективы применения информации, накопленной в спиновой химии, для управления пластичностью кристаллов.

Необходимо отметить, что имеющиеся экспериментальные данные о МПЭ позволяют по-новому взглянуть на некоторые эффекты, которые были обнаружены ранее, но до сих пор не нашли приемлемого объяснения. Например, сообщалось о влиянии постоянного МП с индукцией менее 1 Тл на развитие трещин и прочность кристаллов LiF [161–163]. По версии авторов [161–163], МП изменяет радиус орбит электронов, эмитируемых с одного берега трещины на другой. Однако согласно строгим теоретическим оценкам [164] МП, необходимое для управления траекторией электронов и создания заметных эффектов изменения прочности кристаллов,

составляет $\sim 10^2 - 10^3$ Тл, что значительно больше, чем МП, используемое в [161–163]. Это прямо указывает на необходимость рассмотрения иных механизмов влияния поля на развитие трещин, например учета спин-зависимого увеличения подвижности дислокаций.

В заключение отметим, что возможности использования современных достижений спинового дизайна (синтеза кристаллов с заданным распределением спиновой плотности) может быть использовано для целенаправленного создания материалов, пластические свойства которых чувствительны к МП. Первые попытки выявления дефектов структуры [165] и обнаружения МПЭ в подобных высокоспиновых кристаллах оказались успешными.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что магнитные моменты объектов, подверженных действию МП в ионных и ковалентных кристаллах и определяющих возникновение МПЭ, равны магнетону Бора (или близки к нему). Это однозначно свидетельствует о спиновой природе МПЭ и необходимости учета мультиплетности пар (и большего числа) дефектов в формировании пластических свойств кристаллов даже в отсутствие МП. Показано, что в ионных кристаллах спин-коррелированные пары могут быть образованы: а) парамагнитным точечным дефектом и дислокацией, б) несколькими парамагнитными ионами примеси, входящими в метастабильные кластеры точечных дефектов.

2. Применение магниторезонансных методов позволяет использовать МПЭ в качестве мощного инструмента исследования дефектов структуры, ответственных за механические свойства твердых тел. Появляется возможность обнаруживать ЭПР в структурных дефектах в условиях их низкой концентрации, недостаточной для регистрации резонанса по поглощению электромагнитной волны. Новый метод нашел применение для исследования таких важных для практики материалов, как кремний, и позволяет получать уникальную информацию о короткоживущих спиновых состояниях структурных дефектов и их роли в формировании пластичности кристаллов различного типа.

3. Созданы экспериментальные условия для исследования МПЭ методами оптической спектроскопии. Использование ионов Eu^{2+} в качестве спектроскопической метки позволило установить, что магниточувствительными являются малоатомные кластеры примесно-вакансионных диполей, которые могут образовываться как в процессе агрегирования, так и в процессе перерезания крупных преципитатов дислокациями.

4. Установлено, что для обнаружения МПЭ в условиях $U_M/kT \ll 1$ необходимо создание неравновесных дефектов внешними воздействиями, такими как освещение светом, экспозиция в переменном электрическом поле, пластическая деформация, закаливание кристаллов. Применительно к МПЭ, обусловленным изменением структуры неравновесных кластеров парамагнитных ионов, установлено, что термические флуктуации генерируют кратковременные переходы кластеров в магниточувствительные состояния. Роль МП заключается в иницировании спиновых переходов внутри кластера в моменты его пребывания в термовозбужденном состоянии и последующего превращения кластера в более выгодную (по энергии) конфигурацию.

5. Выявление вклада спин-зависимых процессов в пластичность ионных кристаллов стимулировало развитие новой области материаловедения — спиновой микромеханики, возникшей на стыке физики электронно-спиновых свойств дефектов, спиновой химии и физики пластичности.

Автор благодарен Ю.А. Осипьяну, А.Л. Бучаченко, В.В. Кведеру, В.Л. Бердинскому за неизменный интерес к работе и плодотворные обсуждения результатов, В.И. Альшицу, Н.А. Тяпуниной, А.А. Урусовской, С.З. Шмураку за творческие контакты и всестороннюю поддержку, Ю.И. Головину за многолетнюю совместную работу, стимулировавшую интерес к явлениям, описанным в обзоре.

Работа выполнена в рамках Президентской программы государственной поддержки ведущих научных школ (проект № 00-15-96703) и исследований молодых ученых-докторов наук (проект № 332.2003.2).

Список литературы

1. Мотт Н УФН **127** 41 (1979)
2. Ziese M, Thornton M J (Eds) *Spin Electronics* (Lecture Notes in Physics, 569) (New York: Springer, 2001)
3. *Оптическая ориентация. Современные проблемы науки о конденсированных средах* (Под ред. Б П Захарчени, Ф Майера) (Л.: Наука, 1989)
4. Кведер В В, Осипьян Ю А Изв. АН СССР. Сер. физ. **51** 626 (1987)
5. Wosinski T, Figielski T *Phys. Status Solidi B* **71** K73 (1975)
6. Кведер В В, Осипьян Ю А ЖЭТФ **80** 1206 (1981)
7. Осипьян Ю А и др. *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках* (Под ред. Ю А Осипьяна) (М.: Эдиториал УРСС, 2000)
8. Бердинский В Л ЖЭТФ **91** 2120 (1986)
9. Баграев Н Т, Гусаров А И, Машков В А ЖЭТФ **92** 968 (1987)
10. Гражулис В А, Кведер В В, Осипьян Ю А Письма в ЖЭТФ **21** 708 (1975)
11. Бучаченко А Л Успехи химии **62** 1139 (1993)
12. Бучаченко А Л, Сагдеев Р З, Салихов К М *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях* (Новосибирск: Наука, 1978)
13. Buchachenko A L, Berdinsky V L *Chem. Phys. Lett.* **298** 279 (1998)
14. Бучаченко А Л, Худяков И В Успехи химии **60** 1105 (1991)
15. Бучаченко А Л, Бердинский В Л Успехи химии **52** 3 (1983)
16. Зельдович Б Я, Бучаченко А Л, Франкевич Е Л УФН **155** 3 (1988)
17. Бучаченко А Л *Химическая поляризация электронов и ядер* (М.: Наука, 1974)
18. Salikhov K M et al. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions* (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 22, Ed. Yu N Molin) (Amsterdam: Elsevier, 1984)
19. Бучаченко А Л Успехи химии **68** 99 (1999)
20. Buchachenko A L, Frankevich E L *Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves* (New York: VCH, 1994)
21. Бучаченко А Л Успехи химии **64** 863 (1995)
22. Бучаченко А Л *Лекции по спиновой химии* (М.: Химический факультет МГУ, 2001)
23. Осипьян Ю А, Савченко И Б Письма в ЖЭТФ **7** (4) 130 (1968)
24. Осипьян Ю А Вестник АН СССР **42** (4) 32 (1972)
25. Осипьян Ю А, Шихсаидов М Ш ФТТ **15** 3711 (1973)
26. Лебедев В П, Крыловский В С ФТТ **27** 2934 (1985)
27. Гостищев В И и др. Письма в ЖЭТФ **30** 102 (1979)
28. Нацик В Д, Потемина Л Г ЖЭТФ **67** 240 (1974)
29. Кравченко В Я ЖЭТФ **51** 1676 (1966)
30. Каганов М И, Кравченко В Я, Нацик В Д УФН **111** 655 (1973)
31. Osiryun Yu A, Bobrov V S *Cryst. Res. Technol.* **19** 827 (1984)
32. Лебедев В П, Крыловский В С ФТТ **32** 544 (1990)
33. Кравченко В Я ФТТ **9** 1050 (1967)
34. Бобров В С, Лебедин М А Письма в ЖЭТФ **38** 334 (1983)
35. Спицин В И, Троицкий О А *Электропластическая деформация металлов* (М.: Наука, 1985); см. также Громов В Е и др. *Электростимулированная пластичность металлов и сплавов* (М.: Недра, 1996)
36. Головин Ю И, Моргунов Р Б ЖЭТФ **115** 605 (1999)
37. Головин Ю И и др. ЖЭТФ **117** 1080 (2000)
38. Golovin Yu, Morgunov R, Baskakov A *Mol. Phys.* **100** 1291 (2002)
39. Головин Ю И и др. ФТТ **41** 1778 (1999)
40. Golovin Yu I, Morgunov R B, Dmitrievskii A A *Mat. Sci. Eng.* **288** 261 (2000)
41. Головин Ю И и др. Письма в ЖЭТФ **68** 400 (1998)
42. Jaccard C et al. *Phys. Status Solidi B* **50** 187 (1972)
43. Cavenett B C *Adv. Phys.* **30** 475 (1981)
44. Баранов П Г, Романов Н Г Изв. АН СССР. Сер. физ. **50** 224 (1986)
45. Schnegg P A, Jaccard C, Aegerter M *Phys. Status Solidi B* **63** 587 (1974)
46. Лийдья Г Г, Нагел У Х Изв. АН СССР. Сер. физ. **52** 418 (1988)
47. Коровкин Е В Письма в ЖЭТФ **35** 481 (1982)
48. Альшиц В И и др. ФТТ **29** 467 (1987)
49. Альшиц В И и др. Изв. АН СССР. Сер. физ. **57** 2 (1993)
50. Альшиц В И, Даринская Е В, Петржик Е А ФТТ **33** 3001 (1991)
51. Alshits V I et al. *J. Alloys Comp.* **211/212** 548 (1994)
52. Загоруйко Н В *Кристаллография* **10** 81 (1965)
53. Смирнов А Е, Урусовская А А ФТТ **29** 852 (1987)
54. Зуев Л Б *Физика электропластичности щелочно-галлоидных кристаллов* (Новосибирск: Наука, 1990)
55. Альшиц В И, Даринская Е В, Петржик Е А Изв. вузов. Черная металлургия (10) 85 (1990)
56. Молоцкий М И ФТТ **33** 3112 (1991)
57. Головин Ю И, Моргунов Р Б Письма в ЖЭТФ **61** 583 (1995)
58. Головин Ю И, Моргунов Р Б Докл. РАН **354** 632 (1997)
59. Смирнов Б И, Песчанская Н Н, Николаев В И ФТТ **43** 2154 (2001)
60. Урусовская А А и др. Письма в ЖЭТФ **65** 470 (1997)
61. Альшиц В И и др. ЖЭТФ **115** 951 (1999)
62. Golovin Yu I et al. *Phys. Status Solidi A* **160** R3 (1997)
63. Головин Ю И, Моргунов Р Б, Иванов В Е ФТТ **39** 630 (1997)
64. Головин Ю И, Моргунов Р Б, Тютюнник А В Изв. РАН. Сер. физ. **59** 3 (1995)
65. Тяпунина Н А, Красников В Л, Белозерова Э П ФТТ **41** 1035 (1999)
66. Тяпунина Н А, Белозерова Э П, Красников В Л *Материаловедение* (12) 21 (1999)
67. Белозерова Э П, Светашов А А, Красников В Л Изв. РАН. Сер. физ. **61** 291 (1997)
68. Тяпунина Н А и др. ФТТ **45** 95 (2003)
69. Солющенко И И, Золотарев А Ф, в сб. *Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах: Всесоюз. совещ., Сухуми, 1970* (Под ред. Ф Н Тавадзе) (М.: Наука, 1972) с. 35
70. Орлов А М, Скворцов А А, Гончар Л И ФТТ **43** 1207 (2001)
71. Скворцов А А и др. ФТТ **42** 1814 (2000)
72. Орлов А М, Скворцов А А, Соловьев А А ЖЭТФ **123** 590 (2003)
73. Скворцов А А, Орлов А М, Гончар Л И ЖЭТФ **120** 134 (2001)
74. Бадылевич М В и др. ЖЭТФ **124** 664 (2003)
75. Макара В А и др. ФТТ **43** 462 (2001)
76. Самсоненко М Д и др. Журн. структурной химии **20** 1116 (1979)
77. Жмыхов Г В и др. Физика и химия стекла **15** 52 (1989)
78. Даринская Е В и др. Письма в ЖЭТФ **70** 298 (1999)
79. Darinskaya E V, Petrzlik E A, Erofeeva S A *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 12883 (2002)
80. Песчанская Н Н, Якушев П Н ФТТ **39** 1690 (1997)
81. Моргунов Р Б и др. *Высокомолекулярные соединения Б* **44** 129 (2002)
82. Головин Ю И, Моргунов Р Б ФТТ **43** 827 (2001)
83. Осипьян Ю А и др. Письма в ЖЭТФ **69** 110 (1999)
84. Осипьян Ю А и др. ФТТ **43** 1333 (2001)
85. Лебедев В Т и др. ФТТ **44** 616 (2002)
86. Смирнов Б И и др. ФТТ **44** 1915 (2002)
87. Molotskii M, Fleurov V *Phys. Rev. B* **52** 15829 (1995)
88. Okazaki K, Kagawa M, Conrad H *Scripta Metall.* **13** 473 (1979)
89. Jemielniak R, Krolikowski J *J. Phys. Colloq. (Paris)* **46** 160 (1985)
90. Абраимов В В ФНТ **6** 1335 (1980)
91. Альшиц В И и др. *Кристаллография* **35** 1014 (1990)

92. Альшиц В И, Даринская Е В, Петржик Е А *ФТТ* **34** 155 (1992)
93. Дацко О И, Алексеев В И *ФТТ* **39** 1234 (1997)
94. Дацко О И, Алексеев В И, Шахова А Д *ФТТ* **38** 1799 (1996)
95. Захарченко Б П и др. *УФН* **136** 459 (1982)
96. Головин Ю И, Моргунов Р Б *Изв. РАН. Сер. физ.* **61** 850 (1997)
97. Головин Ю И, Моргунов Р Б *Письма в ЖЭТФ* **58** 189 (1993)
98. Головин Ю И, Моргунов Р Б, Иванов В Е *Изв. вузов. Физика* **41** (4) 117 (1998)
99. Головин Ю И и др. *ФТТ* **40** 2065 (1998)
100. Моргунов Р Б и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 366 (2002)
101. Моргунов Р Б, Баскаков А А *ФТТ* **43** 1632 (2001)
102. Моргунов Р Б, Баскаков А А *ФТТ* **45** 91 (2003)
103. Моргунов Р Б и др. *ФТТ* **45** 257 (2003)
104. Головин Ю И и др. *Изв. вузов. Физика* **42** 66 (1999)
105. Головин Ю И и др. *ФТТ* **40** (4) 2184 (1998)
106. Лопатин Д В, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Тамбов: ТГУ, 1999)
107. Моргунов Р Б и др. *ЖЭТФ* **124** 840 (2003)
108. Головин Ю И и др. *Письма в ЖЭТФ* **69** 114 (1999)
109. Головин Ю И и др. *ФТТ* **38** 3047 (1996)
110. Головин Ю И, Моргунов Р Б *ФТТ* **37** 1239 (1995)
111. Головин Ю И, Моргунов Р Б *Изв. РАН. Сер. физ.* **64** 1683 (2000)
112. Альшиц В И, Даринская Е В, Казакова О Л *Письма в ЖЭТФ* **62** 352 (1995)
113. Альшиц В И, Даринская Е В, Казакова О Л *ЖЭТФ* **111** 615 (1997)
114. Альшиц В И и др. *ФТТ* **38** 2426 (1996)
115. Альшиц В И и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **57** 2 (1993)
116. Альшиц В И, Даринская Е В *Письма в ЖЭТФ* **70** 749 (1999)
117. Альшиц В И, Даринская Е В, Казакова О Л *ФТТ* **40** 81 (1998)
118. Головин Ю И, Моргунов Р Б *Докл. РАН* **354** 632 (1997)
119. Головин Ю И и др. *ФТТ* **39** 634 (1997)
120. Головин Ю И, Моргунов Р Б, Жуликов С Е *Кристаллография* **43** 689 (1998)
121. Гріднев С А, Дрождин К С, Шмыков В В *Кристаллография* **42** 1135 (1997)
122. Gridnev S A, Drozhdin K S, Smykov V V *Phys. Status Solidi B* **214** R7 (1999)
123. Колдаева М В, в сб. *1-я Российская конф. молодых ученых по физическому материаловедению, октябрь 2001 г., Калуга: Тезисы докладов* (Калуга: Манускрипт, 2001) с. 39
124. Молоцкий М И *ФТТ* **35** 11 (1993)
125. Альшиц В И, Даринская Е В, Колдаева М В *ФТТ* **43** 1635 (2001)
126. Даринская Е В, Колдаева М В *Письма в ЖЭТФ* **70** 226 (1999)
127. Molotskii M, Fleurov V *Philos. Mag. Lett.* **73** 11 (1996)
128. Альшиц В И и др. *ФТТ* **41** 2004 (1999)
129. Головин Ю И и др. *Докл. РАН* **361** 352 (1998)
130. Осипьян Ю А, Моргунов Р Б, Баскаков А А, Орлов А М, Скворцов А А, Инкина Е Н *Письма в ЖЭТФ* **74** 123 (2003)
131. Головин Ю И и др. *ФТТ* **39** 1389 (1997)
132. Головин Ю И, Моргунов Р Б, Шмурак С З *Докл. РАН* **360** 753 (1998)
133. Головин Ю И и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **62** 1296 (1998)
134. Molotskii M I, Kris R E, Fleurov V *Phys. Rev. B* **51** 12531 (1995)
135. Molotskii M, Fleurov V *Phys. Rev. B* **56** 10809 (1997)
136. Molotskii M, Fleurov V *Phys. Rev. Lett.* **78** 2779 (1997)
137. Molotskii M I *Mat. Sci. Eng. A* **287** 248 (2000)
138. Франкевич Е Л, Балабанов Е И *Письма в ЖЭТФ* **1** 33 (1965)
139. Франкевич Е Л, Приступа А И, Кобрянский В М *Письма в ЖЭТФ* **40** 13 (1984)
140. Lesin V I et al. *Phys. Status Solidi B* **84** 513 (1977)
141. Франкевич Е Л, Лесин В И, Приступа А И *ЖЭТФ* **75** 415 (1978)
142. Левин М Н, Личманов Ю О, Масловский В М *Письма в ЖЭТФ* **20** (2) 27 (1994)
143. Масловский В М и др. *ФТП* **28** 772 (1994)
144. Tsmots V M et al. *Solid State Commun.* **63** 1 (1987)
145. Левин М Н, Зон Б А *ЖЭТФ* **111** 1373 (1997)
146. Власов В П, Каневский В М, Пурцхванидзе А А *ФТТ* **33** 2194 (1991)
147. Головин Ю И и др. *ФТТ* **41** 1944 (1999)
148. Rubio J O *J. Phys. Chem. Solids* **52** 101 (1991); Jacobs P W M *J. Phys. Chem. Solids* **52** 35 (1991)
149. Cordero-Borboa A E et al. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** 7113 (1986)
150. Muñoz J A et al. *J. Luminescence* **72–74** 233 (1997)
151. López F J et al. *Phys. Rev. B* **22** 6428 (1980)
152. Muñoz-Santisteban J E, Garcá-Solé J *Phys. Rev. B* **38** 10874 (1988)
153. Крашенинин В И и др. *Химическая физика* **14** 126 (1995)
154. Болдырев В В, Крашенинин В И, в сб. *Материалы межрегиональной научно-практической конф. с международным участием "Новые химические системы и процессы в медицине", Новосибирск, 21–22 декабря 2001 г.* (Новосибирск: СибУПК, 2002) с. 199
155. Qi J et al. *J. Luminescence* **87–89** 1102 (2000)
156. Akimoto R, Kobayashi M, Suzuki T *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 4616 (1994)
157. Cordoba-Jabonero C et al. *J. Alloys Comp.* **323–324** 847 (2001)
158. Molotskii M, Fleurov V *Phys. Rev. B* **63** 184421 (2001)
159. Набутовская О А *ФТТ* **11** 1434 (1969)
160. Zackay V F, Hazlett T H *Acta Metal.* **1** 624 (1953)
161. Гершензон Н И и др. *ФТТ* **28** 708 (1986)
162. Гершензон Н И и др. *ФТТ* **30** 2209 (1988)
163. Биаджи П Ф и др. *ФТТ* **32** 2328 (1990)
164. Molotskii M I, in *Electronic Excitation During the Plastic Deformation and Fracture of Crystals* (Soviet Scientific Reviews, Sec. B, Vol. 13, Pt. 3, Ed. M E Vol'pin) (London: Harwood, 1989) p. 1
165. Осипьян Ю А и др. *ФТТ* **45** 1396 (2003)

Spin micromechanics in the physics of plasticity

R.B. Morgunov

*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-095) 993-2755
E-mail: morgunov@issp.ac.ru*

The effect of the spin states of structural defects on the mechanical properties of a crystal is the subject of spin micromechanics — a discipline that emerged at the interface of solid state physics, spin chemistry, and plasticity physics. The main reason for considering the electron spin when discussing elementary processes in plastically deformed crystals is the solid experimental evidence of recent years that the multiplicity of excited short-lived defect pairs affects the way in which dislocations (plastic deformation carriers) move in various nonmagnetically ordered crystals. Because the contribution of defect spin states to mechanical properties can basically be found from magnetic field effects on plasticity, the systematization and analysis of recent experimental data on such effects are given the most attention in this review. In interpreting these effects, analogies between the elementary events of a dislocation overcoming an obstacle and the earlier studied spin-dependent processes (charge transfer, light emission, intermolecular chemical bond formation) are employed.

PACS numbers: **61.72.** – y, **62.20.** – x, **75.80.** + q

Bibliography — 165 references

Received 26 May 2003