

Пороговые эффекты магнитного влияния на микротвердость кристаллов KDP

Е. В. Даринская⁺, М. В. Колдаева⁺, В. И. Альшиц⁺¹⁾, А. Э. Волошин⁺, И. М. Притула*

⁺Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

*Институт Монокристаллов НАН Украины, 61001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 12 июля 2019 г.

После переработки 12 июля 2019 г.

Принята к публикации 12 июля 2019 г.

Найден порог магнитного влияния на микротвердость кристаллов дигидрофосфата калия (KDP). Ранее было установлено, что предварительная экспозиция таких кристаллов в магнитном поле B в течение времени t_m приводит к обратимому изменению их микротвердости. При этом мера воздействия хорошо описывается величиной $B^2 t_m$, так что понижение поля B может быть компенсировано ростом времени экспозиции. В настоящей работе показано, что такая компенсация возможна только при полях, превышающих порог $B_{th} \approx 0.45$ Тл, ниже которого эффекта нет даже при больших временах экспозиции. Вблизи порога подавляется как изменение микротвердости, так и время жизни метастабильного состояния кристалла. При $B > B_{th}$ эффект проявляется лишь при временах экспозиции t_m , превышающих определенное минимальное время t_m^{min} , зависящее от B . Предложена физическая интерпретация наблюдаемых закономерностей.

DOI: 10.1134/S0370274X19160082

Магнитное влияние на механические свойства немагнитных кристаллов – надежно установленное явление, именуемое обычно магнитопластичностью (см. обзоры [1–5]). Оно проявляет себя как в *in situ* эффектах в дислокационной подвижности, так и в эффектах памяти, когда предварительная экспозиция образцов в магнитном поле изменяет (обычно обратимо) их свойства, причем не только механические (например, микротвердость), но и диэлектрические свойства сегнетоэлектриков [6–9], проводимость полупроводников [10] и т.д. Механизм обсуждаемых эффектов принято связывать с магнитной трансформацией примесных комплексов в результате спиновой эволюции в центрах к состоянию, в котором снимается запрет на определенный электронный переход в системе. Это и приводит к трансформации структуры дефектов в полной аналогии со спин-зависимыми процессами при химических реакциях в магнитном поле [11–14].

Следует иметь в виду, что упомянутый механизм предопределяет наличие магнитного порога для его срабатывания. Действительно, время $\tau(B)$ спиновой эволюции системы к критическому состоянию при понижении магнитного поля B должно увеличиваться, приближаясь к времени спин-решеточной

релаксации τ_{s-l} , хаотизирующей спины. Как показано в [11], при $\tau(B) > \tau_{s-l}$ спин-зависимая эволюция должна подавляться. Таким образом, пороговое поле B_{th} может оцениваться из баланса $\tau(B_{th}) \sim \tau_{s-l}$. С понижением температуры величина τ_{s-l} , очевидно, растёт, поэтому порог B_{th} при этом должен сдвигаться в сторону уменьшения. В случае магнитопластического эффекта на дислокациях в кристаллах NaCl, LiF и Al соответствующие пороговые поля были действительно экспериментально обнаружены [15], причем наблюдалось адекватное уменьшение порога B_{th} при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого азота.

Насколько нам известно, применительно к эффектам памяти подобных измерений никто не проводил. Целью настоящей работы является поиск магнитного порога, вблизи которого микротвердость кристалла KDP резко теряет чувствительность к его предварительной экспозиции в магнитном поле.

В нашей недавней работе [16] магнитное влияние на микротвердость тех же кристаллов изучалось при двух значениях $B = 0.8$ и 1.2 Тл в условиях значительных варьирований времени экспозиции t_m . Было показано, что при таких полях кинетика эффекта определяется управляющим параметром $B^2 t_m$. Изменения микротвердости начинаются с порогового значения $B^2 t_m \approx 10$ Тл² мин. Далее они уве-

¹⁾e-mail: valshits@mail.ru

личиваются как по амплитуде, так и по длительности трансформированного состояния, достигая при $B^2 t_m \approx 19 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$ насыщения на уровне $\sim 10\%$ при длительности изменений $\sim 4\text{--}5$ суток. Дальнейший рост $B^2 t_m$ оставляет картину неизменной вплоть до величины $B^2 t_m \approx 43 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$, при превышении которой происходит резкий рост времени жизни метастабильного состояния до 25–30 суток при сохраняющейся амплитуде изменений $\sim 10\%$. Таким образом, варьируя параметр $B^2 t_m$, можно регулировать не только величину изменений микротвердости, но и время жизни метастабильного состояния кристалла.

В настоящей работе нас будет интересовать совсем другой аспект проблемы: мы ставим под сомнение применимость управляющего параметра $B^2 t_m$ при низких магнитных полях. В условиях экспериментов [16], по-видимому, реализуется ситуация, типичная для свойств дислокационной магнитоупругости [17], где время спиновой эволюции обратно пропорционально квадрату магнитного поля: $\tau \propto B^{-2}$. В этом случае плотность n преобразованных центров за время t_m должна изменяться как $n \propto t_m/\tau \propto B^2 t_m$, что и объясняет эмпирическую управляющую роль параметра $B^2 t_m$. Однако при наличии описанного выше порога B_{th} время τ в области $B < B_{th}$ должно неограниченно нарастать, и это не может быть компенсировано увеличением t_m .

В настоящей работе мы проводили эксперименты для серии значений постоянного магнитного поля: $B = 0.4\text{--}1.2 \text{ Тл}$. Изучалось изменение величины микротвердости H образцов тетрагональных кристаллов KDP (класс симметрии $42m$), вырезанных перпендикулярно оси $z \parallel 4$ из секторов роста граней призмы $\{100\}$ и пирамиды $\{101\}$. Полированные пластины размером $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}$, предоставленные Институтом монокристаллов НАН Украины, разрезались пополам. Используемые для опытов образцы размером $5 \times 10 \times 1 \text{ мм}$ из разных секторов роста имели одинаковую кристаллографическую ориентацию. Их большая грань была параллельной плоскости (001), а малые грани (100) и (010) перпендикулярны осям 2.

Микротвердость образцов измерялась на микроскопе Neophot-21 со специальной насадкой. Нагрузка на индентор оставалась постоянной (0.35 Н). Каждое значение микротвердости находилось по средней величине диагонали для 20 отпечатков индентора. Усредненные значения микротвердости образцов из секторов роста призмы и пирамиды совпадали: $H_0 \approx 2.25 \text{ ГПа}$. Их средний разброс $\sim 1\%$ тоже не различался. Экспозиция образцов проводилась при направлении вектора индукции \mathbf{B} в базисной плоскости вдоль оси симметрии 2 (в ориентации $\mathbf{B} \parallel z$ маг-

нитного влияния нет [16]). Время экспозиции варьировалось в интервале $t_m = 7\text{--}120 \text{ мин}$.

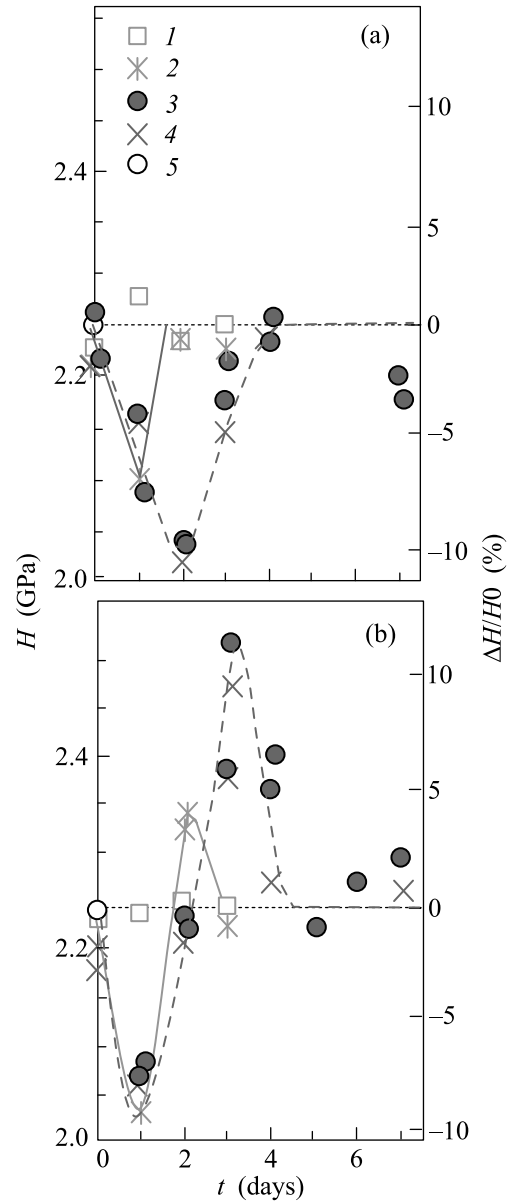


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимости микротвердости (левая ось) и ее относительных изменений (правая ось) образцов KDP, вырезанных из секторов роста граней призмы (а) и пирамиды (б), от времени, прошедшего после их экспозиции в постоянном магнитном поле B . Точки 1–4 соответствуют $B = 0.4, 0.5, 0.8$ и 1.2 Тл . Время экспозиции t_m выбиралось из условия $B^2 t_m = 19.2 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$. Светлым кружком 5 и точечной линией выделено исходное состояние образцов

На рисунке 1 показаны зависимости микротвердости H (левая вертикальная шкала) и ее относительных изменений $\Delta H/H_0 = (H - H_0)/H_0$ (правая

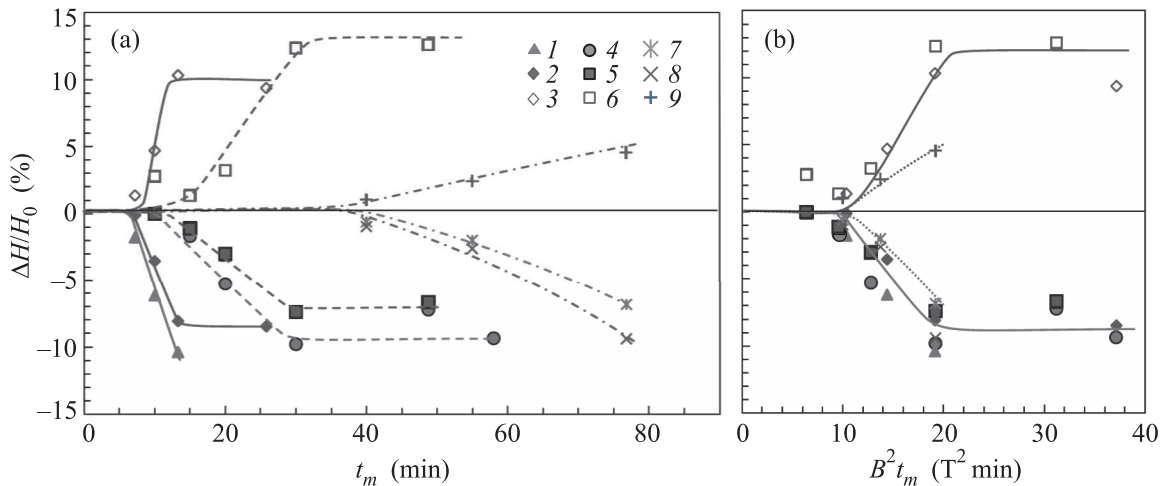


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости максимальных относительных изменений микротвердости $\Delta H/H_0$ от величины t_m (a) и $B^2 t_m$ (b) при $B = 0.5$ (точки 1–3), 0.8 (4–6) и 1.2 (7–9) Тл для образцов KDP из секторов роста граней призмы (1, 4, 7) и пирамиды (2, 3, 5, 6, 8, 9). (b) – Точечные кривые соответствуют 0.5 Тл, сплошные – 0.8 и 1.2 Тл

шкала) от времени t (в сутках), прошедшего после экспозиции образцов обоих типов в полях $B = 0.4, 0.5, 0.8$ и 1.2 Тл для значений времени t_m , отвечающих произведению $B^2 t_m = 19.2 \text{ Тл}^2 \text{ мин} = \text{const}$. Как видно из рис. 1, кристаллы из двух секторов роста по-разному реагируют на магнитную экспозицию, что, по-видимому, обусловлено их различным примесным составом [16]. В образцах, вырезанных из грани призмы, наблюдается обратимое уменьшение микротвердости (рис. 1a), а в образцах из сектора пирамиды, сначала происходит падение микротвердости, а затем ее рост (по сравнению с фоновым значением H_0) с возвратом к исходному значению (рис. 1b). Как и в [16], экспериментальные точки, отвечающие полям 0.8 и 1.2 Тл при одном и том же значении $B^2 t_m$, попадают на одни и те же кривые. А при $B = 0.5$ Тл пики микротвердости оказываются существенно меньше как по амплитуде, так и по ширине. Для нас особенно важно, что экспозиция образцов обоих типов в полях $B = 0.4$ (рис. 1) и 0.45 Тл изменений микротвердости за пределами нормального разброса не вызывает.

На рисунке 2a представлены зависимости максимальных относительных изменений микротвердости $\Delta H/H_0$ образцов двух типов после их экспозиции в магнитных полях $B = 0.5, 0.8$ и 1.2 Тл от времени t_m . При этом здесь и далее откладываются относительные амплитуды всех трех пиков типа изображенных на рис. 1. На рисунке 2b те же амплитуды построены в зависимости от управляющего параметра $B^2 t_m$. Результаты рис. 2a показывают, что уменьшение поля B от 1.2 до 0.8 Тл приводит к ослаблению эффекта, которое может быть полностью компенсиро-

вано увеличением времени экспозиции t_m . Но понижение поля до 0.5 Тл полностью уже не компенсируется. Это особенно хорошо видно на рис. 2b, где при $B = 0.8$ и 1.2 Тл происходит фактическое объединение зависимостей с рис. 2a. А при 0.5 Тл соответствующие зависимости имеют меньший наклон, хотя и выходят примерно с той же стартовой абсциссы $B^2 t_m \approx 10 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$, отвечающей минимальному значению параметра $B^2 t_m$, с которого начинается магниточувствительность микротвердости.

Таким образом, при $B \geq 0.5$ Тл минимальное время экспозиции $t_m^{\text{min}} = \min t_m$ необходимое для модификации микротвердости может быть оценено как

$$t_m^{\text{min}} \approx 10B^{-2}, \quad (1)$$

где результат получается в минутах при подстановке сюда поля B , как и раньше, в Тл. Это кинетический порог эффекта, отвечающий наработке при экспозиции критической плотности n трансформированных центров, достаточной для фиксации изменений микротвердости. На рисунке 3 эта зависимость показана сплошной линией с поставленными на ней экспериментальными точками при $B = 0.5, 0.8$ и 1.2 Тл. Проведенная штриховая экстраполяция в сторону меньших полей предсказывает при $B = 0.4$ и 0.45 Тл, соответственно, времена $t_m^{\text{min}} \approx 62.5$ и 49.4 мин, которые не реализуются, по-видимому, именно, по обсуждавшимся выше причинам: из-за абсолютного магнитного порога эффекта. Во всяком случае, при этих полях экспозиция в течение даже 120 (точки 1 на рис. 1) и 95 мин, соответственно, никакого эффекта не вызвала. Проведенная на рис. 3 пунктирная экстраполяция к вертикальной асимптоте при предполагаемом

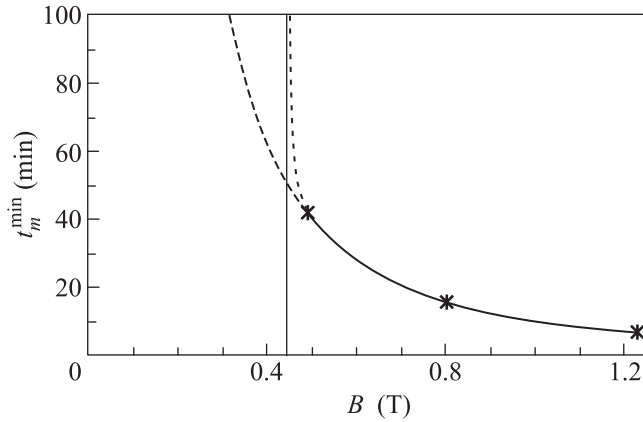


Рис. 3. Зависимость минимального времени экспозиции t_m^{\min} , с которого начинаются изменения микротвердости в магнитном поле, от величины магнитной индукции B (по данным для образцов KDP из сектора призмы). Экспериментальные точки построены по “стартовым” значениям $B^2 t_m = 10.0, 9.6, 10.4 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$ при $B = 0.5, 0.8$ и 1.2 Тл , соответственно. Сплошная кривая отвечает зависимости (1) в области измеренных точек, штриховая линия продолжает функцию (1) в допороговую область $B < B_{\text{th}}$, а пунктирная линия – условная экстраполяция к асимптоте при $B = B_{\text{th}} \approx 0.45 \text{ Тл}$

пороговом поле $B_{\text{th}} \approx 0.45 \text{ Тл}$ является нашей гипотезой.

Покажем, что этот порог действительно существует и даже проявляет себя еще до выключения эффекта. Для этого построим зависимость максимальных изменений микротвердости $\Delta H/H_0$ от магнитного поля B , выбирая при каждом B время экспозиции t_m так, чтобы величина $B^2 t_m$ оставалась постоянной (мы используем данные измерений при $B^2 t_m \approx 19.2 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$). В этом случае при больших B для каждого из трех пиков можно ожидать горизонтальные зависимости $\Delta H(B)/H_0$ с последующим уменьшением ординаты по мере приближения к пороговому полю, если таковое существует.

Реализация этой процедуры на рис. 4 оказывается особенно наглядной для пика упрочнения в кристалле из сектора роста пирамиды. Ход кривой 3 демонстрирует плавную деградацию эффекта в интервале полей B от 0.65 до 0.45 Тл. Пики разупрочнения в обоих типах образцов (точки 1 и 2) выключаются гораздо более резко: в интервале от 0.5 до 0.45 Тл. На основании этого построения можно заключить, что в исследованных кристаллах действительно существует пороговое поле эффекта, причем одинаковое для кристаллов KDP из обоих секторов роста:

$$B_{\text{th}} \approx 0.45 \text{ Тл.} \tag{2}$$

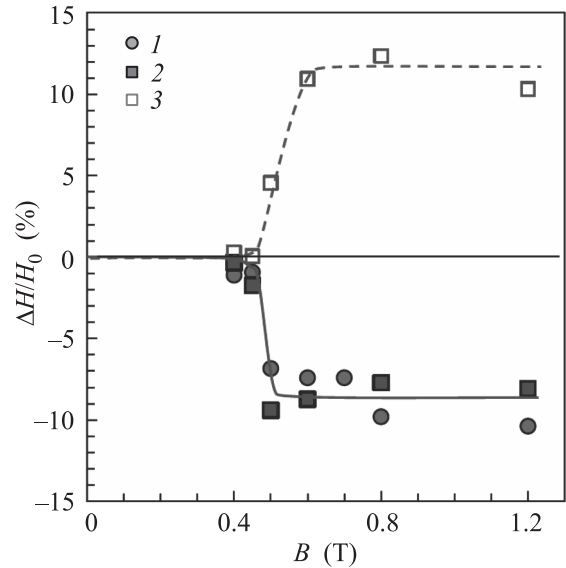


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости максимальных относительных изменений микротвердости $\Delta H/H_0$ от величины магнитной индукции B для образцов KDP из секторов роста призмы (1) и пирамиды (стадии разупрочнения – 2, упрочнения – 3). Магнитная экспозиция во всех случаях проводилась при условии $B^2 t_m = 19.2 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$

С другой стороны, серьезное различие в ширинах переходной зоны (по величине поля B) для амплитуд пиков упрочнения и разупрочнения в кристаллах двух типов, по-видимому, указывает на то, что знак изменений микротвердости определяется спин-зависимой трансформацией разных примесных центров. В работе [16] в отсутствие этих данных предполагалось, что речь идет об одном типе центров, трансформация которых возмущает две системы дефектов с разной диффузионной подвижностью.

Любопытным представляется также то, что с приближением сверху к тому же магнитному порогу B_{th} деградирует не только амплитуда изменений микротвердости (рис. 4), но и время жизни метастабильного состояния кристалла t_{MS} . Способ определения этого времени из кинетических зависимостей хода микротвердости показан на вставках к рис. 5 для образцов обоих типов. Как видно из рис. 5, картина выключения эффекта по мере приближения к порогу оказывается вполне аналогичной, хотя ширины переходной области для процессов упрочнения и разупрочнения кристаллов в этом случае оказываются примерно одинаковыми: от 0.65 до 0.45 Тл. Судя по данным на рис. 5, при низких полях в условиях сильного влияния спин-решеточной релаксации время жизни переключенных состояний тоже катастро-

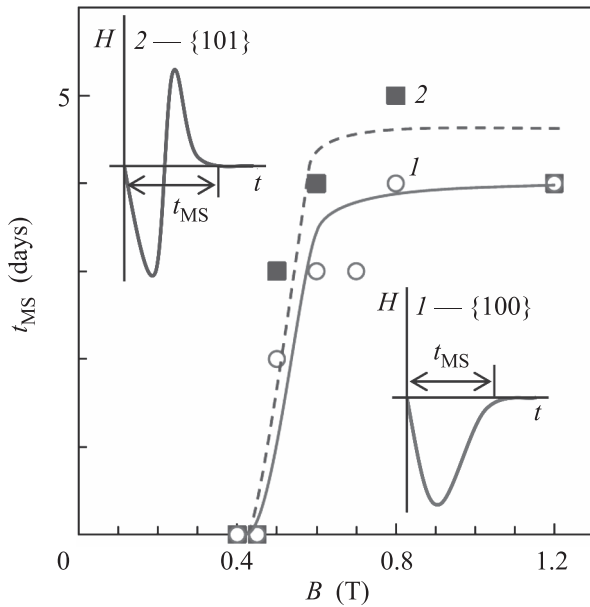


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости длительности метастабильного состояния t_{MS} от величины магнитной индукции B для образцов KDP из секторов роста призмы (1) и пирамиды (2). Магнитная экспозиция во всех случаях проводилась при $B^2 t_m = 19.2 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$. На вставках – схемы определения t_{MS} по кинетическим зависимостям микротвердости

фически падает, как и количество трансформированных центров.

Резюмируя, можно заключить, что в настоящей работе впервые измерено пороговое магнитное поле B_{th} (2) одного из эффектов памяти: магнитного влияния на микротвердость кристалла KDP. Кроме того, в запороговой области $B > B_{th}$ найдена зависимость (1) минимального времени экспозиции t_m^{min} кристаллов от магнитного поля B . Только выше этого кинетического порога наблюдается эффект.

Российская группа авторов признательна за грант Президиума РАН (Программа #13 на 2018–2020 гг.) и за поддержку этого исследования

Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Кристаллография **48**, 826 (2003).
2. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауэр, Кристаллография **48**, 855 (2003).
3. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
4. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
5. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, in *Dislocations in Solids*, ed. by J. P. Hirth, Elsevier, Amsterdam (2008), v. 14, p. 333.
6. Е. А. Петржик, Е. С. Иванова, В. И. Альшиц, Известия РАН: сер. физ. **78**, 1305 (2014).
7. Е. Д. Якушкин, Письма в ЖЭТФ **99** 483 (2014).
8. Е. Д. Якушкин, Письма в ЖЭТФ **106**(8), 523 (2017).
9. Р. В. Гайнутдинов, Е. С. Иванова, Е. А. Петржик, А. К. Лашкова, Т. Р. Волк, Письма в ЖЭТФ **106**, 84 (2017).
10. И. С. Волчков, В. М. Каневский, М. Д. Павлюк, Письма в ЖЭТФ **107**, 276 (2018).
11. Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич, УФН **155**, 3 (1988).
12. А. Л. Бучаченко, Успехи Химии **68**, 99 (1999).
13. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*, Наука, Новосибирск (1978).
14. U. E. Steiner and T. Ulrich, Chem. Rev. **89**, 51 (1989).
15. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, О. Л. Казакова, Е. Ю. Михина, Е. А. Петржик, Письма в ЖЭТФ **63**, 628 (1996).
16. Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, В. И. Альшиц, И. М. Притула, А. Э. Волошин, Письма в ЖЭТФ **108**, 236 (2017).
17. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Р. К. Котовский, Е. А. Петржик, П. Трончик, УФН **137**, 327 (2017).