

# Резонансное магнитостимулированное изменение микротвердости кристаллов NaCl

Е. А. Петржик, В. И. Альшиц<sup>1)</sup>

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Федерального научно-исследовательского центра  
“Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 апреля 2021 г.

После переработки 20 апреля 2021 г.

Принята к публикации 20 апреля 2021 г.

Обнаружено резонансное уменьшение микротвердости кристаллов NaCl с примесью Ni после их экспозиции в сверхнизких скрещенных магнитных полях в схеме ЭПР: постоянном поле Земли  $B_{\text{Earth}} \approx \approx 50$  мкТл и перпендикулярном ему переменном поле с амплитудой порядка 3 мкТл и частотой, варьируемой в интервале 1.1–2.2 МГц. Получена серия пиков разупрочнения, которые образуют спектр из двух групп по девять пиков в каждой. Резонансные частоты в группах связаны эмпирическим соотношением  $\nu_n^{\text{II}} \approx \nu_n^{\text{I}}/\sqrt{2}$  ( $n = 1, \dots, 9$ ). Максимальное уменьшение микротвердости наблюдается через 2–3 ч после экспозиции, а затем она медленно релаксирует к исходному значению. Интерпретация наблюдаемых эффектов, включая и связь между частотами  $\nu_n^{\text{I}}$  и  $\nu_n^{\text{II}}$ , основана на особенностях резонансной магнитоупругости, когда внешнее поле ( $B_{\text{Earth}}$ ) на несколько порядков ниже локальных магнитных полей в кристалле.

DOI: 10.31857/S1234567821100074

**Введение.** При изучении влияния слабых магнитных полей на немагнитные материалы принято различать *in situ* эффекты и эффекты памяти. Их природа едина и заключается в спиновом преобразовании точечных дефектов в магнитных полях. А вот изменение свойств может происходить либо сразу, как отрыв дислокаций от центров пиннинга и их релаксационное перемещение в поле внутренних напряжений, либо через некоторое время после магнитного воздействия, с задержкой, обусловленной диффузионными процессами распада или перестройки дефектных комплексов. Магнитостимулированная трансформация структуры точечных дефектов в кристаллах наиболее ярко проявляется в изменении их механических свойств. Это явление получило название магнитоупругого эффекта [1–8], который наблюдается как в подвижности индивидуальных дислокаций, так и в макроупругой деформации кристаллов и их микротвердости. Эффект изучался в кристаллах самых разных типов в постоянном и импульсном магнитном поле, а также в схеме ЭПР-типа. Было также обнаружено магнитное влияние той же природы на электрические свойства сегнетоэлектриков [9–11] и сегнетоэластиков [12, 13], а также на темновой ток в полупроводниках [14], где

эти эффекты сопутствуют изменениям микротвердости [15].

В настоящей работе мы будем изучать резонансные изменения микротвердости кристаллов NaCl в результате их экспозиции в скрещенных магнитных полях, постоянном и переменном, в схеме ЭПР. Впервые этот эффект был обнаружен в работах [16, 17] на обычных для ЭПР высоких частотах  $\sim 10$  ГГц. Позже аналогичный резонанс был найден и на радикально более низких частотах “накачки”  $\sim 1$  МГц при использовании магнитного поля Земли 50 мкТл в качестве постоянной компоненты скрещенных полей [18, 19].

В работе [20] при исследовании *in situ* резонансных перемещений дислокаций в кристаллах NaCl при их экспозиции в скрещенных магнитных полях: постоянном поле  $B = 26 \div 261$  мкТл и перпендикулярном ему переменном поле, была обнаружена серия равноотстоящих по частоте резонансных пиков дислокационных пробегов. Магнитное влияние на эти кристаллы, где пиннинг дислокаций лимитируется немагнитоактивными примесными ионами  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\sim 10$  ppm), выглядит парадоксальным. Оно объясняется тем [5], что в ядре дислокации такой ион захватывает электрон ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^+$ ), становится магнитоактивным и в резонансных условиях изменяет структуру пиннинг-центра, облегчая отрыв дислокации. Но в опытах с микротвердостью основная масса

<sup>1)</sup>e-mail: valshits@mail.ru

центров  $\text{Ca}^{2+}$  находится отнюдь не на дислокациях, и магнитных эффектов трудно ожидать. Известно, что на таких кристаллах обычный ЭПР не наблюдается [21]. Впрочем, в опытах [17] с кристаллами  $\text{NaCl}:\text{Eu}$  в режиме классического ЭПР пики микротвердости наблюдались с резонансными частотами, отвечающими известным областям ЭПР активности примеси Eu.

В настоящей работе мы будем искать аналогичные пики микротвердости на сверхнизких частотах в диапазоне 1.1–2.2 МГц в кристаллах NaCl, где, кроме  $\sim 10$  ppm других примесей, содержится магнитоактивная примесь Ni ( $\sim 2$  ppm). Как будет показано, серия пиков микротвердости в этом диапазоне действительно наблюдается, причем в весьма неожиданном виде. Она состоит из двух групп по 9 пиков разупрочнения, частоты которых для каждой пары с одинаковыми номерами  $n$  (1, ..., 9) связаны простым эмпирическим соотношением  $\nu_n^{\text{II}} \approx \nu_n^{\text{I}}/\sqrt{2}$  с довольно высокой точностью.

**1. Методика.** Исследования проводились на кристаллах NaCl со специально введенной примесью никеля, выращенных в ЛОМО методом Киропулоса. Согласно проведенному анализу методом PerkinElmer Total Quant в кристаллах содержится 2 ppm Ni. Общее содержание всех остальных примесей  $\sim 10$  ppm, среди которых преобладает кальций.

Измерения микротвердости проводились методом Виккерса на оптическом микроскопе Neophot-21 со специальной приставкой. Каждое значение микротвердости  $H$  определялось по усредненному размеру диагоналей 20–25 отпечатков индентора.

После измерения начальной микротвердости образцы выдерживались в течение 30 мин в скрещенных магнитных полях: поле Земли и перпендикулярном ему поле переменного тока. Амплитуда и направление магнитного поля Земли были измерены непосредственно в месте нахождения образца в установке. Вектор поля  $\mathbf{V}_{\text{Earth}}$  составлял с вертикалью угол  $\theta \approx 29.5^\circ$ , а его длина равнялась  $V_{\text{Earth}} = 49.9$  мкТл. Концентрическое переменное магнитное поле создавалось в коаксиальной камере вокруг провода, по которому пропускался синусоидальный переменный ток заданной частоты. В данной работе частота варьировалась в интервале 1.1–2.2 МГц. За время экспозиции частота изменялась на  $\Delta\nu \sim 1$  кГц. Образец ставился в установку так, чтобы поле  $\mathbf{V}_{\text{Earth}}$  было параллельно направлению [001]. Плоскость индентирования была (100).

Микротвердость измерялась сразу после магнитной экспозиции и через каждый час в течение первых 4–5 ч. На рисунке 1 показан пример зависимости

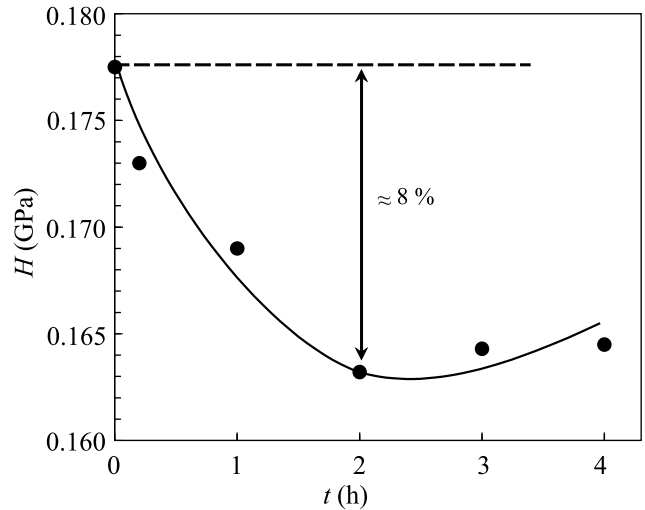


Рис. 1. Зависимости величины микротвердости  $H$  от времени  $t$ , прошедшего после выдержки кристаллов  $\text{NaCl}:\text{Ni}$  в скрещенных магнитных полях при частоте 1.375 МГц

микротвердости  $H$  от времени  $t$ , прошедшего после выдержки образца в скрещенных магнитных полях. По временным зависимостям  $H(t)$  находилось максимальное изменение микротвердости  $\Delta H = H - H_0$  для конкретных экспериментальных условий. В итоге строилась зависимость относительного изменения микротвердости  $\Delta H/H_0$  от частоты  $\nu$  переменного поля. Значения  $\Delta H/H_0$  отличались от образца к образцу, поэтому при построении зависимости  $\Delta H/H_0 \div \nu$  проводилось усреднение по нескольким образцам. Методика, применявшаяся в данных экспериментах, позволила снизить погрешность определения изменений микротвердости до 1%. Максимумы измеряемых изменений составляли от 3 до 8%, т.е. заметно превышали эту погрешность. Впрочем, в нашем исследовании ключевым измеряемым параметром была не амплитуда, а резонансная частота пика, которая находилась со значительно более высокой точностью. Абсолютная погрешность составляла  $\Delta\nu \sim 1$  кГц, так что на фоне типичных значений  $\nu_r \sim 1\text{--}2$  МГц относительная ошибка составляла  $\sim 10^{-3}$ .

Следует отметить, что обсуждаемый эффект изменения микротвердости кристаллов является обратимым. Вслед за достижением минимума через 2–3 ч после экспозиции начинается медленный возврат микротвердости к исходному значению, которое достигается примерно через сутки. А через 2 недели при комнатной температуре релаксация кристалла полностью заканчивается, так что образцы можно

опять подвергать магнитному воздействию, и эффект воспроизводится с близкими результатами.

**2. Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Наши измерения показали, что изменение микротвердости исследуемых кристаллов NaCl с примесью Ni после их предварительной экспозиции в скрещенных сверхнизких магнитных полях в схеме ЭПР-типа происходит на целом ряде резонансных частот. На рисунке 2 представлена зависимость относительного изменения микротвердости от частоты переменного магнитного поля. Видны две группы пиков разупрочнения, по девять в каждой из них. Соответствующие резонансные частоты  $\nu_n^I$  и  $\nu_n^II$  ( $n = 1, \dots, 9$ ) этих групп представлены в табл. 1. Видно, что они попарно связаны между собой приближенным эмпирическим соотношением

$$\nu_n^{II} \approx \nu_n^I / \sqrt{2}. \quad (1)$$

Небольшие отклонения положений экспериментальных минимумов группы II от соответствующих значений (1), отмеченных на рис. 2 вертикальными рисками, не выходят за рамки погрешностей, связанных с дискретностью варьируемых частот. Величина среднего относительного отклонения равна  $1.9 \cdot 10^{-3}$ , а максимальное относительное отклонение составляет всего  $4.6 \cdot 10^{-3}$ .

Предположительно, изменение микротвердости происходит из-за преобразования дефектных комплексов в кристалле под действием магнитных полей. Начальная трансформация дефектов связана со спин-зависимыми электронными переходами непосредственно во время магнитной экспозиции. Возникает новое метастабильное весьма долгоживущее состояние. Перестройка структуры центра возмущает равновесное распределение дефектов, например, из-за нарушения локальной электронейтральности. Новое равновесие устанавливается диффузионными процессами. Эта релаксация и предопределяет относительно медленное изменение микротвердости кристалла (рис. 1). Обратный релаксационный процесс, восстанавливающий исходный уровень микротвердости, начинается после распада метастабильного состояния дефекта и происходит, как говорилось выше, гораздо медленнее.

Как известно, спектры ЭПР отражают не только разнообразие дефектов, но и более тонкие процессы [22–24]. Примером является сверхтонкое расщепление линий, возникающее из-за того, что на парамагнитный центр, кроме внешнего ( $\mathbf{B}$ ), действует также локальное кристаллическое магнитное поле ( $\mathbf{B}_{loc}$ ), которое происходит от соседних ядер с нескомпенсированными спинами. Это может быть

собственное ядро парамагнитного иона или соседние ядра лигандов. В стандартных установках ЭПР внешнее поле на несколько порядков выше локального ( $B \gg B_{loc}$ ). Поэтому расщепления в спектрах оказываются небольшими и далеко не всегда разрешаются. Мы же работаем в условиях, когда внешнее поле  $B_{Earth}$ , наоборот, на несколько порядков ниже локального ( $B_{Earth} \ll B_{loc}$ ). В этих условиях картина радикально изменяется. Теперь внешнее поле лишь слегка возмущает спектр “нулевого поля”, так что разрешение резонансов резко увеличивается, и мы можем наблюдать их при комнатной температуре. Вдобавок, квантовые состояния системы по электронным и ядерным спинам при таких полях оказываются смешанными, что снимает привычные для ЭПР запреты на переходы [22, 23]. Согласно [19], резонансные частоты в рассматриваемом случае  $B_{Earth} \ll B_{loc}$  описываются уравнением

$$\begin{aligned} \nu_r &= g \frac{\mu_B}{h} \left( \sqrt{(\mathbf{B}_{Earth} + \mathbf{B}_{loc})^2} - B_{loc} \right) \approx \\ &\approx g \frac{\mu_B B_{Earth}}{h} \cos \angle(\mathbf{B}_{Earth}, \mathbf{B}_{loc}), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $g$  – фактор Ланде,  $\mu_B$  – магнетон Бора и  $h$  – постоянная Планка. Эта величина зависит не от длины вектора  $\mathbf{B}_{loc}$ , а только от его направления. По эмпирическим данным [19] этот вектор обычно ориентирован вдоль элементов симметрии кристалла. Формула (2) предсказывает, что при поворотах кристалла (вместе с  $\mathbf{B}_{loc}$ ) относительно магнитного поля  $\mathbf{B}_{Earth}$  частота резонанса  $\nu_r$  должна изменяться пропорционально  $\cos \angle(\mathbf{B}_{Earth}, \mathbf{B}_{loc})$ . Это согласуется со всеми нашими экспериментальными данными и по дислокационной подвижности [8, 25] в аналогичных кристаллах, и по микротвердости серии других типов кристаллов [19].

Таким образом, если есть локальное магнитное поле (а его существование в наших кристаллах гарантировано наличием ядерных спинов как у Ni, так и у лигандов Cl), то должен существовать и спектр состояний нулевого поля. Большая часть этих состояний расщепляется на несколько линий при включении слабого внешнего поля. При этом каждому такому состоянию нулевого поля должен отвечать свой  $g$ -фактор. По данным настоящего исследования (табл. 1), у нас их девять:  $g = g_1, \dots, g_9$ . А судя по наличию двух таких групп, связанных соотношением (1), можно предположить, что они отвечают ориентациям локального магнитного поля вдоль осей симметрии четвертого и второго порядка. При  $\mathbf{B}_{Earth} \parallel [001]$  из (2) следует, что первая группа пиков соответствует  $\mathbf{B}_{loc} \parallel [001] \parallel \mathbf{B}_{Earth}$ , а вторая –  $\mathbf{B}_{loc} \parallel [011]$ . Разные амплитуды сходственных

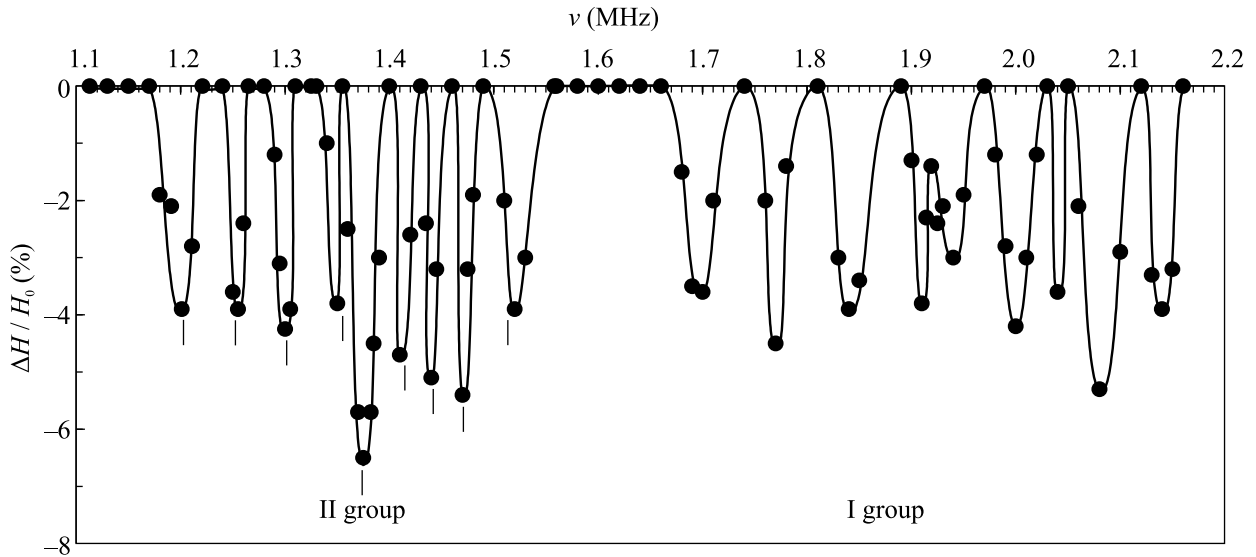


Рис. 2. Зависимость максимального относительного изменения микротвердости  $\Delta H/H_0$  от частоты переменного магнитного поля  $\nu$ . Вертикальные черточки под минимумами пиков группы II указывают положения этих минимумов по формуле (1)

Таблица 1. Значения резонансных частот  $\nu_r$  двух групп пиков и связь между ними

I группа									
$\nu^I$ , МГц	2.14	2.08	2.04	2.00	1.94	1.91	1.84	1.77	1.70
$g$	3.06	2.97	2.92	2.86	2.77	2.73	2.63	2.53	2.43
II группа									
$\nu^{II}$ , МГц	1.52	1.47	1.44	1.41	1.375	1.35	1.30	1.255	1.20
$\nu^I \cos(45^\circ)$ , МГц	1.513	1.471	1.442	1.414	1.372	1.351	1.301	1.252	1.202

пиков в двух группах на рис. 2 предположительно указывают на неодинаковую заселенность соответствующих ориентационных состояний локального поля  $\mathbf{B}_{loc}$ . В частности, абсолютный максимум эффекта ( $\Delta H/H_0 \approx 6.5\%$ ) реализуется в группе II при  $\nu_r = 1.375$  МГц, а сходственный пик в группе I при  $\nu_r = 1.94$  МГц ниже более, чем вдвое. Причем, эта разница не случайна – она воспроизводится. По-видимому, можно констатировать, что в данном случае заселенность ориентации  $\mathbf{B}_{loc} \parallel [011]$  примерно вдвое выше, чем  $\mathbf{B}_{loc} \parallel [001]$ .

**3. Заключение.** В настоящей работе продемонстрировано, как тонкие спин-зависимые процессы в дефектах кристалла при его экспозиции в сверхнизких магнитных полях в схеме ЭПР приводят к весьма специфическим резонансным изменениям такой макро-характеристики кристалла, как микротвердость. При сканировании частоты поля накачки появляется серия пиков разупрочнения на резонансных частотах, которые образуют спектр из двух групп (рис. 2) с “жесткой” связью частот (1) и идентичными наборами эффективных  $g$ -факторов (см. табл. 1).

Наблюдаемая закономерная связь между резонансными частотами хорошо описывается формулой (2), которая была ранее получена в нашей работе [19].

Сама возможность наблюдать столь тонкие процессы при комнатной температуре, по-видимому, связана со спецификой закономерностей ЭПР при сверхнизких магнитных полях. В этом случае обсуждаемые резонансные переходы происходят между смешанными электрон-ядерными спиновыми состояниями [22]. Хорошо известно, что ядерные спиновые состояния оказываются несопоставимо более долгоживущими, чем чисто электронные состояния в классическом высокочастотном ЭПР. Согласно [26], в аналогичных кристаллах при комнатной температуре обычный высокочастотный спектр ЭПР содержит лишь широкие изотропные линии, которые авторы приписывают скоплениям или преципитатам ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Только при очень низких температурах получались узкие ЭПР линии, отвечающие одиночным центрам  $\text{Ni}^+$ , но даже при гелиевой температуре сверхтонкое расщепление от лигандов окружающих ядер Cl не разрешалось. С другой стороны, в

кристаллах  $\text{SrF}_2:\text{Ni}$  при  $T = 4.2\text{ К}$  сверхтонкое расщепление линий  $\text{Ni}^+$ , обусловленное влиянием лигандов ядер атомов F, было обнаружено [24] в той же стандартной ЭПР методике. Для этого, однако, пришлось кристаллы облучать рентгеновскими лучами для повышения концентрации ионов  $\text{Ni}^+$ . Известно, что преобладающее число ионов никеля в таких кристаллах находится в состоянии  $\text{Ni}^{2+}$ . По данным [26] в кристаллах  $\text{NaCl}:\text{Ni}$  лишь один из тысячи примесных ионов был в состоянии  $\text{Ni}^+$ . Облучение повышало их число в 50 раз.

В наших кристаллах примесь Ni имеет относительно низкую концентрацию  $\sim 2\text{ ppm}$ . Если ионов  $\text{Ni}^+$  еще на несколько порядков меньше, то трудно представить, что такое ничтожное количество центров, изменяя свое спиновое состояние и структуру, способно изменить микротвердость кристалла. Таким образом, скорее всего наблюдаемые нами эффекты связаны с ионами  $\text{Ni}^{2+}$ .

Следует также иметь в виду, что исследованные в нашей работе кристаллы  $\text{NaCl}:\text{Ni}$  были подвергнуты длительному отжигу с очень медленным охлаждением. В таких кристаллах примесные атомы имеют тенденцию собираться в комплексы. У нас нет данных ни о количестве таких комплексов в наших образцах, ни об их размерах, ни об участии их в наблюдаемых эффектах. С этой точки зрения, нельзя исключить того, что за пределами исследованного диапазона частот тоже существуют спектры, связанные с частью дефектов, которые себя пока не проявили. Но для проверки этого предположения понадобятся новые исследования.

Авторы благодарны М. В. Колдаевой за полезные обсуждения и ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ 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. Беккауер, Кристаллография **48**, 855 (2003).
3. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
4. Р. В. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
5. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, *Magnetoplastic effect in nonmagnetic*

- crystals*, in: *Dislocations in Solids*, ed. by J. P. Hirth, Elsevier, Amsterdam (2008), v. 14, ch. 86, p. 333.
6. Р. В. Моргунов, А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **136**, 505 (2009).
  7. R. V. Morgunov, A. L. Buchachenko, Phys. Rev. B **82**, 014115 (2010).
  8. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Письма в ЖЭТФ **104**, 362 (2016).
  9. Е. А. Петржик, В. И. Альшиц, Е. С. Иванова, Известия РАН. Серия Физическая **78**, 1305 (2014).
  10. Е. Д. Якушкин, Письма в ЖЭТФ **99**, 483 (2014).
  11. Р. В. Гайнутдинов, Е. С. Иванова, Е. А. Петржик, А. К. Лашкова, Т. Р. Волк, Письма в ЖЭТФ **106**, 84 (2017).
  12. Е. Д. Якушкин, Письма в ЖЭТФ **106**, 523 (2017).
  13. Е. Д. Якушкин, В. А. Сандлер, Письма в ЖЭТФ **113**, 348 (2021).
  14. И. С. Волчков, В. М. Каневский, М. Д. Павлюк, Письма в ЖЭТФ **107**, 276 (2018).
  15. И. С. Волчков, А. М. Ополченцев, М. Д. Павлюк, В. М. Каневский, Кристаллография **63**, 746 (2018).
  16. Ю. И. Головин, Р. В. Моргунов, В. Е. Иванов, А. А. Дмитриевский, ЖЭТФ **117**, 1080 (2000).
  17. Yu. I. Golovin, R. V. Morgunov, and A. A. Baskakov, Mol. Phys. **100**, 1291 (2002).
  18. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, ФТТ **54**, 305 (2012).
  19. В. И. Альшиц, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Письма в ЖЭТФ **107**, 650 (2018).
  20. В. И. Альшиц, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, С. А. Минюков, Е. В. Даринская, Д. Е. Капуткин, Е. К. Наими, Письма в ЖЭТФ **98**, 33 (2013).
  21. В. А. Закревский, В. А. Пахотин, А. В. Шульдинер, ФТТ **44**, 1990 (2002).
  22. Дж. Вертц, Дж. Болтон, *Теория и практические приложения метода ЭПР*, пер. с англ. под ред. М. Г. Гольдфельда, Л. А. Блюменфельда, Мир, М. (1975).
  23. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, пер. с англ. под ред. С. А. Альтшулера, Г. В. Скороцкого, Мир, М. (1972), т. 1.
  24. P. J. Alonso, J. Casas Gonzalez, H. W. den Hartog, and R. Alcalá, Phys. Rev. B **27**, 2722 (1983).
  25. В. И. Альшиц, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, А. Ю. Белов, Е. В. Даринская, Письма в ЖЭТФ **99**, 87 (2014).
  26. A. Shengelaya, H. Drulis, B. Macalik, and M. Suszynska, Z. Phys. B **101**, 373 (1996).