

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ Eu, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В КРИСТАЛЛАХ NaCl ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И АГРЕГАЦИИ

А. А. Баскаков<sup>a</sup>, Л. Р. Дунин-Барковский<sup>a,b</sup>, Р. В. Моргунов<sup>a\*</sup>,

Й. Танимото<sup>b\*\*</sup>, С. З. Шмурак<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>b</sup> Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

Поступила в редакцию 30 июня 2004 г.

Обнаружено, что пластическая деформация состаренных кристаллов и диффузионно-контролируемое агрегирование ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в свежезакаленных кристаллах  $\text{NaCl} : \text{Eu}$  приводят к образованию комплексов, связанных обменным взаимодействием. Растворение крупных преципитатов закаливанием и последующее агрегирование примеси приводят к зарождению малоатомных магниточувствительных кластеров. Постоянное магнитное поле с индукцией 5 Тл увеличивает вероятность перехода магниточувствительных кластеров из высокоспинового в низкоспиновое метастабильное состояние и вызывает изменение их атомарной структуры.

PACS: 61.72.Nh

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование магнитопластических эффектов в ионных и ковалентных кристаллах привело к появлению новых физических принципов управления их механическими свойствами с помощью магнитного поля, изменяющего спиновую динамику в отдельных парах дефектов [1–3]. Было установлено, что некоторые спин-зависимые стадии взаимодействия парамагнитных дефектов могут протекать быстрее спин-решеточной релаксации и потому быть чувствительными к относительно небольшим магнитным полям с индукцией  $B \sim 1$  Тл при температурах, близких к комнатной. Обнаружилось, что часть магнитопластических эффектов объясняется преобразованием в магнитном поле атомарной структуры нанокластеров примесных атомов, являющихся стопорами для дислокаций [3]. Диффузионно-контролируемое формирование таких нанокластеров из отдельных примесно-вакансионных диполей интенсивно изучалось и ранее [4–10], однако воз-

можность влияния электронно-спиновых процессов на агрегирование примеси не принималась во внимание. Исследование влияния магнитного поля на процесс кластерообразования в кристаллической решетке помимо новой информации об элементарных процессах пластичности и возможности управления ей с помощью поля может способствовать выделению вклада электронно-спиновых процессов в агрегацию примеси.

В работах [11–14] было показано, что атомарная структура кластеров, образующихся при пластической деформации или агрегировании ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллической решетке  $\text{NaCl}$ , может быть изменена магнитным полем, а эти изменения могут быть обнаружены по спектрам фотолюминесценции. Для понимания микромеханизмов этого процесса требуется информация о спиновом состоянии кластеров до и после их преобразования в магнитном поле. Общие принципы физики неравновесных спин-зависимых явлений [15–20] дают только одну возможность для объяснения причин влияния магнитного поля на атомную структуру кластеров — изменение их спинового состояния в моменты воз-

\*E-mail: morgunov@issp.ac.ru

\*\*Y. Tanimoto.

буждения термическими флуктуациями. При этом начальное и по крайней мере одно из возможных конечных состояний таких кластеров должны соответствовать устойчивым спин-коррелированным парам, тройкам или более сложным системам, в которых присутствует обменное взаимодействие, сохраняющее спиновые корреляции в кластере при высоких температурах. Магнитное поле способно изменить взаимную ориентацию в кластерах только в моменты перехода из одного устойчивого состояния в другое, когда разность энергий между ними сопоставима с зеемановским расщеплением спиновых уровней порядка  $\mu_B g B$ , где  $B$  — индукция постоянного магнитного поля,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g$  —  $g$ -фактор парамагнитной частицы. До сих пор магнитные свойства кластеров, чувствительных к магнитным полям, их начальные и конечные спиновые состояния, а также вклад в общую магнитную восприимчивость парамагнитной примесной подсистемы не были определены ни для одной из систем, в которой был бы обнаружен магнитоэластический эффект или эффекты влияния слабого магнитного поля на другие физические свойства кристаллов.

Цели настоящей работы заключались 1) в исследовании магнитных свойств кластеров  $\text{Eu}$ , образовавшихся при пластической деформации кристаллов  $\text{NaCl}$ , а также при диффузионно-контролируемой агрегации примесно-вакансионных диполей  $\text{Eu}$ , 2) в обнаружении влияния магнитного поля на эффективный спин магниточувствительных неравновесных кластеров  $\text{Eu}$  и определении направления этого перехода.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В опытах использовали кристаллы  $\text{NaCl} : \text{Eu}$  массой около 0.1 г, содержащие 600–1000 ppm европия. Кристаллы были выращены по методу Чохральского в контролируемой атмосфере сухого аргона. Легирование осуществлялось добавлением в расплав известного количества  $\text{EuCl}_2$ , предварительно восстановленного из  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Измерения действительной части магнитной восприимчивости были выполнены с помощью СКВИД-магнетометра MPMS-7 в постоянном магнитном поле 0.3 Тл в диапазоне температур 2–300 К. Чувствительность магнетометра по магнитному моменту в режиме постоянного магнитного поля при использовании моды RSO (reciprocating sample option) составляла  $10^{-8}$  ед. СГСМ, что было достаточно для определения магнитного момента  $M$  с точностью порядка  $10^{-4}$ . Главной целью было

исследовать парамагнитную (или суперпарамагнитную) составляющую магнитного момента образца, связанную со вкладом ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . В случае невзаимодействующих ионов  $\text{Eu}^{2+}$  зависимость  $M(T)$  подчиняется закону Кюри, т. е.  $M(T)T = \text{const}$  при высоких температурах, а при низких температурах  $kT \sim \mu_B g B$  величина  $M(T)T$  начинает уменьшаться в соответствии с функцией Бриллюэна, поскольку значительно изменяется распределение парамагнитных частиц по спиновым состояниям. Другой причиной уменьшения величины  $M(T)T$  при понижении температуры может быть отрицательное обменное взаимодействие внутри кластеров европия. Положительное обменное взаимодействие способно увеличивать  $M(T)T$  по сравнению со случаем невзаимодействующих спинов. Роль слабого обменного взаимодействия может быть обнаружена при достаточно низких температурах  $kT \sim \Theta$ , где  $\Theta$  — энергия обменного взаимодействия.

Поскольку заполнение спиновых состояний и обменные взаимодействия в кластерах являются главными факторами, управляющими их магниточувствительностью, наибольший интерес представляла низкотемпературная часть зависимости  $M(T)$ . На фоне закона Кюри добавки, связанные с обменным взаимодействием, обычно невелики, поэтому для установления вклада обменных взаимодействий и определения спина частиц использовали обычный подход — строили зависимость произведения  $M(T)T$  от температуры и других параметров эксперимента. Таким образом, механические и магнитные воздействия на кристалл прикладывались при комнатной температуре, а для определения магнитного состояния примеси использовалась наиболее информативная низкотемпературная часть зависимости  $M(T)T$ .

Во всех исследуемых кристаллах зависимость  $M(T)T$  в области высоких температур была линейной и отклонялась от прямой только при  $T < 20\text{--}30$  К (рис. 1а). Это объясняется тем, что существенный вклад в полный магнитный момент образца,  $M = M_{lat} + M_{Eu}$ , дает кристаллическая решетка, диамагнитный момент  $M_{lat}$  которой не зависит от температуры. Поэтому из полученных температурных зависимостей  $M(T)T$  стандартным способом [21] вычиталась диамагнитная составляющая, которая была определена по наклону зависимости произведения  $M(T)T$  при температурах, близких к комнатной, где  $T \gg \Theta$  и вклад парамагнитной составляющей  $M_{Eu}T$  не зависит от температуры. Наклон экспериментальной зависимости  $M(T)T$  определяли путем аппроксимации

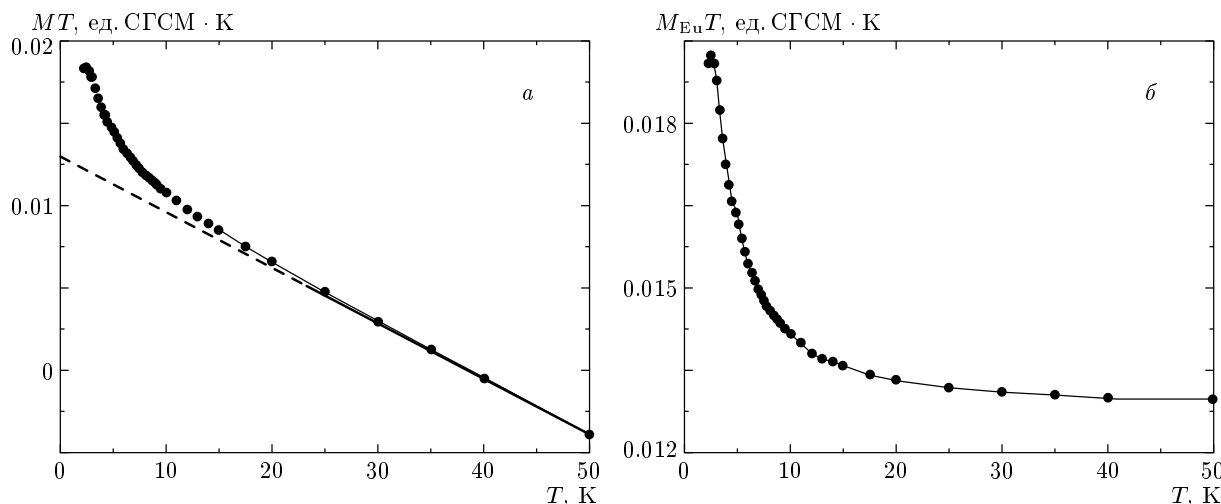


Рис. 1. Температурные зависимости магнитного момента  $M$ , умноженного на температуру  $T$ , для кристалла  $\text{NaCl}:\text{Eu}$ :  $a$  — до вычитания диамагнитной составляющей;  $b$  — после ее вычитания

ее высокотемпературной части линейной функцией. Зависимости  $M_{\text{Eu}}(T)T$ , получившиеся после вычитания диамагнитной составляющей решетки (рис. 1б), характеризуют вклад только парамагнитной (или суперпарамагнитной) составляющей  $M_{\text{Eu}}$  в магнитный момент кристалла. Другим способом определения величины  $M_{\text{lat}}$  было взвешивание образца и расчет магнитного момента по справочным значениям диамагнитной восприимчивости  $\text{NaCl}$ . Этот способ приводил к тому же значению  $M_{\text{lat}}$ , что и при использовании температурной зависимости  $M(T)T$ .

Особые предосторожности были предприняты в процессе приготовления образцов. После их выкалывания или термической обработки очищенной деионизированной водой (ultrapure water 43001-1B) спланировывали приповерхностный слой толщиной примерно 100 мкм, для того чтобы случайные посторонние ферромагнитные частицы не могли повлиять на магнитные свойства кристалла. Все прикосновения к кристаллу производили с помощью керамического пинцета, а его деформацию осуществляли в деформационной машине с кварцевыми штоками. Последнее обстоятельство исключало впresseвывание посторонних магнитных частиц в поверхность кристалла.

Для макропластического деформирования кристаллов сжатием использовали «мягкую» деформирующую машину, в которой механические напряжения  $\sigma$  линейно нарастали со временем,  $\sigma \propto t$ , а измерялась относительная деформация  $\epsilon$  образца. Во многих работах часто используют выпускаемую в

промышленности «жесткую» деформационную машину типа Instron, в которой линейная развертка по времени задается не для механических напряжений, а для деформации  $\epsilon \propto t$ , пропорциональной средней скорости увеличения площади, «замеченной» дислокациями. В наших опытах скорость деформирования не была постоянной, и можно указать лишь ее среднее значение порядка  $10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Фотoluminesценцию кристаллов исследовали при комнатной температуре с помощью стандартного спектрофотометра Jasco-777, возбуждая свечение светом с длиной волны  $\lambda = 370 \text{ нм}$  и регистрируя спектры в диапазоне длин волн  $\lambda = 380\text{--}735 \text{ нм}$ . ЭПР-спектры были получены с помощью спектрометра Bruker ESP-300 при  $T = 3.3 \text{ К}$  (частота микроволнового поля 9.453 ГГц). Постоянное магнитное поле спектрометра было направлено вдоль оси (001). В некоторых опытах использовали лабораторный сверхпроводящий магнит JMTD-LN15T40, позволяющий подвергать образцы действию постоянного магнитного поля до 15 Тл при комнатной температуре.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Влияние пластической деформации на магнитные и оптические свойства кластеров Eu

При исследовании влияния пластической деформации на магнитные свойства кластеров использовались кристаллы, выдержанные в течение пяти лет при комнатной температуре и не подвер-

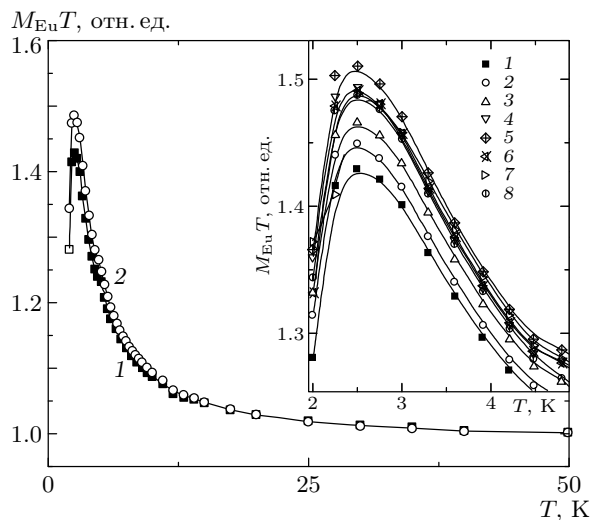


Рис. 2. Зависимость величины  $M_{Eu}(T)$  от температуры в кристалле при его деформациях  $\varepsilon = 0$  (кривая 1) и  $\varepsilon = 10\%$  (кривая 2). Значение  $M_{Eu}(T)$  при комнатной температуре принято за единицу. Сплошными линиями показаны расчетные зависимости  $M_{Eu}(T)T$ , полученные с учетом вкладов изолированных примесно-вакансионных диполей и обменно-связанных кластеров. На вставке показана низкотемпературная часть зависимости  $M_{Eu}(T)T$  при различных относительных деформациях  $\varepsilon$ : 1 — 0%; 2 — 2%; 3 — 4.8%; 4 — 5.6%; 5 — 7%; 6 — 8%; 7 — 10%;

гавшиеся термическим обработкам, так что большая часть примесных ионов находилась в состоянии крупных преципитатов. Кристаллы содержали 1000 ppm европия. Образцы NaCl : Eu после первого измерения температурной зависимости помещали в деформирующую машину и нагружали линейно нарастающей со временем механической нагрузкой. При этом записывали зависимость относительной деформации  $\varepsilon$  кристалла от механических напряжений  $\sigma$ . После деформации на  $\varepsilon = 1-2\%$  кристаллы разгружали, и остаточная пластическая деформация  $\varepsilon_{res}$  определялась с помощью микрометра. Далее образец помещали в СКВИД-магнетометр и проводили измерение зависимости  $M_{Eu}(T)T$ . После этого кристалл опять подвергали деформированию и снова измеряли зависимость  $M_{Eu}(T)T$ . Таким образом было выполнено несколько деформаций и измерений температурной зависимости магнитного момента для одного и того же образца. Обнаружено, что пластическая деформация приводит к изменению формы зависимости  $M_{Eu}(T)T$  (рис. 2). При деформациях, больших

5–6 %, отвечающих стадии упрочнения, дальнейшее деформирование образца не приводит к изменению зависимостей  $M_{Eu}(T)T$  (рис. 2).

В работе [22] сообщалось об изменении магнитного момента химически «чистых» кристаллов NaCl после их деформации, а также о наличии остаточной намагниченности с характерной для ферромагнетиков температурной зависимостью. Для разделения вкладов от деформации кристаллической решетки и от изменения состояния парамагнитной примесной подсистемы были выполнены опыты с кристаллами NaCl : Cu. В наших экспериментах деформирование кристаллов с концентрацией меди около 1 ppm вызывало изменения магнитного момента кристалла на величину порядка  $10^{-8}$  ед. СГСМ, что близко к пределу возможностей используемого магнетометра и на три–четыре порядка величины меньше, чем изменения, наблюдаемые нами в кристаллах NaCl : Eu после их деформации. Таким образом, в наших опытах все изменения магнитных свойств кристаллов NaCl : Eu, вызванные пластической деформацией, были обусловлены процессами, происходящими в подсистеме парамагнитной примеси европия.

На рис. 3 представлены спектры ЭПР исследуемых кристаллов, полученные при 3.3 К до пластической деформации и после деформирования на 6 и 12 %. На вставках показаны фрагменты этих спектров, на которых видны серии узких линий шириной около 5 Э. Из представленной последовательности спектров видно, что с ростом степени пластической деформации происходит уменьшение доли узких линий и образование нескольких сравнительно широких полос (рис. 3).

Помимо изменения магнитных свойств деформирование кристаллов приводило к перераспределению интенсивностей в разных участках спектра фотолюминесценции кристаллов NaCl : Eu и к появлению новой полосы при  $\lambda = 536$  нм, обнаруженной нами ранее [23] (рис. 4). Как и при деформировании в «жесткой» машине [23], в данной работе спектр люминесценции практически не изменяется при деформировании до предела упругости. После достижения предела текучести, когда плотность дислокаций сильно увеличивается, наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции при  $\lambda = 427$  нм и ее увеличение при  $\lambda = 536$  нм (рис. 4). В конце стадии легкого скольжения дислокаций (при  $\varepsilon = 5-6\%$ ) эти изменения замедляются, и на стадии упрочнения интенсивности свечения в этих участках спектра почти перестают зависеть от дальнейшей пластической деформации (рис. 5). Таким образом, магнитные свой-

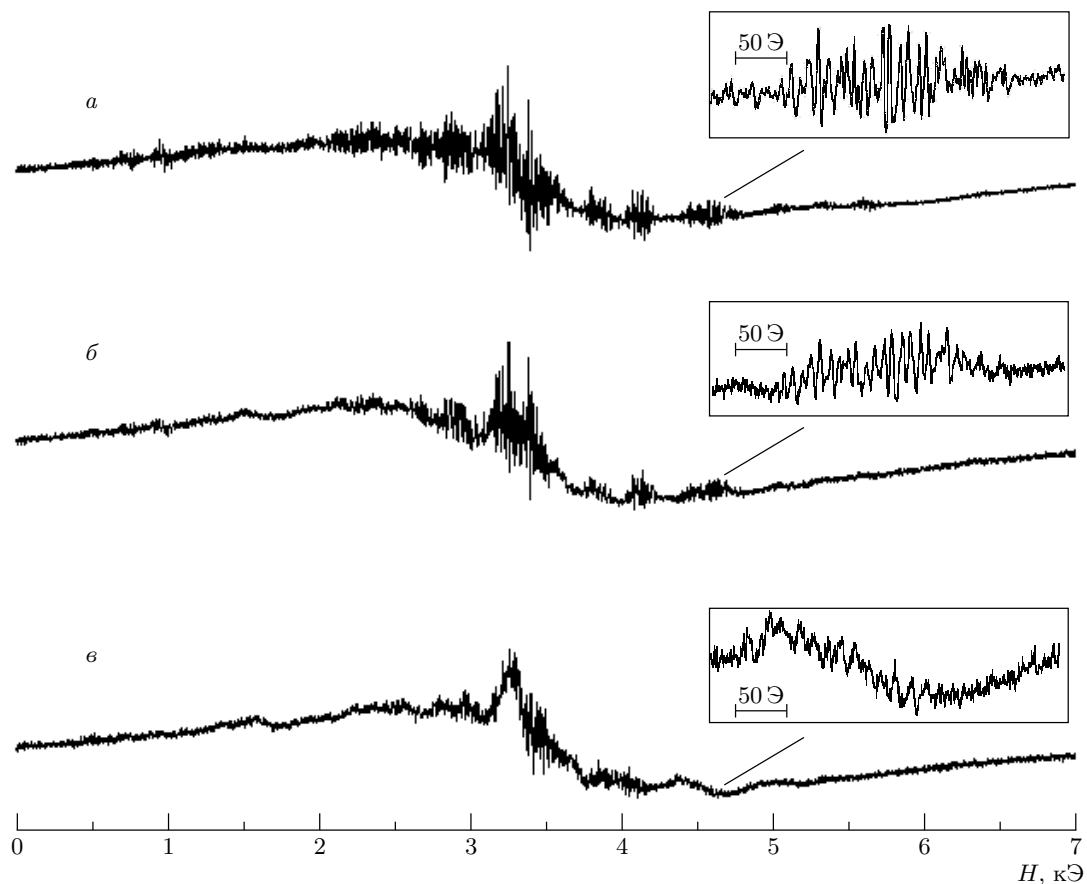


Рис. 3. Спектры ЭПР состаренного кристалла NaCl : Eu: *а* — до деформации; *б* — после деформации  $\epsilon = 6\%$ ; *в* — после деформации  $\epsilon = 12\%$ . На вставках показаны фрагменты спектров, содержащие узкие линии примесно-вакансионных диполей

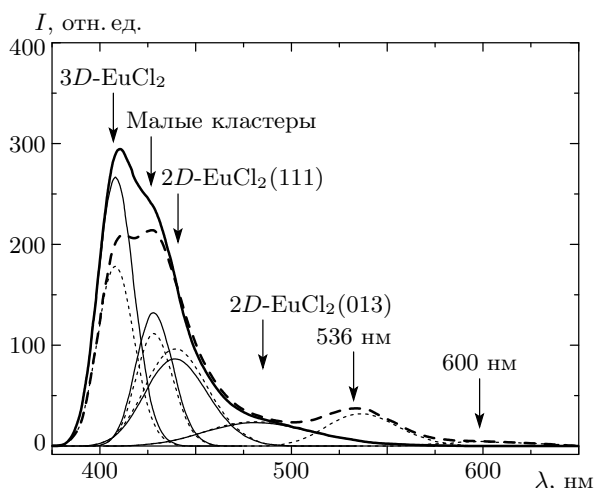
ства кристаллов и изменения спектра люминесценции, инициируемые деформацией в «мягкой» машине, чувствительны к смене стадий деформирования кристалла, наличию и режиму движения дислокаций.

### 3.2. Изменение магнитных свойств кристаллов в процессе агрегирования примесно-вакансионных диполей в кластеры

Для исследования изменений магнитного момента  $M_{Eu}$ , вызванных термообработкой кристаллов NaCl : Eu (600 ppm) и агрегированием примеси, образцы выдерживали при температуре 770 К в течение 2 ч, а затем выбрасывали на медную пластину для увеличения скорости охлаждения. Эта процедура (закалка) приводила к сильному изменению кривой  $M_{Eu}(T)T$ : зависимость, характерная для суперпарамагнетика, после закалки приобретала форму, типичную для парамагнетика (рис. 6). Эти измене-

ния вызваны растворением крупных кластеров, связанных обменным взаимодействием, и их превращением в изолированные примесно-вакансионные диполи. С течением времени после закалки низкотемпературный хвост зависимости  $M_{Eu}(T)T$  изменялся (рис. 7). При комнатной температуре наблюдалась тенденция возвращения зависимости  $M_{Eu}(T)T$  к исходному (как до закалки) состоянию, что связано с постепенным диффузионно-контролируемым агрегированием примесно-вакансионных диполей в кластеры.

По мере агрегирования примесно-вакансионных диполей наблюдались также изменения спектра люминесценции кристаллов (рис. 8). Они заключались в увеличении интенсивности длинноволновых компонент спектра и уменьшении интегральной интенсивности люминесценции. При этом на четырех парах образцов, у которых сразу после закалки спектры люминесценции были абсолютно идентич-



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции состаренного кристалла  $\text{NaCl} : \text{Eu}$  до деформации (сплошная жирная кривая) и после пластической деформации  $\varepsilon = 10\%$  (штриховая кривая). Тонкими сплошными и пунктирными линиями показаны соответствующие разложения спектров на гауссовы составляющие до и после деформации в режиме линейно нарастающих механических напряжений. Стрелками указаны типы кластеров, соответствующих каждой из полос спектра по данным работы [4]

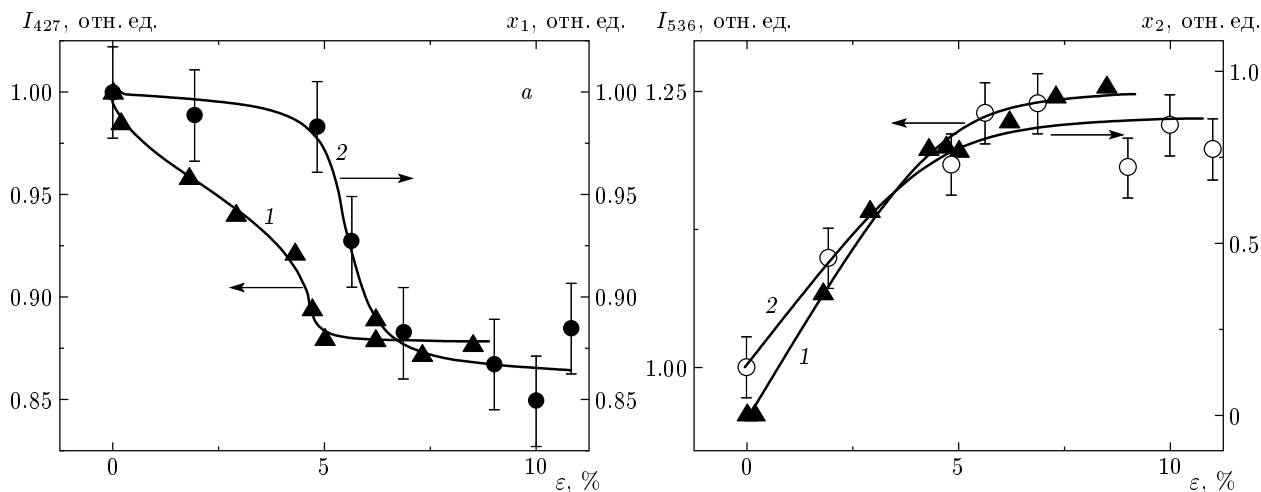
ны, наблюдали различие этих спектров через длительное время в зависимости от того, выдерживался ли кристалл в постоянном поле 15 Тл или нет. На образцах, которые первые 50–100 ч после закаливания находились в магнитном поле, интенсивность длинноволновой части спектра люминесценции была больше по сравнению с контрольными образцами. Это находится в соответствии с результатами наших предыдущих работ [11–14] и означает, что в процессе агрегации возникают магниточувствительные кластеры, преобразование которых в магнитном поле «переключает» пути агрегирования. Поэтому следующая серия опытов была направлена на исследование этих магниточувствительных неравновесных состояний.

### 3.3. Влияние постоянного магнитного поля на эффективный спин магниточувствительных неравновесных кластеров европия

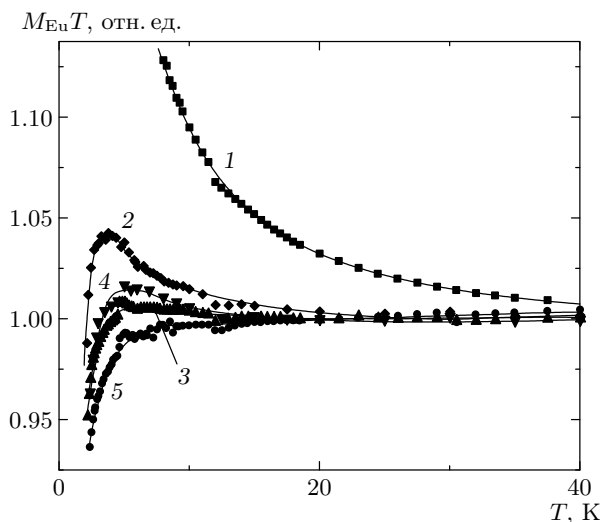
Ранее было показано, что магниточувствительные малоатомные кластеры возникают примерно через 50 ч поле закаливания, если агрегирование протекает при комнатной температуре [11–14]. Други-

ми словами, поле с индукцией около 6 Тл влияет на микротвердость кристаллов и фотолюминесценцию, если в кристаллах образуются промежуточные кластеры примесно-вакансионных диполей, концентрация которых оказывается максимальной через 50 ч после закалки. Магнитное поле с индукцией меньше 1 Тл практически не изменяет свойств кристаллов. В работах [11, 12] установлено, что понижение температуры до 77 К подавляет магнитопластический эффект и эффект влияния магнитного поля на фотолюминесценцию. Принимая во внимание все эти факты, в наших опытах использовали измерительное слабое поле с индукцией 0.3 Тл и сильное поле, способное преобразовывать кластеры точечных дефектов. Схема опыта изображена на вставке к рис. 9. После закаливания кристаллы  $\text{NaCl} : \text{Eu}$  (600 ppm) выдерживались при комнатной температуре в течение 2 сут, затем в диапазоне температур 2–200 К в слабом магнитном поле измеряли зависимость  $M_{\text{Eu}}(T)T$ . После этого кристалл отогревали до 300 К и выдерживали в течение 40 мин в отсутствие внешних воздействий. Это было необходимо для установления величины тех изменений  $M$ , которые могли быть обусловлены агрегированием примеси. После этого кристалл охлаждали до 2 К и снова получали зависимость  $M_{\text{Eu}}(T)T$ . После следующего отогрева до 300 К в СКВИД-магнетометре включали сильное поле с индукцией 5 Тл и выдерживали в нем образец в течение 40 мин. Для обнаружения изменений, индуцируемых в кристалле магнитным полем, после экспозиции кристалла в поле проводили еще одно измерение зависимости  $M_{\text{Eu}}(T)T$  в слабом поле. Важно, что образец в процесс всех этих процедур оставался в магнетометре и его случайные смещения, неизбежные при вынимании, не могли оказать влияние на результаты экспериментов.

На рис. 9 представлены результаты этих экспериментов. Низкотемпературный хвост зависимости  $M_{\text{Eu}}(T)T$  практически не изменялся в результате отогрева образца. Экспозиция кристаллов в поле с индукцией 5 Тл приводила к изменению формы зависимости  $M_{\text{Eu}}(T)T$  в области низких температур. Подобные изменения были воспроизведены на всех шести использовавшихся в этой серии образцах. Нами была проверена возможность влияния посторонних факторов на чистоту эксперимента. Номинальное значение остаточного магнитного поля в магнетометре после отключения поля с индукцией 5 Тл составляет около 0.1 Э, т.е. порядка  $10^{-6}$  от основного сигнала. Наличием столь слабого добавочного поля невозможно объяснить изменения магнитного момента кристалла, наблюдаемые в наших опы-



**Рис. 5.** а) Зависимости интенсивности  $I_{427}$  (кривая 1) люминесценции примесно-вакансионных диполей (полосы с центром при 427 нм) и числа  $x_1$  (кривая 2) примесно-вакансионных диполей, полученного из анализа СКВИД-измерений от деформации  $\epsilon$ ; за единицу приняты значения величин  $I_{427}$  и  $x_1$  до деформации; б) зависимости интенсивности  $I_{536}$  (кривая 1) люминесценции кластеров (полосы с центром при 536 нм) и числа  $x_2$  (кривая 2) обменно-связанных комплексов, полученного из анализа СКВИД-измерений, от деформации  $\epsilon$ ; за единицу приняты значение величин  $I_{536}$  и  $x_2$  до деформации



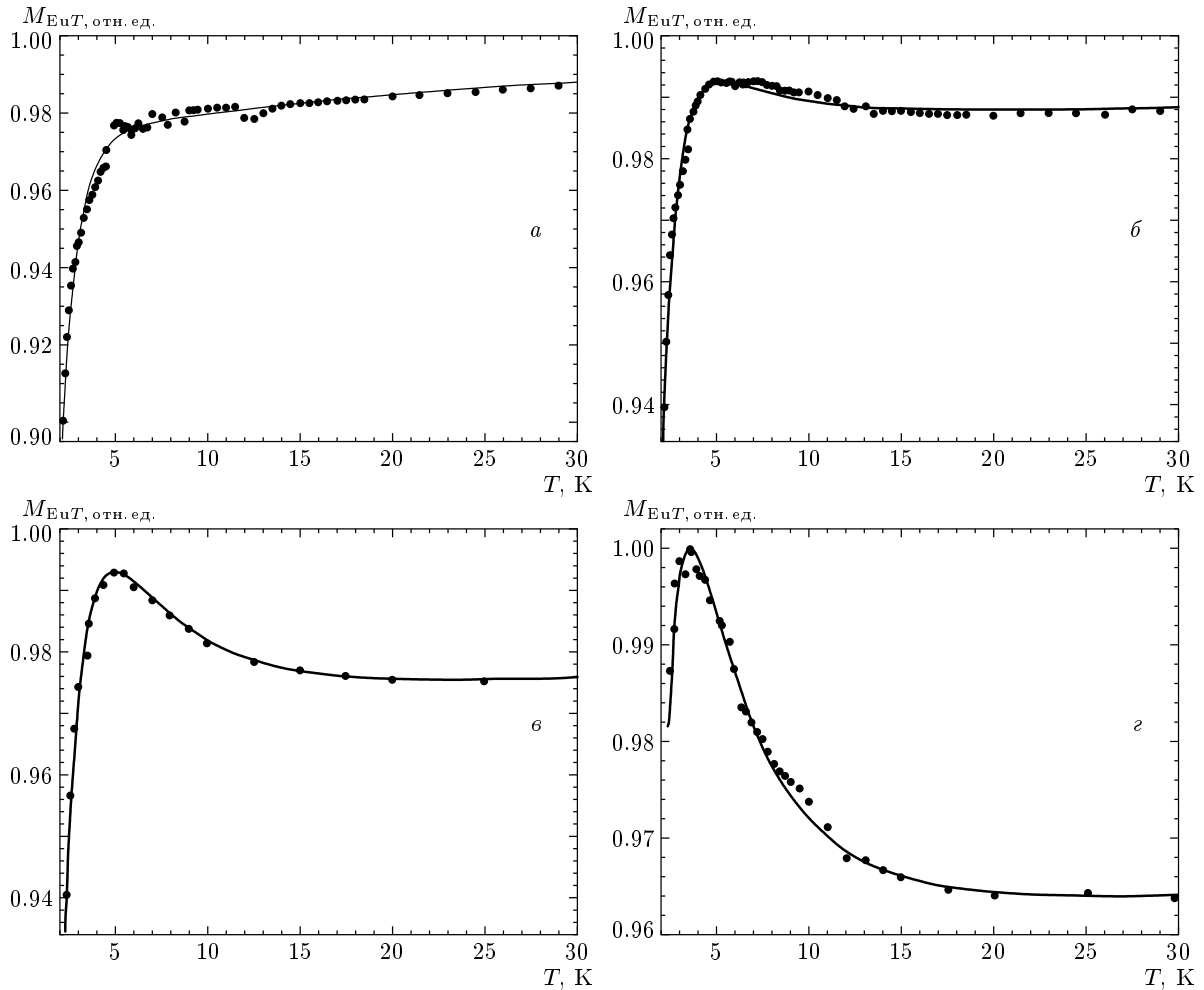
**Рис. 6.** Зависимости величины  $M_{Eu}T$  от температуры в состаренном кристалле: 1 — до закалки; 2 — через 5 ч после закалки; 3 — через 30 сут после закалки; 4 — через 60 сут после закалки; 5 — через 120 сут после закалки

тах. Тем не менее нами были выполнены проверочные эксперименты, в которых были использованы кристаллы  $\text{NaCl} : \text{Cu}$  (1–10 ppm), не подвергавшиеся термической обработке. Отсутствие возбужденных состояний подсистемы парамагнитных приме-

сей делало принципиально невозможным наблюдение изменений, инициированных магнитным полем при комнатной температуре. Другими словами, эти образцы использовались в качестве эталона, нечувствительного к полю. Установлено, что зависимость  $M(T)T$  не изменялась в результате экспозиции кристаллов  $\text{NaCl} : \text{Cu}$  в поле (рис. 10). Следовательно, остаточное поле магнетометра, следы ферромагнитных частиц на поверхности кристалла и другие артефакты не могли приводить к наблюдаемому нами изменению магнитных свойств кристаллов  $\text{NaCl} : \text{Eu}$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Обсудим сначала изменение магнитных свойств кристаллов при их деформировании. Ионы  $\text{Eu}^{2+}$  обладают электронным спином  $S = 7/2$  и в отсутствие обменных взаимодействий имеют ЭПР-спектр, состоящий из четырнадцати пакетов линий шириной около 5 Э, расщепленных сверхтонким взаимодействием [23]. В наших экспериментах эти узкие линии, очевидно, характеризуют долю изолированных примесно-вакансионных диполей. Широкие линии — ЭПР-спектр кластеров, уширенный дипольным или обменным взаимодействием (см. рис. 3). Изменение ЭПР-спектра по мере деформирования кристалла (уменьшения доли узких линий



**Рис. 7.** Низкотемпературные фрагменты зависимостей  $M_{Eu}(T)T$  в закаленных кристаллах через 5 ч (а), 30 сут (б), 60 сут (в), 120 сут (г) после закалки. Сплошными линиями показаны расчетные зависимости  $M_{Eu}(T)T$ , полученные с учетом вкладов изолированных примесно-вакансионных диполей и димеров в различных спиновых состояниях

и появления широких линий) указывает на уменьшение доли изолированных примесно-вакансионных диполей и возникновение новых кластеров (см. рис. 3). Поскольку в состаренных кристаллах содержатся кластеры различных типов, при анализе данных СКВИД-магнитометрии об обменном взаимодействии внутри этих кластеров можно было судить лишь в среднем, учитывая соответствующую поправку к функции Бриллюэна [24]. Поэтому зависимость  $M(T)T$  аппроксимировали с учетом аддитивных вкладов в магнитный момент от  $x_1$  изолированных примесно-вакансионных диполей  $M_{dip}$  и от  $x_2$  обменно-связанных кластеров  $M_{cl}$ . Температурную зависимость  $M_{dip}(T)$  описывали с помощью функции Бриллюэна  $B_S(\zeta)$ , которая отражает бoльцмановское распределение электронов по спино-

вым уровням в зависимости от температуры:

$$M_{dip}(T) = g\mu_B S x_1 B_S(\zeta), \quad (1)$$

где

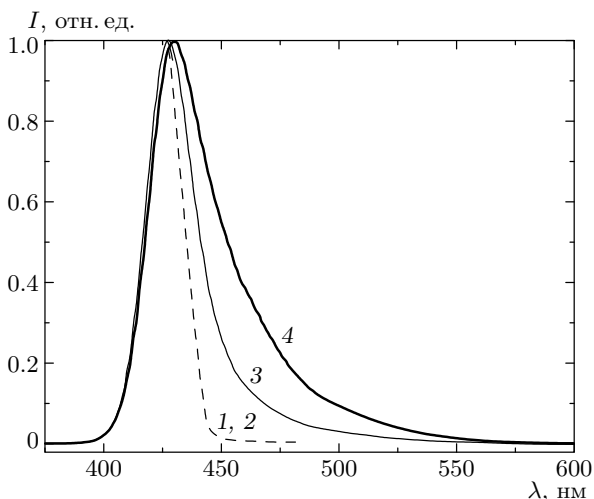
$$B_S(\zeta) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \frac{(2S+1)\zeta}{2S} - \frac{1}{2} S \operatorname{cth} \frac{\zeta}{2S},$$

$$\zeta = \frac{Sg\mu_B B}{kT},$$

$\mu_B$  — магнетон Бора,  $g \approx 2$  —  $g$ -фактор.

Вклад  $M_{cl}$  обменно-связанных кластеров описывали такой же формулой, отличающейся от (1) тем, что аргумент функции Бриллюэна был изменен с учетом поправки  $T_0$ , описывающей среднее по раз-



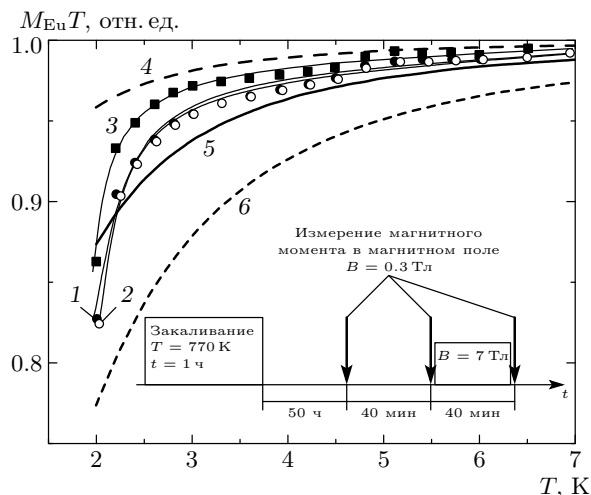


**Рис. 8.** Спектры фотолюминесценции двух закаленных кристаллов NaCl : Eu: 1 и 2 — совпадающие спектры сразу после закалки; 3 — спектр контрольного образца, выдержанного после закалки в течение 6 мес при комнатной температуре в отсутствие магнитного поля; 4 — спектр образца, находившегося первые 100 ч после закалки в поле 15 Тл и выдержанного после закалки в течение 6 мес при комнатной температуре

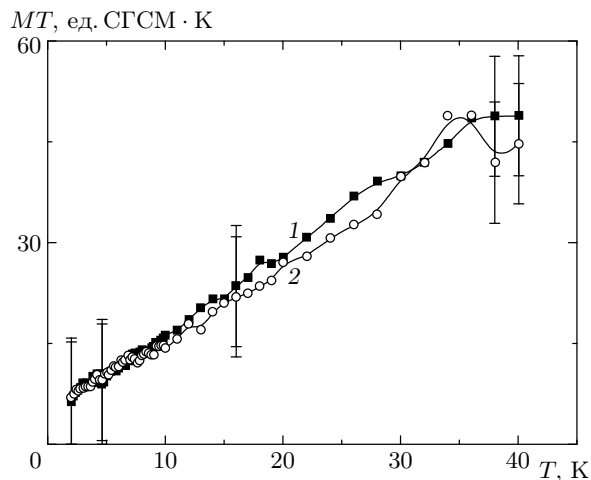
личным кластерам значение обменного взаимодействия  $J \sim kT_0$ :

$$\zeta = Sg\mu_B B / k(T + T_0).$$

Таким образом, аппроксимацию экспериментальных зависимостей  $M(T)T$  проводили с помощью функции  $M_{Eu}(T) = M_{dip}(T) + M_{cl}(T)$ , в которой подгоночными параметрами были  $x_1$ ,  $x_2$  и  $T_0$ . На рис. 2 видно, что расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями при  $T_0 = -2$  К. Поскольку оценка величины диполь-дипольных взаимодействий дает  $T_0 \sim 0.1$  К, полученное нами значение характеризует среднее значение обменных антиферромагнитных взаимодействий в кластерах. Аппроксимация экспериментальных данных позволила найти зависимости количества изолированных примесно-вакансионных диполей,  $x_1$  (рис. 5а), и обменно-связанных кластеров,  $x_2$  (рис. 5б) от деформации  $\epsilon$  кристаллов. В соответствии с выводами, полученными из анализа спектров фотолюминесценции и ЭПР-спектров, анализ данных СКВИД-магнитометрии показывает, что при деформации кристаллов количество изолированных диполей уменьшается, а число обменно-связанных кластеров растет, причем на стадии упрочнения наблюдается насыщение зависимо-



**Рис. 9.** Экспериментальные зависимости  $M_{Eu}(T)T$ , полученные при первом измерении до экспозиции в поле 5 Тл (1), при втором измерении после процедуры отогрева, проведенной до экспозиции в поле 5 Тл (2), при третьем измерении после экспозиции в поле 5 Тл (3), а также расчетные зависимости  $M_{Eu}(T)T$ , полученные из функции Бриллюэна, описывающей изолированные диполи со спином  $S = 7/2$  (4), димеры с максимально возможным спином  $S = 7$  (5), тримеры с максимально возможным спином  $S = 21/2$  (6). На вставке показана последовательность процедур. Стрелками обозначено измерение зависимости  $M_{Eu}(T)T$  в поле 0.3 Тл



**Рис. 10.** Зависимости  $M(T)T$ , полученные в составных кристаллах NaCl : Cu (1 ppm) до (1) и после (2) экспозиции в поле 5 Тл

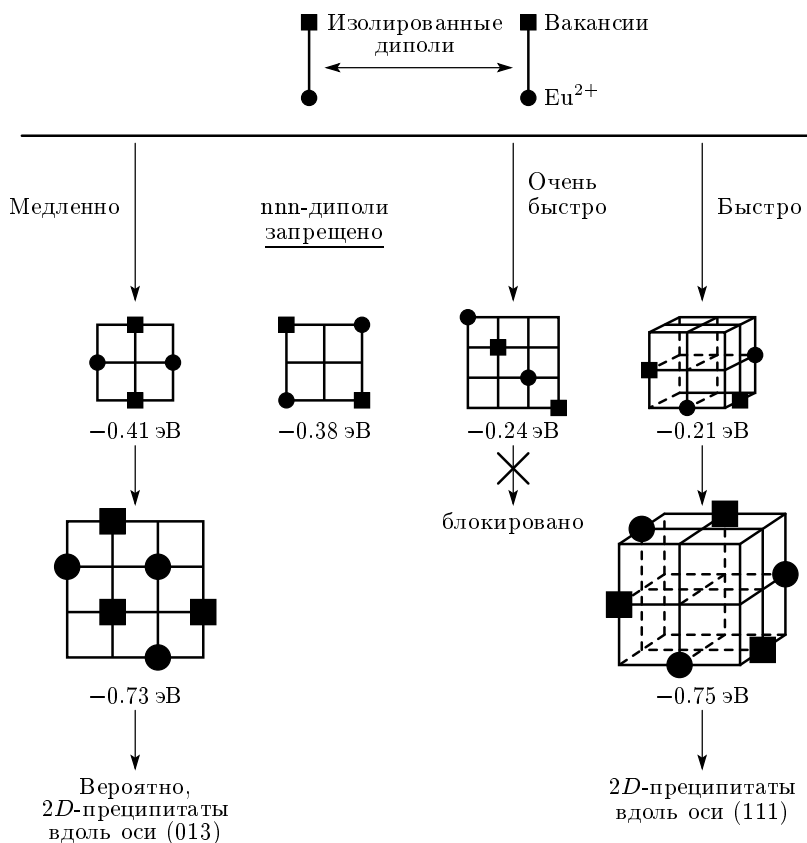


Рис. 11. Схематическое изображение путей агрегирования диполей в кластеры по данным работы [26]

стей  $x_1(\varepsilon)$  и  $x_2(\varepsilon)$ . Этот вывод, полученный тремя независимыми методиками, противоположен тому, который был получен нами при деформировании этих же кристаллов в «жесткой» машине [25]. В работе [25] было показано, что в условиях постоянной скорости пластического деформирования в «жесткой» машине наблюдается разрушение кластеров и их превращение в изолированные примесно-вакансионные диполи или их малоатомные комплексы. Это означает, что режим деформации существенно влияет на характер взаимодействия дислокаций с точечными дефектами. Агрегирование кластеров при пластической деформации в данной работе можно объяснить увеличенной подвижностью примеси вдоль ядра дислокации и увеличением вероятности сближения диполей в этой области, а также переносом примеси движущимися дислокациями. Выбор между этими возможностями требует дополнительных экспериментов.

Переходя к обсуждению влияния термообработки на магнитные свойства примеси европия, отметим, что в наших опытах после закаливания наблюдался ЭПР-спектр, который соответствовал при-

сутствию в кристаллах только изолированных примесно-вакансионных комплексов или их слабосвязанных кластеров — димеров. Различные стадии процесса агрегирования примеси в ионных кристаллах были исследованы теоретически [26]. Было показано, что первичные продукты диффузионно-контролируемой агрегации — димеры (пары диполей) — в решетке NaCl могут быть четырех типов (рис. 11) и на начальных этапах все конфигурации образуются с равной вероятностью, поскольку являются результатом случайных встреч диполей, блуждающих в решетке под действием термических флуктуаций. Эта стадия является «узким горлом» дальнейшей агрегации, поскольку только две из четырех конфигураций димеров допускают дальнейшее присоединение диполей и рост кластеров. Следовательно, невыгодные конфигурации должны быть сначала преобразованы термическими флуктуациями в выгодные, прежде чем возникнут тримеры и более сложные комплексы. Это подтверждается и результатами исследования кинетики изменения ЭПР-сигнала после закаливания [13].

В данной работе мы исследовали сравнительно короткие начальные стадии процесса агрегирования, на которых не могли образоваться крупные кластеры. При концентрации примеси 600 ppm среднее расстояние между диполями составляет  $d \sim 100 \text{ \AA}$ . Поэтому сближение двух диполей при коэффициенте диффузии  $D \sim 10^{-22} \text{ м}^2/\text{с}$  требует время  $t \sim d^2/D \sim 10^7\text{--}10^8 \text{ с}$ , т.е. около 100 сут. Длительность наших измерений была приблизительно равна этому периоду. По этой причине зависимость  $M_{\text{Eu}}(T)T$  моделировали с учетом вкладов  $x_1$  изолированных примесно-вакансионных диполей и  $x_2$  димеров различных конфигураций:  $M_{\text{Eu}} = M_{\text{dip}} + M_{\text{dim}}$ . Вклад диполей  $M_{\text{dip}}$  задавали формулой (1), а вклад димеров  $M_{\text{dim}}$  должен быть записан с учетом всех возможных спиновых состояний. Точное выражение для магнитного момента димеров было взято из [27]:

$$M_{\text{dim}} = \frac{1}{2} x_2 g \mu_B \times \frac{\sum_{S=0}^{S_{\text{max}}} \exp\left(\frac{JS(S+1)}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{2S+1}{2S}\zeta\right) S B_S(\zeta)}{\sum_{S=0}^{S_{\text{max}}} \exp\left(\frac{JS(S+1)}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{2S+1}{2S}\zeta\right)}, \quad (2)$$

где  $\zeta = Sg\mu_B B/k(T + T_0)$ .

Выше на рис. 7 представлена аппроксимация экспериментальных данных при различных временах после закаливания функцией

$$M_{\text{Eu}}(T)T = [M_{\text{dip}}(T) + M_{\text{dim}}(T)]T.$$

Видно, что в течение всего исследуемого промежутка времени экспериментальные данные хорошо описываются в рамках модели, учитывающей вклады диполей и димеров. Это подтверждает правильность выбранной модели, хотя и не исключает образования более сложных кластеров, которые, по-видимому, не дают существенного вклада в магнитный момент кристалла. Подгонка зависимостей  $M_{\text{Eu}}(T)T$  описанной выше функцией позволила определить количества диполей ( $x_1$ ) и димеров ( $x_2$ ) как функции времени, прошедшего после закаливания. На рис. 12 видно, что по мере агрегации количество диполей уменьшается, а количество димеров возрастает, как и следовало ожидать на начальных стадиях кластерообразования.

Анализ эффекта влияния магнитного поля на средний спин кластеров, образующихся в процессе агрегации, может быть выполнен путем сравнения экспериментальных кривых  $M_{\text{Eu}}(T)T$  с предска-

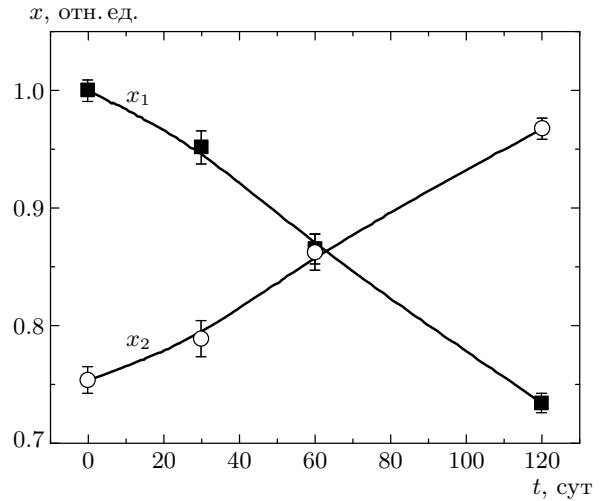


Рис. 12. Зависимости количества диполей ( $x_1$ ) и димеров ( $x_2$ ) от времени, прошедшего после закаливания кристаллов NaCl : Eu

ниями теории с использованием функции Бриллюэна, соответствующей состояниям с максимальным спином  $S_{\text{max}}$  в диполях и различных типах кластеров: димерах, тримерах и т.д. Из рис. 9 следует, что экспериментальные кривые лежат между функциями Бриллюэна, записанными для диполей и для высокоспинового состояния димеров с  $S = 7$ . Если в качестве параметра аппроксимации взять средний спин, то функция Бриллюэна точно описывает зависимость  $M_{\text{Eu}}(T)T$  до и после приложения сильного постоянного магнитного поля (рис. 9). Такая аппроксимация позволила установить, что средний спин кластеров до приложения поля был равен  $6.2 \pm 0.1$ , а после приложения поля стал равным  $4.8 \pm 0.1$ . Следовательно, экспозиция кристаллов в поле привела к уменьшению среднего спина, которое может быть объяснено переходом части кластеров из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Поскольку СКВИД-магнетометрия позволяет исследовать только суммарный вклад всех типов кластеров в намагниченность, определить абсолютное значение спина магниточувствительных кластеров не представляется возможным в рамках этой методики. Однако из весьма общих соображений следует, что спины в кластере должны быть связаны сильным обменным взаимодействием, чтобы термические флуктуации быстро не разрушали такие комплексы и корреляция спинов сохранялась длительное время. Поэтому близость среднего спина  $S = 6.2$  до приложения магнитного поля к его максимально значению в димерах,  $S_{\text{max}} = 7$ , позволяет пред-

полагать, что магниточувствительными кластерами являются димеры (пары диполей), в которых спины связаны обменным взаимодействием и ориентированы параллельно друг другу.

В заключение отметим, что в настоящее время процесс агрегирования частиц в кристаллической решетке подробно исследован только на поздних стадиях его развития, когда в результате объединения большого числа частиц получаются нанокристаллы, различимые методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Вместе с тем решающее значение для всего процесса в целом играют начальные стадии, на которых образуются зародыши роста кластеров. Эти кластеры, состоящие всего из нескольких примесных атомов, могут иметь различную атомарную конфигурацию и характеризуются различными электронными процессами, происходящими при их образовании. Можно предполагать, что физические механизмы образования зародышей являются достаточно общими для широкого круга кристаллов. В дальнейшем полученная информация может быть использована для решения таких важных на практике задач, как легирование полупроводников и управление состоянием кластеров в них, рост кристаллов, самоорганизация примесных атомов в кристаллических решетках металлов и сплавов. Обычно процесс агрегации рассматривается с точки зрения перескоков атомов в кристаллической решетке под действием термических флуктуаций. Теоретические представления об этом процессе в основном базируются на расчете дилатации решетки и ее влияния на коэффициент диффузии. При этом из поля зрения выпадают другие важные особенности агрегирования, а именно наличие электронных и спиновых реакций между парамагнитными частицами, обладающими спином. Это сближает процесс агрегирования со спиновой химией, в которой такие реакции изучались только применительно к жидкофазным системам [15, 16]. Можно ожидать значительных изменений физики спин-зависимых реакций по сравнению с процессами, изучаемыми в жидкостях. Диполь-дипольные и спин-орбитальные взаимодействия, анизотропия внутрикристаллического поля, иная молекулярная динамика парамагнитных частиц — все это изменяет эффективность спин-зависимых процессов в твердом теле и требует дополнительных исследований.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что пластическое деформирование кристаллов в условиях линейно нарастающего со временем механического напряжения приводит к

уменьшению концентрации изолированных примесно-вакансионных диполей и образованию кластеров с обменным взаимодействием ферромагнитного типа. Это может быть обусловлено созданием благоприятных условий для сближения диполей в зонах сильных искажений кристаллической решетки вблизи ядер дислокаций, а также переносом диполей движущимися дислокациями.

2. Старение кристаллов при комнатной температуре в течение  $10^3$  ч приводит к агрегированию изолированных примесно-вакансионных диполей в обменно-связанные кластеры (димеры), содержащие по два иона  $\text{Eu}^{2+}$ . Для адекватного описания температурных зависимостей магнитного момента образца не требуется учитывать вклад более крупных кластеров.

3. Среди образовавшихся примерно через 50 ч после закалки кластеров имеются магниточувствительные конфигурации, которые под действием постоянного магнитного поля с индукцией 5 Тл изменяют оптические и магнитные свойства при комнатной температуре. Обнаружено, что поле инициирует переход части кластеров из высокоспинового в низкоспиновое состояние.

Работа выполнена в рамках Президентской программы поддержки исследований молодых докторов наук (проект № 02-15-99302), при поддержке РФФИ (грант № 04-02-17576), а также Государственной программы РАН «Спинтроника».

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петрижик, Кристаллография **48**, 768 (2003).
2. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
3. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
4. J. Rubio, J. Phys. Chem. Sol. **52**, 101 (1991).
5. A. E. Cordero-Borboa, O. Cano-Corona, A. Clevel-Hernandez, and E. Orozco, J. Physica C **19**, 7113 (1986).
6. J. A. Munoz, E. Rodriguez, J. O. Tocho, and F. Cusso, J. Luminescence **72-74**, 233 (1997).
7. N. M. Bannon and J. Corish, Phil. Mag. A **51**, 797 (1985).
8. F. J. Lopez, H. Murrieta S., A. Hernandez, and J. Rubio, Phys. Rev. B **22**, 6428 (1980).

9. J. E. Munoz-Santiuste and J. Garcia-Sole, *Phys. Rev. B* **38** II, 10874 (1988).
10. P. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem. Sol.* **51**, 35 (1990).
11. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, И. Н. Трофимова, Д. В. Якунин, *ФТТ* **45**, 257 (2003).
12. Р. Б. Моргунов, С. З. Шмурак, А. А. Баскаков и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 366 (2002).
13. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, *ФТТ* **45**, 91 (2003).
14. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, *ФТТ* **43**, 1632 (2001).
15. Б. Я. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич, *УФН* **155**, 3 (1988).
16. К. М. Salikhov, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, and A. L. Buchachenko, *Spin Polarization and Magnetic Field Effects in Radical Reactions*, ed. by Yu. N. Molin, Elsevier, Amsterdam (1984).
17. Ю. А. Осипьян, С. И. Бредихин, В. В. Кведер и др., *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках*, Эдиториал УРСС, Москва (2000), с. 46.
18. А. Л. Бучаченко, *Спиновая химия*, Изд-во МГУ, Москва (2002).
19. А. Л. Бучаченко, *Успехи химии* **62**, 1139 (1993).
20. P. A. Schnegg, C. Jaccard, and M. Aegerter, *Phys. Stat. Sol. (b)* **63**, 587 (1974).
21. *Molecular Magnetism (New Magnetic Materials)*, ed. by Koichi Itoh and Minoru Kinoshita, Gordon and Breach Sci. Publ., Kodansha, Tokyo (2000), p. 75.
22. E. J. Sharp and D. A. Avery, *Phys. Rev.* **158**, 511 (1967).
23. Yu. A. Ossipyan, R. B. Morgunov, A. A. Baskakov, S. Z. Shmurak, and Y. Tanimoto, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, 148 (2004).
24. M. Górska, J. R. Anderson, G. Kido, S. M. Green, and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **45**, 11702 (1992).
25. Р. Б. Моргунов, С. З. Шмурак, А. А. Баскаков, Й. Танимото, *ЖЭТФ* **124**, 840 (2003).
26. J. E. Srtutt and E. Lilley, *Phys. Stat. Sol. (a)* **33**, 229 (1976).
27. J. R. Anderson, G. Kido, Y. Nishina, M. Górska, L. Kowalczyk, and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **41**, 1014 (1990).