

МАГНИТОПЛАСТИЧНОСТЬ И МАГНИТНАЯ ПАМЯТЬ В ДИАМАГНИТНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

*Р. Б. Моргунов, А. Л. Бучаченко**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук им. Н. Н. Семенова
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 7 февраля 2009 г.

Сформулирован механизм депиннинга дислокаций, захваченных стопором. Он включает перенос электрона от дислокации к стопору и рождение спинового двухэлектронного нанореактора, в котором отсутствует кулоновское взаимодействие, удерживавшее дислокацию на стопоре в исходном состоянии. Спиновая динамика в нанореакторе управляется магнитным полем и потому является причиной магнитоупругости и кратковременной магнитной памяти. Другой источник магнитоупругости — объединение диффундирующих парамагнитных ионов-стопоров в димеры, тримеры и кластеры, которое также спин-селективно и магниточувствительно. Зависимость структурной эволюции стопоров от магнитного поля обеспечивает долговременную магнитную память диамагнитных твердых тел. Оба механизма магнитоупругости и магнитной памяти могут сосуществовать и функционировать независимо или совместно.

PACS: 61.72.J-, 61.72.S-, 62.20.F-, 82.33.Fg

1. ВВЕДЕНИЕ

Влияние магнитного поля на микромеханику, прочность и пластичность диамагнитных твердых тел и кристаллов — явление, надежно установленное экспериментально и названное магнитоупругостью [1–11]. Уникальность магнитоупругих эффектов состоит в том, что энергия взаимодействия диамагнитного кристалла и его атомных составляющих с магнитным полем пренебрежимо мала и потому ее вклад в высокоэнергетические процессы перемещения дислокаций, ответственных за микромеханику и пластичность, ничтожен. Ясно, что магнитоупругость диамагнитных кристаллов не может быть объяснена в рамках энергетической догмы. Многочисленные экспериментальные исследования [1–7] показали, что источником магнитоупругости является влияние магнитного поля на движение дислокаций и оно связано с рождением парамагнитных электронно-спиновых состояний, спин которых управляется магнитным полем в системе стопор–дислокация.

Однако механизм появления таких состояний

оставался открытым. Считалось, в частности, что такие состояния (спин-селективные нанореакторы) появляются при встрече парамагнитной спин-несущей дислокации с парамагнитным стопором [8–10]. Однако, во-первых, как убедительно было показано в работе [11], дислокации не несут спина и не парамагнитны в ионных кристаллах; во-вторых, сильная магнитоупругость наблюдается в диамагнитных кристаллах, где стопоры не парамагнитны (Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.). Поэтому теория, представленная в работах [8–10], не способна дать универсальное объяснение магнитоупругости как фундаментального явления.

Магнитоупругость обнаруживается в магнитных полях около 0.1–10 Тл и при температурах, близких к комнатной и выше, демонстрируя изменения характеристик пластичности на десятки и сотни процентов. Теория магнитоупругости, развитая в работах [12–15], убедительно объясняет экспериментальные наблюдения, относящиеся к влиянию магнитного поля на пробег дислокаций в диамагнитных кристаллах в процессе их деформирования внешними или внутренними механическими напряжениями; она относится к дислокационной магнитоупругости в магнитном поле.

*E-mail: abuchach@chph.ras.ru

Имеется, однако, множество наблюдений магнитопластичности вне магнитного поля, т. е. в условиях, когда диамагнитные кристаллы предварительно выдерживались в магнитном поле, а затем (в отсутствие поля) подвергались механическим испытаниям (измерениям пробега дислокаций, микротвердости, скорости деформации и др. [15–20], измерениям фотолюминесценции примеси [21–23], спектров ЭПР или намагниченности образца [11]). Эти эффекты последействия, или «магнитной памяти», весьма разнообразны и представляются фундаментальным явлением.

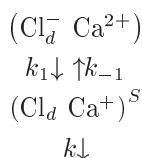
Анализ эффектов магнитной памяти обнаруживает два источника и два механизма их возникновения. Первый относится к дислокационной памяти, второй обусловлен влиянием магнитного поля на спин-зависимую эволюцию примесных ионов и кластеров (их агрегацию или, напротив, диспергирование) в кристаллах.

Цель настоящей работы заключается в анализе физики этих двух механизмов, их экспериментальных проявлений и следствий.

2. ФИЗИКА ДИСЛОКАЦИОННОЙ МАГНИТОПЛАСТИЧНОСТИ И ДИСЛОКАЦИОННОЙ МАГНИТНОЙ ПАМЯТИ

В классической физике пластичности считается, что открепление (depinning) плененных дислокаций от стопоров происходит за счет высокоэнергетичных процессов локальной перестройки структуры и силовых полей в области пленения. В работах [12–15] предложен другой, низкоэнергетический механизм депиннинга; в основе его лежит представление о том, что в объединенной системе «стопор + плененная дислокация» происходит перенос электрона между партнерами и рождается двухспиновый нанореактор: один неспаренный электрон находится на дислокации, другой — на стопоре. Типичный пример такого нанореактора показан ниже для кристалла NaCl с примесью стопорных ионов Ca^{2+} :

открепление дислокации



Здесь Cl_d^- обозначает ионный элемент дислокации, плененной стопором, k_1 и k_{-1} — константы скорости рождения и аннигиляции спинового нанореакто-

ра. Двухспиновый нанореактор замечателен в двух ключевых аспектах. Во-первых, в нем отсутствует (полностью или частично) кулоновское притяжение, которое удерживало дислокацию в плененном состоянии в исходной системе, поэтому прямой перенос электрона фактически освобождает дислокацию. Во-вторых, спиновый нанореактор существует в двух спиновых состояниях — в синглетном (S) и триплетном (T); обратный перенос электрона с возвратом к закрепленной на стопоре дислокации происходит только в синглетном состоянии, в триplete он запрещен по спину. Магнитное поле управляет синглет-триплетной спиновой конверсией, изменяя ее скорость и населенности синглета и триплета.

Приведенная ниже схема более наглядно иллюстрирует поведение двухспинового нанореактора в магнитном поле H ; здесь k_m — константа скорости спиновой конверсии из синглетного состояния в триплетное:



Электронный перенос снимает энергетический барьер депиннинга, освобождая плененную дислокацию, а магнитное поле индуцирует заселение триплетного состояния, время жизни которого гораздо больше, чем время жизни синглета по той причине, что в триplete запрещен обратный перенос электрона с регенерацией плененной дислокации. В конечном счете, в магнитном поле увеличивается время жизни состояния с отсутствующим кулоновским взаимодействием. Кинетические уравнения, описывающие данную схему, выведены и проанализированы в работе [12]. Приведенные выше схемы являются, конечно, упрощенными. Более строгая схема должна учитывать, что примесный ион Ca^{2+} в кристалле NaCl, как правило, образует диполь с рядом стоящей катионной вакансией: $\text{Ca}^{2+} \text{V}_{\text{Na}}^-$ [5]. Отрицательно заряженная вакансия рядом с Ca^{2+} , с одной стороны, обеспечивает локальную электронейтральность окружения примесного центра, минимизируя кулоновскую часть его взаимодействия с дислокацией; с другой стороны, она создает кулоновский барьер для захвата электрона из ядра дислокации на ион Ca^{2+} . Ситуация меняется благодаря чисто упругому взаимодействию этой вакансии с дислокационным ядром, которое «всасывает» вакансию в экстре-

мально сжатую область на краю экстраплоскости. Для электронейтральности одновременно электрон с соседнего иона Cl^- в ядре дислокации перепрыгивает на примесный ион, превращая его в парамагнитный центр ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^+$). При этом образуется такой же спиновый нанореактор Ca^+-Cl^0 , как и в упрощенных схемах.

Заметим, что само существование магнитопластичности есть доказательство химического процесса электронного переноса между дислокацией и стопором как универсального и фундаментального механизма пластичности. Этот механизм играет важную роль всегда, даже в отсутствие магнитного поля, когда преобладает термоактивационное преодоление стопоров дислокациями. Именно присутствие магнитного поля переключает каналы преодоления дислокационных препятствий от традиционного механизма ожидания термических флуктуаций к механизму их разрушения. Перенос электрона и рождение спинового нанореактора не зависят от поля. Последнее влияет лишь на спиновую эволюцию и время жизни нанореактора. По этой причине низкоэнергетический спиновый механизм депиннинга дислокаций всегда — независимо от наличия магнитного поля — успешно конкурирует с высокоэнергетическим депиннингом, который требует термоактивационного преодоления высокого барьера.

Магнитопластичность является лишь одним из важных следствий этого механизма; другим следствием является зависимость пластичности и микромеханики кристаллов от микроволновых полей — и резонансных, и нерезонансных [24–28]. Третье следствие — зависимость пластичности от магнитного момента ядер стопоров, т. е. магнитный изотопный эффект в микромеханике кристаллов [13] — явление предсказанное, но еще не обнаруженное.

Свеже введенные дислокации являются живыми, динамичными элементами кристалла: они постоянно рождаются, двигаются, выходят на поверхность, аннигилируют и т. д. Эти процессы идут и в присутствии магнитного поля, и без него; они идут и в условиях механических испытаний, и в «свободных» условиях без внешней механической нагрузки под действием внутренних напряжений кристалла. Происхождение и смысл дислокационной магнитной памяти состоит в том, что медленнодвигающиеся, «сидящие» на стопорах дислокации активируются, «оживляются» в магнитном поле, увеличивая скорость перемещения по кристаллу. Другими словами, магнитное поле стимулирует движение свежих дислокаций, приводя к релаксации внутренних напряжений и изменяя физико-механические свойства

кристалла. Это изменение обнаруживается при последующих механических испытаниях как память о событиях, произошедших в магнитном поле. Характеристическое время такой памяти невелико — порядка времени оседлой жизни плененной дислокации или времени ее рождения; это «короткая» память, в отличие от более важной и значимой долговременной памяти, связанной с преобразованием стопоров.

3. ЭВОЛЮЦИЯ СТОПОРОВ И ДОЛГОВРЕМЕННАЯ МАГНИТНАЯ ПАМЯТЬ

Диффузионные перемещения стопоров в кристаллах, объединение и разделение их, формирование из них димеров, троек и более крупных кластеров, распад кластеров — все это медленные процессы. Если среди стопоров имеются парамагнитные ионы или другие спиновые носители, то в этих процессах появляются спин-селективные и, следовательно, магнито-чувствительные стадии. Это означает, что магнитное поле управляет эволюцией стопоров — оно влияет на соотношение одиночных ионов, их пар, троек, и кластеров. Поскольку каждая из этих частиц обладает различной способностью удерживать и отпускать дислокации, подвижность дислокаций является функцией состояния стопоров; в этом состоит физический смысл долговременной магнитной памяти. Мы будем иллюстрировать физический механизм этой памяти на примере наиболее исследованных, надежно аттестованных кристаллов NaCl:Eu , в которых измерения пластичности сопровождались исследованием фотолюминесценции, магнитного момента кристаллов, а также электронного парамагнитного резонанса [11, 21–23].

3.1. Экспериментальные данные о парамагнитных дефектах в кристаллах NaCl:Eu

В работах [11, 21–23, 28–31] установлено, что примесная подсистема кристаллов NaCl:Eu имеет следующие свойства:

— европий присутствует в кристаллах в виде примесно-вакансионных электрических диполей «ион Eu^{2+} –вакансия». Присутствие вакансии обеспечивает электронейтральность такого дефекта, а его дипольный момент создает кулоновские барьеры для реакций объединения в пары (димеры). Заметим, что примесные ионы не всегда представлены в кри-

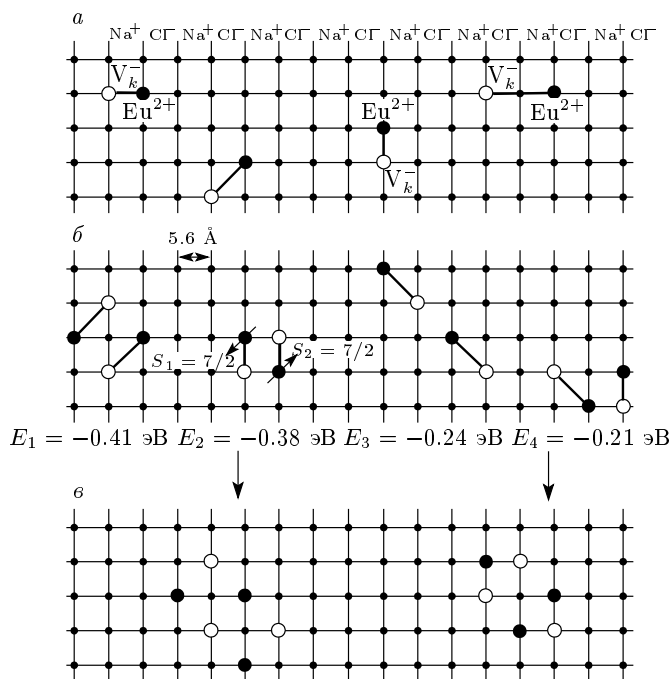


Рис. 1. Схематическое изображение трех стадий агрегирования примеси в кристаллах NaCl после их закалывания: *a* — диспергированные примесно-вакансионные диполи в кристаллической решетке сразу после термообработки кристалла; *b* — четыре возможных типа димеров $\text{Eu}^{2+}-\text{Eu}^{2+}$ с различными энергиями связи ионов; *в* — комплексы, содержащие три иона (тримеры), образующиеся из двух типов димеров путем присоединения дополнительного иона. Темные кружки — ионы Eu^{2+} , светлые кружки — вакансии, обеспечивающие компенсацию избыточного заряда Eu^{2+}

сталле как диполи, поэтому далее мы будем использовать термин «ионы» вместо диполей;

— из-за того, что миграция иона европия облегчена присутствием соседней вакансии, диффузионная подвижность ионов при комнатной температуре весьма высока и достаточна для того, чтобы разделенные ионы встречались в среднем через несколько часов или десятков часов;

— поскольку ион Eu^{2+} имеет незавершенную электронную *d*-оболочку, он обладает электронным спином $7/2$;

— миграция диполей приводит сначала к образованию четырех видов самых простых типов комплексов — димеров, изображенных на рис. 1; другие димеры, как показано в работах [32–34], запрещены по энергетическим и топологическим соображениям;

— все типы димеров образуются на начальной стадии с приблизительно равной вероятностью, однако в силу их различной энергии связи время жизни димеров различается. Кроме того, две из четырех конфигураций димеров блокируют дальнейшую агрегацию (рис. 1);

— длительность жизни димеров и более сложных комплексов мала в силу небольших энергий связи димеров: по порядку величины они равны примерно 0.2–0.4 эВ, что обеспечивает времена оседлой жизни димеров около 0.01–1 с при комнатной температуре. Это означает, что в свежеприготовленном закаленном кристалле состояние примеси нестационарно.

3.2. Закономерности магнитной памяти

Суммируем теперь хорошо воспроизводимые в самых различных материалах феноменологические особенности магнитной памяти.

— В отсутствие парамагнитных примесей эффекты «магнитной памяти» не наблюдаются.

— Влияние магнитного поля на микротвердость и другие свойства наблюдается только в тех кристаллах, которые перед помещением в магнитное поле были подвергнуты термической обработке (закалке) или другим воздействиям (пластической деформации, действию сильного электрического поля), создающим неравновесное распределение примесных ионов по различным типам кластеров.

— В кристаллах с атомно-распределенной примесью (в отсутствие кластеров) эффекты «магнитной памяти» не наблюдаются. Например, в ионных кристаллах сразу после высокотемпературной обработки вся примесь растворяется и существует в кристаллической решетке в виде отдельных примесных ионов. На такую систему магнитное поле не действует. Для обнаружения влияния магнитного поля необходимо некоторое время ожидания (30–50 ч), нужное для образования первичных кластеров — димеров. В полупроводниковых и металлических кристаллах закалывание может приводить не к диспергированию, а к кластерообразованию. Однако и в них магнитное поле не влияет на систему изолированных удаленных примесных ионов.

— Приложение магнитного поля достаточно высокой интенсивности и длительности (насыщающего поля) изменяет физические свойства кристаллов только один раз. Повторные помещения этого же образца в магнитное поле не приводят к дополнительным изменениям наблюдаемых характеристик.

— Понижение температуры уничтожает эффекты магнитной памяти, т. е. для эффективного влия-

яния магнитного поля необходимо еще и действие термических флуктуаций, обеспечивающих процессы взаимного превращения различных типов димеров и кластеров друг в друга.

— Один и тот же эффект изменения пластических и других свойств ионных кристаллов может быть достигнут длительной (0.5–1 ч) экспозицией кристаллов в сравнительно слабом магнитном поле (около 1 Тл) или короткой экспозицией (10^{-4} – 10^{-2} с) в сильном магнитном поле (10–30 Тл). Это означает, что в ионных кристаллах магнитоуправляемые состояния дефектов к моменту действия поля уже созданы медленной кинетикой агрегации и «ждут» стартовых условий для спиновой конверсии. Магнитное поле влияет на заранее созданные диффузией комплексы ионов, а при коротких экспозициях в магнитном поле невозможно рассчитывать на то, что оно повлияет на медленные процессы агрегации, и будет действовать путем накопления событий.

— В результате действия магнитного поля наблюдается изменение доли кластеров различных типов, т. е. главным и первичным эффектом является атомарная перестройка кластеров. Дислокационная подвижность и пластичность являются лишь откликом на изменения, произошедшие в примесной подсистеме под действием магнитного поля; в результате изменяются также оптические и магнитные свойства кристаллов (например, изменяется средний спин кластеров и спектры флуоресценции кристаллов).

На базе этих свойств можно сформулировать следующую атомную модель магнитной памяти.

3.3. Атомные процессы агрегирования примеси

На рис. 1 схематично показаны три стадии процесса агрегирования примеси в кристалле. На первой стадии сразу после термообработки кристалла примесь находится в диспергированном состоянии (рис. 1а). Среднее диффузионное время блуждания ионов до встречи друг с другом и образования пары в кристаллической решетке NaCl, вычисленное по известным коэффициентам диффузии примесных атомов, составляет около 50 ч при комнатной температуре. Оно совпадает с экспериментально полученным временем выдерживания таких кристаллов после закаливания, необходимым для появления в них магнитной памяти. До этого времени, как показывает эксперимент, магнитное поле не влияет ни на какие свойства кристаллов. Механическая активация

поверхности и другие способы ускорения диффузии могут приводить к заметному сокращению этой подготовительной стадии.

На рис. 1б показано, что происходит при встрече мигрирующих ионов. Из них образуются четыре вида димеров, разрешенных топологией кубической кристаллической решетки и условиями электронейтральности. Все эти типы первичных кластеров имеют низкие энергии связи и поэтому происходят непрерывный распад и образование димеров с установлением динамического квазиравновесия и распределения димеров по их типам. Именно на этой стадии рождаются эффекты магнитной памяти.

Агрегирование в конечном итоге приводит к образованию очень крупных кластеров, так что спустя длительное время (иногда годы) в кристаллах можно обнаружить даже выделения второй фазы двух типов с кристаллической решеткой, отличной от решетки NaCl. Магнитное поле способно изменить соотношение фаз обоих типов только в том случае, если оно приложено на стадии ассоциации (образования димеров, тримеров и т. д.).

Рассмотрим теперь микроскопические процессы термоактивированного преобразования димеров из одних конфигураций в другие, чтобы ответить на вопрос о том, как магнитное поле может повлиять на процесс распада и образования димеров в кристаллической решетке. Два иона, образующие димер, являются спиновым нанореактором, подобным нанореактору «дислокация + стопор» (см. разд. 2). Основанием для такого обобщения служит следующий факт.

В экспериментах наблюдается резонансное изменение пластичности при совпадении энергии радиочастотного кванта с зеемановским расщеплением спиновых уровней [24]. Зависимость микротвердости кристаллов NaCl:Eu от магнитного поля $H(B)$ в одновременном присутствии микроволнового магнитного поля точно воспроизводит ЭПР-спектр ионов Eu^{2+} (рис. 2). Эта зависимость $H(B)$ является точным спектром ЭПР, в котором откликом становится пластичность (микротвердость). Микротвердость является функцией длины пробега L и количества движущихся дислокаций N . В простейших моделях, описывающих дислокационную часть процесса образования отпечатка индентирования, при малых изменениях H можно считать, что $H \propto L^n$, где $n \approx -1$. Значения длины пробега дислокаций, в свою очередь, зависят от концентрации стопоров C . Хотя стопоры бывают разной мощности, примем для простоты,

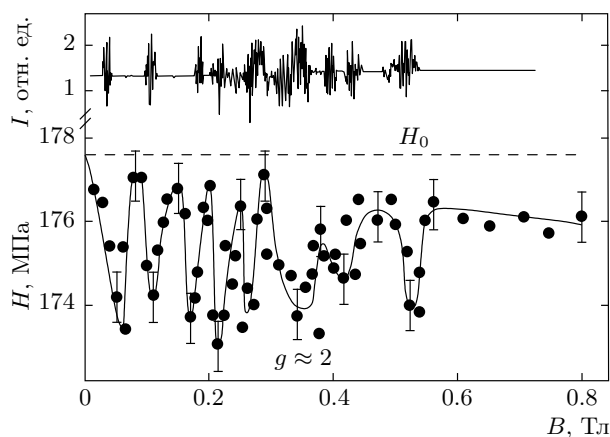


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Eu^{2+} в кристаллах NaCl на верхней части рисунка. Зависимость микротвердости кристаллов $\text{NaCl}:\text{Eu}$ от постоянного магнитного поля при одновременном действии СВЧ-поля на стадии образования димеров $\text{Eu}^{2+}-\text{Eu}^{2+}$ (нижняя часть рисунка)

что эффективными стопорами являются только димеры, а к одиночным ионам значения длины пробега дислокаций нечувствительны. Тогда значение длины пробега дислокаций будет отражать концентрацию димеров в кристалле, т. е. $L \propto C^{2/3}$. В результате микротвердость и ее изменение в магнитном поле будут индикатором присутствия димеров. Таким образом, на рис. 2 представлена зависимость, отражающая резонансное изменение концентрации димеров в кристаллах в скрещенных микроволновом и постоянном магнитных полях.

Эти результаты дают основания полагать, что в некоторых типах димеров имеется обменное взаимодействие. Для пар ионов Eu^{2+} это взаимодействие было рассчитано теоретически и показало, что равновесное расстояние между ионами, обеспечиваемое обменным взаимодействием, составляет около 4 \AA [35], что близко к постоянной решетки NaCl .

3.4. Ионная пара как спин-селективный нанореактор

Для простоты вместо ионов Eu^{2+} будем рассматривать модельную пару ионов со спинами $1/2$ (рис. 3). В контактной ионной паре энергия связи ионов и обменное взаимодействие значительны и пара находится в синглетном спиновом состоянии. Термические флуктуации активируют контактную пару, и один из ионов удаляется в соседний узел решетки; будем называть эту пару разделенной. Она

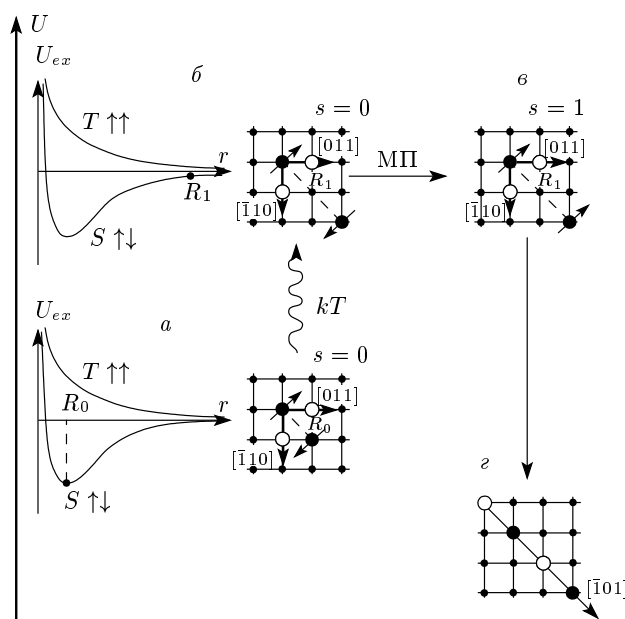


Рис. 3. Последовательные стадии преобразования контактной пары (а) в разделенную (б) и дальнейшие ее конформации (в, з). Рисунки расположены в соответствии с величиной суммарной электростатической энергии соответствующих состояний U . Показаны схематические зависимости обменной части электростатического взаимодействия U_{ex} в димере от расстояния r между ионами в нем, на которых указаны точки, соответствующие контактной R_0 и разделенной R_1 конфигурациям димера. Волнистой стрелкой изображен термоактивированный процесс возбуждения димера. Сплошной стрелкой показана спиновая конверсия, осуществляемая в разделенной синглетной паре спинов в магнитном поле (МП)

наследует спиновую корреляцию контактной пары, и потому ее первичное спиновое состояние также является синглетным.

Спин-селективным нанореактором является разделенная пара парамагнитных ионов, которая в синглетном состоянии при возвращении иона может регенерировать контактную пару. В триплетном состоянии возврат иона запрещен по спину, и ионы, составляющие разделенную пару, высвобождаются и далее за счет диффузии образуют димеры с другой атомной конфигурацией или присоединяются к более крупным кластерам, причем такое присоединение также может быть спин-селективным. Магнитное поле, управляя спиновой триплет-синглетной конверсией, контролирует соотношение одиночных ионов и димеров, уменьшая вероятность объединения ионов в димеры. Другими словами, магнитное

поле вмешивается в агрегацию стопоров, смещая распределение от димеров, троек и более крупных кластеров к одиночным ионам.

Отметим три важных обстоятельства. Во-первых, мы рассмотрели простейший спиновый нанореактор ионов со спином $1/2$ (например, Cu^{2+} , O^- и др.). Для иона Eu^{2+} спин равен $7/2$ и потому спин нанореактора (разделенной пары ионов) может принимать значения $S = 0, 1, 2, \dots, 7$ с общим числом спиновых состояний 15. Из них только одно, со спином $S = 0$, может регенерировать синглетное состояние контактной пары. Все остальные высокоспиновые состояния распадаются на изолированные ионы. Однако за время жизни нанореактора (около 10^{-8} – 10^{-6} с) магнитное поле стимулирует переходы из синглетного состояния в высокоспиновые, уменьшая вероятность регенерации исходной контактной пары. Фактически, в магнитном поле возрастает доля одиночных ионов (или других, более крупных кластеров), а доля димеров снижается.

Во-вторых, спиновая конверсия в нанореакторе индуцируется магнитными взаимодействиями, однако вопрос, какие именно взаимодействия ответственны за спиновую конверсию, остается открытым. В разделенной паре химически тождественных ионов (например, Eu^{2+}) их g -факторы, как принято считать, должны быть одинаковы. Однако, как хорошо известно из спектроскопии ЭПР, g -факторы ионов, находящихся в различных узлах кристаллической решетки или в различных лигандных окружениях, могут слегка различаться, так что их разность Δg создает разность зеемановских энергий $\Delta g\beta H$, которая осуществляет спиновую конверсию.

Кроме того, спиновая конверсия может происходить по релаксационному механизму; тогда зависимость времен продольной и поперечной спиновой релаксации T_1 и T_2 от магнитного поля может обеспечить магнитно-полевой эффект в спиновой динамике нанореактора. Хотя ни T_1 , ни T_2 в отдельности не могут индуцировать S - T -переходов, но их совместное действие приводит к стохастической релаксации и спиновой конверсии.

В-третьих, в спиновом нанореакторе (разделенной паре ионов) конкурируют три процесса — регенерация контактной пары (в синглетном состоянии), распад нанореактора на изолированные ионы и спиновая конверсия. Характеристическое время этих процессов 10^{-8} – 10^{-6} с, и именно они создают в магнитном поле такое распределение ионов, которое соответствует распределению в отсутствие поля в более поздние моменты времени (на более поздних стадиях агрегации). При выключении магнит-

ного поля продолжающаяся агрегация будет возвращаться к кинетике и режиму, который был до его включения, так что спустя длительное, диффузионное время (от нескольких секунд до нескольких часов) эффект от действия магнитного поля окажется полностью замаскирован. По этой причине магнитная память, заложенная в эволюцию системы стопоров, является долговременной. Она медленно создается при его включении (по причине накопления встреч ионов и спиновой конверсии в триплетное состояние в нанореакторах) и медленно исчезает по другой причине — благодаря накоплению событий агрегирования, протекающих параллельно по другому, синглетному, каналу. При малых длительностях сильного магнитного поля (10^{-4} – 10^{-2} с) условия возникновения магнитной памяти сначала медленно создаются агрегацией комплексов (до приложения магнитного поля), а затем проявляются в процессе короткого импульса поля, и в дальнейшем созданные полем изменения медленно исчезают.

3.5. Процессы накопления магнитной памяти

Выше была представлена модель магнитной памяти для ионных кристаллов, в которых было экспериментально установлено, что магнитное поле стимулирует распады комплексов ионов, уже созданных диффузионным агрегированием до того, как магнитное поле было включено. Рассмотрим теперь еще одну модель, описывающую экспериментальные ситуации, в которых магнитное поле влияет на создание комплексов в процессе агрегации ионов.

Пусть в стартовом состоянии кристалла ионы примеси распределены в объеме как одиночные, изолированные (такое состояние создается закаливанием, может возникать при росте кристаллов или при разрушении крупных комплексов дислокациями в деформированных кристаллах). Далее за счет диффузии ионов происходит их объединение, агрегация в пары, тройки и более крупные кластеры. В отсутствие магнитного поля этот процесс является чисто статистическим; он создает распределение ансамблей ионов, которое можно назвать условно равновесным. Теперь рассмотрим, как изменится это распределение под влиянием магнитного поля. При встрече одиночных ионов в состоянии разделенной пары (оно является спиновым нанореактором и предшествует контактной паре, объединяющей ионы) происходит спиновая, магниточувствительная конверсия. Для ионов со спином $1/2$ разделенная пара может быть в синглетном (со статистическим весом $1/4$) или триплетном (с весом $3/4$) состояниях. Синглетная разделенная пара может перейти в кон-

тактную пару (нет запрета по спине), триплетная пара преимущественно диссоциирует обратно на одиночные ионы, так как ее превращение в контактную пару запрещено по спине. Магнитное поле стимулирует триплет-синглетную спиновую конверсию и частично снимает запрет по спине; в результате увеличивается вероятность превращения разделенной пары в контактную, объединяющую ионы. Таким же образом поле влияет и на другие спин-селективные стадии агрегации. В конечном счете, присутствие магнитного поля создает новое (назовем его условно неравновесным) распределение ионов по ансамблям. Такое магнитно-полевое распределение отличается от условно равновесного смещением размеров ансамблей (кластеров) в сторону их укрупнения. Более крупные кластеры обладают большей силой пиннинга дислокаций и создают упрочнение кристалла в магнитном поле; это свойство и есть магнитная память.

Отметим важное следствие представленного механизма. Если стартовым состоянием кристалла является состояние с гомогенно распределенной примесью (в пределе в виде одиночных ионов), то магнитное поле, как показано выше, будет стимулировать агрегацию и смещать распределение примесных ансамблей в сторону их укрупнения. Напротив, если примесь в стартовом состоянии организована в крупные кластеры, то магнитное поле будет стимулировать диспергирование (растворение) этих кластеров. В этом случае разделенная пара ионов (или пара ион + кластер) находится в стартовом синглетном состоянии и поле индуцирует ее конверсию в триплет, откуда возврат в контактную пару запрещен по спине, и тогда пара диссоциирует на одиночные ионы.

В рамках представленного механизма находит объяснение большинство надежно воспроизводимых явлений, относящихся к магнитной памяти:

- 1) необходима длительная экспозиция образцов в магнитном поле (до нескольких часов при комнатной температуре) для создания памяти;
- 2) повышение температуры ускоряет создание памяти и ее исчезновение; низкая температура уничтожает эффекты магнитной памяти, замораживая атомарную подвижность ионов, оставляя контактную пару все время в связанном состоянии, нечувствительном к магнитному полю;
- 3) эффекты магнитной памяти могут быть вызваны резонансным радиочастотным полем в совокупности с постоянным магнитным полем;
- 4) все типы стопоров (ионы, димеры, тройки, кластеры и др.) обладают различной «прозрачностью»

для движущихся дислокаций, т. е. удерживают их с разной силой; поэтому перераспределение долей этих стопоров может приводить и к увеличению, и к уменьшению подвижности дислокаций; по этим причинам наблюдается иногда восстановление микротвердости и пробега дислокаций после первого приложения магнитного поля [36]; в других случаях [37] восстановление может и не наблюдаться;

5) зависимость свойств, демонстрирующих магнитную память, от напряженности магнитного поля, как правило, не обнаруживает предела; это согласуется с тем представлением, что спиновая конверсия в нанореакторе индуцируется либо разностью зеemannовских энергий, либо релаксацией спинов; вероятнее всего, что оба этих механизма действуют совместно.

Многочисленные экспериментальные наблюдения эффектов «магнитной памяти» свидетельствуют об изменениях структуры и свойств примеси и потому согласуются с рассмотренной здесь моделью эволюции стопоров. При обработке магнитным полем кристаллов NaCl с примесями (стопорами) изменяется морфология ямок травления на поверхности кристаллов [38]; изменяется растворимость по граням {100} кристалла NaCl после обработки его магнитным полем [39]; снижение растворимости почти на 30 % свидетельствует о том, что изменилась химическая активность примеси при магнитной обработке. Предварительное намагничивание в поле 5000 Гс в течение 15 мин изменяет морфологию кристаллов диамагнитного кристалла парацетамола [38]. Магнитная обработка кристалла KN_2PO_4 (KDP) увеличивала температуру, при которой достигается равновесие кристалла с его насыщенным раствором [40]; этот эффект свидетельствует об изменении примесной химической активности. Большое число подобных примеров магнитной памяти имеется в обзоре [3].

Эффект магнитной памяти был также обнаружен в полупроводниковых кристаллах и объяснен влиянием магнитного поля на примесные кластеры кислорода, растворенного в кремнии [16, 41–46]. В условиях растягивающих напряжений в кремнии обнаружено увеличение пробега дислокационных полупетель [40, 41] и снижение стартовых напряжений дислокаций [43–45] после того, как кремний выдерживался в магнитном поле около 1 Тл в течение 30–100 мин. Предварительная магнитная обработка пластически деформированного кремния изменяла также спектр акустической эмиссии движущихся дислокаций [42]. Сходные эффекты магнитной памяти обнаружены в монокристаллах ZnO [46].

В диамагнитных металлах (бериллиевой бронзе [47], алюминии [48], немагнитных сталях [49, 50]) после их помещения в магнитное поле наблюдаются эффекты изменения микротвердости; рентгеновские рефлексы указывают на перестройку в примесной подсистеме. Огромный экспериментальный материал по магнитопластичности и магнитной памяти металлов суммирован в двухтомной монографии [51].

В ряде случаев наблюдается влияние магнитного поля на пластичность, которое является комбинацией обоих типов эффектов. Агрегация примеси значительно ускоряется в кристаллах в присутствии дислокаций. Это означает, что преобразования кластеров могут происходить быстро, за доли секунды. В этом случае при кратковременном нагружении кристаллов в магнитном поле проявляется его влияние на оба типа нанореакторов: дислокация+стопор и стопор+стопор.

Магниточувствительные димеры ионов могут быть приготовлены в кристаллах не только путем термической обработки, но и с помощью других воздействий:

— пластической деформацией, в процессе которой скользящие дислокации разрушают крупные кластеры примеси; среди оставшихся фрагментов были обнаружены магниточувствительные димеры [52];

— светом оптического диапазона, если в кристалле есть F -центры, способные отдавать электрон под действием этого света в зону проводимости [59];

— электрическим полем, стимулирующим миграцию примесно-вакансионных диполей и других заряженных дефектов [5, 54, 55].

Все эти воздействия значительно ускоряют кинетику диффузионно-контролируемой агрегации ионов и могут приводить к тому, что магнитопластичность и эффекты магнитной памяти могут проявляться одновременно. Более того, не исключено, что они могут давать вклады противоположного знака в подвижность дислокаций, маскируя друг друга.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы два механизма магнитопластичности и магнитной памяти диамагнитных кристаллов. Один из них включает образование спин-селективного нанореактора в паре дислокация–стопор при переносе электрона от дислокации к стопору. Перенос электрона выключает кулонов-

ское взаимодействие, которое удерживает плененную дислокацию на стопоре и обеспечивает освобождение (депиннинг) дислокации. Магнитное поле индуцирует спиновую конверсию нанореактора из короткоживущего синглета в долгоживущий триплет и потому сокращает время жизни плененной дислокации на стопоре, ускоряя движение дислокации в кристалле и создавая его магнитопластичность. Этот механизм обеспечивает кратковременную короткую магнитную память кристалла с характерным временем порядка долей секунд. Отметим, что наряду с предложенной в этой статье моделью, ранее были рассмотрены аналогичные ситуации [5], включающие в рассмотрение подвижность вакансий и их влияние на энергетику и времена жизни спинового нанореактора. В работе [5] на необходимость включения вакансий в рассмотрение указывает сильная чувствительность магнитопластического эффекта к внешнему электрическому полю.

Другой механизм учитывает влияние магнитного поля на поведение парамагнитных ионов (стопоров), которые, как правило, присутствуют в кристалле даже в следовых количествах. В этом механизме простейший спин-селективный нанореактор рождается при диссоциации синглетной контактной пары, в которой ионы располагаются в соседних узлах решетки, на пару разделенных ионов, находящихся в смежных узлах.

Магнитное поле индуцирует спиновую конверсию разделенной пары из низкоспинового (синглетного) состояния в высокоспиновые состояния, из которых регенерация контактной пары запрещена по спине; этот процесс стимулирует создание изолированных ионов. Таким же образом магнитное поле тормозит спин-селективное объединение ионов с кластерами. В конечном счете в присутствии магнитного поля распределение примесных ионов-стопоров смещается в сторону образования изолированных ионов и малоразмерных кластеров. Новое, созданное в магнитном поле, распределение примеси обнаруживается в движении дислокаций и микропластичности в виде магнитной памяти. Характеристическим временем создания и сохранения памяти является время диффузионных встреч ионов и кластеров в кристалле, составляющее часы и даже десятки и сотни часов. По этой причине магнитная память, заложенная в эволюции системы примесей, является долговременной.

Многочисленные и разнообразные экспериментальные наблюдения эффектов магнитопластичности и магнитной памяти достаточно убедительно объясняются в рамках предложенных физических

магнито-полевых механизмов. Ясно, что эффекты, производимые магнитной обработкой диамагнитных кристаллов, универсальны и в них нет ничего загадочного; более того, их можно широко использовать в физике твердого тела и в практическом материаловедении. Обстоятельный анализ магнитоупругости (практически энциклопедия магнитоупругости) дан в недавней статье Альшица с соавт. [56].

Авторы благодарны Ю. А. Осипьяну, с которым обсуждались ключевые вопросы магнитоупругости, а также В. И. Альшицу за интерес к работе и дружеские консультации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 9078 Президиума РАН по молекулярным магнетикам.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Кристаллография **48**, 838 (2003).
2. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
3. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
4. В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауер, А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская, ЖЭТФ **115**, 951 (1999).
5. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzikh, J. Appl. Phys. **105**, 063520 (2009).
6. Ю. А. Осипьян, Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 158 (2004).
7. M. Badylevich, V. Kveder, V. Orlov, and Yu. Ossipyan, Phys. St. Sol. **2**, 1869 (2005).
8. M. I. Molotskii and V. Fleurov, Phys. Rev. Lett. **78**, 2779 (1997).
9. M. Molotskii and V. Fleurov, J. Phys. Chem. B **104**, 3812 (2000).
10. M. I. Molotskii, R. E. Kris, and V. Fleurov, Phys. Rev. B **51**, 12531 (1995).
11. Р. Б. Моргунов, С. З. Шмурак, А. А. Баскаков, Й. Танимото, ЖЭТФ **124**, 840 (2003).
12. А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **132**, 827 (2007).
13. А. Л. Бучаченко, Письма в ЖЭТФ **84**, 590 (2006).
14. А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **132**, 673 (2007).
15. А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **129**, 909 (2006).
16. V. A. Makara, L. P. Steblenko, Yu. L. Kolchenko et al., Sol. St. Phen. **108–109**, 339 (2005).
17. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Письма в ЖЭТФ **61**, 583 (1995).
18. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Письма в ЖЭТФ **58**, 189 (1993).
19. Б. И. Смирнов, Н. Н. Песчанская, В. И. Николаев, ФТТ **43**, 2154 (2001).
20. Н. А. Тяпунина, ФТТ **45**, 156 (2000).
21. Р. Б. Моргунов, С. З. Шмурак, А. А. Баскаков, Б. К. Пономарев, В. И. Кулаков, Письма в ЖЭТФ **76**, 366 (2002).
22. Р. Б. Моргунов, С. З. Шмурак, А. А. Баскаков, Й. Танимото, ЖЭТФ **24**, 840 (2003).
23. Р. Б. Моргунов, М. А. Баширов, Ю. В. Малютин и др., ФТТ **49**, 430 (2007).
24. Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, and A. A. Baskakov, Molecular Phys. **100**, 1291 (2002).
25. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, ЖЭТФ **115**, 605 (1999).
26. Yu. I. Golovin and R. B. Morgunov, Chem. Rev. **23**, 23 (1998).
27. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов и др., ЖЭТФ **117**, 1080 (2000).
28. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, И. Н. Трофимова и др., ФТТ **45**, 257 (2003).
29. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, ФТТ **43**, 1632 (2001).
30. R. B. Morgunov, Yu. A. Ossipyan, and Y. Tanimoto, *Magneto-Science: Magnetic Field Effects on Materials: Fundamentals and Applications*, ed. by M. Yamaguchi and Y. Tanimoto, Kodansha-Springer, Tokyo (2006), p. 281.
31. R. Morgunov, A. Baskakov, I. Blokhin, L. Dunin-Bar-kovskii, S. Shmurak, and Y. Tanimoto, Sol. St. Phen. **115**, 2564 (2006).
32. J. Strutt and E. Lilley, Phys. St. Sol (a) **33**, 229 (1976).
33. A. Cordero-Borboa, O. Cano-Corona, A. Clavel-Hernandez et al., Physica C **19**, 7113 (1986).
34. J. Rubio, J. Phys. Chem. Sol. **52**, 101 (1991).
35. Р. Уайт, *Квантовая теория магнетизма*, Мир, Москва (1985), с. 65.
36. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Д. В. Лопатин и др., ФТТ **40**, 2065 (1998).

37. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, С. З. Шмурак, ФТТ **41**, 1944 (1999).
38. V. E. Ivashenko, V. V. Boldyrev, Yu. A. Zaharov et al., Mat. Res. Innovat. **175**, 1 (2002).
39. Г. И. Дистлер, В. М. Каневский, В. В. Москвин, ДАН СССР **268**, 594 (1983).
40. А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккавер, А. Э. Волошин, ФТТ **47**, 1253 (2005).
41. А. А. Скворцов, А. М. Орлов, Л. И. Гончар, ЖЭТФ **120**, 134 (2001).
42. А. М. Орлов, А. А. Скворцов, А. А. Соловьев, ЖЭТФ **123**, 1 (2003).
43. М. В. Бадылевич, Ю. Л. Иунин, В. В. Кведер и др., ЖЭТФ **124**, 664 (2003).
44. I. Yonenaga and K. Takahashi, J. Appl. Phys. **101**, 053528 (2007).
45. I. Yonenaga, K. Takahashi, T. Taishi, and Y. Ohno, Physica B **401**, 148 (2007).
46. Е. А. Петржик, Е. В. Даринская, Л. Н. Демьянец, ФТТ **50**, 614 (2008).
47. V. V. Runov, A. V. Pokoev, M. K. Runova, and O. P. Smirnov, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 104226 (2008).
48. D. A. Molodov, C. Bollmann, and G. Gottstein, Mater. Sci. Eng. A **467**, 71 (2007).
49. A. D. Sheikh-Ali, D. A. Molodov, and H. Garmestani, Scripta Mater. **46**, 847 (2002).
50. E. Beaugnon, Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, 024201 (2008).
51. В. Ф. Мазанко, А. В. Покоев, В. М. Миронов, *Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций*, т. 1, 2, Машиностроение, Москва; изд-во «Самарский университет», Самара (2006).
52. А. А. Баскаков, Р. Б. Моргунов, Л. Р. Дунин-Барковский и др., ЖЭТФ **127**, 74 (2005).
53. Yu. A. Ossypian, R. B. Morgunov, A. A. Baskakov et al., Phys. St. Sol. (a) **201**, 148 (2004).
54. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, А. В. Тютюнник и др., ФТТ **40**, 2184 (1998).
55. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Письма в ЖЭТФ **88**, 500 (2008).
56. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, *Dislocations in Solids*, Vol. 14, A tribute to F. R. N. Nabarro, ed. by J. P. Hirth, Elsevier (2008), Ch. 86, p. 333.