

## Пороговые эффекты магнитного влияния на микротвердость кристаллов KDP

Е. В. Даринская<sup>+</sup>, М. В. Колдаева<sup>+</sup>, В. И. Альшиц<sup>+1)</sup>, А. Э. Волошин<sup>+</sup>, И. М. Притула\*

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

\*Институт Монокристаллов НАН Украины, 61001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 12 июля 2019 г.

После переработки 12 июля 2019 г.

Принята к публикации 12 июля 2019 г.

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

DOI: 10.1134/S0370274X19160082

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

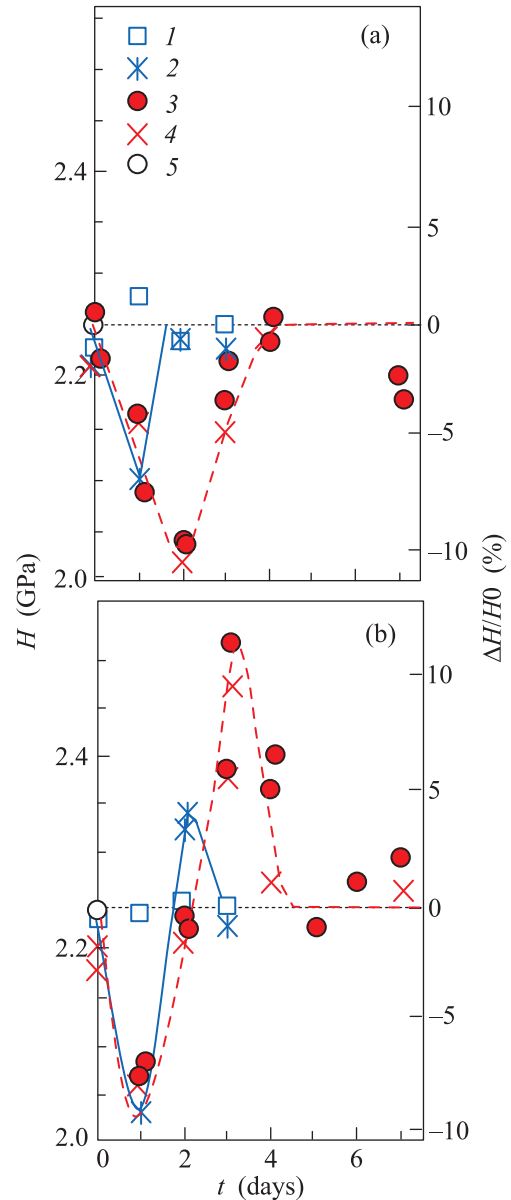


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимости микротвердости (левая ось) и ее относительных изменений (правая ось) образцов KDP, вырезанных из секторов роста граней призмы (а) и пирамиды (б), от времени, прошедшего после их экспозиции в постоянном магнитном поле  $B$ . Точки 1–4 соответствуют  $B = 0.4, 0.5,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

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

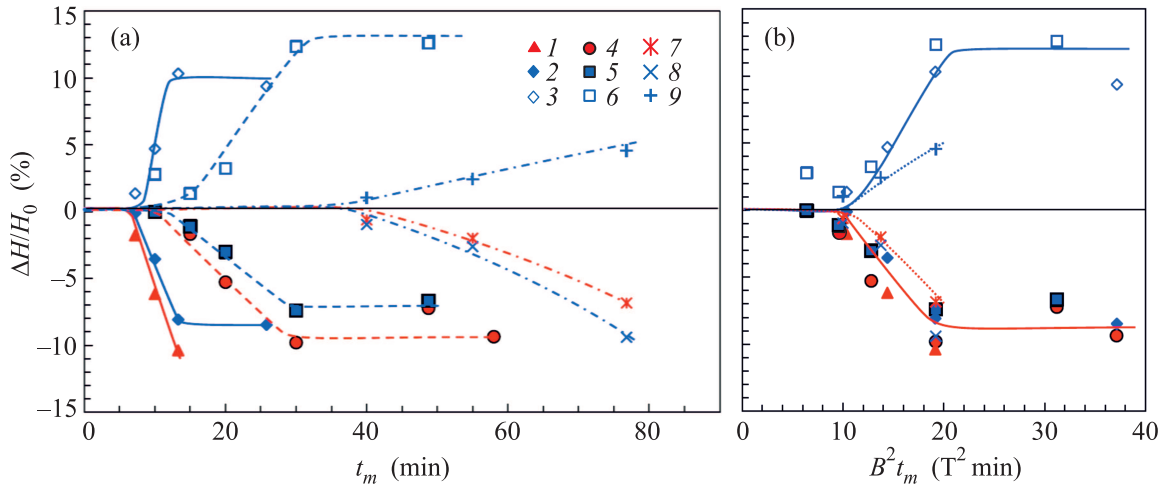


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости максимальных относительных изменений микротвердости  $\Delta H/H_0$  от величины  $t_m$  (a) и  $B^2 t_m$  (b) при  $B = 0.5$  (точки 1–3), 0.8 (4–6) и 1.2 (7–9) Тл для образцов KDP из секторов роста граней призмы (1, 4, 7) и пирамиды (2, 3, 5, 6, 8, 9). (b) – Точечные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

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

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

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

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

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

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

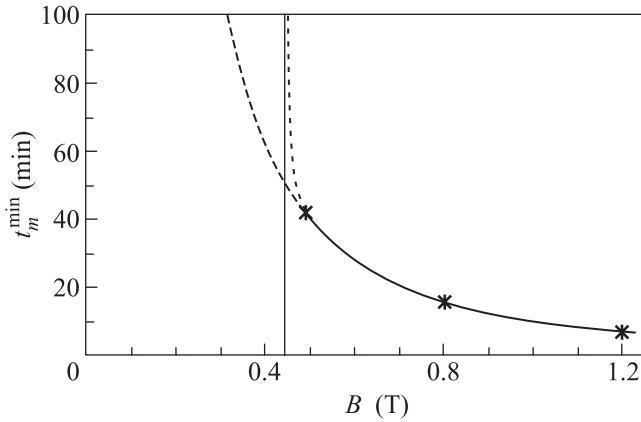


Рис. 3. Зависимость минимального времени экспозиции  $t_m^{\min}$ , с которого начинаются изменения микротвердости в магнитном поле, от величины магнитной индукции  $B$  (по данным для образцов KDP из сектора призмы). Экспериментальные точки построены по “стартовым” значениям  $B^2 t_m = 10.0, 9.6, 10.4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

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

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

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

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

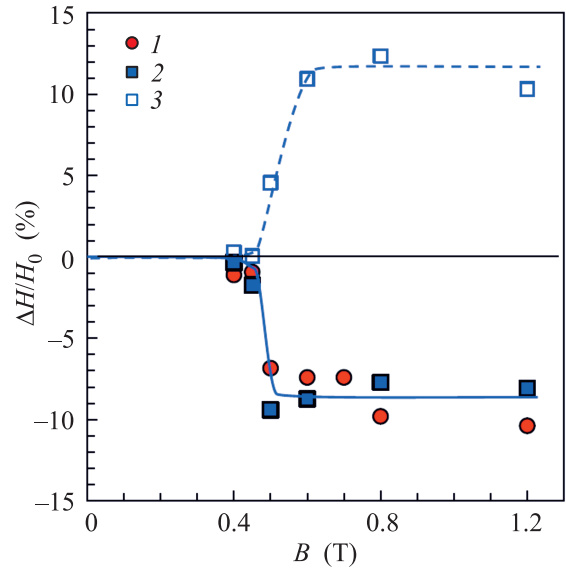


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости максимальных относительных изменений микротвердости  $\Delta H/H_0$  от величины магнитной индукции  $B$  для образцов KDP из секторов роста призмы (1) и пирамиды (стадии разупрочнения – 2, упрочнения – 3). Магнитная экспозиция во всех случаях проводилась при условии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

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

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

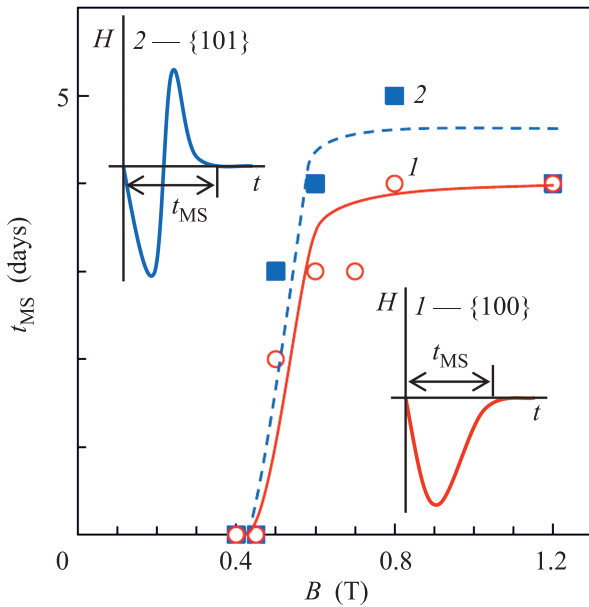


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости длительности метастабильного состояния  $t_{MS}$  от величины магнитной индукции  $B$  для образцов KDP из секторов роста призмы (1) и пирамиды (2). Магнитная экспозиция во всех случаях проводилась при  $B^2 t_m = 19.2 \text{ Тл}^2 \text{ мин}$ . На вставках – схемы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

фически падает, как и количество трансформированных центров.

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

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

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

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