

МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ГЕНЕРИРУЕМЫЕ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ КРИСТАЛЛОВ NaCl:Eu

Р. Б. Моргунов, С. З. Шмурак, А. А. Баскаков*

*Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

*Й. Танимото***

*Institute for Molecular Science, Myodaiji
Okazaki 444-8585, Japan*

Поступила в редакцию 4 апреля 2003 г.

В кристаллах NaCl:Eu исследовано возбуждение равновесной подсистемы точечных дефектов под действием пластической деформации. Установлено, что макропластическое деформирование кристаллов, содержащих трехмерные преципитаты EuCl_2 , приводит к уменьшению количества этих преципитатов и появлению двух новых центров свечения. Пластическая деформация на стадии легкого скольжения сопровождается также уменьшением доли плоских преципитатов EuCl_2 в пользу неравновесных малоатомных комплексов примесно-вакансионных диполей, чувствительных к действию магнитного поля. В тщательно отожженных кристаллах, в которых состояние подсистемы точечных дефектов близко к равновесному, обнаружено смещение индивидуальных дислокаций под действием импульсного магнитного поля, а также при совместном действии постоянного и микроволнового магнитных полей в условиях электронного парамагнитного резонанса.

PACS: 61.72.Nh

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется большое количество сообщений о влиянии магнитного поля на пластические, оптические и электрические характеристики диамагнитных твердых тел с дефектами структуры (см. обзоры [1, 2]). Главная общая черта этих явлений — это то, что энергетически слабое магнитное поле с индукцией порядка 1 Тл, способное передавать парамагнитной частице (дефекту структуры) энергию, меньшую на 2–3 порядка величины, чем средняя энергия термических флуктуаций, может существенно (иногда в несколько раз) изменять параметры пластичности и другие свойства кристаллов. Применительно к тем магнитоэластическим эффектам (МПЭ) в ионных кристаллах, которые возникают вследствие изменения структуры кластеров

точечных дефектов, эту трудность удалось преодолеть. В работах [3–6] было установлено, что магнитное поле влияет на структуру неравновесных промежуточных кластеров точечных дефектов, возникновение которых в кристалле обусловлено агрегированием примесно-вакансионных диполей после закалки кристаллов. Из прямых экспериментальных доказательств участия спинов в МПЭ [5, 6], а также из термодинамических соображений, развитых ранее в физике спин-зависимых процессов в дефектах структуры [7] и спиновой химии [8, 9], следует, что неравновесность является необходимым условием влияния слабого магнитного поля на физические свойства материалов. Вместе с тем, существует ряд надежных и хорошо воспроизводимых МПЭ, не требующих какого-либо преднамеренного возбуждения равновесной подсистемы дефектов для обнаружения изменений пластичности кристаллов в магнитном поле [10–18]. Известно, что движение дислокаций способно приводить к образованию новых

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

**Y. Tanimoto

дефектов [19, 20] и нарушению равновесного распределения примесных парамагнитных ионов по кластерам различных типов и, в принципе, может способствовать созданию магниточувствительных конфигураций этих кластеров, подобных тем, что возникают после закаливания, или пар типа дислокация–примесь, исследуемых авторами работ [10–15].

Цели настоящей работы заключались 1) в обнаружении и исследовании возбужденных состояний дефектов, создаваемых движущимися дислокациями в состаренных кристаллах NaCl:Eu с исходным квазиравновесным распределением Eu по кластерам различных конфигураций; 2) в проверке предположения о генерации магниточувствительных кластеров Eu в ходе пластического деформирования состаренных и тщательно отожженных кристаллов; 3) в идентификации возможных механизмов зарождения и типов неравновесных дефектов, генерируемых в процессе пластической деформации.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Выбор кристаллов NaCl:Eu для исследований был обусловлен тем, что ионы Eu^{2+} являются удобной спектроскопической меткой, позволяющей обнаруживать магнитостимулированные изменения по спектрам возбуждения фотолюминесценции [21], а также определять концентрацию свободных примесно-вакансионных диполей и ее изменение во времени с помощью ЭПР [22]. Кроме того, в [5] было экспериментально установлено, что ионы Eu^{2+} являются участниками спин-зависимых событий, влияющих на пластичность кристаллов NaCl:Eu в магнитном поле. В экспериментах использовались три типа монокристаллов NaCl:Eu: 1) состаренные в течение пяти лет после выращивания при комнатной температуре (0.1 ат. % Eu); 2) отожженные при 700°C в течение двух недель (нагрев и охлаждение проводились в течение недели), с концентрацией Eu равной 0.01 ат. %; 3) закаленные кристаллы (т. е. полученные из состаренных образцов после выдержки в течение часа при 700°C с дальнейшим охлаждением со средней скоростью 5 K/c).

Макропластическое деформирование кристаллов сжатием осуществлялось в машине Instron в диапазоне скоростей деформирования 10^{-5} – 10^{-3} c^{-1} , а также в специально изготовленной жесткой машине, совмещенной с оборудованием для исследования фотолюминесценции. Фотолюминесценция кристаллов возбуждалась ультрафиолетовым светом

лампы ДКСШ-120, прошедшим через монохроматор МДР-4, и регистрировалась с помощью второго монохроматора МДР-6 и фотоумножителя ФЭУ-106 в диапазоне длин волн $\lambda = 400$ – 650 нм . Спектры люминесценции (кроме специально отмеченных случаев) получены при длине волны возбуждающего света 370 нм при комнатной температуре. Для обнаружения магнитоиндуцированных изменений в спектрах люминесценции образец помещался в соленоид, в котором генерировались импульсы магнитного поля, имевшие форму полупериода синусоиды длительностью 10 мс и амплитудой $B = 6\text{ Тл}$.

При исследовании подвижности индивидуальных дислокаций методом двойного химического травления образец в паузе между двумя процедурами травления помещался в цилиндрический резонатор стандартного радиоспектрометра X-диапазона, настроенного на регистрацию одной из линий электронного парамагнитного резонанса, детектируемого по изменению пластичности (подробнее см. [4, 5, 23]). После экспозиции кристалла во взаимно перпендикулярных постоянном и микроволновом магнитных полях при определенном значении постоянного магнитного поля B определялась величина среднего пробега краевых дислокаций L по результатам 100 – 200 измерений и далее на следующем аналогичном образце при другом значении B постоянного магнитного поля. Таким образом, при использовании 40 – 50 образцов получалась зависимость $L(B)$ при постоянном значении параметров микроволнового магнитного поля и прочих равных условиях.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Влияние пластической деформации на фотолюминесценцию кристаллов

Спектр фотолюминесценции недеформированных состаренных кристаллов состоял из нескольких полос (рис. 1). Деформирование кристаллов приводило к перераспределению интенсивностей в разных участках спектра и к появлению новой, неизвестной ранее, полосы при $\lambda = 536\text{ нм}$ (рис. 1). Изменения спектра, инициированные деформацией, сохранялись и после разгрузки кристалла не менее чем 3 месяца при комнатной температуре. Эти изменения возникают в объеме, а не в приповерхностном слое кристалла, поскольку исследование спектра фотолюминесценции на свежееобразованной после

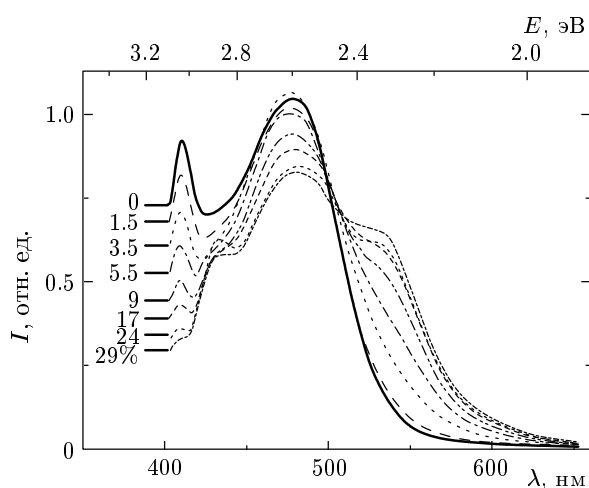


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции в состаренных кристаллах, подвергнутых пластическому деформированию на величину $\epsilon = 0-29\%$

скола поверхности деформированного образца давало такой же спектр, как и на рис. 1.

Для того чтобы определить, в какой мере наблюдаемая перестройка спектра люминесценции связана с движением дислокаций, монохроматор регистрирующего канала настраивался на длину волны $\lambda = 410$ нм или $\lambda = 536$ нм и исследовалась зависимость интенсивности фотолюминесценции на каждой из этих длин волн от относительной деформации кристалла ϵ . Одновременно записывалась зависимость механического напряжения σ от ϵ . Установлено, что до предела упругости спектр люминесценции практически не изменяется при деформировании (см. вставку на рис. 2). После достижения предела текучести, когда дислокации начинают интенсивно размножаться, наблюдается резкое уменьшение интенсивности люминесценции при $\lambda = 410$ нм и ее увеличение при $\lambda = 536$ нм (рис. 2). В конце стадии легкого скольжения эти изменения замедляются и на стадии упрочнения интенсивности свечения в этих участках спектра почти перестают зависеть от дальнейшей пластической деформации. Таким образом, изменения спектра люминесценции, инициируемые деформацией, чувствительны к смене стадий деформирования кристалла, наличию и режиму движения дислокаций.

Спектр люминесценции деформированных состаренных кристаллов раскладывался на несколько линий гауссовой формы (рис. 3). При этом жестко фиксировались центры всех компонент. Среди них были четыре ранее исследованные полосы при $\lambda = 410$ нм, 427 нм, 439 нм, 480 нм (см., например, [24]). Для

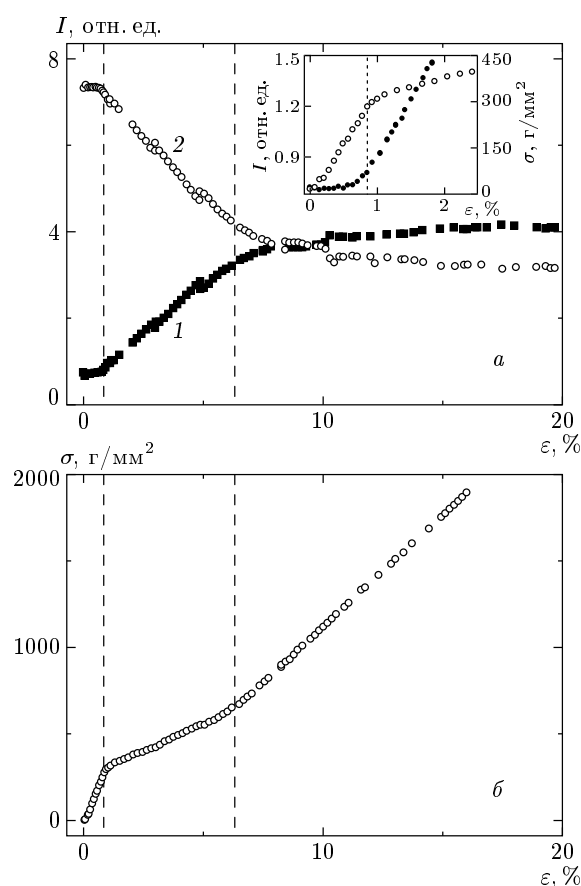


Рис. 2. Зависимости интенсивности фотолюминесценции состаренного кристалла I (а), измеряемой при $\lambda = 536$ нм (1) и $\lambda = 410$ нм (2), механического напряжения σ от относительной деформации ϵ (б). Вертикальными штриховыми линиями отмечены предел текучести (слева) и конец стадии легкого скольжения (справа). На врезке показаны фрагменты зависимостей а (1) и б вблизи предела текучести

этих полос помимо их центра фиксировалась также и ширина, известная из [24]. Уширение левого крыла полосы при $\lambda = 536$ нм, а также большое среднеквадратичное отклонение при попытке моделировать спектр пятью линиями заставило предполагать, что под действием деформации происходит образование не одной, а двух новых полос люминесценции. С целью проверки этого предположения вместо ксеноновой лампы для возбуждения люминесценции был использован лазер с $\lambda = 337$ нм и длительностью импульсов 10 нс. При таком способе возбуждения можно наблюдать еще один максимум люминесценции при $\lambda = 599$ нм (вставка на рис. 3). Таким образом, пластическая деформация кристал-

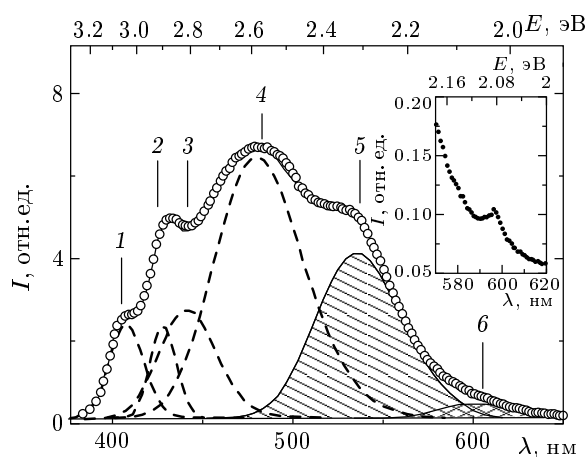


Рис. 3. Разложение спектра фотолюминесценции состаренных кристаллов, деформированных на 20 %, на гауссовы компоненты с центрами при $\lambda = 410$ (1); 427 (2); 439 (3) и 480 нм (4), известными из [24], и двумя новыми полосами при $\lambda = 536$ нм (5) и 599 (6). На вставке показана часть спектра люминесценции, возбуждаемой азотным лазером с длиной волны $\lambda = 337$ нм и длительностью импульсов 10 нс

лов приводила к появлению двух новых полос люминесценции, с учетом которых разложение спектра на 6 компонент было выполнено с точностью 99%. В дальнейшем изменение площади каждой полосы анализировалось по отдельности.

Для того чтобы определить, собственным или примесным дефектам соответствуют новые полосы люминесценции, было исследовано влияние деформации на люминесценцию закаленных кристаллов NaCl:Eu. Их спектр люминесценции был более простым по сравнению с состаренными кристаллами, поскольку крупные преципитаты были растворены при повышении температуры. После деформирования закаленных кристаллов на 25 % спектр люминесценции практически не изменялся (рис. 4а). Не было обнаружено появления полос свечения и в номинально чистых кристаллах NaCl, а также в состаренных и закаленных кристаллах NaCl:Ca (0.01 ат. %), хотя размеры ионов Ca^{2+} , типы образуемых ими преципитатов и условия движения дислокаций были аналогичны тем, которые имеют место в состаренных кристаллах NaCl:Eu. Это свидетельствует о том, что новые полосы люминесценции связаны с появлением центров, содержащих Eu, а не F-подобных центров, обнаруженных в [19, 20]. Подтверждением этому является также и сходство спектра возбуждения этой полосы со спектрами возбуждения других из-

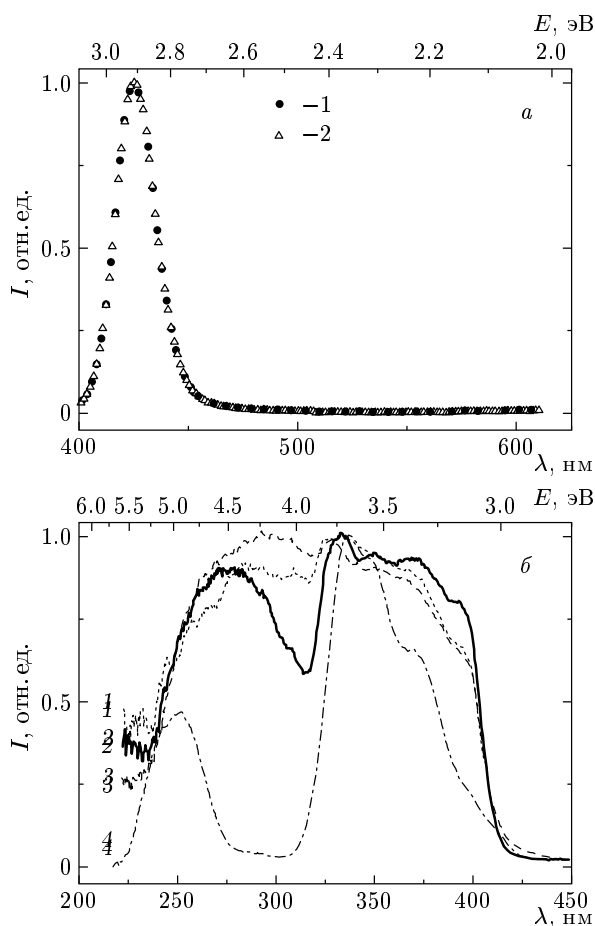


Рис. 4. а) Спектры фотолюминесценции закаленных кристаллов при деформациях 0 % (1) и 25 % (2), б) спектры возбуждения фотолюминесценции, регистрируемой при $\lambda = 410$ (1), 536 (2), 439 (3), 427 нм (4), в состаренных кристаллах после их деформирования на 20 %

вестных преципитатов и комплексов Eu (рис. 4б).

Изохронный отжиг при различных температурах и последующее охлаждение на воздухе деформированных состаренных кристаллов приводят к исчезновению всех полос люминесценции (как возникших после деформирования, так и наблюдавшихся до него) в пользу одной полосы при $\lambda = 427$ нм, которая после отжига увеличивалась более чем в 20 раз (рис. 5). При этом температура, необходимая для полного исчезновения люминесценции в полосах $\lambda = 536$ нм и $\lambda = 599$ нм, была заметно меньше, чем во всех других полосах (рис. 5).

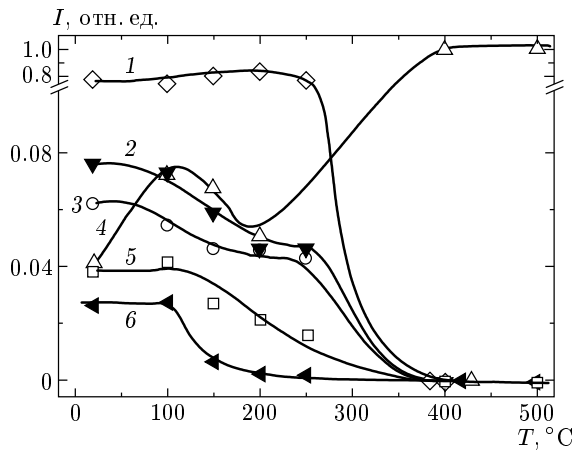


Рис. 5. Зависимости интегральных интенсивностей I для отдельных компонент спектра фотolumинесценции состаренных кристаллов, деформированных до $\varepsilon = 25\%$, от температуры изохронного отжига T , произведенного в течение 15 мин с последующим охлаждением на воздухе: $\lambda = 480$ нм (1), 439 (2), 410 (3), 427 (4), 536 (5) и 599 (6)

3.2. Влияние магнитного поля на фотolumинесценцию пластически деформированных кристаллов

В следующей серии опытов состаренные кристаллы в промежутках между последовательными деформациями разгружались и подвергались воздействию импульсного магнитного поля. Спектры фотolumинесценции измерялись как до, так и после экспозиции деформированных кристаллов в магнитном поле. Различие этих пар спектров служило признаком влияния магнитного поля на люминесценцию. Обнаружено, что экспозиция кристаллов в магнитном поле приводит к перераспределению интенсивностей полос в спектре люминесценции (рис. 6). При исследовании изменений каждой компоненты спектра по отдельности было установлено, что под действием магнитного поля интегральная интенсивность полосы при $\lambda = 427$ нм уменьшается, а полосы при $\lambda = 480$ нм увеличивается. Остальные полосы люминесценции (в том числе и новые при $\lambda = 536$ нм и 599 нм) не изменялись под действием магнитного поля (рис. 6).

Влияние магнитного поля на спектры люминесценции обнаруживается только в узком диапазоне относительных деформаций, соответствующих стадии легкого скольжения (рис. 7). Наибольшей величины эффект влияния магнитного поля на люминесценцию всегда достигал на стадии легкого скольже-

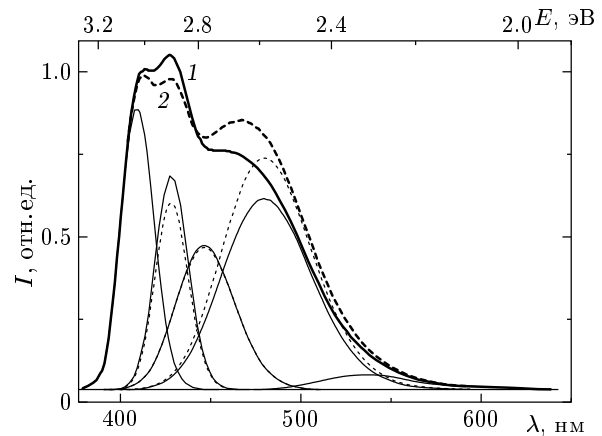


Рис. 6. Спектры фотolumинесценции состаренных кристаллов NaCl:Eu, деформированных до $\varepsilon = 2\%$: до экспозиции в магнитном поле (1) и после экспозиции в магнитном поле (2). (Разложение на гауссовы компоненты до экспозиции в магнитном поле показано сплошной линией, после экспозиции в магнитном поле — пунктиром)

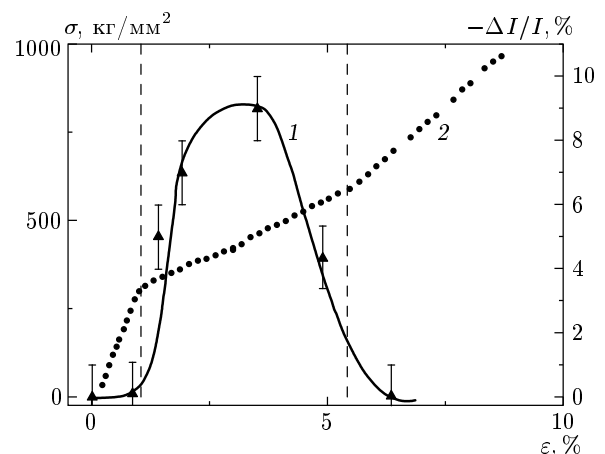


Рис. 7. Зависимость относительного изменения интегральной интенсивности $\Delta I/I$ полосы фотolumинесценции при $\lambda = 427$ нм под действием импульса магнитного поля от относительной деформации ε , которой подвергался состаренный образец перед экспозицией в магнитном поле (1). Соответствующая зависимость механического напряжения σ от ε для этого образца (2). Вертикальными штриховыми линиями показаны предел текучести (слева) и конец стадии легкого скольжения (справа)

ния. В упругой области и на стадии упрочнения он отсутствовал (рис. 7).

Для сравнения роли процедур деформирования и экспозиции в магнитном поле они были в различ-

ной очередности проведены на одном и том же образце (рис. 8). Экспозиция недеформированного кристалла в магнитном поле не изменяла спектр люминесценции (рис. 8). Деформация приводила к увеличению полосы при $\lambda = 427$ нм, а магнитное поле — к ее уменьшению. После экспозиции в магнитном поле в кристаллах продолжали происходить изменения, сопровождающиеся дальнейшим медленным уменьшением интенсивности люминесценции при $\lambda = 427$ нм (рис. 8). Подобный процесс наблюдался и после деформирования кристалла без экспозиции в магнитном поле (рис. 8). Отметим, что влияние магнитного поля на люминесценцию можно было наблюдать многократно на одном и том же образце, если после каждой экспозиции в магнитном поле кристалл подвергался очередному деформированию (рис. 8). Вместе с тем при многократных экспозициях однажды деформированного кристалла в магнитном поле изменения спектра наблюдаются только после первого импульса поля, а последующие импульсы магнитного поля практически не изменяют спектр.

3.3. Влияние магнитного поля на подвижность индивидуальных дислокаций в отожженных кристаллах

Ранее в кристаллах NaCl:Eu был обнаружен МПЭ [5], возникающий на той же стадии агрегирования примеси после закаливания, что и эффект влияния магнитного поля на люминесценцию [21]. Поэтому принципиальный интерес представляла попытка обнаружения влияния магнитного поля на длину пробега индивидуальных дислокаций в кристаллах, предварительно подвергнутых длительному отжигу, т. е. в таких образцах, где распределение примесных ионов по кластерам различных конфигураций близко к равновесному. Введение дислокаций в такие кристаллы с помощью нанесения царапин на поверхность, последующее химическое травление, экспозиция в магнитном поле (импульс с амплитудой 6 Тл длительностью 10 мс) и повторное травление позволили обнаружить, что под действием магнитного поля происходит смещение дислокаций, значительно более интенсивное по сравнению с контрольными опытами, в которых магнитное поле отсутствовало. Экспозиция таких кристаллов в скрещенных микроволновом и постоянном магнитных полях с целью возбуждения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в дефектах структуры приводила к смещению индивидуальных дислокаций, длина пробега которых имела максимальное

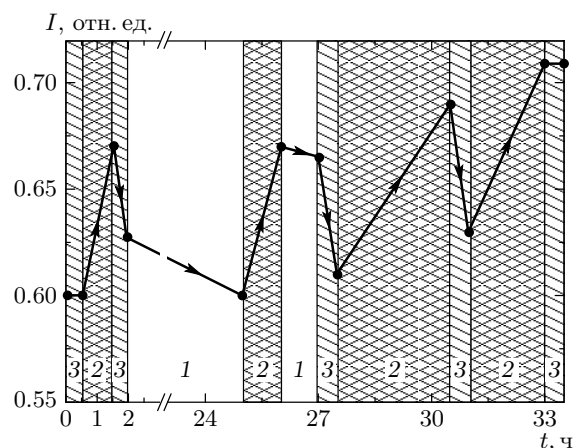


Рис. 8. Зависимость интегральной интенсивности I для полосы фотолюминесценции при $\lambda = 427$ нм в состаренных кристаллах от текущего времени t . Вертикальные линии отделяют временные интервалы пребывания образца в различных условиях: в отсутствие внешних воздействий (1), в процессе пластического деформирования (2), в условиях действия магнитного поля (3). (Длительность экспозиции кристалла в магнитном поле значительно меньше, чем показано на рисунке.)

значение при нескольких дискретных значениях B (рис. 9). Это можно было наблюдать только при взаимно-перпендикулярной ориентации постоянного и микроволнового магнитных полей, т. е. выполнение условий ЭПР для спиновых переходов вызывало смещение дислокаций. Следовательно, механизм действия магнитного поля на пластичность связан с его влиянием на спиновые переходы в структурных дефектах, а наблюдаемый МПЭ аналогичен описанному в [5, 6], где магнитное поле изменяло состояние неравновесных комплексов точечных дефектов, полученных в результате закаливания.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Зависимость вариаций спектров люминесценции от стадии деформации кристалла (рис. 2) свидетельствует о том, что в результате взаимодействия движущихся дислокаций с имеющимися в кристалле преципитатами происходит генерация новых типов дефектов, содержащих ионы Eu^{2+} . Для анализа полученных экспериментальных данных необходимо знать атомарную структуру комплексов Eu, существовавших в кристалле до начала деформации. На рис. 10 представлено схематическое изображе-

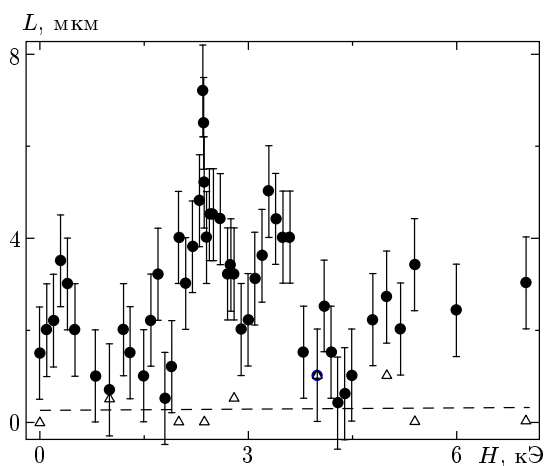


Рис. 9. Зависимость среднего пробега L индивидуальных краевых дислокаций в состаренных кристаллах от индукции постоянного магнитного поля B : в условиях одновременного действия микроволнового магнитного поля с частотой 9560 МГц, направленного перпендикулярно постоянному полю, в течение 15 мин (\bullet), в отсутствие микроволнового магнитного поля (Δ)

ние некоторых из известных комплексов, атомарная структура которых была определена методом рентгеновской спектроскопии одновременно с установлением их вклада в спектры люминесценции [26]. В работе [27] был измерен их квантовый выход. Трехмерные, имеющие структуру флюорита, преципитаты EuCl_2 дают полосу люминесценции с центром при $\lambda = 410$ нм (квантовый выход порядка 0.1). Плоские преципитаты EuCl_2 , лежащие в плоскостях (111) — рис. 10б и (301) — рис. 10в, излучают свет в полосах с центрами соответственно при $\lambda = 439$ нм и $\lambda = 480$ нм и имеют квантовый выход равный примерно 0.3. Значительно менее доступна информация об атомарном строении мелких кластеров, образованных небольшим количеством (меньше 10) примесно-вакансионных диполей. Их возможные конфигурации были рассчитаны теоретически путем минимизации свободной энергии [28] (рис. 10а). Было надежно установлено, что этим дефектам соответствует полоса люминесценции при $\lambda = 427$ нм, вклад в которую дают также и отдельные примесно-вакансионные диполи [26, 28–30]. Квантовый выход этих дефектов лежит в пределах 0.98–1.00 [26].

Чтобы интерпретировать изменения спектра люминесценции под действием пластической деформации и магнитного поля, необходимо учесть различия в зависимостях интенсивностей компонент спектра от ε (рис. 11). Изменения в полосе люминесцен-

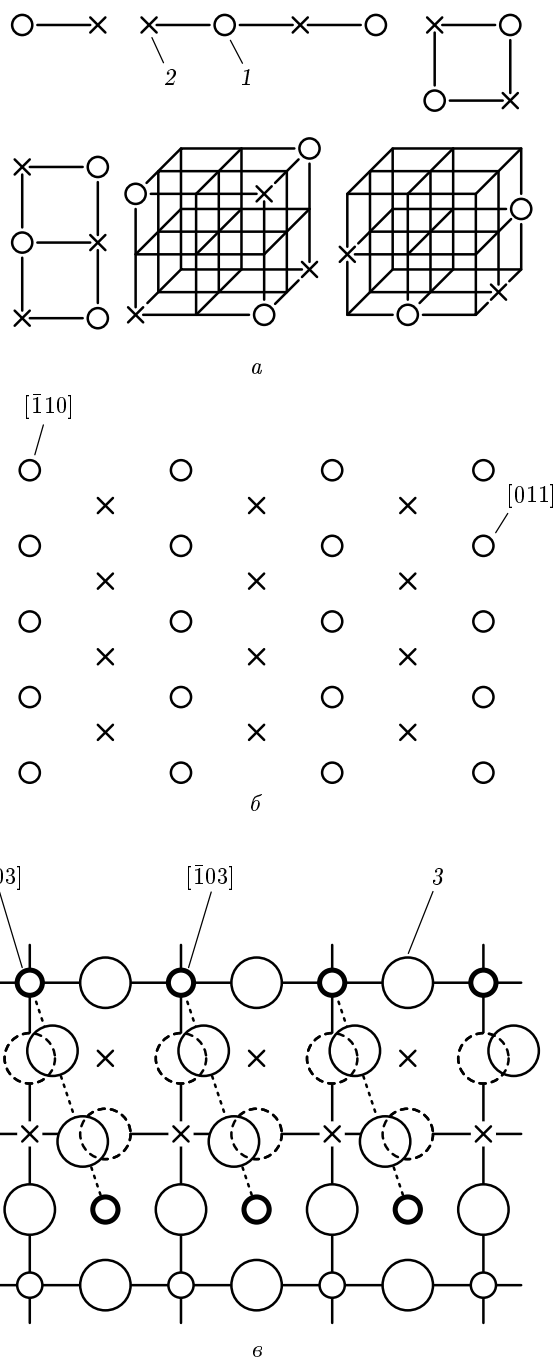


Рис. 10. Атомарная структура комплексов, выявленная рентгеноструктурным анализом в кристаллах NaCl:Eu [25]: а) примесно-вакансионные диполи и их малоатомные кластеры, б) плоские преципитаты, лежащие в плоскости (111) и люминесцирующие при $\lambda = 439$ нм, в) плоские преципитаты (310) в проекции на плоскость (100), люминесцирующие при $\lambda = 480$ нм. Ионы Eu^{2+} (1), катионные вакансии V (2), атом Cl (3)

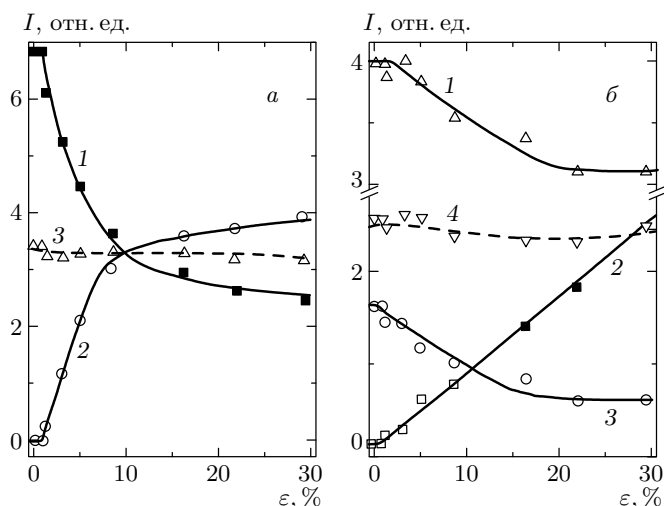


Рис. 11. Зависимости интегральных интенсивностей I для отдельных компонент спектра фотолюминесценции состаренных кристаллов от относительной пластической деформации ϵ : *a*) компоненты при $\lambda = 410$ нм (1) и при $\lambda = 536$ нм (2), а также их среднее значение (3), *б*) компоненты при $\lambda = 480$ нм (1); 427 нм (2); 439 нм (3) и их среднее значение, полученное с учетом квантовых выходов (4)

ции трехмерных преципитатов и в новой полосе при $\lambda = 536$ нм насыщаются вблизи $\epsilon \sim 10\%$ (рис. 11*a*), в то время как изменения в полосах плоских преципитатов замедляются лишь вблизи $\epsilon \sim 20\%$, а в полосе малоатомных кластеров примесно-вакансионных диполей насыщение не наблюдается вообще (рис. 11*б*). Еще одной причиной для разделения компонент спектра на две группы (на рис. 11 они представлены соответственно на рис. *a* и *б*) послужило сопоставление абсолютных величин изменений для интегральных интенсивностей полос люминесценции при пластической деформации: сильные изменения наблюдаются в полосе люминесценции трехмерных преципитатов и в новой полосе при 536 нм, а слабые — в остальной части спектра. К такому же выводу приводит вычисление эффективных радиусов взаимодействия дислокаций с преципитатами по методике, описанной в [31]. Согласно этим оценкам, радиус взаимодействия дислокаций с трехмерными преципитатами и обнаруженными новыми дефектами составляет примерно 9–11 Å, а его значение для остальных типов люминесцирующих дефектов оказывается примерно 1–2 Å. Таким образом, процессы, происходящие под действием пластической деформации можно разделить на две группы: 1) преобразование трехмерных преципитатов EuCl_2 в де-

фекты, люминесцирующие при $\lambda = 536$ нм, 2) преобразование плоских преципитатов в малоатомные кластеры («перерезание» преципитатов дислокациями).

Новую полосу при $\lambda = 599$ нм не удается надежно отнести к какой-либо из упомянутых групп из-за ее слабого свечения и небольшого вклада в спектр люминесценции. Однако возможность выделения линии при $\lambda = 599$ нм при замене ксеноновой лампы непрерывного действия на короткие возбуждающие импульсы (см. рис. 3 и вставку к нему) свидетельствует о различии во временах жизни возбужденных состояний, излучающих при $\lambda = 536$ нм и $\lambda = 599$ нм. Поскольку в использованном нами диапазоне длин волн возбуждения в ионах Eu^{2+} может возбуждаться только один тип переходов, это означает, что каждой из двух новых полос люминесценции соответствует свой тип дефектов. Этот вывод можно сделать также из того, что для исчезновения этих полос при изохронном отжиге требуются различные температуры (рис. 5). Отжиг полос $\lambda = 536$ нм и $\lambda = 599$ нм при температурах, меньших, чем требуются для растворения преципитатов, свидетельствует о том, что обнаруженные нами дефекты являются менее стабильными кластерами, чем преципитаты EuCl_2 (т.е. имеют меньшую энергию связи) (рис. 5).

Нами было установлено, что спектр ЭПР состаренных кристаллов не изменяется после деформации (с точностью порядка 10%). Поскольку, согласно [32], вклад в него дают только изолированные примесно-вакансионные диполи, можно считать, что пластическая деформация не приводит к их образованию, а способствует формированию малоатомных кластеров. Отметим, что суммирование вариаций интенсивности люминесценции в отдельных полосах с учетом их разделения на две группы и квантовых выходов дает не зависящие от деформации постоянные значения (штриховые линии на рис. 11*a*, *б*). Это подтверждает правильность сделанных выводов о дефектах-предшественниках и получающихся из них центрах свечения в результате взаимодействия с дислокациями.

Отсутствие изменений в спектрах люминесценции после деформирования закаленных кристаллов (рис. 4*a*), в которых примесь находится в виде сравнительно подвижных примесно-вакансионных диполей и мелких кластеров (способных более эффективно захватываться дислокациями, чем неподвижные преципитаты EuCl_2 в состаренных кристаллах), позволяет предполагать, что захватом примесей в ядра дислокаций вряд ли можно объяснить обнаружен-

ные искажения спектров люминесценции при деформации. Кроме того, наиболее интенсивное размножение дислокаций и увеличение общей длины дислокаций происходит именно на стадии упрочнения [33], в то время как в наших экспериментах изменения спектров люминесценции на этой стадии оказываются незначительными (рис. 2). При этом на участке насыщения деформационно-индуцированных изменений спектра (т. е. при $\varepsilon > 10\%$) полосы люминесценции преципитатов остаются довольно интенсивными. Поэтому насыщение соответствующих зависимостей $I(\varepsilon)$ не является следствием исчерпания резерва этих дефектов. Следовательно, количество образующихся в процессе пластической деформации новых дефектов не зависит от суммарного количества и общей длины дислокаций, а определяется заметной ими площадью. Это позволяет предполагать, что образующиеся дефекты, излучающие при $\lambda = 536$ нм, находятся вблизи плоскостей скольжения, пройденных дислокациями, а не в их ядрах, а насыщение зависимости $I(\varepsilon)$ может быть обусловлено изменением режима движения дислокаций и условий их взаимодействия с преципитатами на стадии упрочнения.

В работе [22] нами было установлено, что магнитное поле способно влиять на люминесценцию кристаллов NaCl:Eu путем преобразования малоатомных кластеров примесно-вакансионных диполей, изменение структуры которых в магнитном поле ведет также и к изменению пластичности [3, 4]. Все это делает естественным тот факт, что в настоящей работе было обнаружено влияние магнитного поля на состояние малоатомных кластеров примесно-вакансионных диполей, образующихся в результате «перерезания» плоских преципитатов дислокациями (рис. 6). Возрастание полосы при $\lambda = 480$ нм в результате действия магнитного поля позволяет считать, что магнитное поле увеличивает скорость релаксации неравновесных малоатомных комплексов и стимулирует их агрегирование в двумерные преципитаты EuCl_2 , лежащие в плоскости (111), т. е. действие магнитного поля оказывается обратным тому, что совершается при пластическом деформировании.

Зависимость магнитостимулированного изменения интегральной интенсивности полосы $\Delta I/I$ при $\lambda = 427$ нм от деформации ε (рис. 7) обладает сходством с зависимостью МПЭ при макропластической деформации в кристаллах NaCl:Ca [34]. В работе [34] исчезновение МПЭ на стадии упрочнения объяснялось сменой магниточувствительных стопоров на другой тип препятствий (вакансии и дисло-

кации леса), преодоление которых нечувствительно к магнитному полю. Однако в данной работе наблюдаются длительные (до 30 ч) вариации спектров фотолюминесценции деформированных кристаллов после их экспозиции в магнитном поле (рис. 8). Это свидетельствует о том, что причиной изменения спектров люминесценции в магнитном поле не могут быть смещения дислокаций, вызванные их спин-зависимым взаимодействием с парамагнитной примесью. Этот механизм влияния магнитного поля, впервые предложенный в [10], требует присутствия магнитного поля в процессе смещения дислокаций. Следовательно, в наших опытах магнитное поле, по-видимому, влияло на структуру малоатомных кластеров примесно-вакансионных диполей в объеме кристалла.

Исчезновение эффекта влияния магнитного поля на стадии упрочнения (рис. 6) может быть объяснено тем, что импульс магнитного поля, прикладываемый после каждого деформирования, позволяет выявить прирост интенсивности $\Delta I/I$, связанный с появлением в кристаллах очередной порции магниточувствительных кластеров. Под действием магнитного поля они необратимо преобразуются в другие конфигурации, которые уже не дают вклада в ΔI при последующих экспозициях кристаллов в магнитное поле. Можно предполагать, что на стадии упрочнения, когда происходит эффективная генерация вакансий и дислокаций леса [34], перерезание преципитатов EuCl_2 приводит к образованию кластеров, нечувствительных к магнитному полю. В этом случае зависимость $\Delta I/I$, полученная многократным деформированием, по-видимому, отражает прирост концентрации магниточувствительных комплексов при каждом последующем деформировании.

В заключение отметим, что в отличие от МПЭ, обнаруженных в закаленных кристаллах в [6], в данной работе смещение дислокаций в отожженных кристаллах в магнитном поле (рис. 9) не может быть связано с возникновением магниточувствительных малоатомных кластеров в процессе агрегирования примеси. Возможно, что описанные выше процессы, которые происходят при «перерезании» преципитатов дислокациями и приводят к изменению оптических свойств состаренных кристаллов, могут иметь место и при введении дислокаций в отожженные образцы. В этом случае сама процедура введения дислокаций является причиной зарождения магниточувствительных кластеров. Проверка этого предположения в данной работе была затруднена тем, что в состаренных кристаллах дислокации оказываются малоподвижными и их смещения не обнаружи-

ваются методом травления, а в отожженных — распределение примеси по преципитатам оказывается в пользу малоатомных кластеров, что препятствует наблюдению за состоянием примеси методом люминесценции. Тем не менее рис. 9 позволяет утверждать, что при введении дислокаций образуются неравновесные магниточувствительные конфигурации дефектов, которые могут быть изменены путем переориентации спинов в магнитном поле в их короткоживущих состояниях, по-видимому, генерируемых термическими флуктуациями (подобно [5, 6]). Такими дефектами, изменение структуры которых в магнитном поле приводит к увеличению пробега дислокаций в NaCl:Eu, могут быть квазимолекулы типа дислокация–парамагнитный примесный центр или вышеописанные малоатомные кластеры, дающие вклад в спектры люминесценции.

5. ВЫВОДЫ

1. Обнаружено влияние пластической деформации на спектры фотолюминесценции кристаллов NaCl:Eu. Деформирование кристаллов ведет к перераспределению интенсивностей люминесценции дефектов, существовавших в кристалле до пластической деформации, а также к появлению новых полос свечения. Установлено, что движение дислокаций инициирует превращение трехмерных преципитатов EuCl_2 , люминесцирующих при $\lambda = 410$ нм, в новые (неизвестные до начала этой работы) центры свечения с $\lambda = 536$ нм и $\lambda = 599$ нм, тем же квантовым выходом, что и у исходных преципитатов, и уменьшенной энергией связи. Плоские преципитаты EuCl_2 , лежащие в плоскостях (111) и (301), в результате пластической деформации разрушаются и преобразуются в неравновесные малоатомные комплексы примесно-вакансионных диполей.

2. Установлено, что среди малоатомных комплексов примесно-вакансионных диполей, образовавшихся в процессе пластической деформации, имеются дефекты, чувствительные к магнитному полю. Его действие приводит к ускорению процесса их агрегирования в преципитаты EuCl_2 , т. е. магнитное поле увеличивает скорость процессов, обратных тем, которые происходят при пластической деформации.

3. Обнаружено, что в тщательно отожженных кристаллах NaCl:Eu, в которых состояние подсистемы точечных дефектов близко к равновесному, наблюдается смещение свежевведенных краевых дислокаций (как под действием импульсного магнитного поля с индукцией 6 Тл, так и в условиях пара-

магнитного резонанса в скрещенных постоянном и микроволновом полях). Возможно, магнитоэластический эффект в незакаленных кристаллах NaCl:Eu обусловлен зарождением неравновесных кластеров Eu в процессе пластической деформации при введении дислокаций.

4. Новые типы дефектов и соответствующие им полосы люминесценции могут быть использованы для создания сенсоров и дозиметров различных видов излучений на основе деформированных ионных кристаллов, легированных редкоземельной примесью [35–38]. Наличие кремниевых фотоэлементов в таких приборах (см. [35]) требует использования люминофоров с полосами излучения, смещенными в «красную» часть спектра. В данной работе показано, что это может быть достигнуто с помощью пластической деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-02-16461), а также в рамках Президентской программы поддержки исследований молодых докторов наук (грант № 02-15-99302).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, *Материаловедение* **2–5**, 2 (2000).
2. Р. Б. Моргунов, *Вестник РФФИ (аналитический обзор)* (2003).
3. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, И. Н. Трофимова, Д. В. Якунин, *ФТТ* **45**, 257 (2003).
4. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, *ФТТ* **43**, 1632 (2001).
5. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов, А. А. Дмитриевский, *ЖЭТФ* **117**, 1080 (2000).
6. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, *ЖЭТФ* **115**, 605 (1999).
7. Ю. А. Осипьян, С. И. Бредихин, В. В. Кведер, Н. В. Классен, В. Д. Негрий, В. Ф. Петренко, И. С. Смирнова, С. А. Шевченко, С. З. Шмурак, Э. А. Штейнман, *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках*, Изд-во УРСС, Москва (2000), с. 46.
8. Б. Я. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич, *УФН* **155**, 3 (1988).
9. K. M. 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).

10. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, О. Л. Казакова, ЖЭТФ **111**, 615 (1997).
11. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Письма в ЖЭТФ **70**, 749 (1999).
12. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, Письма в ЖЭТФ **65**, 470 (1997).
13. M. I. Molotskii and V. N. Fleurov, Phys. Rev. B **52**, 15829 (1995).
14. Н. А. Тяпунина, В. Л. Красников, Э. П. Белозерова, ФТТ **41**, 1035 (1999).
15. Б. И. Смирнов, Н. Н. Песчанская, В. И. Николаев, ФТТ **43**, 2154 (2001).
16. А. М. Орлов, А. А. Скворцов, ФТТ **43**, 1207 (2001).
17. В. А. Макара, Л. П. Стебленко, Н. Я. Горидько, В. М. Кравченко, А. Н. Коломиец, ФТТ **43**, 462 (2001).
18. М. В. Бадылевич, Ю. Л. Иунин, В. В. Кведер, В. И. Орлов, Ю. А. Осипьян, ЖЭТФ **124**, 664 (2003).
19. В. А. Закревский, А. В. Шульдинер, ФТТ **41**, 900 (1999).
20. V. A. Zakrevskii and A. V. Shuldiner, Phil. Mag. **71**, 128 (1995).
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, А. А. Баскаков, ФТТ **1**, 91 (2003).
23. Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, and A. A. Baskakov, Mol. Phys. **100**, 1291 (2002).
24. J. Rubio, J. Phys. Chem. Sol. **52**, 101 (1991).
25. A. E. Cordero-Borboa, O. Cano-Corona, A. Cleavel-Hernandez, and E. Orozco, J. Physica C **19**, 7113 (1986).
26. J. A. Munoz, E. Rodriguez, J. O. Tocho, and F. Cusso, J. Luminescence **72-74**, 233 (1997).
27. N. M. Bannon and J. Corish, Phil. Mag. A **51**, 797 (1985).
28. F. J. Lopez, H. S. Murrieta, A. Hernandez, and J. Rubio, Phys. Rev. B **22**, 6428 (1980).
29. J. E. Munoz-Santiuste and J. Garcia-Sole, Phys. Rev. B **38**, 10874 (1988-II).
30. J. Qi, M. Tanaka, J. S. Ahn, and Y. Masumoto, J. Luminescence **87-89**, 1102 (2000).
31. С. З. Шмурак, ФТТ **41**, 2139 (1999).
32. P. W. M. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids **51**, 35 (1990).
33. Б. И. Смирнов, *Структура и упрочнение кристаллов*, Наука, Ленинград (1981), с. 325.
34. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Письма в ЖЭТФ **61**, 583 (1995).
35. F. Jaque, G. Lifante, I. Aguirre de Carcer, F. Cusso, and T. Baddorey, Meas. Sci. Technol. **4**, 476 (1993).
36. J. Qi, M. Tanaka, J. S. Ahn, and Y. Masumoto, J. Luminescence **87-89**, 1102 (2000).
37. H. Nanto, Y. Hirai, M. Ikeda et al., Sensors Actuators A **53**, 223 (1996).
38. V. Chernov, V. Melendrez Ao, T. PETERS, and M. Barboza-Flores, Radiat. Meas. **33**, 797 (2001).