

08,07,05

Режимы генерации неравновесных димеров Eu^{2+} и влияние магнитного поля на их реконструкцию в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$

© Р.Б. Моргунов

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2010 г.
В окончательной редакции 16 сентября 2010 г.)

Экспериментально разделены три режима генерации примесно-вакансионных димеров Eu^{2+} , атомная структура которых определяется спин-селективным образом равновесных конфигураций в постоянном магнитном поле 5–15 Т в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$. Показано, что в условиях линейно нарастающих механических напряжений пластическая деформация кристаллов $\text{NaCl}:\text{Eu}$ ускоряет агрегацию примеси, создавая магниточувствительные димеры в десятки раз быстрее, чем при диффузионно-контролируемом режиме агрегации. В условиях линейно нарастающей относительной деформации магниточувствительные димеры появляются в результате разрушения преципитатов движущимися дислокациями. Идентификация димеров и определение их среднего спина в процессе спин-зависимой реорганизации их атомной структуры произведены с помощью оптической спектроскопии и SQUID-магнитометрии.

Работа частично поддержана РФФИ (гранты № 10-03-00314-а).

1. Введение

Магнитопластичность диамагнитных кристаллов объясняется спин-зависимыми переходами в парах неравновесных парамагнитных дефектов [1–3]. Знание этого факта не проясняет последовательности элементарных физических процессов, которые приводят к облегченному скольжению дислокаций в кристаллах в магнитном поле (МП). В частности, в литературе отсутствует единое мнение о природе носителей электронных спинов, участвующих в спин-зависимых процессах. Универсальный механизм влияния МП на пластичность ионных кристаллов был предложен в работах [4–6]. В его основе лежит представление о том, что в неравновесной системе стопор Ca^{2+} — атом Cl^- захваченной дислокации происходит кратковременное превращение диамагнитных равновесных ионов Ca^{2+} в парамагнитные частицы Ca^+ и Cl под действием упругих или электрических полей движущейся дислокации [4–6]. Механоиндуцированный перенос электрона между Ca^{2+} и Cl^- приводит к образованию двухспинового нанореактора: один неспаренный электрон находится на дислокации (атом Cl), другой — на стопоре Ca^+ . Рекомбинация получившегося нанореактора — спин-зависимый процесс, определяющий кулоновское взаимодействие дефектов и, следовательно, мощность стопора Ca^{2+} . Поэтому прохождение дислокации через стопор чувствительно к магнитному полю, управляющему мультиплетностью спиновой пары. В [6] предложен более детальный механизм, учитывающий, что ион Ca^{2+} в кристалле NaCl , как правило, образует диполь с рядом стоящей катионной вакансией: $\text{Ca}^{2+}V_{\text{Na}}^-$. Хотя упомянутые механизмы магнитопластичности не требуют переноса электронных спинов дислокацией и даже присутствия парамагнитной примеси в кристаллах, экспериментальная идентификация короткоживу-

щих промежуточных носителей спинов Ca^+ и Cl^- представляется проблематичной и до настоящего времени не была осуществлена.

Еще одна возможность влияния магнитного поля на подвижность дислокаций в ионных кристаллах была экспериментально обнаружена в [7] и многократно подтверждена в [8–16]. Она заключается в том, что магнитное поле изменяет сами дислокационные препятствия — кластеры ионов примеси. В [7–16] собраны надежные доказательства изменения состояния неравновесных кластеров парамагнитной примеси в ионных кристаллах в отсутствие подвижных дислокаций и пластической деформации. В [8] обоснована возможность применения теории спин-зависимых процессов для объяснения эффектов влияния МП на состояние примеси. Изменение атомной структуры кластеров в МП приводит к изменению механических, оптических и магнитных свойств кристаллов [14–16]. Подвижность дислокаций в этом случае является лишь косвенным индикатором изменений атомной структуры кластеров.

Таким образом, известные магнитопластические эффекты в диамагнетиках разделяют на два типа.

Эффекты первого типа можно назвать „динамическими“, так как они заключаются в изменении взаимодействия дислокаций со стопорами в процессе движения дислокаций, длительность которого в экспериментах составляет обычно от долей секунд до нескольких минут. Если нет дислокаций или они не двигаются, то „динамический“ магнитопластический эффект становится невозможным.

Эффекты второго типа заключаются в преобразовании самих дислокационных стопоров и не требуют присутствия и движения дислокаций в кристалле в моменты приложения магнитного поля [8–16]. Поэтому их можно

назвать „статическими“ эффектами влияния магнитного поля на пластичность и другие свойства кристаллов (в дальнейшем будем называть эти эффекты „статическими“). Все события, инициируемые магнитным полем в „статических“ эффектах, происходят в отсутствие пластической деформации (часто до нее), а времена магнитостимулированных перестроек кластеров примеси в кристаллах без дислокаций определяются диффузионной подвижностью ионов примеси и составляют, как правило, несколько десятков часов при комнатной температуре [8–16]. Упомянутые два типа магнитоэластических эффектов являются спин-зависимыми и могут наблюдаться в кристаллах как отдельно, так и одновременно. Одни и те же парамагнитные центры могут быть вовлечены сразу в оба спин-зависимых процесса [1–3].

Цель настоящей работы заключается в сравнительном анализе режимов термообработки и пластической деформации, генерирующих неравновесные димеры примеси Eu^{2+} , которые под действием магнитного поля спин-селективно переходят в атомные конфигурации, способствующие увеличению подвижности дислокаций в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$.

2. Физические свойства примеси Eu^{2+} в ионных кристаллах

Прежде чем обсуждать режимы генерации дефектов, проанализируем известные экспериментальные данные о состоянии примеси Eu в кристаллах NaCl с точки зрения ее участия в магнитоэластических эффектах. Примесь Eu растворяется в кристаллах NaCl в виде ионов Eu^{2+} , которые являются дефектами замещения и образуют пары с анионными вакансиями V_k^- , обеспечивая электронейтральность (пара $\text{Eu}^{2+}-V_k^-$ называется примесно-вакансионным диполем). Другие ионы Eu^+ и Eu^{3+} практически не образуются, так как их свободная энергия в решетке NaCl очень высока.

Основной путь возникновения кластеров Eu^{2+} заключается в термоактивированных перескоках диполей и их диффузионной агрегации. Процессом образования кластеров и преципитатов можно управлять, варьируя температуру. Возможная структура образующихся комплексов зависит от симметрии кристаллической решетки, ионных радиусов примеси и ионов решетки, а также от взаимодействия внутри кластера. Главный вклад в энергию связи кластера дают взаимодействия электростатической природы, зависящие от заряда его компонент и их спина (согласно принципу Паули). Конечные продукты агрегации Eu^{2+} в кристаллах NaCl хорошо известны. Крупные преципитаты EuCl_2 , образующиеся через длительное время агрегирования, надежно идентифицированы, а их структура установлена методами рентгеновской дифракции [17]. При этом каждому из типов образующихся преципитатов EuCl_2 соответствует отдельная полоса свечения в спектрах фотолюминесценции [18]. Это позволяет использовать фотолюминесценцию для оценки концентрации преципитатов и крупных

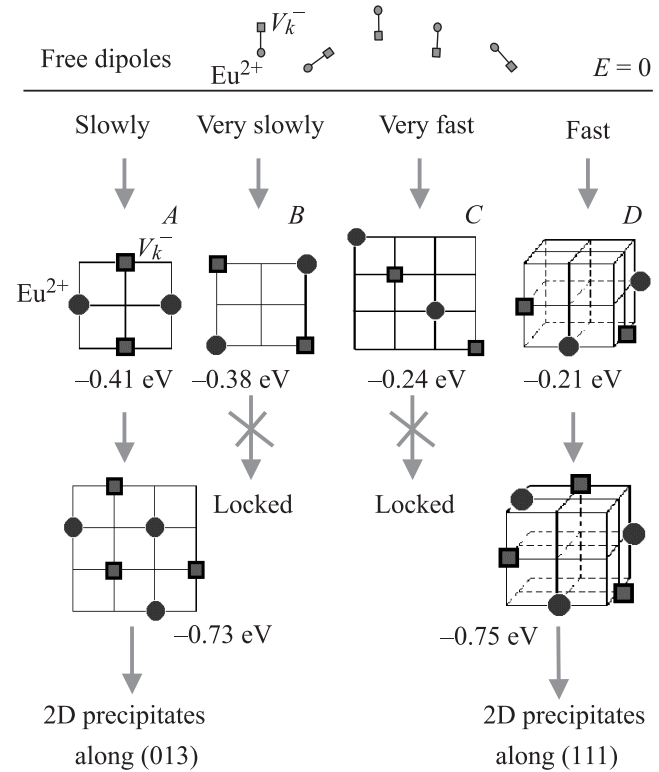


Рис. 1. Возможные пути агрегирования примесно-вакансионных диполей [23]. Под каждым типом димеров указаны теоретические значения энергии связи в расчете на один диполь. За нулевой уровень энергии принята свободная энергия изолированного примесно-вакансионного диполя.

кластеров примеси Eu^{2+} в ионных кристаллах, отличая их от диполей и мелких кластеров.

Начальные стадии агрегации диполей почти не исследованы, поскольку установить атомные конфигурации неупорядоченных комплексов, состоящих из нескольких атомов, невозможно методами рентгеновской дифракции. Однако именно начальные стадии зарождения кластеров наиболее важны, поскольку они определяют пути и кинетику всего последующего роста крупных преципитатов. Для ионных кристаллов с решеткой NaCl были выполнены теоретические расчеты кулоновской энергии димеров (пар диполей) [19], которых в решетке NaCl может существовать всего четыре типа (рис. 1).

Пути агрегации примеси разветвляются на стадии образования димеров. Именно эта стадия агрегации играет ключевую роль в формировании больших кластеров, поскольку возможность добавления следующих диполей к димеру зависит от его атомной структуры. На рис. 1 показаны димеры (A, D), добавление к которым еще одного диполя и получение тримера оказывается выгодным, а также те (B, C), которые не допускают присоединения дополнительных диполей. Некоторые „невыгодные“ конфигурации димеров образуются быстрее, и они должны быть разрушены термическими флуктуациями, высвободив диполи в пользу выгодных конфигураций ди-

меров. Поэтому процесс агрегации примеси не происходит однонаправленно и требует промежуточных стадий термоактивированного разрушения димеров [20,21].

Из этих надежно установленных фактов следует, что переключение каналов агрегирования примеси магнитным полем возможно только на той стадии, когда в кристаллах возникают димеры. Термические флуктуации разрушают димеры с энергиями активации 0.41, 0.38, 0.24 и 0.21 eV (рис. 1). При этом создаются разделенные пары ионов Eu^{2+} с нескомпенсированными электронными спинами. Например, в димере с энергией связи $E = -0.21$ eV (рис. 1) при комнатной температуре спины будут разделяться термическими флуктуациями за время $\tau \sim 10^{-4}$ s, определяемое из соотношения Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, где время ожидания $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s. Высвобожденные диполи не успевают удалиться далеко друг от друга и могут снова образовать тот или иной димер. Тип образующегося нового димера зависит от взаимной ориентации спинов в паре, унаследованной от предшествующего обменно-связанного состояния пары в отсутствие МП либо возникшей в результате изменения мультиплетности пары в МП.

Именно в этот короткий период „принятия решения“ магнитное поле вмешивается в эволюцию димеров, создавая предпочтительные ориентации спинов в парах и производя селекцию типа образующихся диполей и димеров. В [10–16] было экспериментально установлено, что „статический“ магнитоэластический эффект в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$ возникает на той стадии агрегации, когда образуются димеры при диффузионных встречах диполей Eu^{2+} .

3. Условия изменения структуры димеров под действием магнитного поля

Имеются четыре условия, необходимые для возникновения „статического“ магнитоэластического эффекта, обусловленного изменением атомной структуры димеров Eu^{2+} в монокристаллах NaCl .

1) Между ионами Eu^{2+} в паре должно существовать достаточно сильное обменное взаимодействие E_{ex} , большее энергии термических флуктуаций $E_{\text{fl}} \sim kT \sim 0.025$ eV при $T = 300$ K. Роль обменного взаимодействия заключается в сохранении взаимной ориентации спинов в паре (мультиплетности) в течение длительного времени при температурах, близких к комнатной. Все остальные виды взаимодействия (диполь-дипольное, спин-орбитальное, электростатическое, обусловленное избыточным зарядом, и др.) неспособны обеспечить корреляцию спинов в паре ионов. В экспериментах, в которых прямо измеряется магнитный момент или магнитная восприимчивость образца [9,16], наблюдается „спаривание“ спинов в димерах, что прямо доказывает существование достаточно сильного обменного взаимодействия в парах $\text{Eu}^{2+}-\text{Eu}^{2+}$.

С другой стороны, для объяснения магнитоэластических эффектов $\text{NaCl}:\text{Eu}$ необходимо также, чтобы обменная связь между ионами в димере не была слишком прочной, т.е. могла бы разрушаться термическими флуктуациями со средней энергией $kT \sim 0.025$ eV в течение короткого времени $\tau \sim 10^{-2}$ s, поскольку из экспериментов известно, что магнитное поле такой длительности способно эффективно влиять на пластичность и оптические свойства кристаллов [22]. Поэтому $E_{\text{ex}} < kT \ln(\tau/\tau_0) = 0.28$ eV, где $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s — частота тепловых атомных колебаний. Таким образом, димеры Eu^{2+} связаны обменным взаимодействием, энергия которого удовлетворяет условию $0.025 \ll E_{\text{ex}} < 0.28$ eV. Из рис. 1 следует, что в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$ существуют димеры с энергией связи, удовлетворяющей этому условию.

При заданной величине E_{ex} понижение температуры приводит к замораживанию димеров и замедлению их распада, что в свою очередь вызывает уменьшение магнитных эффектов. Этот эффект может быть скомпенсирован увеличением длительности экспозиции кристаллов в МП для накопления достаточного количества удачных попыток распада димеров [10–13]. Повышение температуры, напротив, ускоряет распады димеров, увеличивая этим вероятность их магнитоэластической перестройки и до определенного предела усиливая „статическую“ магнитоэластичность. Однако при этом увеличивается и скорость спин-решеточной релаксации, а также ускоряются процессы самопроизвольного превращения димеров в последующие продукты агрегации по другим каналам, нечувствительным к МП. В конечном итоге рост температуры приводит к тому, что промежуток времени, в течение которого распадаются димеры, сильно сужается, а их максимально достижимая концентрация уменьшается, ослабляя магнитоэластический эффект [10–13]. Таким образом, для каждого значения E_{ex} , задаваемого типом примеси, имеется определенный температурный и временной интервал, оптимальный для наблюдения „статических“ магнитоэластических эффектов.

2) Зеемановская энергия ионов в стабильном димере $E_{Z_{\text{zem}}} \sim \mu_B g S B \sim 0.5-5 \cdot 10^{-3}$ eV при лабораторных магнитных полях $B = 1-10$ T значительно ниже энергии обменного взаимодействия E_{ex} . МП в этих условиях неспособно повлиять на стабильный димер. Это ограничение преодолевается тем, что димер, пребывая основном количестве времени в обменно-связанном состоянии, должен быть подвержен внешним возмущениям, которые „растягивали“ бы его до таких расстояний между ионами, при которых энергия обменного взаимодействия в удаленных частицах пары оказывалась бы сравнимой с зеемановским расщеплением $E_{\text{ex}}(r) \sim E_{Z_{\text{zem}}}$. Внешним возмущением могут быть, например, термические флуктуации, обеспечивающие кратковременное перепрыгивание парамагнитных ионов в вакантные узлы решетки (вакансии являются неотъемлемой частью примесно-вакансионного диполя). Это согласуется с тем, что

понижение температуры приводит к исчезновению „статического“ эффекта [10–13]. При достаточно высоких температурах в короткоживущих термовозбужденных состояниях „растянутых“ димеров под действием МП происходит интеркомбинационная конверсия, изменяющая полный спин пары и спин-зависимую часть электростатического взаимодействия частей димера. Поэтому исходная атомная конфигурация становится невыгодной, и сначала образуются освобожденные диполи, а затем из них возникают другие типы димеров, изображенных на рис. 1. В отсутствие магнитного поля существует запрет на изменение полного спина пары, и тогда распад димеров происходит по другим, значительно более медленным каналам.

3) Время жизни димера в возбужденном состоянии τ_{life} должно быть больше длительности спиновой конверсии в МП τ_{trans} , но короче времени спин-решеточной релаксации τ_{rel} . В этом случае магнитное поле будет успевать изменять ориентацию спинов в паре, а термические флуктуации — нет. Таким образом, пара спинов в „растянутом“ димере может рассматриваться как короткоживущая система с эффективной спиновой температурой, близкой к нулю. Этому условию нетрудно удовлетворить в ионных кристаллах при температурах, близких к комнатной. Например, в МП ~ 0.1 Т длительность спиновой конверсии, рассчитанная в рамках Δg -механизма, составляет $\tau_{\text{trans}} \sim h/\mu_B \Delta g B \sim 10$ ns. Здесь принято, что разность g -факторов двух ионов в паре составляет $\Delta g \sim 10^{-3}$. Эта оценка величины Δg следует из измерений анизотропии g -факторов примесно-вакансионных диполей ионов Eu^{2+} методом ЭПР [21]. Не исключено, что сверхтонкое взаимодействие или релаксационный механизм также могут влиять на длительность спиновой конверсии в парах ионов. Однако и для этих механизмов легко получить длительность спиновой конверсии, которая оказывается такого же порядка величины ~ 10 ns. Например, константа сверхтонкого взаимодействия для ^{151}Eu составляет $A = -42.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, а ее величина в изотопе ^{153}Eu — $A = -19.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [21]. Поэтому наличие в паре ионов двух разных изотопов приводит к величине $\tau_{\text{trans}} \sim h/\Delta A \sim 10$ ns. Подобное обсуждение последствий, к которым приводит спиновая конверсия в паре ионов, выходит за рамки настоящей работы и приведено в [8].

Время спин-решеточной релаксации для иона Eu^{2+} в кубических ионных кристаллах составляет $\tau_{\text{rel}} \sim 10^3$ ns при $T = 300$ К [23,24]. Это значение получено прямыми измерениями методом импульсного ЭПР для ионов Eu^{2+} [23,24]. Поэтому, если допустить, что длительность жизни возбужденного состояния пары $\tau_{\text{life}} \sim 100$ ns, то условия, необходимые для термической изоляции пары и времени ее жизни, будут выполнены одновременно, т.е. $\tau_{\text{trans}} < \tau_{\text{life}} < \tau_{\text{rel}}$.

Имеется достаточно оснований для того, чтобы считать, что $\tau_{\text{life}} \sim 100$ ns в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$. Эта длительность получена путем измерения величины магнитопластического эффекта под действием прямоугольных

импульсов микроволнового поля различной длительности при одновременном действии постоянного поля [22]. Пороговая наименьшая длительность импульса микроволнового поля отвечает частоте 100 МГц или времени жизни пары $\tau_{\text{life}} \sim 100$ ns. Такое же по порядку величины значение ΔB получается из независимой оценки времени жизни пары через ширину линии ЭПР, детектируемого по изменению пластичности $\tau_{\text{life}} \sim h/\mu_B g \Delta B \sim 100$ ns [2].

4) Димер должен быть неравновесным, т.е. энергетически „невыгодным“. Другими словами, должна существовать возможность атомарной перестройки димера, которая приводила бы к понижению его свободной энергии. Выполнение одних только перечисленных выше трех условий в равновесной системе не вызовет значительных эффектов влияния МП, так как будет отсутствовать термодинамическая выгода и, следовательно, движущая сила процесса. Не магнитное поле, а именно возможность понижения термодинамического потенциала путем дальнейшей агрегации примеси вызывает преобразование димера в другую конфигурацию, переход в которую запрещен по спину в отсутствие МП в силу принципа Паули.

Все перечисленные выше свойства примеси Eu в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$ (см. условие 3), а также условия „статических“ эффектов в них (см. условие 4) относятся к механизмам влияния поля на уже готовые димеры и не рассматривают пути возникновения этих димеров. Далее обсуждаются именно источники и кинетика генерации димеров, которыми обусловлена магнитопластичность кристалла $\text{NaCl}:\text{Eu}$.

4. Димеры Eu^{2+} , образующиеся в процессе агрегации диполей. Режим „объемной диффузии“

Монокристаллы $\text{NaCl}:\text{Eu}$ (~ 0.01 at.%) были использованы для исследования диффузионно-контролируемой агрегации примесно-вакансионных диполей $\text{Eu}^{2+}-V_k^-$ и ее влияния на магнитные и оптические свойства образцов в МП. Выдержка кристаллов при 770 К в течение двух часов приводила к полному растворению всех кластеров и обеспечивала преимущественное пребывание примеси в кристаллической решетке в виде изолированных примесно-вакансионных диполей $\text{Eu}^{2+}-V_k^-$. Это было установлено методами ЭПР и фотолюминесценции, позволяющими идентифицировать диполи европия в кристаллической решетке [21]. Быстрое охлаждение отожженных кристаллов со средней скоростью ~ 5 К/мин до комнатной температуры (закалка) использовалось для замораживания высокотемпературного неравновесного состояния диспергированной примеси. Это давало возможность для наблюдения последующих относительно медленных вариаций физических свойств кристаллов, связанных с агрегацией примеси при температуре $T = 293$ К.

Для измерений магнитного момента образца M на различных стадиях агрегирования примеси был ис-

пользован SQUID-магнитометр. Интерес представляли сравнительно короткие начальные стадии агрегации. Среднее расстояние между отдельными расстовренными в решетке диполями составляло около $d \sim 100 \text{ \AA}$ при концентрации европия 0.01 at%. Таким образом, время ожидания встречи двух диполей в результате их случайных термоактивированных скачков составляет $t \sim d^2/2D \sim 1.5 \cdot 10^5 \text{ s}$ ($\sim 45 \text{ h}$) при коэффициенте диффузии $D \sim 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$, типичном для димеров двухвалентных примесей в кристаллах NaCl при комнатной температуре. Поэтому в течение 100 h после закаливания кристалла осуществлялись последовательные измерения зависимости $M(T)$. Само измерение зависимости $M(T)$ занимало 2 h, что в масштабе времен диффузионных процессов можно рассматривать как „быстрое“ измерение.

Поскольку парамагнитные частицы подчиняются закону Кюри $M = C/T$, отклонение от него удобно обнаруживать в координатах $MT(T)$, так как в этом случае небольшие вариации M , вызванные образованием кластеров, не маскируются общей тенденцией роста M при охлаждении. В этих координатах при $T \gg Sg\mu_B B/k$ наблюдается горизонтальная линия, параллельная оси T . При температурах ниже $T \sim Sg\mu_B B/k$ наблюдается отклонение от горизонтальной линии, которое несет информацию о величине среднего спина частиц в парамагнетике.

Зависимость $M_{\text{Eu}}(T)T$ была аппроксимирована двумя вкладками от диполей (их количество x_1) и димеров всех возможных конфигураций (их количество x_2). Таким образом, парамагнитный вклад примеси вычислялся по формуле $M_{\text{Eu}} = M_{\text{dip}} + M_{\text{dim}}$. Наличием более сложных комплексов пренебрегали, так как они не успевают сформироваться через 45 h после закалки кристаллов. Вклад диполей M_{dip} был учтен с помощью функции Бриллюэна $B_S(\xi)$, описывающей температурную зависимость магнитного момента при температурах, меньших $T \sim Sg\mu_B B/k$,

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

где μ_B — магнетон Бора, $g = 2$ — g -фактор, k_B — постоянная Больцмана, $S = 7/2$ — величина спина отдельного иона Eu^{2+} , $\xi = \frac{g\mu_B H}{k_B T}$ и

$$B_S(\xi) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth}\left(\frac{2S+1}{2S} \xi\right) - \frac{1}{2S} \text{cth}\left(\frac{\xi}{2S}\right). \quad (2)$$

Вклад димеров M_{dim} был рассчитан суммированием всех возможных спиновых состояний со спином в диапазоне от 0 до $S_{\text{max}} = 2S_{\text{Eu}} = 7$, определяемым обменным взаимодействием J в димере, значительно превышающим kT

$$M_{\text{dim}} = \frac{1}{2} x_2 g \mu_B \frac{\sum_{s=0}^{S_{\text{max}}} \exp\left(\frac{Js(s+1)}{k_B T}\right) \text{sh}\left(\frac{2s+1}{2s} \xi\right) s B_s(\xi)}{\sum_{s=0}^{S_{\text{max}}} \exp\left(\frac{Js(s+1)}{k_B T}\right) \text{sh}\left(\frac{2s+1}{2s} \xi\right)}, \quad (3)$$

где $\xi = Sg\mu_B B/kT$. Аппроксимация экспериментальных зависимостей с помощью функции $M_{\text{Eu}}(T)T =$

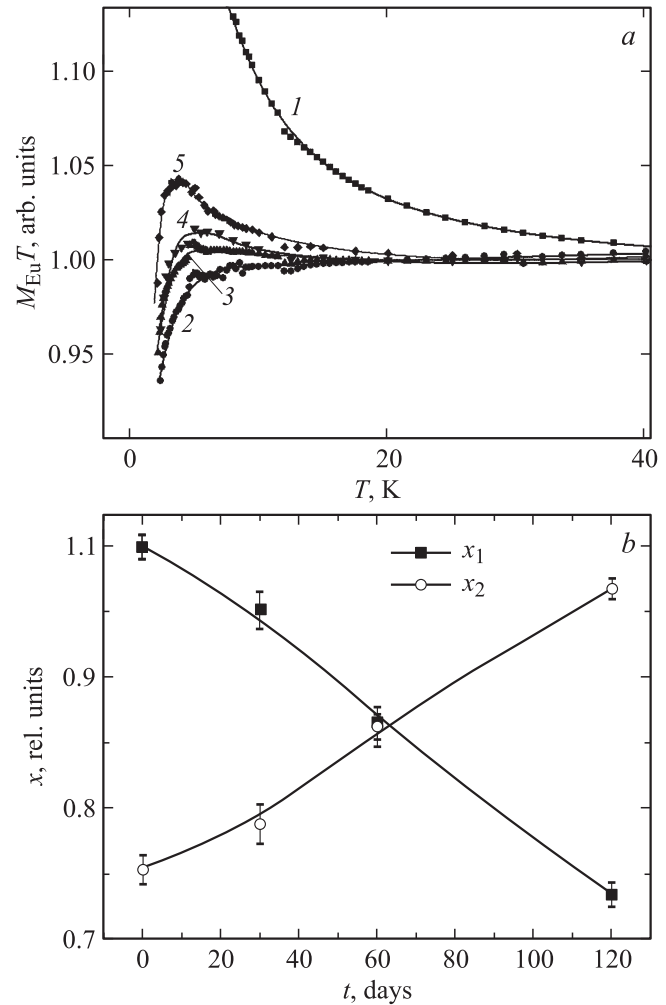


Рис. 2. *a)* Зависимость величины $M_{\text{Eu}}T$ от температуры в „as grown“ кристалле. 1 — до закалки, 2 — после закалки через 5 (2), 720 (3), 1440 (4) и 2880 h (5). Сплошными линиями показана аппроксимация суммой вкладов диполей и димеров (см. текст). *b)* Зависимости относительных концентраций изолированных диполей x_1 и димеров x_2 от времени, прошедшего после закаливания кристаллов NaCl:Eu.

$= (M_{\text{dip}}(T) + M_{\text{dim}}(T))T$ была получена для различных промежутков времени, прошедшего после закалки (рис. 2, *a*). Хорошее совпадение расчетных кривых с экспериментальными данными подтверждает правильность выбранного приближения „диполи + димеры“ и позволяет получить зависимости концентраций димеров и диполей от времени (рис. 2, *b*). Количество диполей уменьшается, а количество димеров увеличивается со временем, как и следовало ожидать для системы агрегирующей примеси (рис. 2, *b*).

Ожидая результатов диффузионной миграции диполей в течение 45 h, можно было рассчитывать, что за это время образуется максимально возможное количество димеров, и, следовательно, величина магнитоэластического эффекта будет максимальной. Эксперименты [9–16] полностью подтверждают это предположение. Поэтому

решающую стадию измерения спинов димеров проводили именно тогда, когда их концентрация и величина магнитоэластического эффекта максимальны, т.е. через 45–50 h после закаливания кристалла.

Если предположения о механизмах влияния поля на димеры Eu^{2+} верны, то исходные и конечные спины димеров (до и после приложения магнитного поля) должны быть различны. Выполнение этого фундаментального требования спиновой химии к предшественникам и продуктам спин-зависимой магнитоэластичности не проверялось до настоящего времени. В результате в отсутствие информации о начальных и конечных спинах димеров эксперименты с магнитрезонансным изменением пластичности можно интерпретировать двояко (см. обзоры [1–3]), в том числе обходясь без предположений о короткоживущих парах частиц и представлений спиновой химии.

Мы воспользовались тем обстоятельством, что средний спин смеси димеров и диполей может быть определен из функции Бриллюэна, с помощью которой аппроксимировали температурную зависимость магнитного момента при низкой температуре $T = 2$ К. Такое измерение должно включать два режима SQUID-магнитометра: 1) измерительный, осуществляемый в слабом магнитном поле 0.3 Т, которое не может повлиять на состояние димеров (этот режим применяется дважды — до и после приложения сильного поля); 2) активный, когда включается максимальное магнитное поле 5 Т при высокой температуре $T = 300$ К и в течение часа происходит накопление преобразованных димеров с измененным полным спином.

Было установлено, что пребывание кристаллов в магнитном поле 5 Т при 300 К изменяет форму зависимости $M_{\text{Eu}}(T)$ в низкотемпературной области, где кривизна зависимости $M_{\text{Eu}}T(T)$ определяется величиной спина частиц (рис. 3). Было проверено, что сам по себе кратковременный (40 min) нагрев образца до температуры 300 К не влияет на магнитные свойства образца (рис. 3). Кроме того, приложение магнитного поля 5 Т при 2 К не вызывало изменений зависимости $M_{\text{Eu}}(T)T$, что подтверждает необходимость высоких температур для генерации короткоживущих состояний димеров и свидетельствует об отсутствии артефактов, обусловленных остаточным полем магнитометра.

Расчетные функции Бриллюэна отдельных диполей ($S = 7/2$), димеров с максимально возможным спином ($S_{\text{max}} = 7$) и тримеров с максимально возможным спином ($S_{\text{max}} = 21/2$) показаны на рис. 3 для сравнения. Экспериментальные кривые лежат между двумя расчетными функциями Бриллюэна диполей и димеров. Средний спин, определенный из точной аппроксимации, до приложения магнитного поля был равен $S = 6.2 \pm 0.2$, а после приложения магнитного поля $S = 4.8 \pm 0.1$. Таким образом, наблюдаемое изменение зависимости $M_{\text{Eu}}(T)T$ под действием магнитного поля необходимо интерпретировать как результат изменения среднего спина димеров, которые под действием МП перешли в другие состояния с меньшим спином.

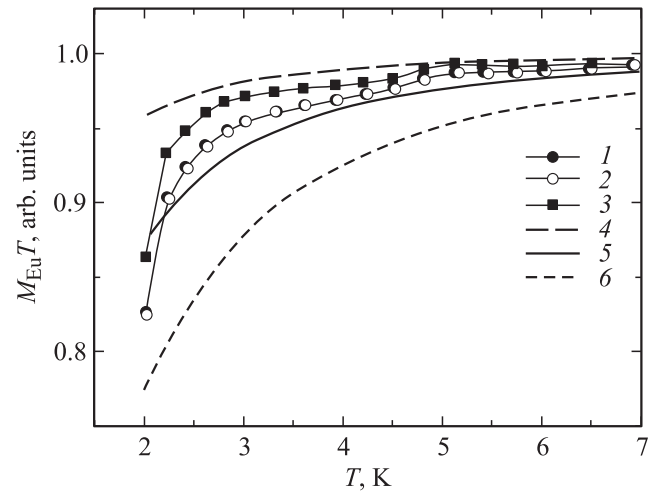


Рис. 3. Температурные зависимости эффективного произведения магнитного момента примеси Eu , умноженного на температуру, в различных условиях. 1–3 — экспериментальные зависимости $M_{\text{Eu}}T$, полученные при первом измерении до экспозиции в поле 5 Т (1), при втором измерении после процедуры отогрева, проведенной до экспозиции при 5 Т (2), при третьем измерении после экспозиции при 5 Т (3); 4–6 — расчетные зависимости $M_{\text{Eu}}T$, полученные из функции Бриллюэна, описывающей изолированные диполи со спином $S = 7/2$ (4), димеры с максимально возможным спином $S = 7$ (5), тримеры с максимально возможным спином $S = 21/2$ (6).

Например, наблюдаемые изменения S можно было бы интерпретировать так. До приложения магнитного поля в кристалле были диполи со спином $S = 7/2$ (30%) и димеры со спином $S = 7$ с параллельными спинами ионов Eu^{2+} (70%). После приложения магнитного поля доли этих же частиц стали равны 68 и 32% соответственно. Таким образом, под действием МП 38% диполей высвободилось из распавшихся димеров.

Разумеется, на основании имеющихся данных мы не можем достоверно утверждать, что имеет место именно такой сценарий развития событий в МП, поскольку в общем случае в спин-зависимых процессах могут участвовать также димеры с другим спином $S < 7$. Однако приведенные выше оценки дают представление о масштабах изменений, произошедших в подсистеме дислокационных стопоров разной силы, которыми являются как диполи, так и димеры. Под действием МП 5 Т наблюдается изменение концентраций дефектов на десятки процентов величины.

Для сравнения напомним, что в равновесной системе димеров и диполей в магнитном поле 5 Т при 300 К можно было бы ожидать относительного изменения концентрации этих дефектов не более чем на величину $Sg\mu_B/kT \sim 3\%$. Таким образом, именно неравновесность подсистемы примесных центров является условием значительных магнитных эффектов в ионных кристаллах.

Мы воспользовались еще одним преимуществом примеси европия, ионы которого Eu^{2+} являются удобными

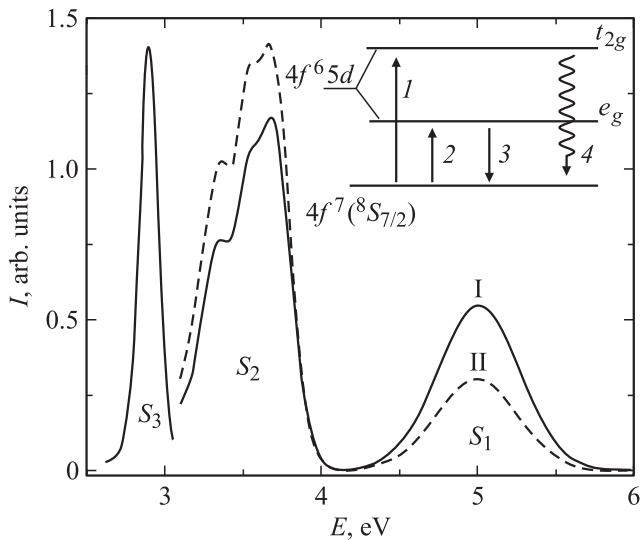


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (S_3) и ее возбуждения (S_1 и S_2) для свежезакаленных монокристаллов $\text{NaCl}:\text{Eu}$. I — до выдержки в МП, II — после выдержки при $B = 15 \text{ T}$ в течение 30 min. На вставке — схема соответствующих электронных переходов, отмеченных стрелками: 1 — полоса возбуждения S_1 , 2 — полоса возбуждения S_2 , 3 — полоса излучения S_3 , 4 — безызлучательный переход, имеющий низкую вероятность.

люминесцентными метками и позволяют обнаруживать изменения структуры димеров и более сложных кластеров по спектрам возбуждения фотолюминесценции. Возбуждение ионов Eu^{2+} ультрафиолетовым светом 350 nm вызывает электронные переходы из состояний $4f^7$ в состояние $4f^6 5d$, расщепленное на два подуровня с разной симметрией t_{2g} и e_g [21]. Излучательная релаксация (люминесценция) возбужденных ионов происходит из состояния e_g с вероятностью $\sim 99\%$, в то время как из состояния t_{2g} сначала происходят безызлучательные переходы на уровень e_g , а уже потом осуществляется излучательный переход. Поэтому излучение диполей наблюдается в одной и той же полосе 427 nm, а в спектрах возбуждения люминесценции возникает две полосы поглощения (рис. 4). Соотношение между интегральными интенсивностями полос возбуждения люминесценции S_1/S_2 характеризует распределение между излучательными и безызлучательными процессами, которое зависит от параметра расщепления уровней кристаллическим полем $10 Dq$ и определяется локальным атомным окружением иона, различающимся в диполях и димерах [21]. Поэтому описанное выше изменение компонент смеси димеров и диполей в магнитном поле должно влиять на спектры возбуждения фотолюминесценции. В кристаллах, в которых в течение 50 h после закалки произошло диффузионное образование димеров, измеряли спектры возбуждения до и после приложения постоянного магнитного поля 15 T при 293 K. Излучение регистрировали в полосе диполей 427 nm. Было установлено, что МП уменьшает

отношение интенсивностей полос S_1/S_2 в пользу излучательных переходов, которые преобладают в свободных диполях и ослаблены в димерах [21]. Таким образом, вывод о высвобождении диполей из димеров, сделанный при исследовании намагниченности этих дефектов, подтверждается независимыми измерениями спектров фотолюминесценции.

Для того чтобы магнитное поле могло повлиять на подвижность дислокаций, а также оптические или магнитные свойства димеров, необходимо дожидаться, чтобы димеры сформировались в свежезакаленных кристаллах. В описанных выше опытах это происходило диффузионным путем, требуя паузы 45–50 h после закаливания для накопления димеров. Эта стадия накопления димеров является лимитирующей и полностью определяет возможность наблюдения „статического“ магнитоэластического эффекта. Поэтому такой режим изучения магнитоэластичности можно назвать режимом объемной диффузии. Рассмотрим другие ситуации, в которых димеры появляются значительно быстрее, чем в описанных выше опытах, и не требуют предварительной термообработки кристаллов.

5. Димеры Eu^{2+} , образованные деформационно-ускоренной агрегацией. Режим „быстрой диффузии“ ($d\sigma/dt = \text{const}$)

В состаренных кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$, которые не были подвергнуты термической обработке, помимо диполей имеются крупные примесные преципитаты, вырастающие за несколько лет при комнатной температуре. Поэтому спектры люминесценции помимо полосы при 427 nm, относящейся к диполям и димерам, содержат несколько других полос (рис. 5, a). Состаренные кристаллы деформировались в так называемой „мягкой“ деформационной машине в режиме постоянной скорости нарастания механических напряжений ($d\sigma/dt = \text{const}$). Их пластическая деформация приводила к перераспределению интенсивности полос люминесценции в разных участках спектра и появлению дополнительных полос люминесценции (рис. 5, a). Разложение спектра на гауссовы компоненты показало, что количество диполей уменьшалось после деформации кристаллов, а количество преципитатов EuCl_2 , лежащих в плоскости (013), возрастало. Следовательно, пластическое деформирование кристаллов в режиме $d\sigma/dt = \text{const}$ стимулирует образование кластеров из отдельных диполей. Поскольку длительность пластической деформации в наших опытах не превышала 30 min, можно сделать вывод, что агрегация примеси происходила значительно быстрее, чем в случае объемной диффузии, описанной в предыдущем разделе. Ускорение этого процесса в деформируемых кристаллах в отсутствие магнитного поля можно объяснить, например, быстрой диффузией в упругих полях дислокаций. Известно, что вокруг

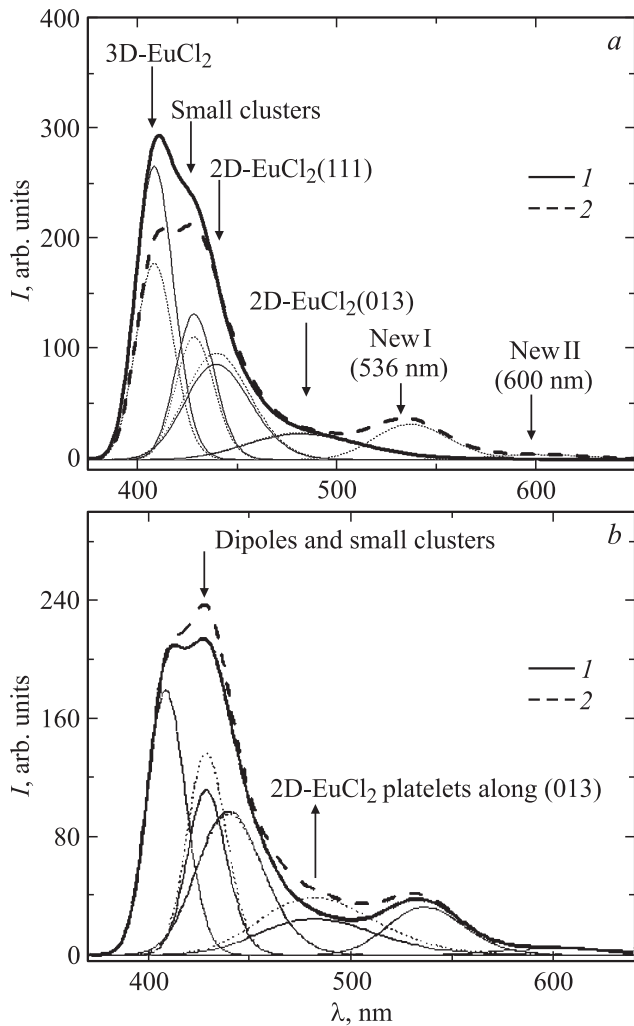


Рис. 5. *a*) Спектры люминесценции кристаллов NaCl:Eu до деформации (1) и после деформации $\varepsilon = 10\%$ при $B = 0$ Т (2). Стрелками отмечены линии люминесценции, отвечающие свечению различных примесных комплексов. *b*) Спектры люминесценции кристаллов NaCl:Eu, деформированных до $\varepsilon = 10\%$ при $B = 0$ (1) и 15 Т (2). Стрелками отмечены положения центров полос, отвечающих различным примесным дефектам. Полосы „new“ появляются только после пластического деформирования кристаллов в отличие от остальных полос, присутствующих и до деформации кристаллов. Разложение спектров люминесценции на отдельные составляющие отвечает сумме гауссовых компонент в шкале энергии (показано тонкими линиями).

ядер дислокаций образуются облака примеси, которые представляют собой зоны с облегченной диффузионной подвижностью примеси. Вполне вероятно, что за время пластической деформации в этих зонах могут ускоренно образовываться простейшие кластеры — димеры и тримеры. Поэтому описанный выше режим пластического течения можно назвать режимом быстрой диффузии.

Чтобы проверить, образуются ли магниточувствительные димеры в процессе агрегации примеси, ускоренной

пластической деформацией, фотолюминесценция изучалась также в кристаллах, которые деформировались в магнитном поле 15 Т (рис. 5, *b*). Наличие магнитного поля в процессе деформирования приводило к тому, что в процессе пластической деформации возрастала полоса при 427 нм, соответствующая диполям, т. е. магнитное поле оказывает противоположное влияние на концентрацию диполей по сравнению с пластической деформацией. Это согласуется с результатами, полученными в режиме объемной диффузии. Кроме того, этот результат показывает, что укоренная агрегация примеси под действием пластической деформации приводит к появлению магниточувствительных димеров за времена, значительно более короткие, чем в режиме объемной диффузии.

6. Димеры Eu^{2+} , образованные при разрушении крупных преципитатов движущимися дислокациями. Режим „перерезания“ ($d\varepsilon/dt = \text{const}$)

В следующей серии опытов использовали так называемую „жесткую“ деформационную машину, обеспечивающую линейно нарастающую со временем деформацию кристаллов ($d\varepsilon/dt = \text{const}$). Состаренные кристаллы NaCl:Eu, содержащие как отдельные диполи, так и крупные кластеры, деформировали в отсутствие магнитного поля при 300 К, измеряя спектры фотолюминесценции как до пластической деформации, так и на разных ее стадиях. Было установлено, что пластическая деформация в этом режиме приводит к уменьшению доли двумерных преципитатов EuCl_2 в пользу диполей и димеров в отсутствие магнитного поля (рис. 6, *a*). Так как пластическая деформация в этой серии опытов вызывала не агрегацию диполей, а их образование путем разрушения крупных преципитатов, используемый режим пластической деформации можно назвать режимом перерезания. Если образец, подвергнутый такой деформации, затем помещали в МП 15 Т на 30 мин, то наблюдалось перераспределение полос фотолюминесценции в спектре (рис. 6, *b*): интенсивность полосы свободных диполей при 427 нм уменьшалась, а интенсивность полосы преципитатом при 485 нм возрастала. Другие полосы были нечувствительны к приложению магнитного поля. В [15] подробно описаны опыты, в которых поэтапное добавление степени деформации кристаллов приводило к генерации все большего количества магниточувствительных димеров. Таким образом, пластическая деформация NaCl:Eu в жесткой деформационной машине приводит к быстрому формированию магниточувствительных димеров, которые возникают в результате разрушения крупных преципитатов движущимися дислокациями.

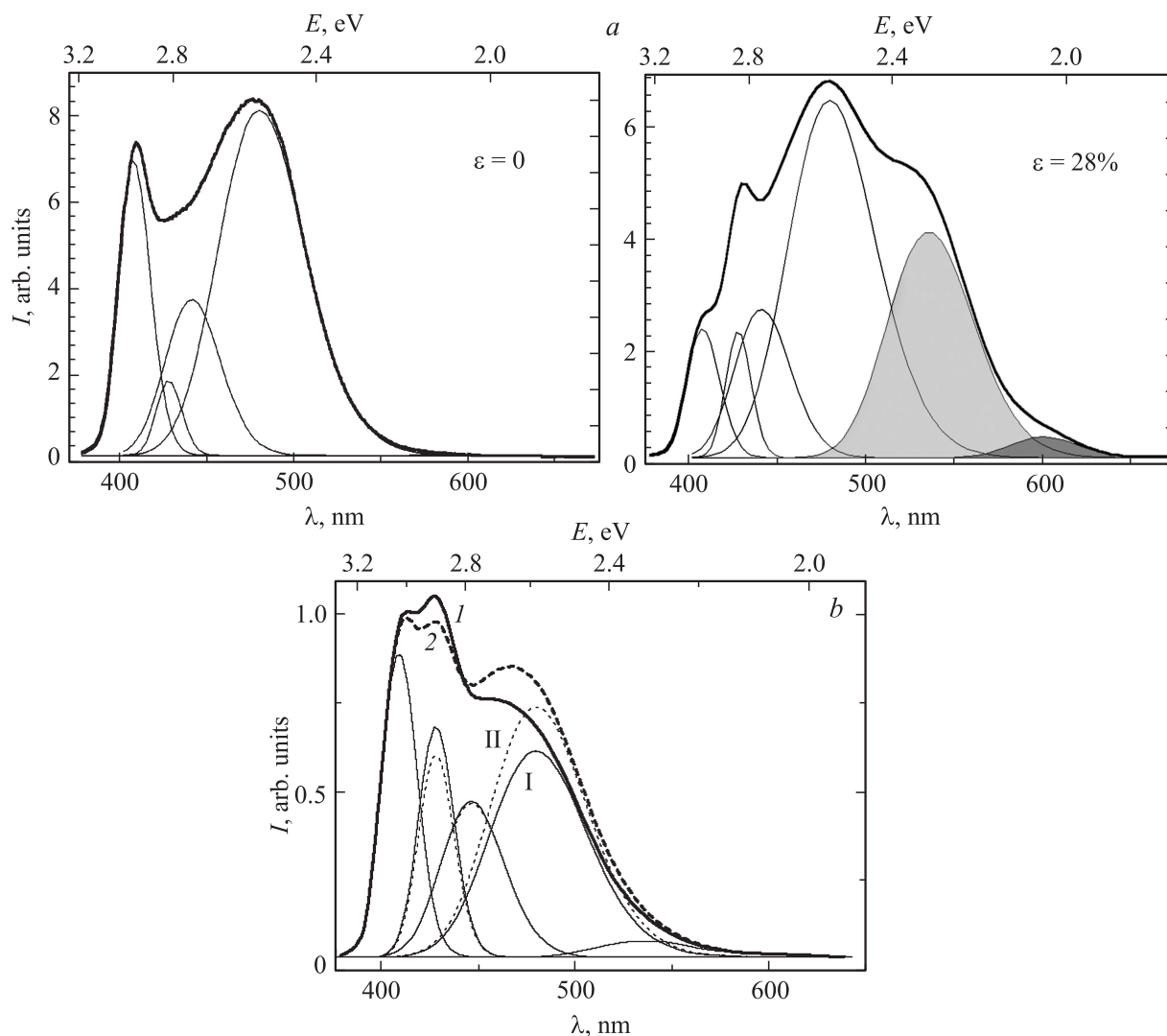


Рис. 6. *a)* Спектры люминесценции монокристалла $\text{NaCl}:\text{Eu}$, содержащего преципитаты, до ($\varepsilon = 0$) и после пластической деформации ($\varepsilon = 28\%$). Разложение спектра на отдельные составляющие, соответствующие разным примесным дефектам, показано тонкими линиями. Отдельные составляющие являются функциями Гаусса в шкале энергии. Две появившиеся после деформации линии выделены серым. *b)* Спектры фотолюминесценции состаренных кристаллов $\text{NaCl}:\text{Eu}$, деформированных до $\varepsilon = 2\%$, до экспозиции (1) и после экспозиции в МП 15 Т в течение 30 min (2). I — разложение на гауссовы компоненты до экспозиции в МП, II — после экспозиции.

7. Кинетика магнитоэластического эффекта в различных режимах генерации магниточувствительных димеров

Суммируя приведенные выше результаты экспериментов, можно выделить три режима формирования димеров, на которые влияет магнитное поле (рис. 7).

1) Режим объемной диффузии реализуется в отсутствие дислокаций и пластической деформации. После отжига кристаллов и их закалки в них образуются отдельные диполи, мигрирующие по кристаллу и агрегирующиеся в простейшие кластеры — димеры. Поэтому магнитоэластические эффекты в этом случае возник-

ают в результате длительного ожидания накопления димеров. Сходные по внешним признакам „статические“ магнитоэластические эффекты были обнаружены в ионных кристаллах с другими типами примеси [1–3], в металлах [25] и полупроводниках [26–29].

2) Режим быстрой диффузии (рис. 7) сходен с предыдущим, за исключением того, что диффузионные коэффициенты сильно уменьшаются в кристаллах с дислокациями, что приводит к быстрому образованию димеров за время пластической деформации кристаллов. Магнитное поле оказывает такое же влияние на димеры, как и в режиме объемной диффузии, т.е. приводит к высвобождению диполей, увеличивая соответствующую полосу люминесценции. Очевидно, влияние димеров, формирующихся под действием пластической деформа-

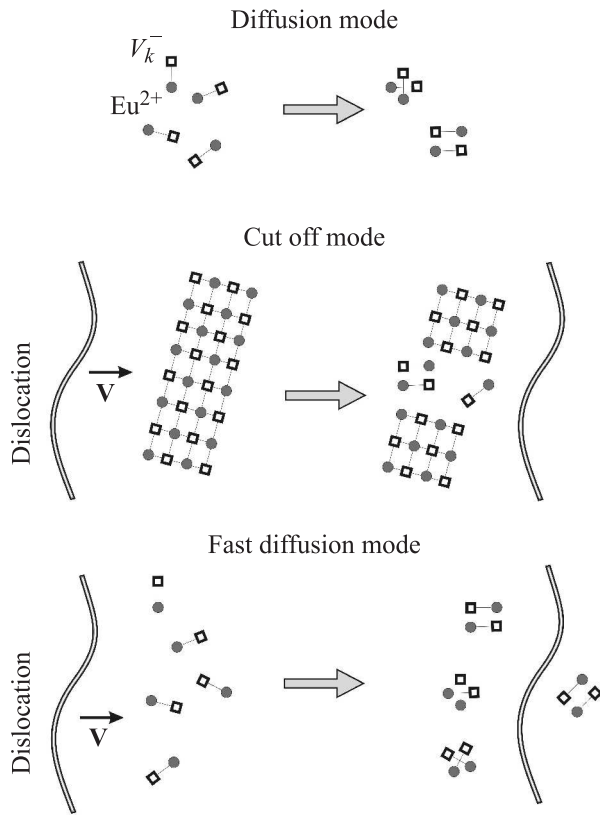


Рис. 7. Три режима зарождения магниточувствительных димеров в кристаллах NaCl:Eu. Диффузионный режим (diffusion mode) отвечает процессам агрегирования примесно-вакансионных диполей в объеме недеформированных кристаллов и рассматривается при описании эффектов „магнитной памяти“ в магнитоэластическом эффекте. Режим перерезания (cut off mode) наблюдается в процессе пластической деформации и разрушения крупных преципитатов примеси движущимися дислокациями. Режим быстрой диффузии (fast diffusion mode) наблюдается в пластически деформируемых кристаллах и отличается от диффузионного режима тем, что диффузия протекает значительно быстрее под действием полей упругих напряжений дислокаций.

ции, на подвижность дислокаций значительно выше, чем влияние тех димеров, которые формируются в объеме кристалла в режиме объемной диффузии. Влияние дислокаций на скорость диффузии означает, что именно те кластеры, которые ускоренно образовались в пластически деформированных кристаллах, и являются главными препятствиями для движения дислокаций. Это означает, что для обнаружения заметных магнитоэластических эффектов в режиме быстрой диффузии в магнитном поле достаточно преобразовать лишь небольшое количество димеров вокруг дислокационных ядер. Это количество димеров может быть незамеченным при спектроскопических исследованиях. Однако в отличие от режима объемной диффузии каждое такое событие при деформировании кристаллов в магнитном поле „попадает в цель“, увеличивая подвижность дислокаций. Существование режима быстрой диффузии подтверждается также

экспериментами, в которых магнитное поле 15 Т влияет на статистику скачков в режиме ступенчатого деформирования кристаллов [30,31], которое, как известно, определяется конкуренцией диффузионного образования примесных атмосфер и отрыва от них дислокаций (эффект Портевена–Ле-Шателье).

Независимые исследования оптических свойств примеси европия в ионных кристаллах показали, что диффузия и образование кластеров происходят значительно быстрее в пластически деформированных кристаллах [32]. Этот же вывод получен методом ядерного магнитного резонанса авторами [33]. В упомянутых работах количество примеси, вовлеченной в режим ускоренной диффузии, оказывается вполне доступным для регистрации оптическими методами, как и в наших экспериментах. Это указывает на то, что радиус действия упругих полей дислокаций значительно больше, чем радиус ядра дислокаций. Ускоренная диффузия в ядрах дислокаций, вероятно, не играет заметной роли, поскольку суммарный объем, заматаемый дислокационными трубками, мал по отношению к объему кристалла. Вероятнее всего, примесь ускоренно агрегируется в дислокационных атмосферах на больших расстояниях от дислокационных ядер в области радиусом $R \sin 10 \text{ nm}$. При таком радиусе взаимодействия дислокаций с примесью и относительной деформации кристалла $\varepsilon \sim 5\%$ доли объема кристалла, „заметенного“ дислокациями с эффективным радиусом $R = 10 \text{ nm}$, составляет $\sim 1\%$, если длина дислокационных линий $\sin 100 \mu\text{m}$. Этого вполне достаточно для регистрации оптическими методами (их точность позволяет регистрировать менее $\sim 1\%$ модифицированной примеси). Для режима „перерезания“ в кристаллах NaCl:Eu ранее был установлен радиус эффективного взаимодействия дислокаций с различными кластерами европия, который в некоторых случаях достигает $\sim 10b = 3.9 \text{ nm}$ ($b = 3.9 \text{ \AA}$ — модуль вектора Бюргера) [34].

В режиме ускоренной диффузии эффективный радиус значительно больше, поскольку соответствующие энергии активации диффузионной подвижности примесно-вакансионных диполей ($\sim 0.6 \text{ eV}$), а тем более внутрикластерных преобразований ($\sim 1 \text{ eV/atom}$). Таким образом, поскольку для разрушения кластеров в режиме перерезания требуется большая энергия, чем для ускорения диффузионной ассоциации примеси, эффективный радиус взаимодействия дислокаций может быть достаточно большим для реализации деформационно-индуцированного агрегирования значительной доли примеси. Значительные эффекты ускорения диффузии в примесных атмосферах были рассмотрены еще в классических работах Коттрела [35] и обсуждаются во многих публикациях посвященных агрегации примеси в упругом поле дислокации. Необходимо учитывать также, что примесь распределена неравномерно по объему кристаллов. В „состаренных“ кристаллах, используемых в наших опытах, она сосредоточена в дислокационных атмосферах. Этот фактор значительно усиливает воздействие

упругих полей дислокаций на агрегацию примеси по сравнению с приведенными выше оценками.

3) В режиме перерезания преципитатов магниточувствительные димеры зарождаются путем разрушения крупных преципитатов движущимися дислокациями (рис. 7). Это объясняет, почему магнитопластические эффекты могут быть обнаружены в кристаллах, не подвергавшихся предварительной термической обработке. Введения дислокаций оказывается достаточно, чтобы перевести примесь, окружающую дислокации, в возбужденные состояния, создав в ней магниточувствительные димеры. Это объясняет также эксперименты, в которых наблюдалось влияние импульсного магнитного поля на макропластическое течение кристаллов, и после скачка деформации, вызванного магнитным полем, имел место продолжительный „слепой“ участок последующей пластической деформации, нечувствительной к новым импульсам МП [36]. Дополнительная порция деформации требовалась для восстановления концентрации димеров, возникающих в кристалле под действием движущихся дислокаций.

Таким образом, движущиеся дислокации упругим полем напряжений создают препятствия — квазиравновесные димеры Eu^{2+} в возбужденных короткоживущих состояниях. В дальнейшем эти возбужденные димеры переходят в основные конфигурации (имеется альтернатива из четырех возможных основных конфигураций димеров (рис. 1)). Этот процесс является разветвленным и спин-зависимым. Он управляется магнитным полем. Спин-зависимое переключение альтернативных способов релаксации возбужденных димеров в магнитном поле приводит к преобладанию определенных конфигураций димеров, легко преодолимых движущимися дислокациями.

В заключение отметим, что в общем случае, разумеется, имеет место конкуренция процессов разрушения кластеров дислокациями и ускоренной агрегации примеси под действием упругих полей дислокаций, баланс между этими механизмами генерации димеров определяется множеством факторов, таких как диффузионные константы, скорость движения дислокаций, энергия активации разрушения кластеров и энергия активации диффузии и т.п. Поэтому в настоящее время затруднительно сделать определенные выводы о причинах смены доминирующего механизма в зависимости от условий механического нагружения кристаллов. Из приведенных выше экспериментальных данных следует лишь, что эта смена происходит. Наиболее вероятной причиной может быть изменение режимов преодоления препятствий дислокациями, связанное с нелинейной зависимостью времени ожидания дислокации у стопора от величины внешних механических напряжений. За время ожидания дислокации на стопоре в режиме $d\sigma/dt = \text{const}$ прирост механических напряжений оказывается иным, чем в случае режима $d\varepsilon/dt = \text{const}$. Это может нарушать баланс механизмов взаимодействия дислокаций со

стопорами и приводить к смене режима перерезания на режим ускоренной диффузии. Детальное выяснение этого вопроса требует дополнительных экспериментов и относится также и ко многим другим системам, в которых наблюдается одновременно как деформационно-индуцированное разрушение кластеров, так и ускоренная агрегация примеси.

8. Выводы

1) Начальные стадии образования димеров Eu^{2+} в кристаллах NaCl являются спин-зависимыми и контролируются постоянным магнитным полем $B = 5\text{--}15\text{ Т}$ при 300 К . Димеры (пары диполей) претерпевают термоактивированные изменения, переводящие их в магниточувствительные состояния. В дальнейшем происходит перестройка димеров, которая управляется магнитным полем, изменяющим мультиплетности пар ионов и приводящим к высвобождению диполей из димеров и изменению среднего спина в продуктах агрегации.

2) Магниточувствительные димеры могут быть созданы в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Eu}$ тремя различными способами: а) медленной диффузионной агрегацией диполей в объеме кристаллов; б) быстрой диффузией примеси вдоль дислокационных ядер; в) разрушением крупных преципитатов движущимися дислокациями.

Последние два режима возникновения магниточувствительных димеров сильно ускоряют процесс образования димеров и приводят к тому, что „статический“ эффект влияния магнитного поля на пластичность реализуется за короткое время деформации кристаллов.

Автор признателен А.Л. Бучаченко и В.И. Альшицу за обсуждение ключевых аспектов работы.

Список литературы

- [1] V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, E.A. Petrzhik. In: *Dislocations in solids* / Ed. J.P. Hirth. Elsevier, Amsterdam (2008). V. 14. Ch. 86. P. 333.
- [2] Р.Б. Моргунов. УФН **174**, 131 (2004).
- [3] Ю.И. Головин. ФТТ **46**, 769 (2004).
- [4] V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, E.A. Petrzhik. *J. Appl. Phys.* **105**, 063 520 (2009).
- [5] А.Л. Бучаченко. Письма в ЖЭТФ **84**, 590 (2006).
- [6] А.Л. Бучаченко. ЖЭТФ **129**, 909 (2006).
- [7] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **58**, 189 (1993).
- [8] Р.Б. Моргунов, А.Л. Бучаченко. ЖЭТФ **136**, 505 (2009).
- [9] R. Morgunov, A. Baskakov, I. Blokhin, L. Dunin-Barkovskii, S. Shmurak, Y. Tanimoto. *Solid State Phenomena.* **115**, 2564 (2006).
- [10] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков. ФТТ **43**, 1632 (2001).
- [11] Ю.А. Осипьян, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, А.М. Орлов, А.А. Скворцов, Е.Н. Инкина, Й. Танимото. Письма в ЖЭТФ **79**, 3, 126 (2004).
- [12] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков. ФТТ **45**, 91 (2003).
- [13] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, И.Н. Трофимова, Д.В. Якунин. ФТТ **45**, 257 (2003).

- [14] Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак, А.А. Баскаков, Б.К. Пономарев, В.И. Кулаков. Письма в ЖЭТФ **76**, 366 (2002).
- [15] Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак, А.А. Баскаков, Y. Tanimoto. ЖЭТФ **124**, 840 (2003).
- [16] А.А. Баскаков, Л.Р. Дунин-Барковский, Р.Б. Моргунов, Y. Tanimoto, С.З. Шмурак. ЖЭТФ **127**, 74 (2005).
- [17] F.J. Lopez, H.S. Murrieta, A.J. Hernandez, O.J. Rubio. Phys. Rev. B **22**, 6428 (1980).
- [18] J.M. Garcia, J.A. Hernandez, E.H. Carillo, J.O. Rubio. Phys. Rev. B **21**, 5012 (1980).
- [19] N.M. Bannon, J. Corish, P.W.M. Jacobs. Phil. Mag. A **51**, 797 (1985).
- [20] G. Berg, A. Pippel, F. Frohlich. Phys. Status Solidi A **78**, 77 (1983).
- [21] J. Rubio. J. Phys. Chem. Solids **52**, 101 (1991).
- [22] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, С.Е. Жуликов, А.А. Дмитриевский. Письма в ЖЭТФ **68**, 400 (1998).
- [23] S. Kasunobu, H. Matsuoka, D. Shiomi, T. Takui, K. Itoh. AIP Conf. Proc. **503**, 337 (2000).
- [24] D. Zadunaisky de Basch, G.E. Barberis, R. Calvo. Solid State Commun. **18**, 1439 (1976).
- [25] D.A. Molodov, C. Bollmann, G. Gottstein. Mater. Sci. Eng. A **467**, 71 (2007).
- [26] А.М. Орлов, А.А. Скворцов, А.А. Соловьев. ЖЭТФ **123**, 590 (2003).
- [27] I. Yonenaga, K. Takahashi. J. Appl. Phys. **101**, 053 528 (2007).
- [28] М.В. Бадьлевич, Ю.Л. Иунин, В.В. Кведер, В.И. Орлов, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ **124**, 664 (2003).
- [29] I. Yonenaga, K. Takahashi, T. Taishi, Y. Ohno. Physica B **401**, 148 (2007).
- [30] L. Dunin-Barkovskii, R. Morgunov, Y. Tanimoto. Solid State Phenomena **115**, 2513 (2006).
- [31] Л.Р. Дунин-Барковский, Р.Б. Моргунов, Ё. Танимото. ФТТ **47**, 1241 (2005).
- [32] S. Alvarex-Garcia, T.M. Pitors, R. Perez-Salaz, M. Barboza-Flores. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 085 203 (2008).
- [33] K. Detemple, O. Karnet, K.L. Murty, J.Th.M. De Hosson. Phys. Rev. B **44**, 1988 (1991).
- [34] Yu.A. Ossipyan, R.B. Morgunov, A.A. Baskakov, S.Z. Shmurak, Y. Tanimoto. Phys. Status Solidi A **201**, 148 (2004).
- [35] A.H. Cottrell, B.A. Bilby. Proc. Phys. Soc. A **62**, 49 (1949).
- [36] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов. ФТТ **39**, 1021 (1997).