

УДК 541.128; 541.183; 539.89

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ИХ КИНЕТИКУ

© Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов

Golovin Y.I., Morgunov R.B. Mechanical-Chemical Reactions between Crystal Lattice Defects and the Influence of a Magnetic Field on Their Kinetics. The influence of the permanent ($B=1T$) and pulsed ($B=7T$) magnetic field on the state of point defects, dislocation core and interaction between them in diamagnetic ionic crystals are investigated. It is shown that both permanent and pulsed magnetic field changes the state of structural defects states. The results are compared with available experimental data concerning the magnetic field influence on the radical reactions, kinetics in solutions and on the plastic properties of metals, semiconductors and polymers. A new experimental method for investigation of radical reactions between structural defects in crystals is suggested.

1. ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ДЕФЕКТАМИ РЕШЕТКИ

Твердофазные химические реакции представляют интерес для многих дисциплин как в принципиальном, так и в прикладном отношении. Их кинетика и выход зависят от внешних механических напряжений, приложенных к кристаллу, а также от наличия и состояния дефектов кристаллической структуры. Поэтому результаты, полученные в физике твердого тела, механохимии, технологии материалов имеют много общего и могут быть проанализированы с единых позиций. Так, в физике твердого тела привлечение представлений о стимулировании механическими напряжениями химических превращений может пролить свет на природу механических свойств реальных твердых тел. И наоборот, привлечение информации об изменении структурночувствительных свойств кристаллов под действием механических напряжений, развитые в физике твердого тела, может привести к объяснению наблюдаемых в механохимии явлений с более фундаментальных позиций. Кроме того, более исследованные, ясные с физической точки зрения условия взаимодействия отдельных атомов или их кластеров в кристаллах могут стать модельными ситуациями при изучении процессов в более сложных структурах (высокомолекулярных соединениях, полимерах, керамиках, биологических системах).

Роль механических напряжений в твердофазных реакциях, как правило, заключается в разупорядочивании кристаллической решетки путем зарождения дефектов, изменения межатомных расстояний, фазовых переходов и т.д. Неизбежным следствием этих процессов является возбуждение электронной подсистемы

кристалла с последующей релаксацией по многочисленным каналам в ионной и электронной подсистемах. При исследовании причин и природы воздействия механических напряжений на реакционную способность твердых тел весьма актуальным является выбор функции отклика кристалла на внешние механические воздействия, способной отображать химическую активность его элементов. Наряду с традиционными методами измерения скорости реакции при соприкосновении поверхностей твердофазных частиц, хемосорбции, коэффициентов диффузии, теплопроводности и т.д. в настоящее время разработаны весьма эффективные экспериментальные средства, позволяющие судить о химической перестройке элементов структуры кристалла с позиций электронных переходов. К числу наиболее информативных методов можно отнести исследования сигналов ЭПР, возникающих при механоактивации кристаллов, изучение спектров деформационной люминесценции и экзотермической электролюминесценции. Применение этих методов позволило во многих случаях установить взаимосвязь между изменением структуры и реакционной способностью твердого тела. Однако зачастую (при скоростях реакций, удобных для исследований в физике) интенсивность потока событий, происходящих при химических реакциях в кристалле под действием механических напряжений, оказывается настолько малой, что информация о химических процессах внутри кристалла становится недоступной.

Исследование механизмов химических реакций в твердой фазе затруднено следующими обстоятельствами. С одной стороны малая подвижность атомов и необходимость ее интенсификации высокой энергонапряженностью в кристалле (для обеспечения легко измеряемой концентрации выходного продук-

та) приводят к тому, что под действием интенсивных механических нагрузок, ударного взаимодействия частиц и т.д. происходит одновременно много трудноразделимых процессов. Это усложняет изучение динамики и природы каждого из них. С другой стороны очевидно, что наиболее глубокие исследования можно произвести на монокристаллических материалах с небольшим числом более или менее известных дефектов при скоростях нагружения, позволяющих следить как за кинетикой реакций, так и за состоянием и динамикой дефектов. Так, наблюдения за состоянием дефектов в сравнительно слабо нагружаемых кристаллах показывают, что химические реакции происходят и внутри отдельных дефектов (точечных, линейных, объемных), и между дефектами одной и той же или разной природы [1]. Однако концентрация радикалов внутри ядра дислокаций часто оказывается недостаточной для регистрации сигнала ЭПР или изменений в оптических спектрах и, как следствие, для получения достоверной информации о протекании химических реакций в этой области. Еще более труднодоступным для изучения типом твердофазных химических реакций является возникновение квазимолекул, состоящих из радикалов на дислокации (R_d) и радикалов, принадлежащих точечным дефектам (R_t).

Эти случаи, кажущиеся на первый взгляд неудобными для исследования, предстают в ином свете, если вопрос о взаимосвязи структуры кристалла и его реакционной способности попытаться решить не в рамках стандартной схемы: механическая активация - количество вновь образованного в реакции вещества, а с помощью представлений о возможном обратном влиянии реакционной способности дефектов кристалла и их количества на его пластические свойства.

Целесообразность такого подхода обусловлена, во-первых, тем, что пластичность твердых тел (характеризуемая обычно такими параметрами как предел текучести, стартовые напряжения дислокаций, их количество, скорость и т.д.) может являться весьма чувствительным индикатором реакционной способности радикалов в искаженных микрорегионах кристаллической решетки.

Во-вторых, попытки зарегистрировать стандартными физико-химическими методами сколь-нибудь заметное изменение реакционной способности образца в целом после протекания химических реакций вблизи дефектов структуры зачастую обречены на неудачу. Лишь в некоторых случаях наличие химических реакций в плоскости скольжения дислокаций достоверно установлено методами избирательного травления, электронной микроскопии, исследования спектров свечения. Это связано с тем, что относительная концентрация радикалов, вступающих в реакцию в плоскости скольжения дислокаций, составляет доли процентов от их

общего количества (а концентрация последних, в свою очередь, обычно также мала $\sim 10^{-4}-10^{-2} \%$). Поэтому при использовании различных характеристик пластического течения в качестве функции отклика на протекание химических реакций, дислокации выступают в роли зонда атомарного масштаба, чувствительного к состоянию лишь отдельных (достаточно редких в масштабе кристалла) областей вокруг точечных дефектов. Это утверждение остается в силе и для кристаллов с высоким рельефом Пайерлса, в которых роль точечных дефектов в торможении дислокаций также достаточно высока. При движении дислокации в плоскости скольжения ей встречаются точечные дефекты, имеющие различную химическую активность и способные вступить в химическую реакцию с электронами, локализованными на дислокационной линии. При этом образованная химическая связь служит препятствием для дальнейшего движения дислокации. Поэтому наряду с реакциями образования радикальных пар пластическое течение должно сопровождаться реакциями их разрыва, протекание которых обусловлено действующими на дислокацию механическими напряжениями. Взаимодействие такого типа между дислокациями и стопорами может играть значительную роль в торможении дислокаций наряду с традиционно учитываемым взаимодействием упругих полей дефектов [2].

Можно предполагать, что подвижность дислокаций в принципе может являться индикатором интенсивности протекания следующих типов реакций (рис.1):

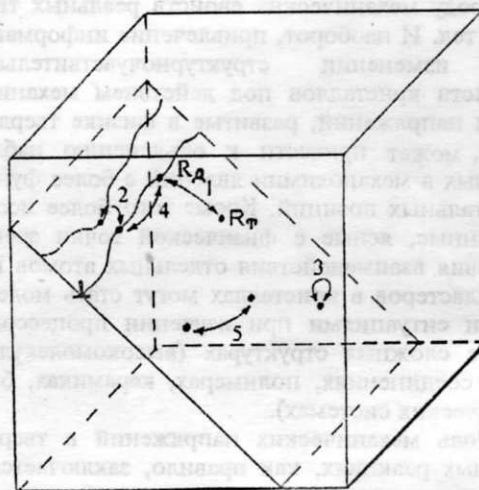
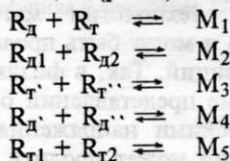


Рис.1. Типы радикальных реакций между дефектами кристалла, протекание которых может влиять на его пластические свойства. (R_d - радикалы, принадлежащие дислокации, R_t - радикалы, принадлежащие точечным дефектам).

(индексами 1 и 2 пронумерованы дислокации или точечные дефекты, штрихами обозначены радикалы, принадлежащие одному и тому же дефекту, М - квазимолекула, образованная из двух радикалов).

Из этих реакций только две ($R_d + R_t$, $R_{d1} + R_{d2}$) могут влиять на движение дислокаций непосредственно и наоборот, для их протекания необходимо движение дислокаций. Остальные могут протекать и в ненагруженном кристалле.

Для того, чтобы эти реакции могли вносить существенный вклад в торможение или открепление дислокаций, а о кинетике их протекания можно было бы судить по сопротивляемости кристалла пластическому деформированию (характеризуемой подвижностью дислокаций или диаграммой деформирования образца), необходимо выполнение следующих условий: 1) движение дислокаций должно лимитироваться не столько кристаллическим потенциальным рельефом решетки, сколько примесными парамагнитными центрами, которые могут находиться в кристалле как в диспергированном состоянии, так и в комплексах, состоящих из нескольких дефектов. Наличие электрона с неспаренным спином у таких типов дефектов делает их химически активными. 2) взаимодействие дислокации с точечным дефектом должно носить преимущественно электронный характер. В общем случае полная энергия этого взаимодействия E может быть представлена в виде суммы: $E = E_{ex} + E_d$, где E_{ex} - обменное взаимодействие, экспоненциально спадающее с расстоянием r между радикалами. $E_d \sim G\xi/r$ - упругое взаимодействие с центром дилатации, находящимся на расстоянии r от линии дислокации, и имеющего объем, отличающийся от матричного иона на ξ (G - модуль Юнга). Так как химическая связь между дислокациями и точечными дефектами характеризуется обменной энергией, E_d должно быть невелико. Иначе вклад упругого взаимодействия дислокаций с точечными дефектами может замаскировывать химическое взаимодействие.

Для выяснения роли химических реакций между дефектами при деформировании кристаллов необходимо иметь такой канал воздействия на состояние радикалов, который бы позволил независимо от механической нагрузки управлять вероятностью образования и распада радикальных пар. В [3] показано, что разрыв и установление химических связей между радикалами являются при определенных условиях магниточувствительными процессами. В этом случае внешние магнитные поля можно использовать в качестве регулятора интенсивности твердофазных химических реакций. Одним из наиболее известных примеров управления скоростью химической реакции слабым постоянным магнитным полем (ПМП) при комнатной температуре является окисление

жидкого антрацена и тетрацена, обнаруженные в начале 30-х годов [4, 5]. Позднее было установлено, что роль магнитного поля заключается в снятии спиновых запретов на интеркомбинационные переходы в радикальных парах [6, 7]. При этом смешивание электронных термов при высоких температурах не является препятствием для изменения мультиплетности пар даже в слабых магнитных полях, изменяющих энергию радикального электрона на величину $\mu g B \sim 10^{-23}$ Дж, меньшую чем $kT \sim 10^{-21}$ Дж на несколько порядков величины при $T = 300$ К. Причиной столь слабой связи между распределением радикальных пар по состояниям и температурой является неравновесный характер магниточувствительных электронных переходов, в момент сближения синглетных ($-S$) и триплетных ($-T$) термов, радикальной молекулы (то есть в момент ее образования или разрыва) (рис.2).

До сих пор большинство работ было посвящено изучению магниточувствительных радикальных реакций (РР) в растворах. Тщательное изучение условий, при которых ПМП заметно изменяет кинетику химических реакций, позволило установить, что эффективность изменения скорости реакций в ПМП сильно возрастает при уменьшении подвижности радикалов, так как при этом возрастает число контактов двух радикалов, находящихся близко друг к другу (в клетке). Как следствие, даже при малейшей вероятности интеркомбинационного перехода радикальной пары в ПМП при одном сближении, длительное ожидание внутри клетки может привести к накоплению актов изменения мультиплетности пары и создать

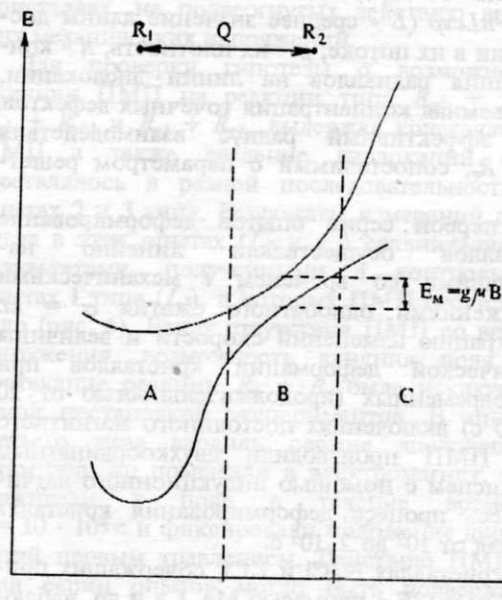


Рис. 2. Схематическая зависимость энергии связи радикальной пары в состояниях с различной мультиплетностью от расстояний между радикалами r . (А и С - области, в которых ПМП не может изменить мультиплетность пары, В - область, в которой ПМП способен эффективно смешивать состояния.)

значительный перевес концентрации пар какого-либо одного $-S$ или $-T$ типа. Так как в твердых телах подвижность радикалов значительно меньше, чем в жидкостях, а действие механических напряжений приводит к их насильственному сближению и удержанию в "клетке", следует ожидать, что эффективность воздействия ПМП на протекание РР в них может быть еще больше. Первые предположения о возможности влияния поля на РР в твердых телах были сделаны в [8] в связи с обнаруженным авторами [9] откреплением дислокаций от стопоров в диамагнитных ионных кристаллах. В дальнейшем в [10] и [11] было показано, что многочисленные магнитоэластические явления в металлах также могут объясняться изменением вероятности РР.

Таким образом, изучение влияния магнитного поля на пластичность кристаллов может привести к получению информации о новом типе твердотельных химических реакций, в настоящее время недоступных для исследования никакими другими современными экспериментальными методами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВЛИЯНИЮ МП НА МАКРО- И МИКРО- ПЛАСТИЧНОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

О скорости реакции $R_d + R_r$, зависящей от частоты встреч радикалов на движущейся дислокации с точечными дефектами f , судили по относительной скорости пластической деформации кристалла $\dot{\epsilon}$ или средней скорости индивидуальных дислокаций v . Обоснованность такого подхода вытекает из соотношения Орована $\dot{\epsilon} = b\rho v$ и очевидного равенства $f = \pi^2 n L c v \rho$ (L - среднее значение длины дислокации в их потоке, ρ - их плотность, n - концентрация радикалов на линии дислокации, c - объемная концентрация точечных дефектов, r - эффективный радиус взаимодействия $R_d + R_r$, сопоставимый с параметром решетки a).

В первой серии опытов деформирование кристаллов осуществляли линейно нарастающими со временем t механическими напряжениями одноосного сжатия $\sigma = kt$. Регистрацию изменений скорости и величины пластической деформации кристаллов при кратковременных (продолжительностью от 20 до 200 с) включениях постоянного магнитного поля ПМП производили двухкоординатным самописцем с помощью индукционного датчика. Весь процесс деформирования кристалла занимал от 10^2 до $2 \cdot 10^3$ с.

В кристаллах NaCl и KCl, содержащих примесь Ca, и LiF с примесью Mg, Ca и др. наблюдался эффект разупрочнения кристалла в ПМП. Он заключался: 1) в понижении предела текучести при деформировании кристаллов в ПМП на 10-20 %; 2) в уменьшении коэффициента упрочнения $d\sigma/d\epsilon$ при включении ПМП после

достижения предела текучести. Последнее проявлялось в том, что в момент включения поля наклон диаграммы $\epsilon(\sigma)$ увеличивался по сравнению с наклоном участка диаграммы, пройденного за 20-200 с перед включением ПМП. В течение всего времени воздействия ПМП на кристалл наклон оставался увеличенным и возвращался к исходному значению (равному наклону перед включением ПМП) после того, как ПМП отключалось (рис. 3), т.е. эффект разупрочнения был обратимым. Скачкообразное подгружение кристалла механической нагрузкой $\Delta\sigma = 30-40$ кПа вызывало увеличение $\dot{\epsilon}$, сопоставимое с ростом в ПМП, лишь в первые 10 с после подгружения. В дальнейшем устанавливался прежний наклон (рис. 3). Следовательно, природа разупрочнения кристалла в ПМП отличалась от имевшей место в случае механического подгружения тем, что воздействие ПМП на кристалл не прекращалось сразу же после включения ПМП, а продолжалось вызываясь в течение длительного времени после него. Так как при $\sigma > \sigma_y$ включение ПМП приводило к росту скорости пластического течения $\dot{\epsilon}_f$ по сравнению со скоростью перед включением поля $\dot{\epsilon}_0$, численным значением величины эффекта считалось отношение $\dot{\epsilon}_f/\dot{\epsilon}_0$. Эффект разупрочнения обычно достигал максимума сразу за пределом текучести, а при $\epsilon > 1-2$ % затухал (рис. 3). Иногда он проявлялся и при больших деформациях, но носил нерегулярный и невоспроизводимый характер.

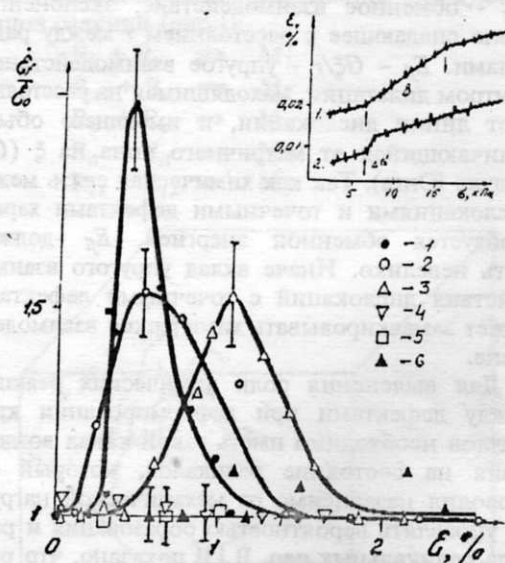


Рис. 3. Зависимости скорости пластической деформации в постоянном магнитном поле $B = 0,7 \text{ Тл}$ $\dot{\epsilon}_f$ (нормированной на скорость течения при выключенном поле $\dot{\epsilon}_0$) от полной деформации ϵ кристаллов: NaCl: Ca^{2+} (0,1 %) - (1), KCl: Ca^{2+} (0,03 %) - (2), LiF: Me^{2+} (линии скользящих дислокаций LLB) - (3), KCl: Pb^{2+} (0,03 %) - (4), KCl: Mn^{2+} (0,03 %) - (5), LiF: Me^{2+} (L||B) - (6). (На врезке фрагменты диаграммы $\epsilon(\sigma)$ во время действия МП - 1 и в момент скачкообразного добавления механической нагрузки - 2).

В этих опытах зависимость величины эффекта от B оказалась близкой к квадратичной (рис. 4). С ростом концентрации примеси Са эффект разупрочнения увеличивался вплоть до $C \sim 0,1\%$ (рис. 5). В тех кристаллах, где наблюдалось разупрочнение, его величина $\dot{\epsilon}_f/\dot{\epsilon}_0$ коррелировала с линейной плотностью дислокационного заряда q (измеренной в КС1 методом анализа дислокационной электрической поляризации [12]) (рис. 5).

Таким образом установлено, что ПМП влияет на макропластическое течение ионных кристаллов. Причиной разупрочнения кристаллов является уменьшение эффективного сечения взаимодействия дислокаций с некоторыми типами стопоров. Узкий интервал деформаций, в пределах которого можно обнаружить эффект, свидетельствует о том, что ПМП облегчает преодоление лишь той их части, которая существенна на начальном этапе пластического

течения. Очевидно, этими стопорами являются точечные дефекты, главным образом примесного происхождения. Лес дислокаций, появившийся при $\epsilon > 1-2\%$ и играющий более значительную роль в торможении дислокаций, чем примесные центры, по-видимому, малочувствителен к действию ПМП, как вытекает из рис. 3. Следовательно, из двух типов реакций $R_{d1} + R_{d2}$ и $R_d + R_t$, оказывающих непосредственное влияние на пластичность кристалла, действию ПМП было подвержена только последняя. Изменение эффективности ее протекания могло быть обусловлено влиянием ПМП не только на процесс образования или распада пар типа $R_d + R_t$, но и на протекание процессов типа $R_d + R_{d'}$, $R_t + R_{t'}$ и $R_{t1} + R_{t2}$, оказывающих на нее косвенное влияние. Об этом свидетельствовали результаты, полученные во второй серии экспериментов.

В этой серии в качестве индикатора и меры влияния ПМП на состояние различных объектов в ионном кристалле была выбрана величина среднего пробега индивидуальных дислокаций в номинально чистых монокристаллах NaCl в поле калиброванного и одинакового во всех опытах механического импульса сжатия (амплитуда 0,1 МПа, длительность 6 с). В кристаллах, подвергнутых действию ПМП в процессе нагружения, пробеги дислокаций превышали пробеги в кристаллах, нагружаемых без поля. Разность пробегов в этих типах опытов квадратично зависела от величины ПМП (рис. 4), что согласуется с результатами, полученными при наблюдении влияния ПМП на макропластическое течение кристаллов. Такая же зависимость пробегов от ПМП наблюдалась в [9] при наблюдении смещения дислокаций в кристаллах, не подвергнутых действию внешних механических напряжений.

Для проверки гипотезы о возможности влияния ПМП на реакции типа $R_d + R_{d'}$, $R_t + R_{t'}$ и $R_{t1} + R_{t2}$ выдержка кристаллов в ПМП а также введение дислокаций осуществлялось в разной последовательности в опытах 2 и 3 типа. Результаты измерений пробегов в этих опытах (L_2 и L_3) сравнивались с результатами, полученными в контрольных опытах 1 типа (L_1), в которых ПМП отсутствовало (рис. 6). Ввиду отсутствия ПМП во время нагружения, возможность влияния поля на протекание реакции $R_d + R_t$ была исключена самой постановкой экспериментов. В опытах третьего типа вводили свежие дислокации, затем образец помещали в электромагнит, выдерживали в поле в течение времени $t_1 = 10 - 10^4$ с и фиксировали положение дислокаций первым травлением. Действию ПМП в этой серии опытов могло быть подвержено протекание реакций $R_d + R_{d'}$, $R_t + R_{t'}$ и $R_{t1} + R_{t2}$. После выключения поля и некоторой паузы длительностью $t_2 = 10 - 10^4$ с кристалл нагружали механическим импульсом и травили повторно. Средний пробег дислокаций

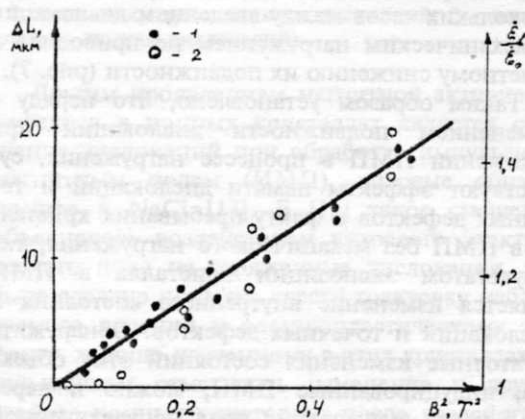


Рис. 4. Зависимость увеличения пробегов индивидуальных дислокаций DL по сравнению с контрольными опытами в кристаллах NaCl - 1 и эффекта разупрочнения $\dot{\epsilon}_f/\dot{\epsilon}_0$ кристаллов KCl:Ca (0,03 %) - 2 от индукции магнитного поля B .

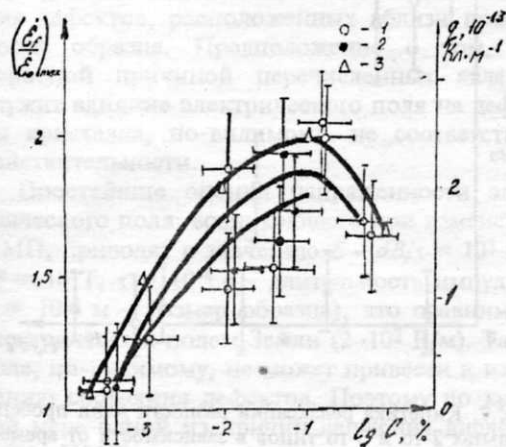


Рис. 5. Зависимости величины эффекта разупрочнения в максимуме $(\dot{\epsilon}_f/\dot{\epsilon}_0)_{\max}$ для кристаллов: NaCl (1), KCl (2) и линейной плотности дислокационного заряда q в KCl (3) от концентрации примесных ионов Ca^{2+} в кристаллах.

L определяли усреднением $3 \cdot 10^2 - 10^3$ пробегов индивидуальных дислокаций. Опыты второго типа отличались от опытов третьего типа только тем, что дислокации вводили в кристалл не до, а после его обработки в ПМП, так что ПМП могло изменить только протекание реакций $R_T + R_{T'}$ и $R_{T1} + R_{T2}$. В обоих сериях опытов (и 2-го, и 3-го типа) наблюдалось увеличение L по сравнению с контрольными опытами (рис. 6). Увеличение L для дислокаций, введенных после экспозиции кристалла в ПМП, свидетельствует о том, что его влиянию могли оказаться подвержены реакции типа $R_T + R_{T'}$ и $R_{T1} + R_{T2}$. Еще большее увеличение L наблюдалось, когда дислокации вводились в кристалл до включения ПМП. Разница средних пробегов в опытах второго и третьего типов

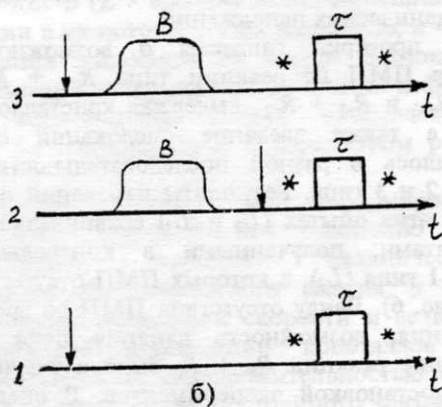
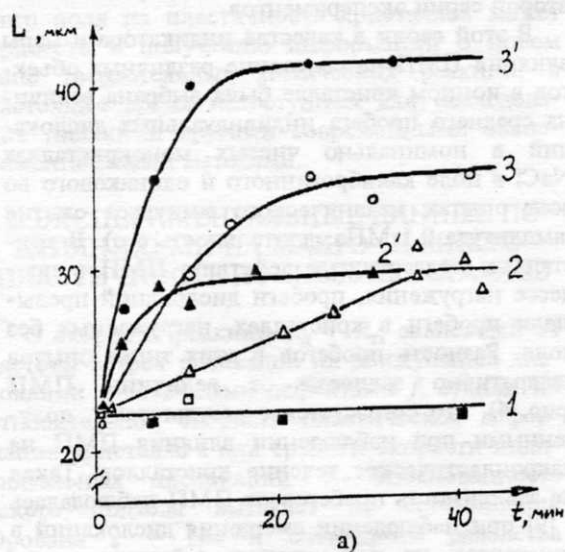


Рис. 6. а) Зависимости средней длины пробега дислокаций в опытах разного типа от времени выдержки образца в ПМП. (Нумерация кривых с 1 по 3 соответствует типам опытов, изображенных на рис.6 б) справа и произведенных при $T = 300$ К, опыты 2' и 3' отличаются от 2 и 3 тем, что выдержка кристалла в ПМП производилась при $T = 400$ К). б) Последовательность процедур в опытах разного типа. (Стрелкой обозначены моменты введения дислокаций, а звездочкой - моменты травления. T - температура, B - индукция магнитного поля, σ - механическое напряжение).

характеризует остаточные изменения структуры и свойств дислокационного ядра, которые могли быть вызваны влиянием ПМП на динамическое равновесие концентрации радикалов на дислокации. При повышении температуры экспозиции кристаллов в ПМП до 400 К, насыщение зависимостей пробегов дислокаций от времени выдержки в ПМП достигалось быстрее (рис. 6). Следовательно, процессы, происходящие на дислокации и на точечных дефектах в ПМП термоактивируемы. В предположении аррениусовской температурной зависимости их энергии активации составляют соответственно 0,09 и 0,2 эВ. Последствие ПМП носило временный характер и затухало при удлинении паузы между выключением ПМП и механическим нагружением с постоянной времени $\sim 10^3$ с (рис. 7). Контрольными опытами установлено, что эта релаксация не связана со старением и закреплением дислокаций, так как в образцах, не подвергавшихся действию ПМП, пауза до нескольких часов между введением дислокаций и механическим нагружением не приводила к заметному снижению их подвижности (рис. 7).

Таким образом установлено, что наряду с изменением подвижности дислокаций при наложении ПМП в процессе нагружения, существуют эффекты памяти дислокаций и точечных дефектов к факту пребывания кристалла в ПМП без механического нагружения, т.е. результатом экспозиции кристалла в ПМП является изменение внутреннего состояния и дислокаций и точечных дефектов. Обнаружить остаточные изменения состояния этих объектов, индуцированные ПМП, можно и через 10^3 с после выключения поля по увеличенной подвижности дислокаций при нагружении образца.

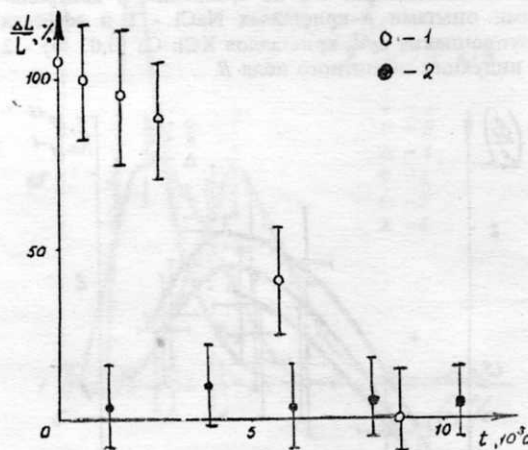


Рис. 7. Кинетика релаксации разности длин пробега в опытах 2-го и 3-го типов в зависимости от времени t между выдержкой образца в ПМП и нагружением. 1 - для кристаллов, выдержанных в ПМП; 2 - для контрольных образцов.

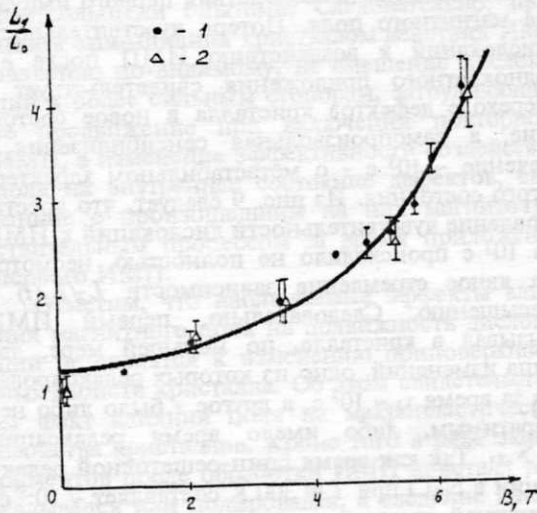


Рис. 8. Зависимость средних пробегов дислокаций L_1 (нормированных на пробеги, вызванные травлением L_0) от амплитуды импульса магнитного поля B . (1 - B перпендикулярно линиям дислокаций; 2 - параллельно линиям дислокаций).

Другим проявлением магнитной активности дефектов в ионных кристаллах является смещение дислокаций при обработке импульсным магнитным полем (ИМП), впервые обнаруженное в NaCl [13]. В [13] такое смещение объяснялось воздействием вихревого электрического поля на заряженные дислокации, т.е. была сделана попытка свести трактовку наблюдаемого явления к электропластическому эффекту, хорошо изученному в этих кристаллах. В дальнейшем отмечалось изменение и других свойств ионных кристаллов после воздействия ИМП. В [14] сообщалось об изменении растворимости кристаллов NaCl, а электронномикроскопические исследования пленок атомарной толщины, наносимых на поверхность кристаллов до и после воздействия ИМП, проведенные в [15], свидетельствовали об изменении состояния дефектов, расположенных вблизи поверхности образца. Предположение о том, что основной причиной перечисленных явлений служит влияние электрического поля на дефекты кристалла, по-видимому, не соответствует действительности.

Простейшие оценки напряженности электрического поля, возникающего при изменении ПМП, приводят к значению $E \sim dB/\tau = 10^3$ В/м ($B = 10$ Т, $\tau = 10^{-4}$ с - длительность импульса, $d = 10^{-2}$ м - размер образца), что сравнимо с электрическим полем Земли ($2 \cdot 10^2$ В/м). Такое поле, по-видимому, не может привести к изменению состояния дефектов. Поэтому по крайней мере одной из причин движения дислокаций в ИМП является наличие магнитного поля, а не его изменение. Однако, как установлено авторами [16], одновременное действие магнитного и электрического полей способно привести к заметному (и притом неаддитивному) увеличению пробегов дислокаций по сравне-

нию с опытами, в которых образец был подвержен действию только одного из них. Следовательно, полностью исключить роль электрического поля нельзя. Таким образом, природа изменений, происходящих в ИМП в ионных кристаллах, до сих пор не установлена. Можно лишь предполагать, что механизмы влияния ПМП и ИМП на состояние дефектов близки в принципиальном отношении.

В наших опытах ИМП имел форму полупериода синусоиды длительностью 10^{-2} с и амплитудой до 7 Т. Эти условия при размерах образца 10^{-2} м могли приводить к возникновению электрического поля $E \sim 10$ В/м. Относительное изменение поля вдоль образца (обусловленное его неоднородностью) не превышало 3 %. Смещения индивидуальных дислокаций определялись по их начальному и конечному положению с помощью двойного избирательного травления. Характеристикой их подвижности как и в опытах с постоянным ПМП служил средний пробег L , определяемый по ~ 100 измерениям.

В контрольных опытах (в которых ИМП отсутствовало) после двукратного травления наблюдалось равновероятное смещение краевых дислокаций в направлениях $[110]$, $[011]$ и $[101]$, которое не зависело от паузы между травлениями, а средний пробег L_0 составлял 8 ± 1 мкм. Включение ИМП в паузу между травлениями приводило к увеличению L до 5 раз, т.е. максимальное значение среднего пробега в этих опытах достигало $L_1 = 40$ мкм. Увеличение пробегов, вызванное действием ИМП, (L_1/L_0) не зависело от взаимной ориентации вектора магнитной индукции и направления вектора Бюргерса дислокаций b , а также от направления движения дислокаций. Зависимость $L_1/L_0(B)$ могла быть аппроксимирована с наименьшей ошибкой с помощью функции вида

$$L_1/L_0(B) = C \exp\left(\frac{B^2}{K}\right),$$

где C и K - постоянные (рис. 8).

Действие ИМП (как и в опытах с ПМП) могло заключаться в изменении состояния различных дефектов в кристалле. В этом случае включение повторного ИМП должно приводить к иным результатам, чем в первом ИМП. Для проверки этого предположения осуществлялось независимое измерение пробегов дислокаций, вызванных действием первого импульса поля L_1 и второго - L_2 , травление образца осуществляли три раза, а время t между ИМП варьировали от 15 до $1,8 \cdot 10^3$ с. Обнаружено, что L_2 зависит от t (рис. 9). Второй импульс поля, включаемый через 30 - 60 с после первого, вызывал заметно уменьшенные пробеги дислокаций по сравнению с L_1 . При увеличении паузы между ИМП эффективность воздействия поля на пробеги дислокаций снова возрастала, достигая насыщения через $\sim 10^3$ с.

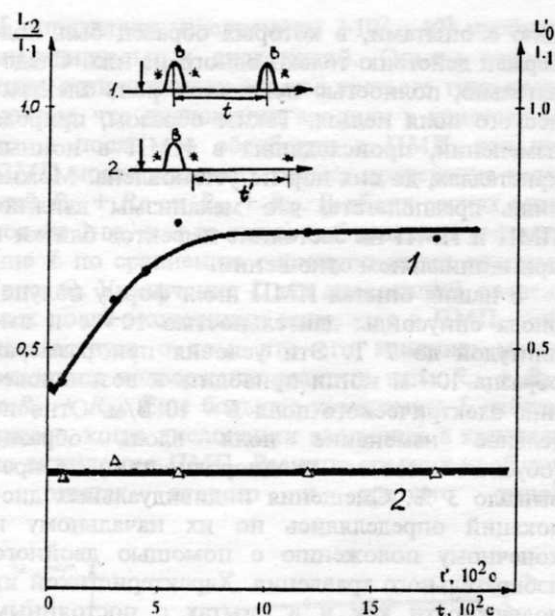


Рис. 9. Зависимость отношения среднего пробега дислокаций, вызванного действием второго импульса поля L_2 , к среднему пробегу в первом импульсе L_1 от времени между импульсами t (кривая 1). Зависимость отношения среднего пробега дислокаций, вызванного травлением, произведенными после приложения ИМП (L_0), к пробегу, вызванному действием ИМП (L_1), от времени между вторым и третьим травлениями t' (кривая 2). (На врезке изображена последовательность процедур травления - *, введения дислокаций - ↓ и включения ИМП - В в первом и втором типах опытов.)

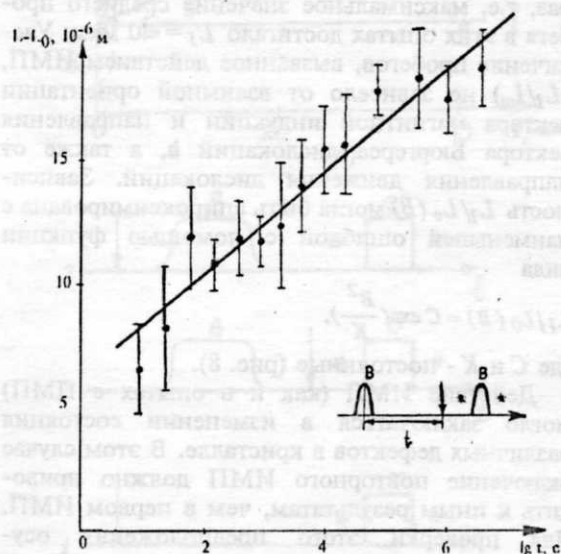


Рис. 10. Зависимость прироста пробегов дислокаций по сравнению с контрольными опытами во втором импульсе магнитного поля от времени между первым импульсом и введением дислокаций. (На врезке изображена последовательность процедур в данном типе опытов.)

Средний пробег дислокаций, стимулированный повторными травлениями кристалла, подвергнутого однократному действию ИМП, L_0 , не отличался от L_0 и не зависел от времени между вторым и третьим травлениями (рис. 9). Следовательно, наблюдался эффект "запоминания"

кристаллом факта воздействия первого импульса магнитного поля. Потеря чувствительности дислокаций к воздействию ИМП после его однократного приложения свидетельствует о переходе дефектов кристалла в новое состояние, а самопроизвольная сенсibilизация в течение $\sim 10^3$ с - о метастабильном характере этого состояния. Из рис. 9 следует, что восстановление чувствительности дислокаций к ИМП за 10^3 с происходило не полностью, несмотря на явное стремление зависимости $L_2/L_1(t)$ к насыщению. Следовательно, первый ИМП вызывал в кристалле, по меньшей мере, два типа изменений, одно из которых релаксировало за время $\tau_1 \sim 10^3$ с, а другое - было либо необратимым, либо имело время релаксации $\tau_2 > \tau_1$. Так как время спин-решеточной релаксации в NaCl при $T = 300$ К составляет $\sim 10^{-8}$ с, причиной столь долговременных изменений в кристаллах не могло быть воздействие поля на состояние кристаллической решетки. Объектами, состояние которых могло измениться после воздействия ИМП, могли быть дислокации и точечные дефекты. Для выяснения вклада каждого из них в эффект "памяти" производились опыты, в которых действию ИМП могли быть подвержены только точечные дефекты (последовательность процедур совпадала с указанной на рис. 6 (3 тип) за исключением того, что вместо ПМП кристалл подвергался действию ИМП). Установлено, что пробег, вызванный вторым ИМП, у дислокаций, введенных после обработки кристалла в ИМП, L_2 отличался от L_1 . Его величина зависела от времени между первым и вторым ИМП (рис. 10). Следовательно, ИМП вызывало обратимое изменение состояния точечных дефектов с временем релаксации $\tau_2 \sim 10^5$ с при $T = 300$ К.

Таким образом, ИМП изменяет состояние и дислокаций, и точечных дефектов, причем для соответствующих времен релаксации этих состояний выполняется неравенство $\tau_1 < \tau_2$.

Величина пробегов дислокаций в ИМП отражает по меньшей мере два свойства системы: 1) подвижность дислокаций в данном типе кристаллов, зависящую от концентрации и силы стопоров, внутренних механических напряжений и т.д. 2) обобщенную восприимчивость дефектов к влиянию поля, связанную с их электронным состоянием. В принципе уменьшение L во втором ИМП может объясняться обоими причинами. Для выделения роли каждой из них была проведена серия экспериментов, в которой второй ИМП заменялся одинаковым во всех опытах импульсом механической нагрузки (т.е. последовательность процедур была аналогична приведенной на рис. 6 в 3 типе опытов, за исключением того, что вместо постоянного ПМП использовалось ИМП). При этом оказалось, что, как и в случае постоянного поля, предварительная обработка кристалла в ИМП приводит к увеличению L при нагружении кристалла по сравнению с

контрольными опытами. Следовательно, причиной запоминания кристаллом действия ИМП является, по-видимому, не смещение дислокаций к более сильным стопорам, затрудняющим ее продвижение при включении повторного ИМП, а изменение эффективности воздействия поля на внутреннее состояние дефектов, связанное с произошедшим на них магниточувствительным процессом за время приложения первого ИМП.

Отметим, что наблюдаемые эффекты влияния магнитного поля на подвижность дислокаций не сводятся к изменению приповерхностных свойств кристалла. Об этом свидетельствует факт влияния поля на макропластические свойства кристаллов. Кроме того в ряде экспериментов после обработки ИМП кристалл раскалывался или полировался, а введение дислокаций производилось на вновь образованную поверхность, так что все изменения их подвижности по сравнению с контрольными опытами могли трактоваться только как изменение объемных свойств кристалла. Результаты таких экспериментов не отличались от описанных выше, т.е. по-прежнему наблюдалось "запоминание" дефектами факта предварительной обработки в МП.

С одной стороны, полученные результаты относительно влияния ИМП на состояние кристаллов почти полностью повторяют описанные выше данные о влиянии постоянного ПМП на дефекты, за исключением того, что время, необходимое для перехода дефектов в новое состояние, отличается в 10^5 раз. Это позволяет надеяться, что механизмы влияния ПМП и ИМП близки и могут быть построены с учетом одних и тех же предположений о причинах изменения состояний дефектов. С другой стороны, аналогичные явления наблюдались и в других немагнитных кристаллах. Например, смещение дислокаций под действием ИМП зарегистрировано авторами [17] в монокристаллах Мб, авторами [18] наблюдалось изменение коэффициента диффузии Nb в Pd, а в [19] показано, что в кристаллах Si и Ge действие ИМП приводит к обратимым долговременным изменениям постоянной решетки, концентрации свободных электронов и А-центров. Условия экспериментов и характеристики релаксационных процессов, возникающих после ИМП, в перечисленных работах близки к описанным выше. Поэтому исследование состояния дефектов в ИМП в различных материалах может привести к установлению достаточно универсального механизма влияния магнитного поля на их физико-химические свойства.

3. О ВЛИЯНИИ ПМП НА СОСТОЯНИЕ ДЕФЕКТОВ В МЕТАЛЛАХ, ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ПОЛИМЕРАХ

Поскольку ионные кристаллы являются диамагнетиками, а их магнитная восприимчи-

вость весьма мала, при обсуждении механизмов влияния поля на процессы в них приходится исключать явления магнитострикции, переориентации доменов и др., свойственных материалам с магнитоупорядочивающимися решетками. При типичном значении магнитной восприимчивости $\chi \sim 10^{-6}$, пондермоторная сила, возникающая при включении поля 1 Т в расчете на единицу объема, составляет $\sim 10^{-10}$ Н, что на много порядков меньше сил, необходимых для изменения состояний каких-либо дефектов. Переходы диэлектрик-металл, имеющие место при помещении в ПМП некоторых полуметаллов типа висмута с запрещенной зоной $E_g \sim 0,1$ эВ, также должны быть исключены из рассмотрения, так как в ионных кристаллах $E_g \sim 8$ эВ. Можно предполагать, что значительное сужение E_g достигается в области вблизи дислокаций и точечных дефектов за счет высоких механических напряжений. Однако результаты экспериментов по изучению подвижности ионов вдоль дислокационного ядра [20] показывают, что электронное состояние этой области решетки даже отдаленно не напоминает металлическое.

Все это позволяет надеяться на возможность наблюдения в ионных кристаллах таких процессов, которые могут происходить и в ферри- и ферромагнетиках, нормальных и переходных металлах, но оказываются, как правило, на втором плане по сравнению с силовым воздействием поля на элементы структуры магнитоупорядоченных материалов или другими, присущими металлам факторами. Следовательно, эффекты, наблюдаемые под действием ПМП в ионных кристаллах, интересны тем, что могут иметь универсальный характер. Отметим случаи влияния ПМП на состояние дефектов в различных материалах, которые не могут быть объяснены силовым действием поля или фазовыми переходами в кристаллической решетке.

Наблюдения пластического течения металлов в магнитных полях показывают, что в зависимости от условий экспериментов наблюдаются весьма разнообразные эффекты влияния поля на пластичность. При этом накопившиеся экспериментальные данные не укладываются в рамки какой-либо единой физической теории. Так, до обнаружения магнитопластического эффекта (МПЭ) в ионных кристаллах считалось, что основной причиной влияния ПМП на пластичность нормальных металлов является изменение вязкости электронного газа, лимитирующего движение дислокаций [21]. Несмотря на достигнутое в целом ряде случаев превосходное согласие этой теории с экспериментальными данными, все же весь спектр полученных экспериментальных результатов не может быть объяснен с позиций этой модели. В [10, 11] систематизированы отклонения от ее предсказаний, а также показано, что в этих случаях первостепенное значение может иметь влияние ПМП на твердофазные химические

реакции между дефектами. Использование модели, учитывающей влияние ПМП на РР в металлах, позволило авторам [11] вполне удовлетворительно описать полевую зависимость МПЭ и другие его проявления. В пользу такой точки зрения свидетельствует и обнаруженное в [22] перемещение дислокаций в кристаллах Zn и Al, помещенных в постоянное ПМП (в данном случае ток в образце отсутствовал и изменения вязкости электронного газа не могло повлиять на движение дислокаций). Таким образом, по сравнению с теорией "электронного ветра", представления о влиянии ПМП на РР между дефектами могут иметь даже более универсальный характер.

Другим важным случаем, в котором действенным фактором влияния поля на пластичность могут оказаться магниточувствительные РР, является изменение свойств полимеров во внешних магнитных полях. О таких изменениях сообщалось в экспериментальных работах [23-24], причем, в некоторых случаях было зарегистрировано влияние ПМП не только на характер пластического течения, но и электрические свойства полимеров [25]. Обычно для описания МПЭ в полимерах привлекаются представления о переориентации в ПМП длинных молекул, обладающих сильной анизотропией магнитной восприимчивости. Геометрическая аналогия между дислокациями и полимерными молекулами (в обоих случаях речь идет о линейно упорядоченной цепочке атомов) позволяет предполагать возможность реализации аналогичных электронных состояний этих объектов и, как следствие, общности механизмов влияния ПМП на их состояние. Вряд ли представления о переориентации анизотропных молекул могут объяснять движение дислокаций в ионных кристаллах, так как при этом выдержка образца с дефектами в ПМП должна была бы неизбежно приводить к намагничиванию образца в целом. Авторам известна только одна работа, в которой наблюдалось изменение намагниченности образцов NaCl [26]. Значение эффективного магнитного момента, приходящегося на одну дислокацию, по данным [26] составляло 10^{-15} А·м². В этом случае в ПМП ~ 1 Т магнитный момент сегмента дислокации длиной $\sim 10^{-6}$ м составляет $\sim 10^{-19}$ А·м², а в точке закрепления действует сила $\sim 10^{-19}$ Н, что на несколько порядков меньше силы, необходимой для открепления дислокаций от стопоров. В то же время РР при деформировании полимеров безусловно имеют место. Прямым доказательством их протекания является наблюдение сигналов ЭПР и экзoeлектронной эмиссии [27] в процессе деформирования таких материалов. Таким образом, наряду с общепринятой точкой зрения относительно механизма влияния поля на пластичность полимеров, нельзя упускать из вида возможность влияния ПМП на протекание РР в них.

Изменения состояний дефектов решетки, вызванные действием слабого ПМП, отмечались и в полупроводниковых кристаллах. Так, в [28] зарегистрирована остаточная намагниченность образца, вызванная его выдержкой в ПМП, коррелирующая с плотностью дислокаций, а в [29] сообщалось об изменении фигур химического травления поверхности образца (обычно такие изменения связывают с превращением или взаимодействием близких к поверхности дефектов). Электронная структура ковалентных и ионных кристаллов, как известно, близка. Поэтому можно ожидать, что природа влияния ПМП на состояние дефектов в них может оказаться одинаковой.

Таким образом, влияние ПМП на пластичность в принципе может быть использовано для исследования твердотельных химических реакций между дефектами и управления ими в твердых телах различной природы.

4. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ ПМП НА ТВЕРДОФАЗНЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ПЛАСТИЧНОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Анализ перечисленных выше каналов влияния ПМП на состояние дефектов в различных твердых телах и сопоставление с экспериментальными данными, полученными в [30-36, 9], относительно температурной, ориентационной и полевой зависимостей МПЭ в ионных кристаллах, а также зависимости от размеров примесных ионов и теоретическими представлениями об энергетике процессов, позволяет выбрать наиболее вероятный механизм МПЭ в них (табл. 1). Таким механизмом оказывается влияние поля на РР между дефектами. Полученные в работах [30-35] данные позволяют сделать предположения о типах реакций, изменение кинетики которых в ПМП приводит к разупрочнению кристаллов. Рассмотрим условия протекания перечисленных во введении типов твердотельных реакций в ПМП и проанализируем их вклад в МПЭ. Отметим, что в кристаллах KCl, содержащих примесные ионы Rb^{2+} или Mn^{2+} , эффективный радиус которых отличается в решетке от радиуса иона K^{2+} на $\sim 20\%$, эффект разупрочнения в ПМП не наблюдался, также как и в [9] при наблюдении движения индивидуальных дислокаций. В то же время, в кристаллах, содержащих в качестве основной примеси парамагнитные ионы Ca^{2+} (отличающиеся от размеров иона K^{2+} на 1%), влияние ПМП на пластичность оказалось заметным. Это согласуется с представлениями о конкурирующей роли энергий упругого E_d и обменного E_{ex} взаимодействий в торможении дислокаций. Реакции типа $R_d + R_r$ и $R_{d1} + R_{d2}$ осуществляются при движении дислокаций по кристаллу, т.е. в результате его пластической деформации. При этом необходимым условием образования радикальной пары является сбли-

жение двух радикалов до расстояний $\sim 1 \text{ \AA}$, а дальнейшее движение дислокации приводит к разрыву пары, причиной которого служит действующее на дислокацию механическое напряжение.

Реакция $R_d + R_t$ лимитирует подвижность дислокаций на начальной стадии деформирования (до $\varepsilon \sim 2\%$), и в соответствии с рис. 1 именно ее протекание подвержено действию ПМП. Для установления причин влияния ПМП на кинетику этой реакции необходимо учитывать, что ее эффективное сечение определяется двумя факторами:

- 1) частотой встреч R_d и R_t , зависящей от вероятности их сближения до расстояний r приблизительно 10^{-10} м ;
- 2) величиной энергии связи образующихся радикальных пар E_{ex} . Влияние ПМП на пластичность кристаллов может заключаться в изменении любого из этих факторов. В первом случае благодаря изменению концентрации неспаренных радикалов в кристалле, а во втором случае в результате изменения энергии связи в уже образовавшейся паре $R_d + R_t$, вызванному S - T переходами в ПМП. Ранее в [8] и [9] *a priori* рассматривалась только вторая возможность. В то же время о возможности влияния поля на химические реакции между дефектами еще до начала движения дислокаций свидетельствуют опыты с предварительной выдержкой кристаллов в ПМП и последующим их нагружением (рис. 6, 9). Из этих опытов следует, что в ПМП изменяется состояние и дислокационного ядра, и точечных дефектов так, что при нагружении кристаллов реакция $R_d + R_t$ (лимитирующая подвижность дислокаций) происходит с меньшей вероятностью. Так как время спин-решеточной релаксации после включения ПМП на много порядков меньше наблюдавшихся нами времен "запоминания" действия поля, приходится предполагать, что переориентация спинов в ПМП сыграла свою роль еще до его включения, изменив реакционную способность радикалов в парах $R_d + R_d$ и $R_t + R_t$, что и могло привести к уменьше-

нию на дислокациях и в объеме концентрации свободных радикалов. Поэтому при последующем передвижении дислокаций по кристаллу интенсивность встреч R_d и R_t уменьшилась.

Рассмотрим, к каким изменениям состояния дислокационного ядра может привести наличие ПМП. Известно, что R_d хаотически передвигаются вдоль дислокации под действием тепловых флуктуаций со средней скоростью $V \sim 10^{-3} \text{ м/с}$ при $T = 300 \text{ К}$. Их полная концентрация составляет $n_0 \sim 10^7 \text{ м}^{-1}$ (ее можно оценить по данным о заряженности дислокаций [12]). При этом и без магнитного поля они способны образовывать пары. На дислокации существует динамическое равновесие концентраций радикалов n и радикальных пар, зависящих от времени самопроизвольного распада пары τ (из рис. 7 следует, что при $T = 300 \text{ К}$ $\tau \sim 10^3 \text{ с}$) и вероятности её образования w (обычно в магнитном поле $B = 1 \text{ Т}$, $w \sim 10^{-4}$ [3]). В первом приближении равновесное значение n определяется уравнением:

$$n^2 w = (n_0 - n) / \tau. \quad (1)$$

Включение ПМП приводит к возникновению запрещенных в его отсутствие S - T переходов. Как следствие изменяется w . Поскольку одно из состояний ($-S$ или $-T$) лежит выше по энергии, время пребывания пары в нём меньше, чем в другом. Это обстоятельство может привести к тому, что равновесная концентрация свободных радикалов на дислокации может измениться в ПМП. Считая, что вероятность образования пары без поля пренебрежительно мала ($w = 0$ при $B = 0$), из (1) получим $(n_0 - n)/n \sim 10^3$. Т.е. в ПМП с индукцией 1 Т концентрация свободных радикалов может измениться во много раз и привести к облегченному движению дислокации даже после выключения ПМП. Повышение температуры активизирует движение радикалов вдоль дислокации и должно приводить к увеличению ско-

Таблица 1.

Возможные механизмы влияния ПМП на состояние дефектов в ионных кристаллах и их соответствие наблюдаемым экспериментальным фактам

Модель	Рост эффекта с температурой [30, 9]	Наличие ориентационной зависимости [31, 32, 9, 36]	Сопоставимость энергии, передаваемой кристаллу при включении ПМП с необходимой E	Квадратичная полевая зависимость [31, 32, 9, 36]	Зависимость от радиуса примесных ионов [9, 31]
РР	+	+	+	+	+
Упоряд. спинов на дисл.	-	-	+	+	-
Переор. анизотр. дефектов	-	+	-	-	+
Действ. силы Лоренца на зар. дислок.	+	-	-	-	-

Плюсами обозначены ситуации, которые в принципе могли бы реализовываться в рамках данного механизма.

рости реакции, что и наблюдается в наших опытах (рис. 6). Энергия активации атомной диффузии вдоль дислокации должна быть значительно меньше, чем в объеме (где она составляет $\sim 0,6$ эВ) и может оказаться близкой к найденному нами значению $0,09$ эВ. Близкую величину имеет энергия активации деформационной люминесценции в NaCl [37], которая обусловлена захватом электронов на дислокацию и их дрейфом вдоль ее ядра до рекомбинации.

После выключения ПМП происходит восстановление n к прежнему значению за время $\sim \tau$, зависящее от энергии связи пары E и составляющее по нашим данным для NaCl $\sim 10^3$ с при $T = 300$ К. Это позволяет оценить E_{ex} в предположении, что процесс разрушения пары описывается аррениусовской температурной зависимостью. Считая, что частота попыток разрушения пары близка к частоте атомных колебаний $\nu \sim 10^{13}$ Гц, получим $E = kT \ln \nu \tau \sim 1$ эВ. Это значение типично для энергии связи в молекулах, обусловленной обменным взаимодействием. В принципе, в рамках данной схемы ПМП может приводить как к увеличению, так и к уменьшению концентрации свободных радикалов. Так как в наших опытах наблюдается в основном облегчение движения кристаллов, можно предполагать, что реализуется второй случай. Не исключено, что наряду с описанным процессом на дислокации, ПМП может оказывать и непосредственное влияние на протекание реакции $R_d + R_t$, если одновременно с ПМП действуют механические напряжения, продвигающие дислокацию по кристаллу.

Итак, изменение вероятности встреч R_d и R_t может быть подготовлено до начала движения дислокаций путем уменьшения концентрации этих радикалов. Это может произойти в результате изменения скорости и выхода не только реакции $R_d + R_d$, но и $R_{t1} + R_{t2}$, и $R_t + R_t$. Предполагая, что изменение кинетики этих реакций в ПМП и приводит к "запоминанию" поля точечными дефектами, оценим возможности реализации и характерные параметры кинетики каждой из них. Рассмотрим радикалы, находящиеся на расстояниях $l_1 \sim 10^{-9}$ и $l_2 \sim 10^{-7}$ м принадлежащих одному и тому же или разным примесным кластерам, соответственно. Учитывая, что при $T = 300$ К характерное значение коэффициента атомной объемной диффузии в кристаллах NaCl составляет $D \sim 10^{-22} - 10^{-23}$ м²/с, получим среднее время, необходимое для сближения в каждом из случаев: $t_1 \sim l_1^2/2D \sim 10^2 - 10^3$ с, $t_2 \sim 10^5 - 10^6$ с. Из рис. 6, отображающего кинетику изменения состояния точечных дефектов в ПМП с постоянной времени 10^3 с, следует, что наиболее вероятным типом реакции в ПМП является $R_t + R_t$. Рассмотрение кинетики релаксации состояния точечных дефектов после ИМП (с постоянной времени 10^5 с) с этих позиций

позволяет предполагать, что в этом случае определяющую роль играет реакция $R_{t1} + R_{t2}$.

Кинетика всех перечисленных реакций в МП может быть значительно изменена в результате приложения к кристаллу внешних механических напряжений. Об этом свидетельствуют с одной стороны эксперименты, в которых механическая нагрузка и МП прикладывались одновременно. В этих экспериментах за времена ~ 1 с разупрочнение могло достигать величины, сопоставимой с разупрочнением, которое могло быть подготовлено предварительной выдержкой кристалла в МП в течение 10^3 с без механической нагрузки (рис. 3). Кроме того, в пользу этого предположения свидетельствуют следующие доводы: а) изменение скорости распада или образования РП на точечном дефекте может быть вызвано приближением к нему дислокации, так как в зоне вокруг ее ядра эквивалентные механические напряжения достигают $\sigma \sim 10^9$ Па [38]. С учетом термоактивируемости этого процесса, увеличение скорости реакции в ПМП может достигать $\exp(\gamma\sigma/kT) \sim 10^3$ раз (здесь $\gamma \sim 10^{-29}$ м³ - активационный объем процесса, близкий к размерам точечного дефекта); б) локализация электрона на дислокации (ограничения на его передвижение поперек линии дислокации) происходит в силу искажений кристаллической решетки и наличия упругого потенциала в окрестности ее ядра [39]. Ограничения свободы передвижения электрона вдоль ядра дислокации может быть связано с наличием на ней потенциальной ямы, образованной каким-либо дефектом дислокационной линии (примесным атомом, ступенькой, перегибом). Передвижение любого из этих объектов вдоль дислокационного ядра является термоактивационным процессом и может быть значительно ускорено за счет изгиба линии дислокации или ее перемещения по кристаллу.

Таким образом, большинству явлений, наблюдаемых в ионных кристаллах в постоянном магнитном поле, может быть дана непротиворечивая интерпретация в рамках теории магниточувствительных химических реакций между дефектами. Описанный механизм влияния ПМП на состояние дефектов в кристаллах может иметь место и в других материалах. Кроме того его изучение способно пролить свет на многочисленные неизученные магнитные эффекты в биологических системах.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен метод изучения твердотельных механохимических реакций по скорости пластического деформирования кристалла или скорости отдельных дислокаций.

2. Выявлена чувствительность различных дефектов в немагнитных кристаллах к МП, установлены закономерности такого влияния.

3. Описана схема анализа экспериментальных данных, позволяющая в рамках представлений о радикальных реакциях обсуждать кинетику образования и разрушения квазимолекул, состоящих из различных совокупностей дефектов кристалла при механическом нагружении.

4. Систематизированы случаи влияния магнитных полей на состояние дефектов в различных по электронному и атомному строению кристаллах. Предполагается, что представления о радикальных реакциях при взаимодействии дефектов применимы для широкого спектра материалов и имеют общий характер.

5. Предлагается использовать результаты исследования радикальных реакций в хорошо изученных ионных кристаллах для моделирования влияния внешних полей на состояние более сложных (высокомолекулярных, биологических, и т.д.) систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1769.
2. Эстрин Ю. З., Урусовская А. А., Кнаб Г. Г. // Кристаллография, 1972. Т. 17. № 1. С. 517.
3. Бучаченко А.Л. и др. // Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, 1978. 320 с.
4. Франкевич Е. Л., Балабанов Е. И. // Письма в ЖЭТФ. 1965. Т. 1. № 6. С. 33.
5. Соколик И.А., Франкевич Е.Л. // УФН. Т. 111. № 2. 1973. С. 261.
6. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Молин Ю. Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 4. С. 569.
7. Сагдеев Р. З., Лешина Т. В., Камха М. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 2128.
8. Молоцкий М.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3112.
9. Альшиц В. И., Даринская Е. В., Петржик Е. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3001.
10. Molotskii M.I., Kris R.E., and Fleurov V.N. // Phys. Rev. 1995. V. 51. P. 12531.
11. Molotskii M.I., Fleurov V.N. // Phys. Rev. 1995. V. 52. № 22. P. 15829.
12. Головин Ю.И., Дьячек Т.П., Долгова В.М. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 6. С. 1468.
13. Загоруйко Н.В. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 1. С. 81.
14. Каневский В. М., Дистлер Г. И., Смирнов А. Е. и др. // Изв. АН СССР. 1984. Т. 48. № 12. С. 2408.
15. Дистлер Г. И., Каневский В.М., Москвин В.В. и др. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 591.
16. Alshits V.I., Darinskaya E.V., Kazakova O.L. et al. // J. of alloys and compounds. 1994. V. 211/212. P. 548.
17. Nadgorny E.M. // Abstracts MRS spring meeting. 1994. P. 3021.
18. Verbruggen A.H., A.Lont, R. Grissen // J. Phys. F: Met. Phys. 1985. № 15. P. 1901.
19. Levin M.N., Maslovsky V.M. // Solid State Communications. 1994. V. 90. № 12. P. 813.
20. Ossipyan Yu.A., Kveder V.V., Steinman E.A. // Dislocations in semiconductors. 1989. V. 2. № 104. P. 211.
21. Нацук В.Д., Потемкина Л.Г. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 1. С. 240.
22. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Петржик Е.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 155.
23. Песчанская Н.Н., Суровова В.Ю., Якушев П.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2111.
24. Берлага Р.Я., Горский Ф.К. // Письма в ЖЭТФ. 1934. №. 5. С. 525.
25. Гаранин Д.А., Лутвинов В.С., Лучников А.П., и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1172.
26. Sharp E.J., Avery D.A. // Phys. Rev. 1967. V. 158. № 2. P. 511.
27. Регель В.Р., Слущер А.И., Томашевский Э.Е. // УФН. 1972. Т. 106. № 2. С. 193.
28. Tsmots V.M., Shakhovtsov V.I., Shindich V.L. et al. // Solid state comm. 1987. V. 63. № 1. P. 1.
29. Давыдов В.Н., Лоскутова Е.А., Найденов Е.П. // Физ. и техн. полупроводников. 1989. Т. 23. № 9. С. 1596.
30. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 4. С. 1239.
31. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. № 7. С. 583.
32. Головин Ю.И., Казакова О.Л., Моргунов Р.Б. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 5. С. 1384.
33. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 58. № 3. С. 189.
34. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 5. С. 1352.
35. Golovin Yu.I., Morgunov R.B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1995. V. 189. P. 75.
36. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Казакова О.Л. и др. // Изв. РАН (физика). 1993. Т. 57. № 11. С. 2.
37. Шмурак С.З., Сенчуков Ф.Д. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 2976.
38. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
39. Молоцкий М.И. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 8. С. 2380.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госкомитета РФ по высшему образованию, проект 95-0-7.1-58.

Поступила в редакцию 12 августа 1996 г.