

PACS numbers: 62.20.Mk, 75.20.En, 75.40.Gb, 75.70.Rf, 75.80.+q, 81.40.Rs

Магнитодеформационный эффект

А. В. Бродовой, С. Г. Бунчук, В. Г. Колесниченко, В. В. Скороход

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3; 03142 Киев-142, Украина*

В работе показано, что после деформации сжатием монокристаллов молибдена и цинка наблюдается резкое увеличение магнитной восприимчивости, сильно зависящее от состояния поверхности перед деформированием. Это явление может быть объяснено ферромагнетизмом электронного газа «умеренной плотности». На физические свойства поверхностного слоя оказывают существенное влияние условия контактного трения на границе металл–инструмент. Химическое удаление этого слоя приводит к исчезновению магнитного эффекта. Обнаружена временная зависимость ферромагнитной составляющей восприимчивости, что можно связать с изменением структуры поверхности в присутствии электрического поля.

У роботі показано, що після деформації стисненням монокристалів молібдену і цинку спостерігається різке збільшення магнітної сприйнятливості, яке сильно залежить від стану поверхні перед деформуванням. Це явище може бути пояснено ферромагнетизмом електронного газу «помірної густини». На фізичні властивості поверхневого шару істотно впливають умови контактного тертя на границі метал–інструмент. Хімічне видалення цього шару призводить до зникнення магнітного ефекту. Виявлено часову залежність ферромагнітної складової сприйнятливості, що можна пов'язати зі зміною структури поверхні в присутності електричного поля.

In a given paper, it is shown that, after the deformation by squeezing of single crystals of molybdenum and zinc, a sharp increase of magnetic susceptibility strongly depending on the surface state before deforming is observed. This phenomenon can be explained by ferromagnetism of electronic gas of 'moderate density'. Conditions of contact friction on the boundary between metal and instrument influence on physical properties of the surface layer essentially. The chemical removal of this layer results in vanishing magnetic effect. The time dependence of ferromagnetic susceptibility component is determined, and it can be bound up with changing structure of the surface in the electric field.

Ключевые слова: монокристалл, магнитная восприимчивость, деформация, микротрещина, ферромагнитное упорядочение, электронный газ, поверхность.

(Получено 19 декабря 2000 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Реальные металлические кристаллы характеризуются наличием различных типов несовершенств, которые обуславливают характер протекания физических процессов и существенно влияют на многие свойства, называемые в этом случае структурно-чувствительными свойствами.

Предыдущими исследованиями влияния пластической деформации на магнитную восприимчивость (МВ) никелида титана было установлено, что с возрастанием степени деформации увеличивается МВ как высокотемпературной, так и низкотемпературной фаз [1]. В некоторых случаях появляется зависимость МВ от магнитного поля. Это явление мы называем магнитодеформационным эффектом (МДЭ). Однако к настоящему времени однозначная физическая трактовка этого явления отсутствует.

Последующие эксперименты подтвердили воспроизводимость описанного эффекта на никелиде титана, а также выявили подобное явление на других материалах (Mo, Cu–Ni, Cr–Ti, Mo–Cr).

Полученные результаты показывают своего рода корреляцию между МДЭ и количеством внутренних границ в материале. Это означает, что необходимо изучить влияние деформации на МВ материалов в различных состояниях: от объемных моно- и поликристаллов до дисперсных порошков с развитой свободной поверхностью. Помимо этого, используя монокристаллы высокой чистоты и с управляемым количеством примесей, можно получить систематические данные относительно МДЭ.

2. АНОМАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ МОЛИБДЕНА И ЦИНКА

Магнитные свойства металлов и сплавов существенно зависят от их состава, структуры и предшествующей термической обработки. Легирование, деформация, закалка от высоких температур, дробление приводят к изменению электронной структуры, а следовательно, и к изменению магнитных свойств. Имеются различные экспериментальные данные о влиянии указанных факторов на МВ [2–9]. Как правило, при деформации и при закалке МВ увеличивается, иногда значительно (интерметаллид TiNi в 4 раза увеличил парамагнетизм

после деформации на 30%). Сульфиды свинца и кадмия после воздействия значительных нагрузок и дробления проявляют зависимость парамагнитной восприимчивости от магнитного поля. В то же время существуют работы, указывающие на снижение МВ под воздействием закалки и деформации (например, у Al в [2]) или на отсутствие влияния указанных факторов [3].

Для объяснения указанной зависимости МВ от деформации авторы [5] используют следующие концепции:

1. Повышение МВ при пластической деформации за счет ферромагнитных примесей, которые всегда содержатся в металлах в твердом растворе в парамагнитном состоянии и выделяются в виде самостоятельной ферромагнитной фазы при пластической деформации (на примере меди в [4]).
2. Искажение решетки и возникновение дислокаций, приводящих к изменению межатомных расстояний и, следовательно, обуславливающих изменение в распределении плотности электронных состояний (на примере Al получено уменьшение парамагнетизма [2]).
3. Образование вакансий при закалке от высоких температур (увеличение парамагнетизма платины [3]).
4. Возникновение пространственной сетки дислокаций, которую можно рассматривать как ферромагнитную примесь (использована для объяснения нелинейных зависимостей МВ Mo, Pd, W, V [5–6]).

Таким образом, хотя и существует большое количество работ по данному вопросу, они достаточно разрознены, а иногда даже противоречивы (так в [5] сказано, что МВ Mo увеличивается после деформации, тогда как в [3] утверждается обратное).

В связи с этим была поставлена задача – воспроизвести упомянутые экспериментальные наблюдения изменений МВ в результате деформации твердого тела и сформулировать общую концепцию природы явления.

3. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований были выбраны парамагнитные монокристаллы молибдена и диамагнитные цинка.

Монокристаллы цинка выращены вертикальным методом Бриджмена. Вырезанные из монокристалла образцы полировались в растворе хромового ангидрида с добавкой сернокислого натрия. Монокристаллы молибдена получены зонной плавкой. Для снятия поверхностных повреждений молибденовые образцы полировались электрохимическим методом в растворе пропилового спирта с добавкой серной кислоты. Толщина снятого слоя составляла 0,1–0,2 мм. Образцы имели размеры 2,5×2,5×5,0 мм и чистоту 99,995 вес. %.

Деформация кристаллов осуществлялась свободной осадкой вдоль короткой оси при комнатной температуре. Степень деформации рассчитывалась по отношению толщин до и после деформации и изменялась в пределах от нуля до 80%. Образцы при деформировании не разрушались благодаря малой исходной толщине и большой величине торцевого трения, что увеличивает гидростатическую компоненту деформации.

На всех этапах обработки обращалось особое внимание на то, чтобы поверхность образцов не загрязнялась какими-либо примесями.

Всего в работе было исследовано 6 образцов цинка и 10 молибдена. В дальнейшем мы приводим типичные экспериментальные данные, так как результаты измерений всех кристаллов качественно совпадали, различаясь количественно в пределах 10%.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Восприимчивость исходных недеформированных монокристаллов имела следующие значения: у молибдена $+6,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$, у цинка $-1,25 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ и не зависела от температуры и напряженности магнитного поля H (Рис. 1, 2).

Исследования показали, что МДЭ имеет место только при выпол-

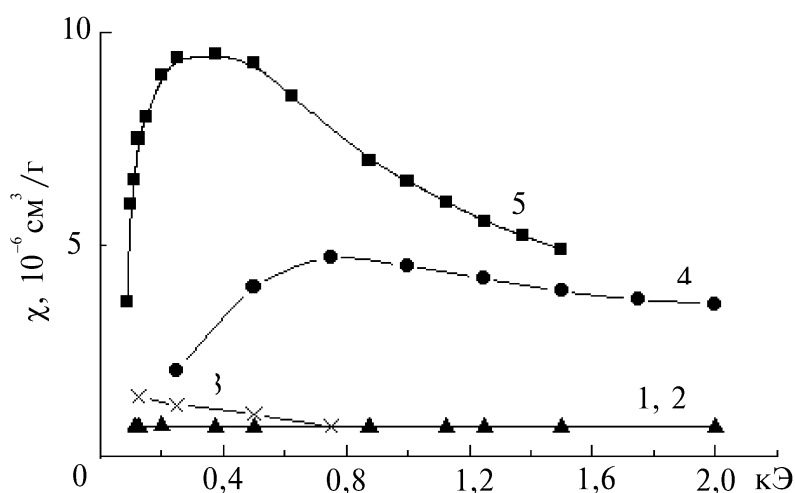


Рисунок 1. Полевые зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов молибдена при комнатной температуре: 1 — полированный недеформированный образец; 2 — полированный образец, деформированный на ~ 30%; 3 — полированный образец, деформированный на ~ 80%; 4 — образец, со шлифованной поверхностью деформированный на ~ 30%; 5 — образец, со шлифованной поверхностью деформированный на ~ 80%.

нении ряда условий. Важнейшим из них является шлифовка поверхности монокристаллов перед деформированием (в нашем конкретном случае шлифовка поверхности осуществлялась алмазной пастой с размером зерна ~ 10 мкм, однако возможны и другие способы повреждения поверхности) [10, 11].

МВ химически или электрохимически полированных образцов при последующей деформации не изменялась и соответствовала приведенным выше значениям для Mo и Zn. Такая же ситуация имела место в случае шлифованных, но не деформированных образцов. И только «повреждение» поверхности шлифовкой с последующей деформацией приводило к резкому изменению МВ. Так, при максимальной степени деформации, в нашем случае до 80%, цинк вообще становился парамагнитным со значением восприимчивости равным $77,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$. Молибден увеличивал свой парамагнетизм до значения $96,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. почти в 15 раз. Кроме того, у обоих металлов возникала немонотонная зависимость χ от H , характерная для веществ, обладающих магнитным порядком (Рис. 1, 2). Как видно из рисунка, МВ в области малых H резко возрастает, при $H = 300\text{--}500$ Э достигает максимума и с дальнейшим увеличением H — падает.

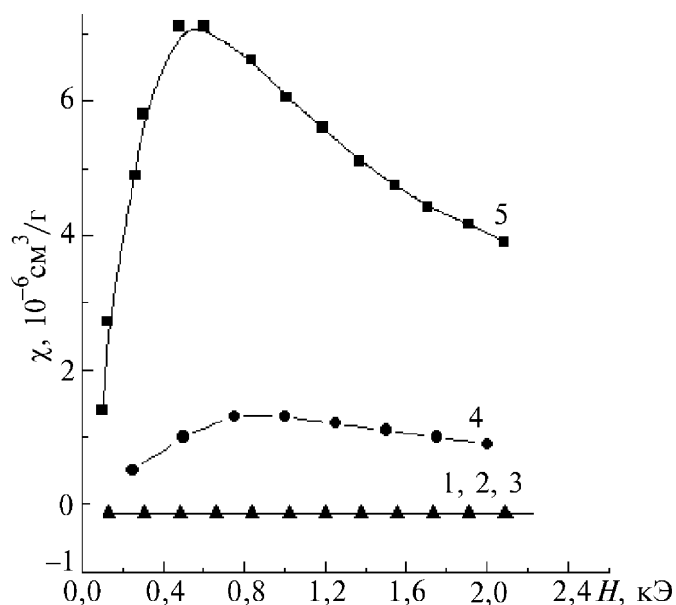


Рисунок 2. Полевые зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов цинка при комнатной температуре: 1 — полированный недеформированный образец; 2 — полированный образец, деформированный на $\sim 30\%$; 3 — полированный образец, деформированный на $\sim 80\%$; 4 — образец, со шлифованной поверхностью деформированный на $\sim 30\%$; 5 — образец, со шлифованной поверхностью деформированный на $\sim 80\%$.

Экстраполяция кривых $\chi = f(1/H)$ в область высоких магнитных полей для всех исследованных образцов давала значение МВ исходного Zn и Mo.

Измерения МВ, проведенные при 78 К, показали, что характер зависимости $\chi = f(H)$ не изменяется, а только незначительно (~ 5–10%) увеличивается парамагнетизм образцов.

Резюмируя результаты приведенного выше краткого обзора, а также наши экспериментальные данные, перечислим основные особенности проявления МДЭ:

1. Эффект имеет место в материалах различного типа: пара- и диамагнитных металлах, интерметаллидах, полупроводниках и диэлектриках, что, по-видимому, свидетельствует о едином механизме явления.
2. Наличие эффекта определяется предварительной обработкой поверхности образца перед его деформацией. Относительно малые значения МДЭ, полученные в работах [1–9], по нашему мнению, связаны с деформацией образцов с незначительным количеством случайных нарушений поверхности.
3. Характер и величина изменения МВ не зависят от температуры в диапазоне 77–300 К и определяются лишь степенью деформации образцов.

Маловероятно, что экспериментально наблюдаемое проявление МДЭ для разных классов твердых тел (металлы, полупроводники, диэлектрики) связано с формированием самостоятельных ферромагнитных фаз при деформации, поскольку количество ферромагнитных примесей в исследуемых кристаллах достаточно мало [11].

Известно, что в ряде случаев взаимодействие электронов со средой может привести к качественному изменению их энергетического состояния. В неупорядоченных или не полностью упорядоченных системах, например, в растворах или в системах с относительно легко изменяющимися внутренними параметрами, могут возникать специальные состояния электронов, которые устанавливают и поддерживают в кристалле ферромагнитное упорядочение [12]. В идейном отношении вышеупомянутые состояния близки к поляронам в ионных кристаллах [14], однако такой подход неприменим при рассмотрении МДЭ в металлах [13–14].

Также непонятно различие в поведении монокристаллических образцов с целенаправленно генерированными поверхностными дефектами и полированных. Мы считаем, что при таких больших величинах степени деформации (~ 80%) принципиальной разницы в дислокационной структуре объектов сравнения (как с количественной, так и с качественной стороны) быть не может. Но деформированные полированные молибден и цинк незначительно изменяют МВ, а образцы с активированной поверхностью существенно увеличивают парамагнетизм. Поэтому, мы считаем весьма перс-

пективным предложить гипотезу влияния на магнитные свойства дефектов другого уровня, а именно возникающих при деформации микротрещин, являющихся источниками свежееобразованных поверхностей.

5. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выяснения механизма МДЭ были проведены рентгеноструктурные исследования физического уширения линий и текстуры монокристаллов молибдена после деформации. При этом полюсные фигуры были получены в полюсах $\{110\}$ в MoK_{α} -излучении, монохроматизированном графитовым монокристаллом, на рентгеновском аппарате ДРОН-3М с приставкой ГМ-14 «на отражение».

Установлено, что при деформации Мо на 80% возникает четкая ячеистая структура. Ячейки имеют размер около 1 мкм в плоскости приложения максимальных напряжений и толщиной около 0,1 мкм для Мо. Сами же ячейки являются монокристаллами. Следовательно, можно предположить, что основные электронные изменения происходят на границах ячеек. И хотя границы имеют небольшую толщину (несколько атомных расстояний), однако суммарно занимают значительный объем из-за малых размеров ячеек. Границы ячеек и могут отвечать за изменения в магнитном состоянии.

Известно [15], что концентрация дислокаций в материале может увеличиваться только до какого-то критического значения, после которого начинаются процессы динамического возврата, т. е. достигается равновесие между процессами возникновения и коалесценции дислокаций. Оценки показывают, что при степенях деформации $\sim 80\%$ разница (как количественная, так и качественная) в дислокационной структуре (Рис. 3) полированных и шлифованных образцов недостаточна, для того, чтобы объяснить столь значительные изменения магнитной восприимчивости. Причина заключается, по-видимому, в том, что в рентгеновских методах информация получается от слоев глубиной порядка десятков микрометров, изменения, вызывающие МДЭ, происходят в поверхностном слое порядка межатомного расстояния. Повысить информативность результатов за счет уменьшения глубины проникновения рентгеновских лучей удалось при съемке методом «скользящего пучка». Исследования характеристик тонкой кристаллической структуры поверхностных слоев материала были проведены с помощью анализа интегральной отражательной способности (ИОС) R_i в скользящей геометрии падения рентгеновских лучей и условиях полного внешнего отражения, характеризующегося малой глубиной проникновения. Экспериментально измеряли также кривые рентгеновской дифракции, как функции отклонения от угла Брэгга α и угла выхода в скользящей геометрии [16].

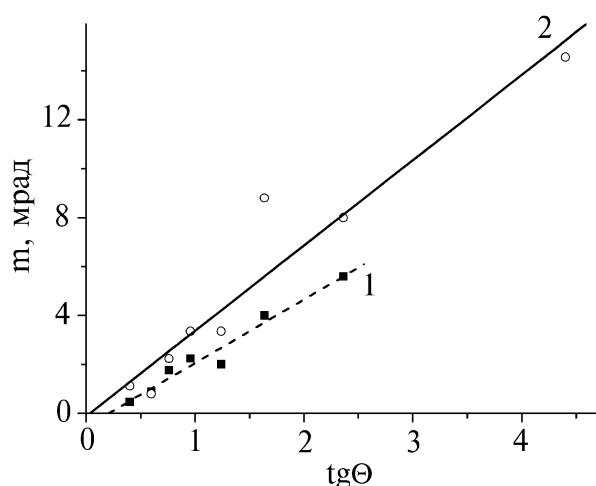


Рисунок 3. Физическое уширение рентгеновских линий деформированных на 80% монокристаллов молибдена: 1 — полированный образец; 2 — образец со шлифованной поверхностью.

Интегральная отражательная способность R_i квазизапрещенных рентгеновских отражений, а также спектры в условиях полного внешнего отражения измерялись на двухкристальном спектрометре по схеме $(n, -m)$ с использованием CuK_α -излучения для отражений 100 и 300. Размер облучаемой области составлял 50×100 мкм. Влияние многоволновых пиков исключалось путем вращения исследуемого кристалла вокруг вектора дифракции.

Глубина эффективного рассеивания изменялась от 40 до 400 Е (угол качания по α от $-10''$ до $20''$). Для случая эталона, т. е. материала недеформированного и нешлифованного, уширение кривых не зависит от глубины. Об этом свидетельствует поведение спектров, снятых при разных углах падения в зависимости от углов выхода. Для поверхностного слоя деформированных нешлифованных образцов наблюдается небольшое снижение интенсивности при практически той же величине физического уширения. Для образцов, деформированных после шлифовки, отмечается снижение интенсивности и рост физического уширения рентгеновской линии. У самой поверхности величина параметра решетки Мо понижена по сравнению с эталонным образцом и по мере роста толщины исследуемого слоя параметр решетки увеличивается, приближаясь к значению, полученному обычным методом. Изменение параметра решетки Мо, в виде предположения, можно связать с аномальной диффузией атомов Fe в поверхностные слои, активированной экстремальными условиями взаимного трения поверхностей пуансона и образца при высоком давлении.

На основании изложенного можно сделать вывод, что поверхность деформированных образцов рассеивает сильнее, чем объем. Однако, согласно [17], в поверхностном слое разориентация блоков мозаичной структуры почти в два раза меньше, чем в объеме. По нашему мнению, причиной повышенной рассеивающей способности поверхностного слоя может быть наличие вблизи поверхности существенной концентрации неоднородностей электронной плотности (микротрещины), возникающая в процессе нагружения металлов.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ МИКРОТРЕЩИН В ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ

Известны экспериментальные доказательства присутствия трещин даже в полированном деформированном материале. В работах [18–22] при изучении рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и измерения уменьшения плотности с помощью гидростатического взвешивания в поликристаллических металлах (Al, Zn, Ni, Ag, Cu) и монокристаллах NaCl, LiF, KCl обнаружено, что деформирование приводит к появлению большого числа мельчайших (зародышевых) микроразрывов размерами $\geq 0,1$ мкм и предельными концентрациями $\sim 10^{12}$ см⁻³. В частности, в [22] на цинке наблюдался дефект плотности $\sim 2 \cdot 10^{-4}$, который нельзя объяснить разуплотнением от дислокаций или неравновесных вакансий, так как они могут давать величину на два порядка меньше наблюдаемого эффекта. Проведенные нами измерения изменения плотности с помощью гидростатического взвешивания дали уменьшение плотности около 0,1% в шлифованных образцах по сравнению с полированными. Следовательно, абразивная шлифовка способствует созданию на зеркальной поверхности монокристалла зародышевых дефектов и их развитию при меньших напряжениях, что при последующей деформации приводит к появлению микротрещин с их высокой концентрацией в приповерхностных слоях. При деформации же полированных образцов, по-видимому, таких микротрещин в нашем случае возникает гораздо меньше (по крайней мере, на два порядка). Образовавшиеся микротрещины обладают высокой стабильностью, поскольку они изолированы от взаимодействия с внешней средой [23]. Если рассматривать искажения кристаллической решетки в области микротрещин, то, очевидно, что максимальные искажения и наибольшая плотность дислокаций соответствуют устьям трещин и прилегающим к ним слоям. Можно полагать, что эти участки имеют также существенно другую электронную структуру. По-видимому, достаточно высокая концентрация таких областей, образующихся при микрорастрескивании, может изменить магнитные свойства материала. К тому же замечено, что при стравливании с поверхности слоя ~ 1 мкм, восстанавливается изначальное значение плотности и исчезает описанный

выше магнитодеформационный эффект.

На значительную неоднородность электронной плотности на поверхности указывают также измерения контактной разности потенциалов между стандартным электродом и поверхностью. Для этого электрод из золотой проволоки диаметром 0,06 мм укреплялся на вибрирующей пластинке, благодаря чему расстояние между ним и поверхностью образца периодически изменялось. Контактная разность потенциалов определялась по величине компенсирующего постоянного напряжения. Было установлено, что относительное изменение контактного потенциала по отношению к стандартному электроду в различных точках поверхности образца изменялась от 0,01 до 0,3 В для степени деформации ~80%, что, по-видимому, отражает уровень микронесплошности поверхности деформированных молибдена и цинка.

7. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Можно также предположить, что одной из возможных гипотез объяснения наблюдаемого изменения МВ является предположение, что ферромагнитные примеси, содержащиеся в кристаллах в парамагнитном состоянии при деформации могут выделяться в самостоятельную ферромагнитную фазу.

Для проверки этого предположения был проведен локальный микроанализ образцов с использованием двухканального лазерного масс-спектрометра, позволяющего определить элементный состав и газосодержание с точностью до 10^{-4} вес. %.

Микровключения других фаз размером $50 \times 50 \times 1$ мкм были обнаружены в кристаллах Мо и Zn со шлифованной поверхностью и деформированных на 80%. Состав микровключений существенно отличается от состава матрицы основного вещества и содержит одним из компонентов железо. Концентрация железа на поверхности образца при измерениях в нескольких точках различается по величине и практически отсутствует на глубине ~ 1 мкм.

Концентрацию (n) атомов ферромагнитной примеси можно определить из соотношения

$$n = \Delta\chi_{para}H/\mu_{эфф},$$

где $\Delta\chi_{para}$ — величина возникшего парамагнетизма; H — напряженность магнитного поля, при которой χ практически не зависит от H . Применительно к нашим измерениям $\Delta\chi \sim 6 \cdot 10^{-6}$ см³/г, $H = 1600$ Э. Если ферромагнитной примесью является железо, то $\mu_{эфф} = 2,2\mu_B$. В этом случае количество атомов железа в образце, необходимых для объяснения наблюдаемого парамагнетизма, должно составлять $\sim 10^{19}$. Сравнение этого значения концентрации атомов железа с фактиче-

ским содержанием атомов Fe ($\sim 10^{17}$), а также отсутствие гистерезисных явлений и независимость МВ от температуры, делают маловероятной возможность объяснения наблюдаемого эффекта ферромагнитными примесями.

8. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Мы предполагаем, что появление в результате деформации достаточно высокой концентрации микротрещин с электронным газом «умеренной плотности» в их объеме приводит к возникновению аномальных магнитных свойств деформированных кристаллов.

Блох впервые показал, что приближение Хартри–Фока может привести к ферромагнетизму газа электронов, между которыми имеется только кулоновское взаимодействие. Это приводит к восприимчивости вида $\chi = \chi_{\text{Паули}}/(1 - 0,166r_s)$, где r_s — радиус сферы, содержащей один электрон (в атомных единицах). Однако приближение Хартри–Фока не является особо хорошим для описания магнитных свойств. Это объясняется тем, что принцип запрета разделяет параллельные спины, тем самым понижая их потенциальную энергию, но не затрагивает антипараллельных спинов.

Чтобы улучшить результат Хартри–Фока, необходимо рассмотреть также и корреляции между антипараллельными спинами.

Две основные корреляционные поправки к МВ были точно вычислены в [24]. Показано, что $\chi = \chi_{\text{Паули}}/(1 - 0,166r_s - 0,046r_s^2 + 0,032r_s^2 \ln r_s)$. Таким образом, при критическом значении $r_s = 4,5$ величина χ становится максимальной. Эта величина характеризует переход от нормального (неферромагнитного) состояния к состоянию электронного газа с ферромагнитным упорядочением.

Как указывалось ранее, r_s — радиус сферы (в атомных единицах), объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости, и является мерой плотности электронов $r_s = \{3/(4\pi n)\}^{1/3}$. Тогда ферромагнитное упорядочение электронов имеет место при их концентрации $n = 1,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Такое «умеренно» пониженное значение электронной плотности можно получить, увеличив постоянную решетки молибдена до значения $\sim 6,0 \text{ \AA}$, что приведет к образованию микротрещины — нарушению сплошности материала. В такой трещине с электронным газом «умеренной» плотности в ее объеме устанавливается существенно неоднородное распределение намагниченности (из-за градиента концентрации электронов), суммарное направление которой, по-видимому, связано с геометрическими размерами трещин. Намагниченность внутри трещины неоднородна, конфигурация поля сложна и невоспроизводима. Это связано, по-видимому, с тем, что у кристалла имеется несколько различно ориентированных систем скольжения. Их относительное участие в деформации зависит от случайных перекосов в образце при

сжатии в прессе. Поэтому в каждом следующем опыте реализуется, как правило, другая комбинация действующих систем скольжения. Внешнее магнитное поле выстраивает спонтанные магнитные моменты вдоль H , тем самым приводя к резкому увеличению парамагнетизма с дальнейшим насыщением намагниченности.

Концентрацию микротрещин можно определить по экспериментально наблюдаемому увеличению МВ из соотношения

$$n = \Delta\chi_{para}H/\mu_B,$$

где n — концентрация электронов, отвечающих за увеличение МВ, $\Delta\chi_{para}$ — величина возникшего парамагнетизма, H — напряженность магнитного поля, при которой χ практически не зависит от H , μ_B — магнитный момент электрона, равный магнетону Бора. Применительно к нашим измерениям для образца молибдена (Рис. 1, кривая 4) $\Delta\chi \approx 0,33 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ при $H \approx 1 \text{ кЭ}$. В этом случае концентрация электронов $n \approx 3,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что свидетельствует о невысокой плотности микротрещин; их интегральная плотность составляет $\approx 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$. Для образца молибдена с максимальным увеличением МВ (Рис. 1, кривая 5) $\Delta\chi_{para} \approx 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ при $H \approx 1,6 \text{ кЭ}$. Тогда $n \approx 1,05 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что соответствует интегральной плотности микротрещин $\approx 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$.

В свете представлений о влиянии микротрещин на магнитные свойства хорошо объясняется разница в изменении МВ при деформации образцов с полированной и шлифованной поверхностями. Абразивная шлифовка создает на поверхности кристалла зародышевые дефекты, их развитие при последующей деформации способствует появлению микротрещин. При деформации же полированных образцов таких микротрещин в нашем случае возникает гораздо меньше. Так как аналогичное проявление МДЭ мы наблюдали также в монокристаллах цинка [25], то, принимая во внимание результаты приведенного выше краткого обзора, отметим, что МДЭ имеет место в материалах различного типа: пара- и диамагнитных металлах, интерметаллидах, полупроводниках и диэлектриках, что свидетельствует о едином механизме этого явления.

9. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОГО ПОРОШКОВОГО И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦОВ

Предыдущие экспериментальные результаты показывают своего рода корреляцию между МДЭ и количеством внутренних границ в материале.

В связи с этим представляло интерес изучить на примере одного вещества, как влияет деформация на МВ материала в различных

состояниях. Были исследованы следующие объекты:

- 1) отожженный при $\sim 1000^\circ\text{C}$ порошок молибдена с размером частиц от 1 мкм до 5 мкм и чистоты 99,8%;
- 2) Мо, полученный прессованием и спеканием порошка при температуре $\sim 1300^\circ\text{C}$ с последующим медленным охлаждением, пористость образцов $\sim 20\%$.

Деформацию порошка Мо проводили его прессованием в закрытой пресс-форме давлением ~ 1000 МПа. При этом степень деформации металла частиц порошка достигает 60–80%.

Спеченные образцы представляли собой цилиндры толщиной 2–2,1 мм и площадью торцов ~ 15 мм². Их деформировали свободной осадкой при комнатной температуре до толщины $\sim 0,5$ мм. Степень деформации ε рассчитывали по изменению толщины до и после деформирования. При деформации спеченные образцы сохраняли целостность (не разрушались) благодаря малой исходной толщине и большой величине торцевого трения, что увеличивает гидростатическую компоненту деформации.

До деформации МВ порошкового и кристаллического молибдена была парамагнитной и имела значение $\chi \approx 8,2 \cdot 10^{-7}$ см³/г, отличаясь для разных образцов в пределах $\sim 7\%$. В интервале $T = 77\text{--}300$ К температурная и полевая зависимости МВ для этих образцов отсутствовали (Рис. 4, кривая 1).

Проведенные исследования показали, что при достигнутых степе-

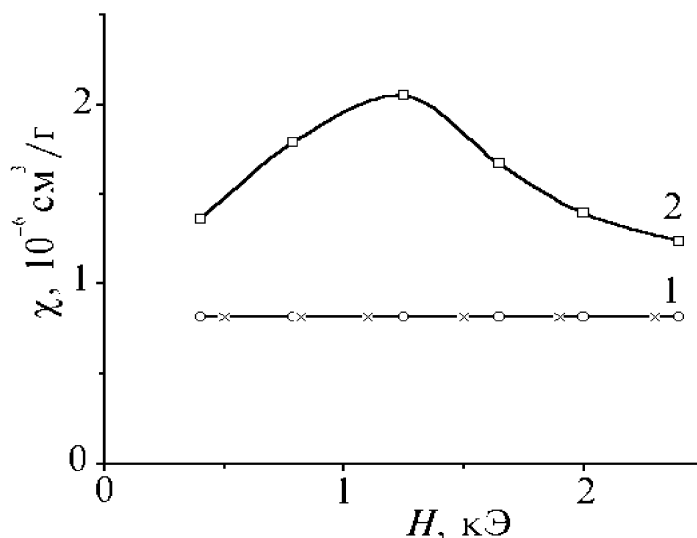


Рисунок 4. Типичные полевые зависимости магнитной восприимчивости χ образцов молибдена в различных состояниях: 1 — недеформированный (порошковый и кристаллический) молибден. Измерения χ проведены: \circ — 300К; \times — 77К; 2 — спеченный деформированный Мо с $\varepsilon \sim 80\%$.

нях деформации магнитные свойства порошка Мо не изменяются. Его МВ полностью повторяет исходные значения.

Однако, спеченный из этого порошка молибден после деформации ~ 80% обнаруживает нелинейную полевую зависимость МВ (Рис. 4, кривая 2). В поле $H = 1,25$ кЭ на кривой $\chi(H)$ имеется максимум, в котором МВ в $\approx 2,5$ раза превышает исходное значение.

Дополнительным подтверждением предположения о приоритетной роли трещин со свободными поверхностями может служить то, что магнитные свойства порошка практически не зависят от деформации, поскольку растрескивание для него чрезвычайно затруднено из-за высокой дисперсности. Кроме того, в случае порошка было бы очень трудно уберечь свежесформированные поверхности от контакта с окружающей средой.

То, что аномальные магнитные свойства наблюдались у спеченного из порошка молибдена, не подвергнувшегося предварительной поверхностной обработке, говорит, по-видимому, о том, что источником микротрещин при деформации служили поры, оставшиеся после спекания. К тому же в спеченном деформированном Мо трещин должно быть больше, чем в монокристалле, из-за более низкой пластичности и, следовательно, можно было ожидать, что эффект тоже будет больше. Однако мы наблюдали больший эффект на монокристаллических образцах. Возможно, что большинство трещин, инициированных порами, содержащими воздух, подверглись воздействию внешней среды. В монокристалле же образующиеся микротрещины хорошо защищены от воздействия внешней среды. Этим, очевидно, и объясняется разница в эффекте между спеченным образцом и монокристаллом.

Следует подчеркнуть, что концентрация дефектов кристаллической решетки (плотность дислокаций), накопленных при пластической деформации, одинакова для порошка Мо и спеченных из него образцов (как показано нами ранее). Поэтому разная реакция МВ этих объектов на деформацию не связана с решеточными дефектами.

10. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МАГНИТНУЮ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И ЗАЛЕЧИВАНИЕ МИКРОТРЕЩИН ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

На примере деформированного цинка, предлагается способ залечивания микротрещин и управления ферромагнитной составляющей магнитной восприимчивости.

В данном способе использован конденсатор, одной из обкладок которого служила пластина деформированного цинка. Площадь пластин составляла $1,5 \text{ см}^2$, расстояние между ними равнялось $2 \cdot 10^{-3}$ см, что определялось толщиной слоя диэлектрика ($\varepsilon \approx 3,7$). Емкость

конденсатора $C = 244$ пФ. На клеммы конденсатора подавалось постоянное напряжение $V = 8 \cdot 10^2$ В, положительный потенциал которого прикладывался к деформированной пластине цинка. При этих условиях поверхностная плотность зарядов составляла $9,8 \cdot 10^{-7}$ Кл/см², что соответствует поверхностной концентрации электронов $6 \cdot 10^{12}$ см⁻².

После выдержки образцов под напряжением при комнатной температуре стандартным методом Фарадея выполнялись измерения МВ.

Как видно из Рис. 5, при неизменном напряжении указанной полярности, ферромагнитная составляющая МВ деформированных кристаллов Zn с течением времени последовательно уменьшается и за время $t \approx 15$ часов практически исчезает (Рис. 5, кривая 4).

Влияние постоянного электрического поля на магнитные свойства

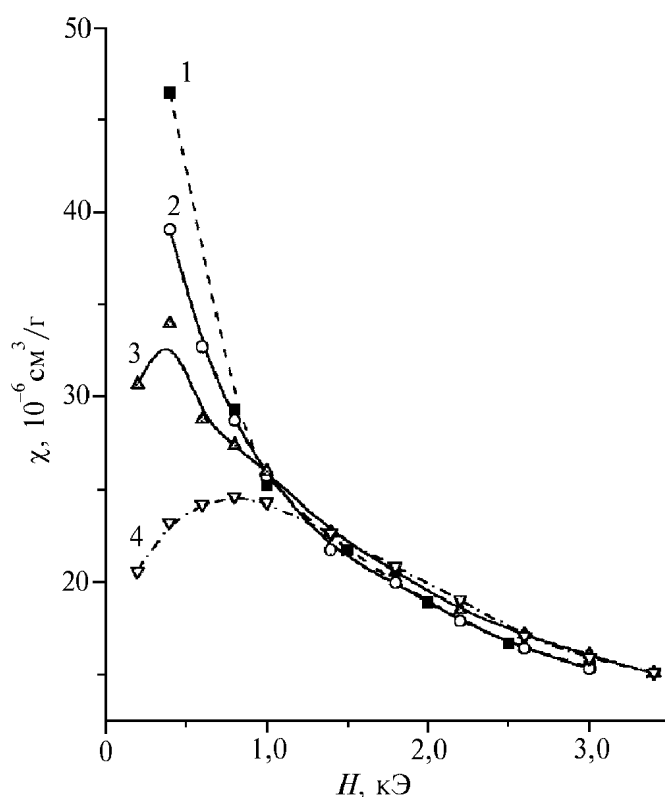


Рисунок 5. Типичные полевые зависимости магнитной восприимчивости шлифованного деформированного на 80% кристалла цинка, при различном времени выдержки под напряжением в конденсаторе: 1 — исходный образец; 2 — выдержка пять часов; 3 — выдержка десять часов; 4 — выдержка пятнадцать часов.

деформированных кристаллов цинка можно связать с процессом за-лечения микротрещин за счет механизма поверхностной само-диффузии, стимулированной электрическим полем.

Согласно [26, 27] перенос вещества путем диффузии может про-исходить только при условии, что он сопровождается понижением полной свободной энергии. Для уменьшения свободной энергии при переносе должен существовать градиент химического потенциала.

В [26, 27] получено выражение, связывающее разность химиче-ских потенциалов атомов с поверхностной свободной энергией для искривленной поверхности

$$\mu - \mu_h = \mu_0 - \Omega_0 \left[\sigma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial n_1^2} \frac{1}{R_1} + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial n_2^2} \frac{1}{R_2} - P_{xx} \right],$$

где $\mu - \mu_h$ — разность химических потенциалов атомов для искрив-ленной поверхности; μ_0 — химический потенциал атомов для плоской поверхности; R_1, R_2 — главные радиусы искривленной поверхности; P_{xx} — нормальная компонента внешнего напряжения, приложенного к поверхности; σ — поверхностная энергия, которая предполагается зависящей от ориентации соответствующей плоскости. Эта зависи-мость учтена слагаемыми, которые содержат множители типа $\partial^2 \sigma / \partial n^2$ (n_1 и n_2 — направления нормалей к тем плоскостям, в которых изме-ряются главные радиусы кривизны).

Однако членами $\partial^2 \sigma / \partial n_1^2$ и $\partial^2 \sigma / \partial n_2^2$ можно пренебречь, исходя из следующих соображений: при сглаживании поверхности поток ато-мов с вершины выпуклости к основанию проходит путь по поверхно-сти, содержащей множество граней, и можно считать, что значения σ для этих граней усредняются и процесс переноса изотропный.

Кроме того, обычно выпуклости и вогнутости поверхности пред-ставляют собой фигуру вращения, можно положить $R_1 = R_2 = r$. Внеш-нее напряжение P_{xx} происходит от внешнего электростатического поля E , поэтому

$$P_{xx} = E^2 / (8\pi).$$

Из теории [26, 27] следует, что в присутствии поля поверхностная энергия уменьшится на величину, пропорциональную E^2 , так как по-ле наибольшее на вершине выпуклости, электростатические силы будут противодействовать силам поверхностного натяжения и уменьшать скорость диффузии с вершины к основанию. Скорость сглаживания поверхности в поле $(\partial h / \partial t)_E$, согласно [28], выражается формулой

$$\left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)_E = \left(1 - \frac{1}{c} \frac{rE^2}{16\pi\sigma} \right) \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)_{E=0},$$

из которой следует, что в поле $\partial h/\partial t$ должно уменьшаться пропорционально E^2 , что и подтверждается экспериментально [28].

Таким образом, наблюдаемая нами временная зависимость магнитной восприимчивости деформированных монокристаллов цинка может быть объяснена процессом залечивания микротрещин в присутствии электрического поля. Этот вывод следует также из того факта, что параллельно с изменением магнитных свойств происходило упорядочение структуры поверхности.

Известно [29], что после залечивания трещин в кристалле остается цепочка дислокаций. Это обстоятельство было проверено нами с помощью металлографического микроскопа No. 4–2 Carl Zeiss Jena при увеличении $\times 1000$. Оказалось, что каждый раз на поверхности образцов после выдержки их в конденсаторе, образовывались четко видимые дислокационные полосы, что также свидетельствует, по нашему мнению, о процессе залечивания трещин под действием электрического поля.

11. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в условиях экстремальной пластической деформации с активацией поверхности металлических монокристаллов можно добиться как резкого повышения парамагнитной восприимчивости, так и достичь перехода металла в диамагнитное состояние.
2. Показано, что при деформации в объеме металла образуются множественные микротрещины, зарождающиеся на границах двух фрагментов с одинаковой ориентировкой, но сильно повернутых один относительно другого.
3. На базе этих микротрещин возникают области с аномально высокими значениями восприимчивости, что обусловлено электронным газом «умеренной плотности».
4. Поскольку концентрация дефектов кристаллической решетки, накопленных при пластической деформации порошка Mo и спеченных из него образцов, практически одинакова, можно предполагать, что разная реакция МВ этих объектов на деформацию не связана с решеточными микродефектами.
5. Разница в МВ деформированных порошка и спеченного Mo, по видимому, связана с разной концентрацией макродефектов – хрупких трещин — поскольку порошок Mo при деформации пресованием в закрытом объеме в силу своей высокой дисперсности (1–5 мкм) не растрескивается, а спеченный пористый рекристаллизованный хрупкий Mo при деформации свободной осадкой неизбежно растрескивается.
6. Значительное влияние механической активации поверхности абразивной шлифовкой с последующей деформацией на МВ моно-

кристаллов Мо не противоречит предположению о приоритетной роли растрескивания в возникновении аномальных магнитных свойств.

7. При деформации шлифованных кристаллов Zn имеет место проявление ферромагнетизма, а затем — уменьшение ферромагнитной составляющей МВ под воздействием электрического поля.
8. Такую временную зависимость МВ можно связать с процессом залечивания микротрещин, образованных механическим воздействием на образец.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Lashkaryov, A. V. Brodovoj, N. V. Goncharuk et al., *Физика и техника высоких давлений*, **3**, №3: 54 (1993).
2. И. Я. Дехтяр, Р. Г. Федченко, *Физ. тверд. тела*, **7**, №3: 893 (1965).
3. И. Я. Дехтяр, В. С. Михаленков, *Физ. тверд. тела*, **7**, №5: 2997 (1965).
4. J. Reebie and T. S. Hutchison, *Phys. Rev.*, **74**: 610 (1948).
5. А. И. Дерягин, В. А. Павлов, К. Б. Власов, С. П. Грубова, *Физ. мет. металловед.*, **32**, №6: 1231 (1971).
6. А. И. Дерягин, В. А. Павлов, К. Б. Власов, В. Ф. Шишминцев, *Физ. мет. металловед.*, **41**, №5: 1101 (1976).
7. И. Я. Дехтяр, В. В. Немошкаленко, *Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1971), с. 615.
8. Л. П. Страхов, *Физ. тверд. тела*, **11**, №11: 3067 (1969).
9. R. K. Mak Crone and C. Cr. Haman, *Solid State Commun.*, **35**, No. 8: 615 (1980).
10. А. В. Бродовой, В. Г. Колесниченко, С. П. Колесник, С. М. Солонин, В. В. Скороход, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, №11: 73 (1997).
11. А. В. Бродовой, Г. А. Зыков, В. П. Кладько, В. Г. Колесниченко, Д. В. Лоцко, А. Г. Попов, А. П. Рачек, С. М. Солонин, В. В. Скороход, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, №1: 45 (1999).
12. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников* (Москва: Наука: 1979).
13. *Polarons and Excitons* (Ed. C. G. Kuper) (New York: Academic Press: 1968), vol. **21**.
14. E. S. Sharp and D. A. Averg, *Phys. Rev.*, **158**: 511 (1967).
15. Я. Д. Вишняков, *Современные методы исследования деформированных кристаллов* (Москва: Металлургия: 1975).
16. В. П. Кладько, Т. Г. Крыштаб, *Укр. физ. ж.*, **34**, №10: 1574 (1989).
17. В. И. Бетехтин, А. И. Слуцкер, *Физ. тверд. тела*, **4**: 132 (1962); *ibid.*, **8**: 767 (1966).
18. В. Н. Савельев, *Зародышевые микротрещины, возникающие при нагружении металлов* (Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук) (Ленинград: ФТИ, АН СССР: 1976).
19. В. И. Бетехтин, В. Н. Савельев, А. И. Слуцкер, *Физ. мет. металловед.*, **37**: 211 (1974).
20. В. И. Бетехтин, Ф. Шмидт, *Микроразрушение кристаллических материалов, находящихся в пластичном состоянии / В кн.: Проблемы физики твердого*

- тела и материаловедения (Москва: Наука: 1976), с. 56–58, 60–67.
21. В. И. Бетехтин, В. И. Владимиров, *Кинетика микроразрушения кристаллических тел / В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел* (Москва: Наука: 1979), с. 155–166.
 22. А. Г. Кадомцев, И. Ф. Захаров, А. И. Петров, В. И. Бетехтин, Ф. Шмидт, *Физ. мет. металловед.*, **40**, №6: 828 (1975).
 23. В. А. Стрельцов, *Дефекты и их взаимодействие в твердых телах при больших деформациях* (Автореферат дисс. докт. физ.-мат. наук) (Донецк: ДФТИ, АН УССР: 1988).
 24. K. A. Brueckner and K. Sawada, *Phys. Rev.*, **112**: 328 (1958).
 25. A. V. Brodovoi, V. A. Brodovoi, V. G. Kolesnichenko et al., *Proc. of SPIE*, **3182**: 293 (1997).
 26. C. Herring, *Structure and Properties of Solid Surfaces* (Chicago: Univ. Chicago Press: 1963), p. 5.
 27. C. Herring, *The Physics of Powder Metallurgy* (Ed. W. E. Kingston) (New York: McGraw Book Co: 1951), p. 143.
 28. J. Barbour, F. M. Charbonnier, W. W. Polan, W. P. Dyke, E. E. Martin, and J. K. Trolan, *Phys. Rev.*, **117**: 1452 (1960).
 29. М. П. Шаскольская, Янь-Вонь Ван, Шу-Чжао Гу, *Кристаллография*, **6**: 605 (1961).