

Сначала сплав был нагрет до 2000 К, а затем охлажден до 300 К и длительное время выдержан. Детали можно найти в наших предыдущих работах [1, 6, 7].

После термостабилизации системы был сделан анализ многогранников Вороного. На рис. 1, 2 представлено распределение по координационным числам В таблице показаны типы многогранников Вороного вокруг Р и В.

Главные выводы, которые можно сделать из полученных результатов.

1. В обеих системах на начальной стадии образуется микрокластер вокруг фосфора и бора с координационным числом 12.

2. Увеличение концентрации атомов Р приводит на начальной стадии к образованию микрокластеров с меньшим (чем 12) координационным числом. Это, вероятно, связано, как видно из таблицы, с появлением более упорядоченных микроструктур.

3. Увеличение концентрации атомов В приводит на начальной стадии к более вероятному созданию микрокластеров с координационным числом 12 и больше. Таким образом, микрокластеры в этом случае более разупорядочены.

4. При случайном размещении нескольких атомов В в Ni и дальнейшей термостабилизации системы прямой контакт атомов В не наблюдается, хотя в аморфном сплаве Ni<sub>64</sub>B<sub>36</sub> он обнаружен как теоретически [7], так и экспериментально [8, 9].

5. Сравнение рис. 1, а и 2, а показывает, что дальнейший рост концентрации атомов металлоида приведет в системе Ni—Р к появлению заметного количества микрокластеров с координационным числом больше 12, а в системе Ni—В к появлению заметного количества микрокластеров с координационным числом меньше 12. Поскольку процесс аморфизации в рассматриваемых системах возможен только при достаточно больших концентрациях атомов металлоида (15—20%), то можно предположить, что в Ni—Р и Ni—В имеют место существенно разные механизмы возникновения аморфной структуры.

#### Список литературы

- [1] Stepanyuk V. S., Szasz A., Katsnelson A. A., Trushin O. S. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 130. P. 311.
- [2] Stepanyuk V. S., Szasz A., Katsnelson A. A., Kozlov A. V., Farberovich O. V. // Physica B. 1990. V. 164. P. 300.
- [3] Ji Chen Li, Cowlam W. // Phys. Chem. Liquids. 1987. V. 17. P. 29.
- [4] Братковский А. М., Смирнов А. В. // Тез. докл. на VII Всероссийской конф. «Структура и свойства жидких металлов и аморфных сплавов».
- [5] Zhen S., Davies G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 78. P. 598.
- [6] Stepanyuk V. S., Katsnelson A. A., Trushin O. S., Nayak P., Szasz A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 160. P. K117a.
- [7] Stepanyuk V. S., Katsnelson A. A., Szasz A., Trushin O. S. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 161. P. K77.
- [8] Cowlam N. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 161—162. P. 337.
- [9] Ishmaev S. N., Isakov S. L., Sadikov I. P., Svab E., Koszegi L., Lovas A., Meszaros Gy. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 94. P. 11.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
30 марта 1992 г.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ФИАНИТОВ ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

С. Н. Иванов, Г. В. Егоров, П. А. Попов

Фианиты, представляющие собой кубические кристаллы ZrO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, стабилизированные путем добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, интересны для ряда отраслей науки и

техники. Вследствие различия валентности примесного иона  $Y^{3+}$  и основного катиона  $Zr^{4+}$  в структуре фианитов имеется большая концентрация кислородных вакансий ( $>10^{24} \text{ м}^{-3}$ ), статистически распределенных по узлам анионной подрешетки [1]. По мере увеличения концентрации стабилизирующей добавки  $Y_2O_3$  плотность кристаллов уменьшается, его решетка разрыхляется [2].

В литературе отсутствуют данные по теплофизическим свойствам этих соединений, необходимые для расчета ряда их важных характеристик. В настоящей работе исследовалась температурная зависимость теплоемкости и теплопроводности кристаллов  $ZrO_2:Y_2O_3$ , содержащих различные количества стабилизирующей добавки.

Теплоемкость  $C_p(T)$  была измерена для трех составов, содержащих 7 мол%, 12, 20%  $Y_2O_3$  соответственно в интервале 6–300 К и для состава, содержащего 9%  $Y_2O_3$ , в интервале 55–300 К стандартным методом адиабатического калориметра [3]. Погрешность определения теплоемкости не превышала 5, 3 и 1% при 6, 20 и 300 К соответственно. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Каких-либо аномалий, свидетельствующих о наличии фазовых переходов в исследованном интервале температур, не наблюдается. Значение теплоемкости для состава, содержащего 12%  $Y_2O_3$ , составило 14.8 и 61.2 Дж/(моль·К) при 77 и 300 К соответственно.

Кроме того, на рис. 1 приведена температурная зависимость характеристической температуры Дебая  $\Theta(T)$ , рассчитанной по сглаженным значениям теплоемкости для 12-процентного состава. Значение  $\Theta(T)$  изменяется от 497 К в области минимума при  $T \sim 20$  К до 1221 К при  $T = 300$  К.

При температурах выше 100 К теплоемкости разных составов отличаются очень мало ( $\sim 5\%$  при 100 К,  $\sim 3\%$  при 300 К), в области же гелиевых температур зависимости  $C_p(T)$  расходятся веерообразно. Максимальное расхождение между значениями теплоемкости наблюдается при температуре  $\sim 20$  К, и оно достигает 35% для 7- и 20-процентного составов. Относительное изменение теплоемкости  $\Delta C/C_{7\%}$  в области гелиевых температур представлено на вставке к рис. 1.

Трудно выдвинуть однозначную интерпретацию факта роста теплоемкости при увеличении стабилизирующей добавки  $Y_2O_3$ . Близкие значения массы ионов  $Y$  и  $Zr$  снимают возможность перестройки фононного спектра непосредственно из-за разницы в массе ионов. Вместе с тем замещения  $Y^{3+} \leftrightarrow Zr^{4+}$  могут существенно менять силовые постоянные решетки, а следовательно, и частоты колебаний соответствующих кислородных комплексов, определяющих оптическую часть фонового спектра и соответственно теплоемкость.

Исходя из результатов измерений теплоемкости кристаллов разного состава, измерения теплопроводности было целесообразным выполнить для двух крайних составов, содержащих 7 и 20%  $Y_2O_3$  соответственно. Теплопроводность в интервале температур 50–300 К была измерена стационарным методом продольного теплового потока [4]. Расстояние между датчиками температуры составляло 20 мм, поперечное сечение образца  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ . Длинная ось образца совпадала с направлением роста монокристаллов  $\langle 011 \rangle$ . Погрешность определения теплопроводности не превышала 5%.

Результаты измерения  $\kappa(T)$  представлены на рис. 2. Теплопроводность образца состава 7% , при комнатной температуре практически совпадающая с  $\kappa_{20\%}$ , имеет более слабую температурную зависимость. Заметим, что столь низкое значение теплопроводности и слабый ее рост в области исследуемых температур характерны для стеклообразных веществ [5].

Такое поведение  $\kappa(T)$  исследуемых образцов не является неожиданным, учитывая сложность их кристаллической решетки. Недостроенность их анионной подрешетки выражена в наличии кислородных вакансий, их ассоциатов и даже пористости [6]. С другой стороны, замещение  $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+}$  приводит к возникновению сильных напряжений в кристаллической решетке. Учитывая небольшие размеры

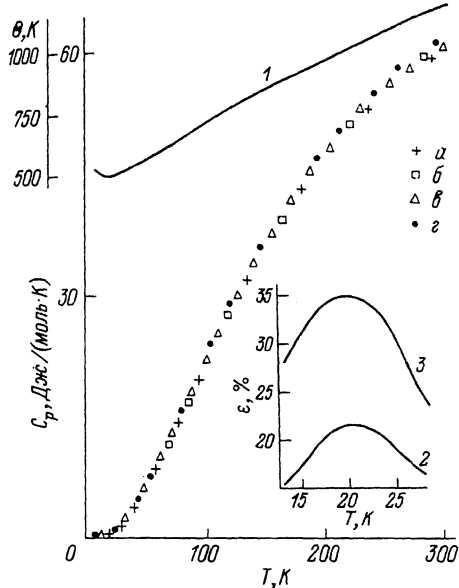


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  характеристической температуры Дебая  $\theta(T)$  (кривая 1) и относительной разности теплоемкостей  $\epsilon = (C - C_{7\%}) / C_{7\%} \cdot 100\%$  (кривые 2 и 3 — для 12- и 20-процентных составов соответственно) кристаллов  $ZrO_2:Y_2O_3$ .

Содержание  $Y_2O_3$ , %: а — 7, б — 9, в — 12, г — 20.

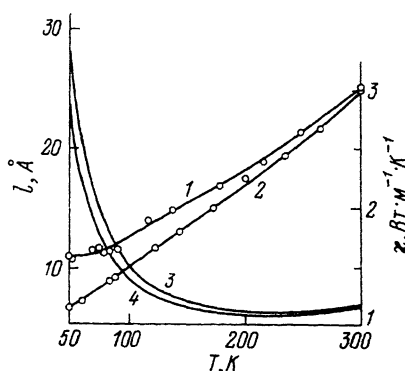


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности  $\kappa(T)$  и средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  в кристаллах  $ZrO_2:Y_2O_3$ , содержащих 7% (кривые 1 и 3 соответственно) и 20%  $Y_2O_3$  (кривые 2 и 4 соответственно).

элементарной ячейки исследуемых кристаллов ( $a \sim 5.1 - 5.2 \text{ \AA}$  [7]), можно предположить, что области неоднородности кристаллического поля перекрываются. Таким образом, исследуемые вещества можно рассматривать как кристаллические лишь условно.

В области температур ниже 80 К для состава 7% наблюдается небольшая аномалия  $\kappa(T)$ , которая на первый взгляд, представляет собой выход на плато, характерное для аморфных тел. Однако, такие плато обычно имеют место в стеклах при более низких температурах (10—20 К) [5], поэтому наблюдаемую аномалию следует, по-видимому, объяснить как проявление максимума теплопроводности, присущего монокристаллам и размытого вследствие сильного фонон-дефектного рассеяния. Это предположение подтверждает и отсутствие подобной аномалии на кривой  $\kappa(T)$  для другого состава, содержащего большее количество стабилизирующей добавки, а значит, и дефектов.

Измеренная в настоящей работе теплоемкость, а также данные по скорости распространения ультразвука [8] позволяют из известного выражения для теплопроводности  $\kappa = 1/3 C v l$  оценить величину средней длины свободного пробега фононов  $l$ . Полученные результаты приведены на том же рис. 2. Видно, что в исследованном интервале температур величина  $l$  для обоих образцов меняется менее чем на полпорядка и при  $T \sim 250 \text{ К}$  ее минимальное значение превышает  $6 \text{ \AA}$ . Как показал А. Ф. Иоффе [9], минимальное возможное значение  $l_{\min}$  для упорядоченных структур составляет 1—2 межионных расстояния ( $1.5 - 3 \text{ \AA}$ ), реальная же величина  $l_{\min}$  для аморфных тел (стекло) сравнима с размерами «структурных единиц» и лежит в пределах  $3 - 20 \text{ \AA}$  [5]. Полученная нами величина находится в указанном интервале значений  $l_{\min}$ . Знание величины  $l_{\min}$  позволяет оценить среднее время  $\tau = l/v$  свободного пробега фононов. При  $T = 250 \text{ К}$  оно

составило величину порядка  $1.2 \cdot 10^{-13}$  с, что также превосходит минимальное возможное значение  $\tau_{\min} \approx h/k\Theta \approx 4.4 \cdot 10^{-14}$  с.

Слабый подъем  $l$  при  $T = 300$  К относительно  $T = 250$  К по величине сравним с погрешностью эксперимента.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Теплопроводность кристаллов  $ZrO_2 : Y_2O_3$  в интервале 7—20 мол% слабо зависит как от состава, так и от температуры.

2. Теплоемкость фианитов слабо зависит от состава. Расхождение между значениями  $C_p$  для разных составов, достигающее 35% при  $T \sim 20$  К, связано, по-видимому, с существенным изменением силовых постоянных решетки вследствие замены ионов  $Zr^{4+}$  на  $Y^{3+}$ .

3. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что в результате введения стабилизирующей добавки  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$  происходит значительное искажение кристаллического поля исследуемых веществ, позволяющее рассматривать их в рамках механизма теплопереноса как аморфные.

#### Список литературы

- [1] Kiukkola K., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. P. 379—387.
- [2] Герасимова И. Г., Горбачева Н. А. // ОМП. 1988. № 4. С. 21—24.
- [3] Сирота Н. Н., Антохов А. М., Новиков В. В., Федоров В. А. // ДАН СССР. 1981. Т.259. № 2. С. 362—364.
- [4] Сирота Н. Н., Попов П. А., Сидоров А. А., Иванов И. А., Антонов А. В. // Вестн АН БССР. Сер. ф.-м. наук. 1990. № 4. С. 51—55.
- [5] Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
- [6] Александров В. И., Белянина Р. Г., Блохин В. А., Иевлева Ж. И., Осико В.В., Шимкевич А. Л., Шматко Б. А. // Неорг. матер. 1979. Т. 15. № 9. С. 1619—1623.
- [7] Александров В. И., Ломонова Е. Е., Майер А. А., Осико В. В., Таратинцев В. М., Удовенчик В. Т. // Краткие сообщ. по физике. 1972. № 11. С. 3—7.
- [8] Christyi I. L., Fabelinskii I. L., Kitaeva V. F., Osiko V. V., Pisarevskii Yu. V., Sil'vestrova I. M., Sobolev N. N. // J. Raman Spectroscopy. 1977. V. 6. N 4. P. 183—192.
- [9] Иоффе А. Ф. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 1. С. 160—165.

Государственный педагогический институт  
им. И. Г. Петровского

Поступило в Редакцию  
18 мая 1992 г.

УДК 536.75 + 548; 537.611.44 + 539.143.49

© Физика твердого тела, том 34, № 11, 1992  
Solid State Physics, vol. 34, № 11, 1992

## ЯМР ОТКЛИК СИСТЕМЫ СУПЕРМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ, МОДУЛИРОВАННОЙ РЧ ПОЛЕМ

А. И. Скворцов, Э. К. Садыков

В предыдущих работах авторов рассматривались ЯГР спектры  $[1, 2]$  и спектры магнитной восприимчивости  $[3]$  однодоменной, магнитоодносной суперпарамагнитной частицы (СПЧ), перемагничиваемой осциллирующим вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН) РЧ полем. Интерес к подобным исследованиям связан с тем, что здесь работает качественно новый механизм перемагничивания мелкодисперсных магнетиков, связанный с наличием в системе шума (тепловых скачков намагниченности). Показано, что форма упомянутых спектров существенно зависит от уровня шума, причем эта зависимость хорошо согласуется с общей теорией стохастического резонанса (СР)  $[4]$ , имеющего место в бистабильных стохастических системах, испытывающих гармоническое возмущение. В продолжение работ  $[1-3]$  здесь будут рассмотрены вопросы о ЯМР отклике СПЧ, перемагничиваемой вдоль ОЛН.