

блюдается для упругой постоянной $\rho v_4^2 = 1/2 (C_{11} - C_{12})$. Аномальное поведение упругих постоянных, рассчитанных из скоростей упругих волн v_4 и v_2 , распространяется на область температур порядка 150 К; для остальных упругих постоянных эта область меньше в два раза. Широкий температурный диапазон изменений скоростей указывает на существование размытого фазового перехода, который, видимо, вызван ростом динамического взаимодействия упругих колебаний с флуктуациями параметра порядка намагниченности. В области температур 4.2—100 К, как видно из рисунка, наблюдается существенное отклонение экспериментальных кривых от рассчитанных, что связано с появлением влияния магнитной подсистемы на упругую. Сильное изменение упругих констант (особенно ρv_2^2) в области температуры Нееля, по-видимому, можно объяснить не только существованием фазового перехода порядок—беспорядок, но и появлением в области магнитного упорядочения сложной неколлинеарной магнитной структуры.

Список литературы

- [1] Friedberg S. A., Burk D. L. // Phys. Rev. 1955. V. 98. N 4. P. 1200.
- [2] Hasting J. M., Corliss L. M. // Phys. Rev. 1956. V. 102. N 6. P. 1460—1463.
- [3] Arrot A. // Phys. Rev. 1955. V. 98. N 4. P. 1201.
- [4] McKimin H. J. // J. Acoust. Soc. Am. 1950. V. 22. N 4. P. 413—418.
- [5] Grimes N. W. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V. 58. N 2. P. K129—K132.
- [6] Lakkad S. C. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 11. P. 4277—4281.
- [7] Grimes N. W. // Phil. Mag. 1972. V. 26. N 5. P. 1217—1226.

Красноярский
сельскохозяйственный институт
Красноярск

Поступило в Редакцию
2 декабря 1988 г.

ДК 538.91.911 : 539.143.44

Физика твердого тела, том 31, № 6, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 6, 1989

ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ ЖЕЛЕЗА В ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ МОДИФИКАЦИИ δ - Al_2O_3

Р. И. Захарченя, П. П. Серегин

Состояние примесных атомов железа в Al_2O_3 методом мессбауэровской спектроскопии исследовалось в большом числе работ (см., например, [1, 2]). Однако все эти работы относятся к α -модификации (корунд) и основное внимание в них уделялось изучению сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров ^{57}Fe , возникающей за счет расщепления основного терма иона Fe^{3+} на три крамерсовских дублета. В настоящей работе методом мессбауэровской спектроскопии идентифицировано зарядовое состояние и симметрия локального окружения центров железа в решетке δ - Al_2O_3 , а также изучено влияние перехода α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - Al_2O_3 на состояние примесных атомов железа.

Образцы α - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 , чистые и легированные железом (~1 ат. %), получали по золь-гельному способу путем гидролиза изопропилата алюминия [3]. Затем образцы прокаливали на воздухе при температурах 500, 750, 1000 и 1250 °С в течение 24 ч. Данные рентгеноструктурного анализа (см. рис. 1, а и таблицу) позволяют сделать вывод, что материал после термообработки при 1250 °С был однофазным и имел структуру α - Al_2O_3 . Наблюдается небольшое изменение значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов для α - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1$ ат. % Fe, что указывает на вхождение примесных атомов железа в структуру α - Al_2O_3 (см. таблицу).

Значения межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей I/I_i (%) наиболее интенсивных линий α - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3

α - Al_2O_3		α - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1$ ат. % Fe		δ - Al_2O_3		δ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1$ ат. % Fe	
d	I/I_i	d	I/I_i	d	I/I_i	d	I/I_i
2.552	90	2.532	98	2.420	55	2.401	62
2.085	100	2.064	100	1.971	75	1.971	82
1.601	80	1.598	90	1.395	100	1.391	100

Образцы, прокаленные в интервале температур 500—1000 °С, по числу и интенсивности основных рефлексов могут быть отнесены к δ -модификации Al_2O_3 (рис. 1, б). Полученные нами значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий рентгенограммы δ - Al_2O_3 находятся в хорошем согласии с данными [3]. Небольшое изменение значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов для δ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1$ ат. % Fe объясняется вхождением примесных атомов железа в структуру δ - Al_2O_3 (см. таблицу). Уширение линий рентгенограммы δ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1$ ат. % Fe (рис. 1, б) связано с высокодисперсностью образцов,

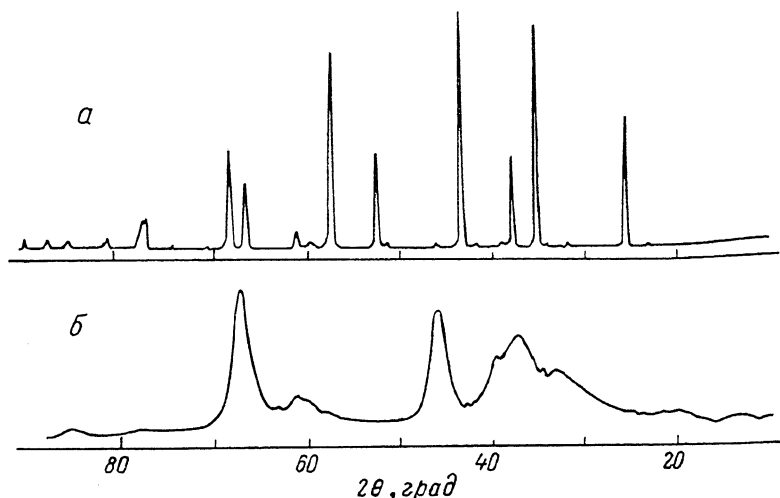


Рис. 1. Рентгенограммы α - Al_2O_3 (а) и δ - Al_2O_3 (б).

получаемых по использованному нами методу. Размеры кристаллитов, рассчитанные по стандартной методике, составляют 40—50 Å (в предположении сферичности кристаллитов).

Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe снимались при 80 и 295 К на спектрометре ЯГРС-4м в сочетании с анализатором импульсов АИ-1024. Использовался источник ^{57}Co (в паллади) при 295 К. Изомерные сдвиги приводятся относительно α -Fe. Типичные спектры приведены на рис. 2.

Для образцов α - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1$ ат. % Fe мессбауэровские спектры при 80 и 295 К (рис. 2, а) представляют собой квадрупольные дублеты, параметры которых (изомерный сдвиг $\delta = 0.38 \pm 0.01$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 0.50 \pm 0.02$ мм/с) практически совпадают с известными параметрами мессбауэровских спектров примесных атомов ^{57}Fe в α - Al_2O_3 [1, 2]. Таким образом, использованная нами методика получения α - Al_2O_3 , легированного железом, привела к стабилизации примесных атомов ^{57}Fe в нормальных узлах катионной подрешетки α - Al_2O_3 . Параметры мессбауэровских спектров ^{57}Fe в этом случае отвечают ионам Fe^{3+} , находящимся в аксиально искаженном октаэдрическом окружении атомов

кислорода. Следует подчеркнуть, что отсутствие в мессбауэровских спектрах образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 1$ ат. % Fe магнитного сверхтонкого взаимодействия свидетельствует о том, что время спиновой релаксации много меньше периода ларморовской прецессии и, следовательно, среднее значение эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe равно нулю. Это объясняется высокой концентрацией примеси и согласуется с данными авторов [1].

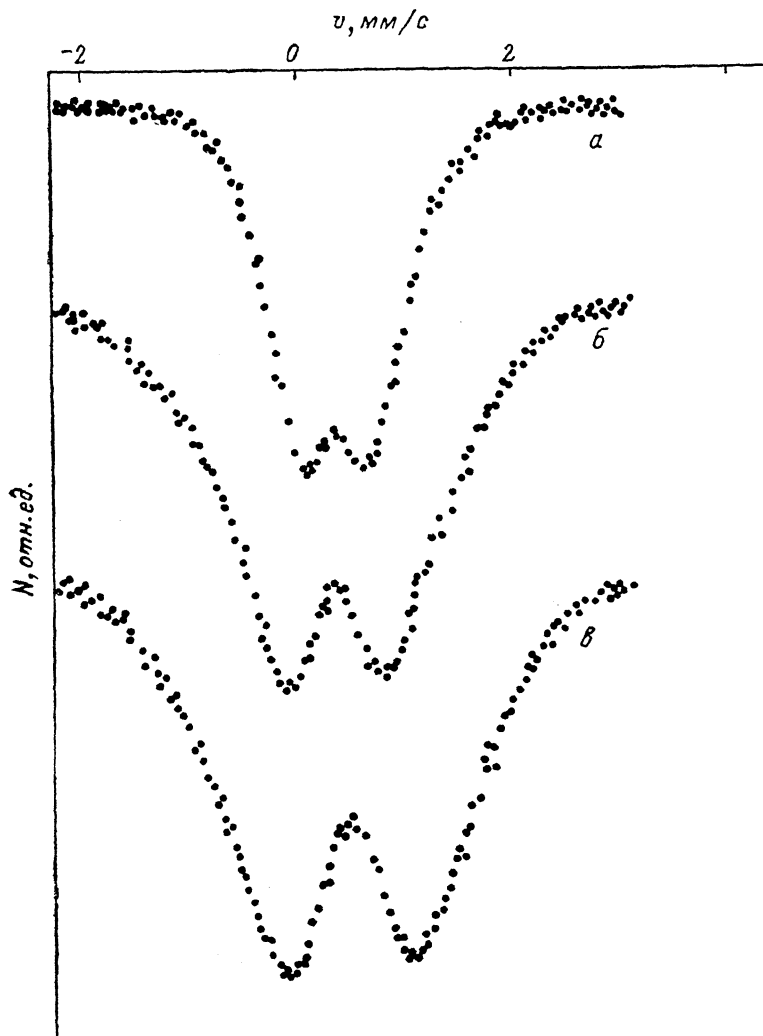


Рис. 2. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б, в) при 295 (а, б) и 80 К (в).

Для образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 1$ ат. % Fe мессбауэровские спектры при 80 и 295 К также представляют собой плохо разрешенные квадрупольные дублеты (рис. 2, б, в), параметры которых слабо зависят от температуры прокаливания: $\delta = 0.35$ мм/с, $\Delta = 0.95$ мм/с при 295 К; $\delta = 0.47 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta = 1.25 \pm 0.02$ мм/с при 80 К. Такие параметры типичны для высокоспиновых состояний иона Fe^{3+} в искаженном тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Особенностью спектров является их аномальное уширение (аппаратурная ширина спектров ^{57}Fe была 0.25 мм/с, тогда как ширина компонент квадрупольного дублета на рис. 2, б, в была 1.05 мм/с). Такое уширение мессбауэровских спектров характерно для высокодисперсных веществ и наряду с данными рентгеноструктурного анализа свиде-

тельствует о вхождении железа в качестве примесных атомов в структуру δ - Al_2O_3 .

Таким образом, установлено, что примесные атомы железа в структурах α - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 входят в положение замещения в виде ионов Fe^{3+} , а изменение параметров мессбауэровских спектров при переходе от α - к δ -модификации объясняется структурным перестроением: октаэдрическая симметрия ионов Fe^{3+} в α - Al_2O_3 сменяется на тетраэдрическую симметрию в δ - Al_2O_3 .

Список литературы

- [1] Вертгейм Г. Эффект Мессбауэра. М., 1966. 172 с.
- [2] Dezi I., Goussoment R. // *Hyperfine Interact.* 1986. V. 29. N 1—4. P. 1275—1278.
- [3] Yoldas B. E. // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1975. V. 54. N 3. P. 286—290.

Ленинградский институт точной
механики и оптики
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
12 декабря 1988 г.

УДК 620.173.15

Физика твердого тела, том 31, в. 6, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 6, 1989

МИКРОТВЕРДОСТЬ И МИКРОХРУПКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА YBaCuO

В. В. Демирский, Х.-Й. Кауфманн,¹ С. В. Лубенец,
В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко

За время, прошедшее после открытия высокотемпературных сверхпроводников, наиболее детально изучались керамики и монокристаллы соединения $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, обладающие на сегодняшний день оптимальным сочетанием достаточно высоких значений температуры сверхпроводящего перехода (выше 90 К) и стабильности структурных и сверхпроводящих характеристик. Определенный интерес представляют и механические свойства новых сверхпроводников, сведения о которых необходимы как для совершенствования технологии получения, так и для предполагаемого в перспективе прикладного использования этих материалов.

Ввиду хрупкости и малых размеров монокристаллических образцов данного соединения наиболее подходящим методом механических испытаний является микроиндентирование. Известно, что монокристаллы $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ существуют в тетрагональной и орторомбической фазах (в зависимости от упорядочения кислородных вакансий). Первые эксперименты по микроиндентированию кристаллов орторомбической фазы выполнены в работе [1]. Нами изучена микротвердость партии монокристаллов тетрагональной (или слабо орторомбической) модификации, имевших $T_c \approx 59\text{--}60$ К, при индентировании поверхности, перпендикулярной длинной оси [001].

Образцы получены в процессе спонтанной кристаллизации из расплава нестехиометрической смеси исходных окислов с молярным соотношением по металлам $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 5 : 14$. Кристаллы извлекались из затвердевшей массы механическим путем и дополнительной обработке не подвергались. Они имели естественную огранку {100} и размеры в плоскости (001) порядка 1×1 мм и 50—70 мкм вдоль оси [001].

Исследования проводили при комнатной температуре в среде атмосферного воздуха на приборе ПМТ-3 со стандартным алмазным индентором.

¹ Академия наук ГДР, Берлин.