

Таким образом, в шлифованном образце в области микротекучести разыгрываются дислокационные процессы, которые в обычных условиях охватывают первую и значительную часть второй стадии деформации [9].

Причина сильного упрочнения образцов с нарушенной поверхностью, очевидно, обусловлена специфическим самосогласованным развитием дислокационной структуры. Нарушенный слой играет двойную роль, будучи источником дислокаций и барьером для их выхода из образца, обеспечивая протекание скольжения в стесненных условиях. Это приводит к росту внутренних напряжений и соответственно к подъему уровня внешнего напряжения, требуемого для начала макроскопического пластического сдвига.

В заключение отметим, что управление с помощью нарушенного поверхностного слоя процессом формоизменения, степенью активности нагруженных систем скольжения, величиной предела текучести, уровнем деформирующих напряжений открывает дополнительные возможности в исследовании закономерностей формирования специальных дислокационных структур, их устойчивости и взаимосвязи с параметрами деформационного упрочнения.

Авторы выражают благодарность В. Д. Нацки, В. З. Бенгусу, Ф. Ф. Лаврентьеву, В. А. Москаленко и Л. М. Соيفеру за полезные дискуссии.

#### Список литературы

- [1] Ioffe A., Kirpitschova M., Levitsky M. // *Z. Phys.* 1924. Bd 22. S. 286—302.
- [2] Rebinder P. // *Z. Phys.* 1932. Bd 72. S. 191—205.
- [3] Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. *Физико-химическая механика металлов*. М., 1962. 303 с.
- [4] Surface effects in crystal plasticity. Series E: Applied Science. N 17 / Ed. R. M. Latanision and J. T. Fourier. Noordhoff—Leyden, 1977. 944 p.
- [5] Алексин В. П. *Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов*. М., 1983. 280 с.
- [6] *Физика и технология упрочнения поверхности металлов* // Тез. докл. III засед. постоянного семинара «Физико-технологические проблемы поверхности металлов». Л., 1984. 104 с.
- [7] Lubenets S. V., Ostapchuk E. I., Soifer L. M., Appel F., Kaufmann H.-J. // *Cryst. Res. Technol.* 1984. V. 19. N 3. P. 349—356.
- [8] Кауфманн Х.-Й., Лубенец С. В., Напик В. Д., Пустовалов В. В., Фоменко Л. С., Шумилин С. Э. // *ФНТ*. 1988. Т. 14. № 6. С. 625—632.
- [9] Смирнов Б. И. *Дислокационная структура и упрочнение кристаллов*. Л., 1981. 236 с.

Физико-технический институт  
низких температур АН УССР  
Харьков

Поступило в Редакцию  
24 апреля 1989 г.

УДК 548.0 : 587.635

*Физика твердого тела*, том 31, в. 10, 1989  
*Solid State Physics*, vol. 31, N 10, 1989

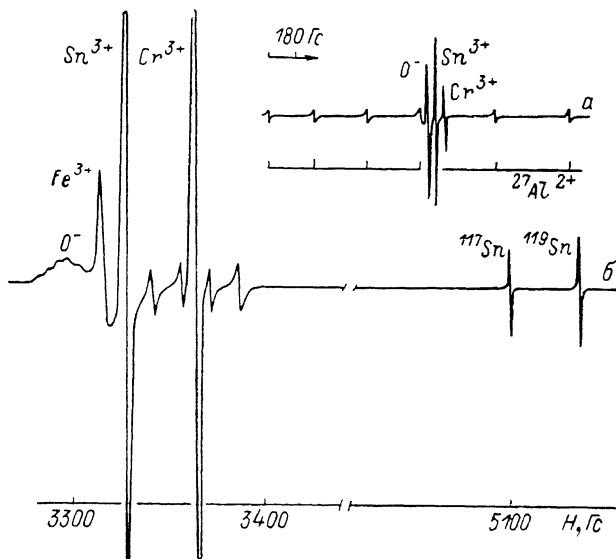
## ЭПР РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В БЕРИЛЛЕ

В. П. Солнцев, Г. Г. Храпенко

Полученная в последнее время при 300 К плавпоперестраиваемая генерация стимулированного излучения [1, 2] на электронно-колебательных переходах  $\text{Cr}^{3+}$  в берилле ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) способствовала дальнейшему исследованию других активаторов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) и ионов компенсаторов в этой матрице. Известно, что примесные ионы в берилле предпочтительно занимают октаэдрические позиции Al [8]. Поэтому для получения устойчивого двухвалентного состояния активаторных ионов необходима компенсация заряда.

В предлагаемой работе методом ЭПР изучены кристаллы берилла, активированные ионами Sn. Кристаллы синтезированы из стехиометрического состава на берилл методом обратного температурного переплава при температуре растворения 1100—1150 °С. Полученные образцы облучались с помощью рентгеновской трубки, работающей при 55 кВ и 18 мА в течение 1—3 ч при 77 К, или  $\gamma$ -лучами ( $^{60}\text{Co}$ , 1—5 Мрад, 77 К). Спектры ЭПР исследовались на частоте 9.3 ГГц при 300 и 77 К.

До облучения в кристаллах наблюдались слабые спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (неконтролируемые примеси). После облучения образцов интенсивность спектров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  заметно уменьшилась и появились три новых центра ЭПР (см. рисунок). Многокомпонентный спектр с  $g_c = 2.0143$  отождествлен с «дыркой» на кислороде ( $\text{O}_2^-$ ), захваченной вблизи  $\text{Al}^{3+}$ , занимающего позицию  $\text{Si}^{4+}$  ( $\text{O}_2^-$ ; см. таблицу) [3]. Шестикомпонент-



Спектры ЭПР в  $\gamma$ -облученном берилле ( $\text{H} \parallel \text{c}$ ).

*a* — при 77 К, *б* — при 300 К после предварительного нагревания образца до 50 °С.

ный спектр с  $A_c = 391$  Э обусловлен  $\text{Al}^{2+}$  в позиции  $\text{Ve}^{2+}$  [3]. Центр, представленный интенсивной линией аксиальной симметрии ( $g_{\parallel} = 1.9993$ ) и двумя сателлитными линиями при 5160 и 5200 Гс, отождествлен с ионом  $\text{Sn}^{3+}$  в октаэдрической позиции Al. Угловая зависимость сателлитных линий подобна таковой для центральной, а отношение интенсивности их к основной составляло соответственно 3.8 и 4.3 %. Последнее соответствовало половине отношения содержания  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  к содержанию четных изотопов. Естественная распространенность  $^{117}\text{Sn}$  — 7.67 %,  $^{119}\text{Sn}$  — 8.68 %. Учитывая это, сателлитные линии можно было объяснить сверхтонким взаимодействием неспаренного  $5s^1$  электрона  $\text{Sn}^{3+}$  с ядерными моментами  $^{117}\text{Sn}$  и  $^{119}\text{Sn}$ . Спектр центра описывался спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии с  $S = 1/2$  и  $I_1 = 1/2$  (7.67 %),  $I_2 = 1/2$  (8.68 %).

Так как константа СТВ для свободного иона  $\text{Sn}^{3+}$  ( $^{119}\text{A} = 43.92$  ГГц [4]) значительно больше микроволновой частоты наблюдения (9.3 ГГц), то разрешенными будут только высокополевые переходы —  $|F=1, m_f=0\rangle \rightarrow |F=1, m_f=-1\rangle$  и  $|F=1, m_f=1\rangle \rightarrow |F=1, m_f=0\rangle$ . Даже в случае ромбических  $g$ - и  $A$ -тензоров спиновый гамильтониан можно было точно диагонализировать вдоль главных осей [5]. Константы СТВ для  $\text{Sn}^{3+}$  в берилле были рассчитаны при помощи формул

$$A_{\parallel} = \frac{(2h\nu)(h\nu - g_{\parallel}\beta H_1) + 1/2(A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2)}{g_{\parallel}\beta H_1 - 2h\nu}$$

$$A_{\perp} = \frac{(2h\nu)(h\nu - g_{\perp}\beta H_1) + \{1/2 A_{\perp}^2 - 1/2 [1/2 (A_{\parallel} + A_{\perp})]^2\}}{g_{\perp}\beta H_1 - 2h\nu}$$

полученных [6] для перехода  $|F=1, m_f=0\rangle \rightarrow |F=1, m_f=-1\rangle$ . Второй высокополевой переход  $|F=1, m_f=1\rangle \rightarrow |F=1, m_f=0\rangle$  ожидался в полях  $\sim 10$  кГс и не наблюдался, так как был за пределами экспериментального наблюдения. Параметры спектра представлены в таблице.

Параметры спектров ЭПР в облученных бериллах при 77 К

Центр	$K_M$	$g$ -тензор $\pm 0.0005$	Направление главных значений $g$ -тензора		СТВ $\pm 0.5 \delta$
			$0^\circ$	$90^\circ$	
$Al^{2+}$	3	$g_x=2.0000$	90	0	$^{27}A_z=433.1$
		$g_y=1.9991$	90	90	$^{27}A_y=393.7$
		$g_x=1.9962$	0		$^{27}A_x=391.4$
$O_{\parallel}^-$	12	$g_c=2.0143$	0		$^{27}A_c^I=7.02$
		$g_a=2.0123$	90	0	$^{27}A_c^{II}=5.85$
		$g_b=2.0119$	90	90	$^9A_c=2.14$
$Sn^{3+}$	1	$g_{\parallel}=1.9993$	0		$^{117}A_{\parallel}=7630.3$
		$g_{\perp}=1.9924$	90		$^{119}A_{\parallel}=7977.4$ $^{117}A_{\perp}=7393.7$ $^{119}A_{\perp}=7729.2$

Анализ изотропного и анизотропного вкладов СТВ показывает, что неспаренный электрон в основном находится на гибридной  $sp^2$ -орбитали  $Sn^{3+}$  ( $C_s^2=A_{\text{изо}}/A_{\text{изо}}^{\text{св}}=0.317$ ,  $C_p^2=b/b^{\text{св}}=0.499$ ), тогда как для  $Al^{2+}$  в тетраэдрическом окружении в берилле соответствующие вклады равны  $C_s^2=0.291$  и  $C_p^2=0.456$ . Это согласуется с ожидаемым более ковалентным характером связи в комплексе  $AlO_4$  по сравнению со  $SnO_6$ . Однако наблюдаемый  $\Delta g$ -сдвиг  $\Delta g_{\perp}=g_{\perp}-2.0023=-0.01$  не мог быть объяснен только вкладом  $5p$ -орбиталей Sn, так как для  $5p^1$ -электрона  $\lambda=2835 \text{ см}^{-1}$  [7] и при  $\delta \sim 50\,000 \text{ см}^{-1}$   $\Delta g_{\perp}=2\lambda\beta^2/\delta=-0.05$ , что значительно больше, чем экспериментально наблюдаемый  $\Delta g$ -сдвиг. Для объяснения этого факта, очевидно, необходимо учитывать небольшую примесь  $4d^9$ -электронов Sn в волновую функцию, приводящих к положительному вкладу в  $g$ -фактор.

Проведенное исследование температурной зависимости центров показало, что при нагревании до  $30-50^\circ\text{C}$  центр  $Al^{2+}$  практически исчез, уменьшилась интенсивность  $O^-$  (в 2 раза) и  $Sn^{3+}$  (в 1.5 раза), тогда как интенсивность  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  слегка возросла. Повышение температуры до  $100-120^\circ\text{C}$  привело к отжигу  $O^-$  и уменьшению интенсивности  $Sn^{3+}$  (в 2 раза). Дальнейшее повышение температуры нагрева образца до  $260^\circ\text{C}$  привело к отжигу центров  $Sn^{3+}$  и уменьшению интенсивности  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  (в 1.5—2 раза) до первоначальной величины (до облучения).

Таким образом, учитывая вышесказанное, можно предположить, что ионы Sn замещают в берилле октаэдрические позиции  $Al^{3+}$  в состоянии  $Sn^{4+}$ . Компенсация избыточного заряда осуществляется как сверхстехиометричными ионами  $Al^{3+}$ , занимающими позиции  $Si^{4+}$ , так и двухвалентными ионами  $Me^{2+}$  в октаэдрических позициях  $Al^{3+}$ .

#### Список литературы

- [1] Shand M. L., Walling J. C. // IEEE J. 1982. V. QE-18. P. 1829—1830.
- [2] Гулев В. С., Елисеев А. П., Солнцев В. П., Храненко Г. Г., Юркин А. М. // Квант. электр. 1987. Т. 14. № 10. С. 1990—1992.
- [3] Солнцев В. П. // Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981. С. 92—140.

- [4] Morton J. R., Preston K. F. // J. Magnetic Res. 1978. V. 30. N 3. P. 577—582.  
 [5] Andlauer B., Schneider I., Tolkdorf W. // Phys. Rev. 1973. V. 8. N 1. P. 1—5.  
 [6] Kolopus J. L., Finch C. B., Abraham M. M. // Phys. Rev. 1970. N 6. P. 2040—2045.  
 [7] Steen F. V., Schoemaker D. // Phys. Rev. 1979. V. B19. N 1. P. 55—71.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР  
 Новосибирск

Поступило в Редакцию  
 26 апреля 1989 г.

УДК 538.945 : 535.343

Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989  
 Solid State Physics, vol. 31, N 10, 1989

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК И ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $Tl-Ba-Ca-Cu-O$

О. В. Косогов, А. И. Акимов, М. В. Белоусов, С. В. Богачев,  
 В. Ю. Давыдов, В. А. Ильин, С. Ф. Карманенко, А. Л. Карней,  
 О. В. Корнякова, В. Н. Макаров, Л. П. Получанкина

Данная работа посвящена исследованию спектров комбинационного рассеяния света (КРС), СВЧ поглощения, структуры, состава керамических и тонкопленочных образцов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) системы  $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ , в которой после недавнего обнаружения ВТСП [1] достигнута пока рекордная критическая температура [2, 3].

Керамические образцы приготавливались методом твердофазного синтеза смеси порошков  $Tl_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  [4]. Тонкие пленки толщиной  $\sim 0.5$  мкм получены магнетронным распылением керамических мишеней на подогретые до  $500-600$  °С подложки из  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$  с последующим отжигом в атмосфере кислорода.

Для проведения рентгеноспектрального микроанализа (установка «Самебах», разрешение  $\sim 1$  мкм) были отобраны образцы с различ-

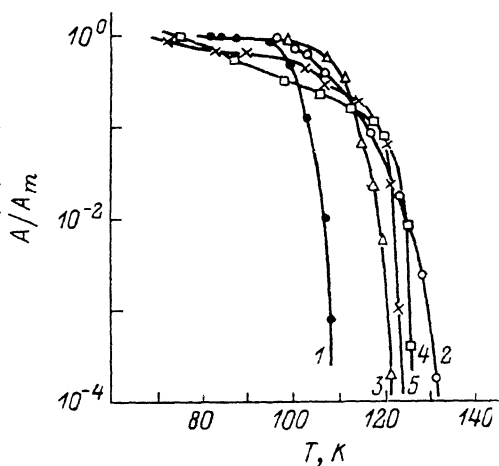


Рис. 1. Температурные зависимости низкополевого СВЧ сигнала ВТСП керамики (1—3) и тонких пленок (4, 5)  $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ .

ными температурами перехода к сверхпроводимости  $T'_{c0}$  ( $R=0$  на постоянном токе): 107 (№ 1), 120 (№ 2) и 125 К (№ 3). Установлено, что все образцы являются многофазными. Содержание катионов в соседних точках несколько варьируется, однако усреднение выявляет вполне определенную картину. У образца № 1 преобладает состав  $Tl_1Ba_2Ca_{0.9}Cu_{2.1}O_y$  ( $Tl : Ba : Ca : Cu = 1 : 2 : 1 : 2$ ), № 2 —  $Tl_{0.81}Ba_{1.21}Ca_{1.23}Cu_{2.31}O_y$  ( $1 : 5 : 4 : 7$ ), № 3 —  $Tl_{0.49}Ba_{1.13}Ca_{1.03}Cu_{2.02}O_y$  ( $1 : 2 : 2 : 4$ ). Как видим, увеличение относительного содержания кальция и меди по отношению к таллию и барию ( $(Ca+Cu)/(Tl+Ba) \approx 1$  для № 1 и  $(Ca+Cu)/(Tl+Ba) \approx 2$  для № 2, 3) ведет к увеличению  $T_c$ .

Для выявления возможного присутствия в исследуемых образцах более высокотемпературных сверхпроводящих фаз измерялись темпера-