

据 LiNbO_3 和 LiTaO_3 的具体结构和位错理论进行初步估计。估计是否正确,可通过(5)式进行定量的检验^[5,6]。这样我们就能确定倾侧亚晶界的位错结构。例如图 10 (见图版 IV) 为 LiNbO_3 晶体用浸蚀法获得的 a 面上的三叉亚晶界,由劳埃定向知其观察面与 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向仅偏离 2° ,晶界面与观察面垂直,由 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向极图可知其可能的 Burgers 矢量为 $\frac{1}{3} [0\bar{1}11]$ 和 $\frac{1}{3} [02\bar{2}1]$,它们之间互成 86° 。通过极图分析可以求出 r_1 与 b_1 夹角 ϕ_1 , $(-r_1)$ 与 b_2 夹角 ϕ_2 ,对于晶界 AB ,它的 Burgers 矢量为: $b_1 = \frac{1}{3} [0\bar{1}11]$, $b_2 = \frac{1}{3} [02\bar{2}1]$,求得 $\phi_1 = 37^\circ$, $\phi_2 = 48^\circ$ 。由照片上测出 AB 段位错密度为 $23.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$,则 $\theta = 10.2 \times 10^{-4} \text{ rad}$ 。同样得 CD 段 $\theta = 6.2 \times 10^{-4}$, EF 段 $\theta = 3.9 \times 10^{-4}$, $(3.9 \times 10^{-4} + 6.2 \times 10^{-4} \approx 10.2 \times 10^{-4})$,故该三叉亚晶界满足 $\Sigma\theta_i = 0$ 的条件对构成上述三叉亚晶界的 Burgers 矢量的初步估计是正确的。图 11 (见图版 IV) 为 LiTaO_3 晶体中在 c 面上观察到的三叉亚晶界,其分析结果见表 2 中“016”的结果。我们分析了六组三叉亚晶界,所得结果列在表 2 中。

四、结 论

1. LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体中存在的位错的基本类型: 基于实验观测和亚晶界位错结构的分析,表明这类晶体中存在 Burgers 矢量为 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, $\frac{1}{3} \langle 0\bar{1}11 \rangle$, $\frac{1}{3} \langle 02\bar{2}1 \rangle$ 的位错。而 LiNbO_3 和 LiTaO_3 属三方晶系, $3m$ 点群,其最短点阵平移矢量为六角晶胞的基矢 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 、次短为菱胞的基矢 $\frac{1}{3} \langle 0\bar{1}11 \rangle$ 、再次为菱胞的短体对角线 $\frac{1}{3} \langle 2021 \rangle$ 。由此可见,基于已有的实验分析所得到的位错的基本类型是合理的。至于是否存在 Burgers 矢量较大的位错,在目前完成的实验观测和分析中尚未发现,这有待今后进一步的实验观测来澄清。但可以肯定,那些 Burgers 矢量较大的位错即使存在,其出现的几率亦较小。

2. 亚晶界的类型: 对 26 个亚晶界 (6 个位错网络, 20 个倾侧型亚晶界) 的分析表明,在 LiNbO_3 , LiTaO_3 晶体中,存在一般性亚晶界的位错网络,如网络 02—06,其旋转矢量 u 与晶界面法线不一致,其最大偏离达到 60° ,构成这类晶界的位错为混合型位错,一般说来这类晶界是一空间曲面。我们也发现存在纯扭转型晶界,如网络 01,其旋转矢量 u 与界面法向矢量基本一致,构成这类晶界的是纯螺型位错及其反应产物。这类亚晶界通常以平面形式出现,或是一般性晶界(空间曲面)上的特定的部分。实验结果还表明,这类晶体中还存在大量的由两组非正交的 Burgers 矢量的位错构成的不对称倾侧性亚晶界。同时也存在由一组 Burgers 矢量为 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ (最短点阵平移矢量) 的位错构成的对称性倾侧晶界,如图 8、图 9 和三叉晶界中(图 11) CD 。这种晶界是在 a 面上的平行且等间距的 Burgers 矢量为 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 的刃型位错构成。

3. 关于缀饰与显示: 实验表明,未经缀饰的 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体,无论用超显微法或透射法都不能观察到位错的迹象。而在缀饰处理的过程中金原子或离子,一方面沿着位错线扩散比较方便,另一方面扩散于晶体内部的金原子在位错的应力场作用下,在

位错线邻近形成浓度较高的溶质气团。如果气团中金的浓度高于金在晶体中的饱和浓度时,则金将沿着位错线脱溶沉淀成第二相(金)粒子(该脱溶沉淀过程往往发生于缓慢的降温过程中),于是位错线为金的粒子所缀饰。应用超显微法观察时,投射光(钨灯的照明光)为尺寸近于投射光波长的粒子所散射,于是能够观察到晶体中的位错组态^[2]。一般说来,沿着位错脱溶沉淀的粒子是不连续分布的,因而有时在超显微中所观察到的位错线也是由不连续的散射点所构成的,见图 9(a)。

由于 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体中的位错都能为金的溶质气团所缀饰,如果这种气团的线度近于可见光的波长,则其散射作用就能在通常透射显微镜中成象,这可解释我们能在通常透射显微镜中观察到缀饰位错的原因。同时反过来,亦可粗略估计在位错周围形成的金气团的线度(近于可见光的波长)。另一方面,虽然沿着位错线金粒子的缀饰是不连续的,但金气团缀饰却是连续的,这可解释为什么用透射法观察到位错线的衬度是连续的。

从上面讨论中可以看到,应用缀饰方法涉及在晶体中位错和溶质原子的行为及其相互作用,以及它们对光的散射与成象的影响。因而要能应用自如地用缀饰法显示大块晶体中的位错,必须对不同的晶体进行细致的研究。我们已经应用缀饰法成功地显示了 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体中大片位错网络和平行线,并且可以不受限制地反复应用逐层透射法,以揭示晶体中位错网络的主体面貌。同时,由于成功地应用了透射显微法,已将缀饰方法的分辨率提高到普通光学显微镜的极限。(因超显微法的分辨率受观察物镜的限制,本实验最高只能用 32 倍物镜。)

参 考 文 献

- [1] F. C. Frank, Rept. Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids, p. 150. Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, (1950).
- [2] S. Amelinckx, in "Dislocations in Solids" Edited by F. R. N. Nabarro, Vol. 2, North-Holland, (1979), p. 71.
- [3] H. J. Levinstein and C. D. Capio, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 2761.
- [4] 冯端、李齐、闵乃本,物理学报, **21**(1965), 431.
- [5] 冯端、闵乃本、李齐、林天南,物理学报, **19**(1963), 165.
- [6] 闵乃本、吉光民、冯端,物理学报, **20**(1964), 1182.

A STUDY OF DISLOCATION STRUCTURE OF SUBBOUNDARIES IN LiNbO_3 AND LiTaO_3 SINGLE CRYSTALS

GE CHUAN-ZHEN WANG YOU-TAO WANG JIAN-WEN FENG DUAN

(*Institute of Solid State Physics, Nanjing University*)

ABSTRACT

We have made direct observations of dislocation substructure in LiNbO_3 and LiTaO_3 single crystals decorated by gold particles by mean of transmission optical microscopy and ultra-microscopy. The three dimensional features of the subboundaries have been disclosed and the nature of subboundaries are determined with stereographic analysis, and quantitatively verified by Frank's formula.

The analysis of dislocation networks and junctions of subboundaries shows that the Burgers vectors of dislocations in these crystals are $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, the smallest lattice vector; $\frac{1}{3}\langle 01\bar{1}1 \rangle$, the next smallest lattice vector, and $\frac{1}{3}\langle \bar{2}021 \rangle$, the short diagonal of the rhombohedral cell.

$\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ 离子取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体中 Fe^{3+} 离子的研究

刘寄浙 鹿 牧 韩世莹 翟宏如

(南京大学物理系)

1982年9月20日收到

提 要

本文对用 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ 离子取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体中 Fe^{3+} 离子进行了研究. 以 Bi_2O_3 作为助熔剂生长出了 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x^{2+}\text{Ti}_x^{4+}\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0.04; 0.09; 0.13; 0.27$ 和 0.68) 以及 $\text{BaFe}_{12-2x}[\text{Nb}_x^{5+}\text{Cu}_x^{2+}]\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0.28; 0.44$ 和 0.60) 这两系列的单晶体. 测定了 100—300K 温度范围内样品的磁化强度 σ 与单轴各向异性常数 K_1 . 我们发现, 对 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 取代的样品, 当 $x \leq 0.09$ 时, 其 σ 与 K_1 随 x 的增加而缓慢增加; 当 $x > 0.09$ 时, 其 σ 与 K_1 随 x 的增加而迅速降低, 至 $x \simeq 1.1$ 时, K_1 变为零. 对 $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 取代的样品, 其 σ 值在整个成份范围内基本保持不变, 且有缓慢增加趋势; 而 K_1 值则随 x 增加而单调下降. 提出了取代离子在 M 型六角铁氧体中可能的分布模型来解释我们的结果.

一、前 言

应用某些离子来取代钡铁氧体 ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 中的三价铁离子, 使其磁性发生变化, 已有不少的研究工作. 早期 Lotgering 等人^[1] 曾用转矩法测定了取向多晶系列 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x^{4+}\text{Co}_x^{2+}\text{O}_{19}$ 的单轴各向异性常数 K_1 与取代量 x 的关系. Bitetto^[2] 则用铁磁共振法对同一系列的样品进行了研究. 他们都得到了近乎相同的结论. 随着取代量 x 的增加, 样品的 K_1 值线性单调地下降, 在 x 大约为 1.2 时, K_1 趋向于零. 上述研究中, 文献 [1] 所报道的最低取代量为 $x = 0.4$; 文献 [2] 为 $x = 0.25$. 我们在 $\text{MFe}_{12-2x}\text{Ru}_x\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$) 单晶系列的研究中曾发现^[3,4], 当 Ru 离子的加入量 x 为 0.04—0.05 时, 其单轴各向异性常数出现明显的增强效应, 而当取代量进一步增加时, K_1 值随之近乎线性地下降. 因而在低于文献 [1] 与 [2] 所报道过的浓度下研究 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子取代对 M 型六角铁氧体磁性所产生的影响, 可能会得到一些新的信息.

另外, Kojima 等人^[5] 最近报道了用 $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 等离子对实用的多晶硬磁 M 型 Ba 和 Sr 铁氧体进行取代, 改善了材料的剩磁感应强度 B_r 的温度系数. 他们的研究是在缺铁的配方下进行的, 其 Fe_2O_3 与 BaO 的克分子比数 (n) 约为 $n = 5.6$, 因而在正分的情况下研究上述离子的取代对单晶材料的磁性的影响, 同样是令人感兴趣的.

本文就 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 及 $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ 离子取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体中的 Fe^{3+} 离子问题进行了研究, 得到了有关磁化强度 σ 与单轴各向异性常数 K_1 与取代量 x 之间的关系, 并对

所得到的结果进行了讨论。

二、晶体生长

上述两系列的晶体均采用助熔剂法生长,助熔剂为 Bi_2O_3 , 晶体生长工艺及配方与文献[3]相似。所用的原材料的纯度为: 高纯的 Fe_2O_3 ; 分析纯的 Bi_2O_3 , BaO , CuO , CoO , Nb_2O_5 ; 光谱的 TiO_2 。晶体生长是在一个顶端加热的碳化硅高温炉中进行的,这样可形成一个竖直方向的温度梯度,以利于结晶在坩埚底部进行。原料按要求配好后用玛瑙研钵研磨并混合均匀,放入带有折边盖的铂坩埚中,并把铂坩埚置于陶瓷罐中,用调成糊状的 Al_2O_3 粉填塞盖子与陶瓷罐间的缝隙,这样可降低助熔剂的挥发量,防止助熔剂蒸汽腐蚀炉膛及发热元件。将陶瓷罐放入炉中加热至最高熔融温度,并在此温度下保温 8—

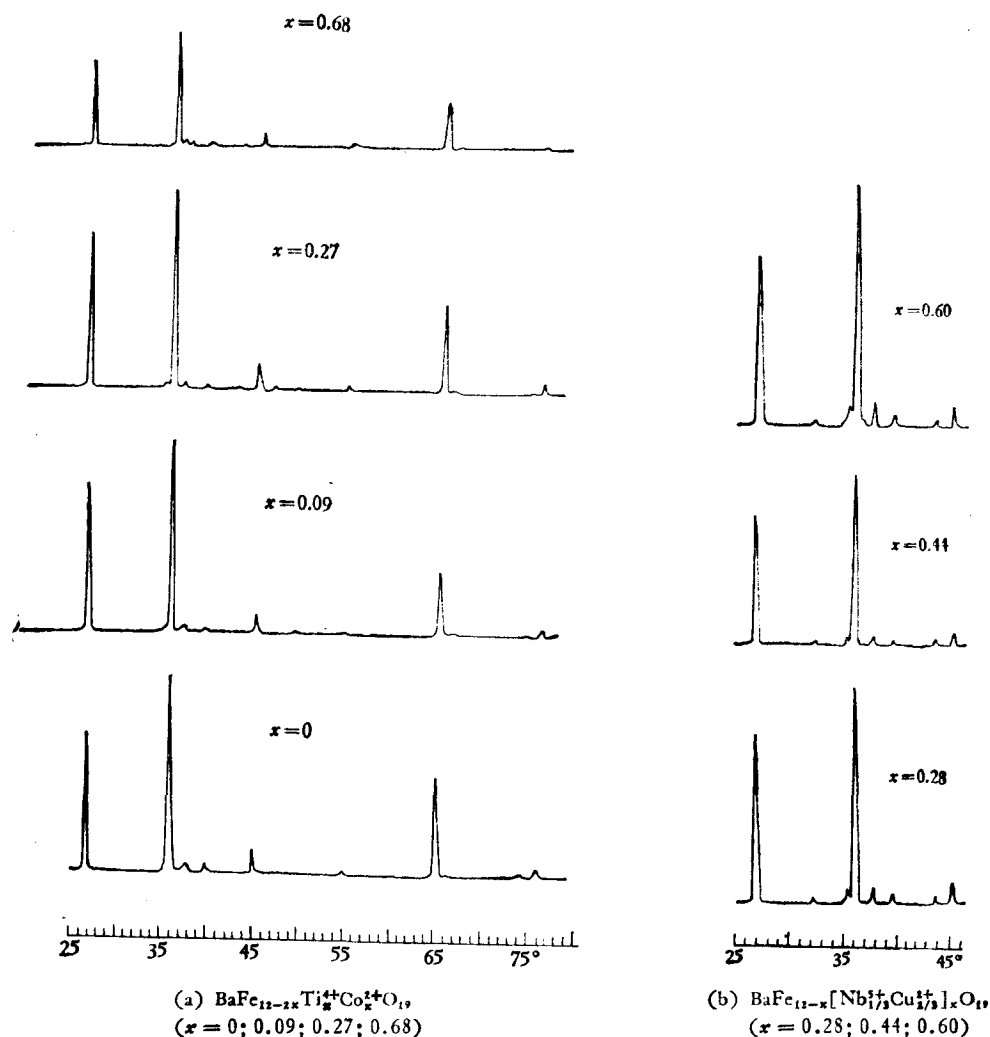
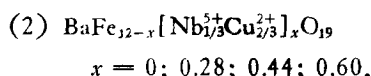
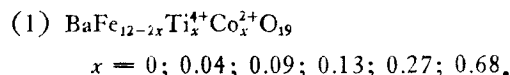


图 1

12h, 对于用 $\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 取代的样品, 熔融温度为 1280°C , 而对于用 $\text{Cu}^{2+}\text{-Nb}^{5+}$ 取代的样品则为 1250°C , 由于 Bi_2O_3 熔液在高温很容易还原出少量的金属铋, 从而对铂坩埚产生腐蚀作用, 因此应当尽可能降低最高的熔融温度, 炉温的降温速率为 3°C/h , 由国产的 DWK-702 温度控制仪进行程序控制。当温度下降到大约 950°C 时便切断电源, 让炉温自然冷却到室温, 取出铂坩埚并用热的稀硝酸分离出单晶体。

对样品进行的定量化学分析表明, 按照原始配方生长的晶体中, 只有一部分取代离子进入六角点阵中去, 其最后生成的晶体的成分为



对所得单晶样品用 CoK_α 辐射进行了 X 射线粉末衍射相分析, 证明它们都为纯的 M 型六角结构相, 图 1 给出了部分样品的 X 射线衍射图。

三、磁性测量

磁性测量是在自制的振动样品磁强计上进行的, 图 2 给出了测量方框图, 测量的温度范围可以从 100K 到室温, 温度变化系采用控制液氮挥发气流的方法实现, 测试样品的制备方法如下: 从每一种成分的单晶体中选出结晶比较完整, 无明显助熔剂夹杂物的六角晶片, 用金相砂纸磨成厚度约为 0.1mm 的薄片, 再用超声波切割成直径为 2mm 的圆片供测量用。测量时可达到的最高磁场为 11kOe 。为了减少测量误差, 每次测量中我们均采用同样大小的纯 Ni 圆片进行定标。由于样品的易磁化方向为 $[0001]$ 方向(即圆片的垂直轴线方向), 因此可分别测出沿 $[0001]$ 与 (0001) 面两方向上的磁化曲线 $\sigma_{\parallel}\text{-}H$ 与 $\sigma_{\perp}\text{-}H$ 。由 $\sigma_{\perp}\text{-}H$ 磁化曲线上的直线部分插到与 $\sigma_{\parallel}\text{-}H$ 磁化曲线外延相交, 其交点所对应的磁场即各向异性场 H_a 。样品的磁化强度 σ 可由易磁化方向的磁化曲线上得到, 这样, 就可以从公式 $K_1 = \frac{1}{2} H_a \cdot \sigma$ 得到单轴各向异性常数 K_1 。

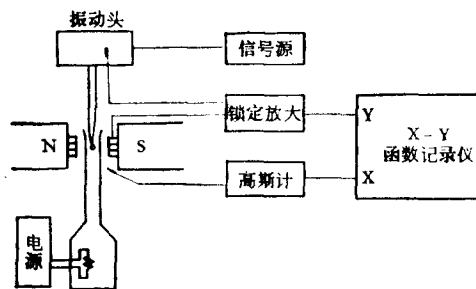


图 2

四、实验结果与讨论

1. $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 系列

图 3 与图 4 分别给出了 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 单晶的磁化强度 σ 和单轴各向异性常数 K_1 随 $\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 离子的加入量 x 而变化的规律, 由图可知, 当少量 $\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 离子进入六

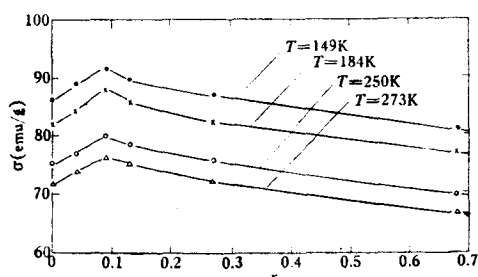


图 3

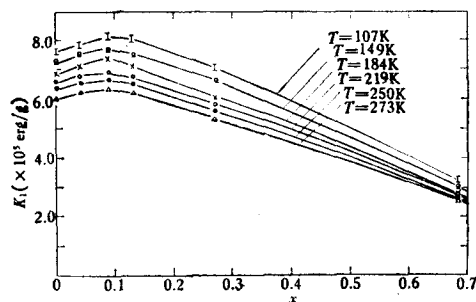


图 4

角点阵中去时 ($x \leq 0.09$), 其 σ 及 K_1 值基本上呈线性缓慢增加, 以后即随取代量的增加 ($x > 0.09$ 时) 而下降, 而从图 4 曲线的外推可知, 当 x 值大约为 1.1 时 K_1 变为 0, 在我们的实验中, 对于 $x > 0.09$ 时所得的结果与早先所报道的数据^[1,2] 是十分接近的, 而当 $x < 0.09$ 时, σ 与 K_1 随 x 的变化规律与早先实验中采用简单外插的方法所推测的结果并不相同. 关于这一点将在下面进行讨论.

由离子取代而引起的 M 型六角铁氧体的磁性变化, 必须用这些离子在该六角点阵中所可能占有的次晶座上的分布予以解释. M 型六角铁氧体属于磁铅石结构, 每个单胞由两个分子式所组成, 共包含有 24 个 Fe^{+++} 离子, 它们分别处于 5 个晶位中, 八面体位置 $12k$, $4f_2$, $2a$, 四面体位置 $2b$ 以及四面体位置 $4f_1$. 其中, 英文字符前的数字表示每个单胞所含有的该晶座数, Fe^{+++} 离子的自旋矢量在上述各晶位中依照共线结构分别平行或反平行于 c 轴方向^[6], 其中位于 $12k$, $2a$ 及 $2b$ 中的自旋相互平行且与 $4f_1$, $4f_2$ 中的自旋取向相反.

应用 Pauling 静电价规则^[7], 可以得出上述 5 个晶位中的理想电荷分布, 以 e 为单位, $4f_2$ 为 $29/7$, $12k$ 和 $2a$ 为 $24/7$, $2b$ 为 $10/7$, $4f_1$ 为 $8/7$. 因而高价离子占据 $4f_2$ 晶位时能量最低. 根据文献 [7] 报道, 中子衍射和 X 射线衍射分析也证实在 $\text{BaTi}^{4+}\text{Zn}^{2+}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ 及 $\text{BaSn}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ 样品中四价离子确实位于 $4f_2$ 晶位上. 这样, 我们可以同样认为, 在 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 取代的情况下高价离子占据一个 $4f_2$ 晶位. 根据电中性原理, 与 Ti^{4+} 离子成对的 Co^{2+} 离子应当位于尽可能接近于 Ti^{4+} 离子的位置上, 从 M 型六角铁氧体的结构来看, 与一个 $4f_2$ 晶座相邻近的位置有三个: $12k$, $4f_2$ 与 $2b$. 根据文献 [8] 报道, 当 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子的取代量 $x < 2$ 时, 样品的 Mössbauer 谱的分析表明, $2b$ 晶位中的 Fe^{3+} 离子并未为 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子所取代. 因而 Co^{2+} 离子只可能进入另一 $4f_2$ 或 $12k$ 晶位. Co^{2+} 离子为强各向异性离子, 如果 Co^{2+} 离子进入 $4f_2$ 晶位, 则在立方晶场及三角晶场的作用下其轨道动量矩将被束缚在局部的三角晶轴即 c 轴方向, 同时由于强自旋-轨道耦合作用, 使自旋方向沿 c 轴时能量最低, 其单离子各向异性的贡献将使单轴各向异性常数 K_1 增大. 相反, 若 Co^{2+} 离子进入 $12k$ 晶座, 近似地看是由于其三角晶轴方向为某个与 c 轴相偏 71° 角的方向, 因而在自旋-轨道耦合作用下, 自旋方向沿该方向上时能量最低, 因而提供负的单轴各向异性, 结果降低了材料的 K_1 值. 再者, 根据前述的共线模型, $4f_2$ 中的自旋反平行于 $12k$ 中的自旋方向, 因而 $4f_2$ 中的 Fe^{3+} 离子为 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子取代时会导致磁矩的增加, 而 $12k$ 中的 Fe^{3+} 离子被取代后其磁矩将减小. 这样, 在我们的实验中, $x \leq 0.09$ 时,

σ 与 K_1 缓慢增加的事实可用 Ti^{4+} - Co^{2+} 离子择优进入 $4f_2$ 晶座的模型来解释;而在 $x > 0.09$ 时, σ 与 K_1 值的下降表明, Co^{2+} 离子此时已开始进入 $12k$ 晶位. 随着加入量 x 的变大, 单轴各向异性常数 K_1 值继续下降, 直到某一临界值(在我们的实验中, $x_c \sim 1.1$) 时, 开始转变为平面易磁化型.

在对 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的离子取代的研究中曾发现取代离子所占据的位置与取代量有关系. Bertaut 等人^[9]发现当用 Al^{3+} 来取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中的 Fe^{3+} 离子时, Al^{3+} 首先进入 $2a$ 晶位, 然后再随取代量的增加而进入 $12k$ 晶位. 这一现象也为 Rensen 等人^[10]的 Mössbauer 实验所证实. Kreber 与 Gonser^[8]曾研究了 Co^{2+} - Ti^{4+} 取代的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 Mössbauer 谱, 也发现 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子在 M 型结构中占有的位置与加入量 x 有关. 由于取代离子进入不同的位置所产生的对材料磁性的影响也不同, 因而结合我们的实验结果, 我们认为上述离子分布的模型解释是合理的. 这里应当指出的是, 在文献 [8] 的研究中, 作者对 $\text{BaFe}_{11}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ 样品所做的 Mössbauer 谱的分析使他们得出结论认为 $12k$ 晶位中的 Fe^{3+} 离子并未被 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子所置换, 这是与我们的实验以及文献 [1] 对转矩曲线分析所得到的结论是相矛盾的. 但是, 如果对文献 [8] 中的表 3、表 4 及图 4 进行仔细的研究, 我们可以发现他们所得出的结论是值得商榷的. 在理想情况下, 如果当 $x = 0.5$ 时 $12k$ 座中的 Fe^{3+} 离子未被 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子所取代, 则 $12k$ 座中 Fe^{3+} 离子的相对占据数应为 55%. 它们在高于居里点 T_c 的温度下测得 $12k$ 晶座的相对面积为 $(50 \pm 6)\%$; 而从室温下测定为 $60 \pm 3\%$. 由于他们在对室温谱进行拟合时没有把 $2b$ 座的谱线考虑进去, 因而必然会导致 $12k$ 的相对面积的增大, 因此, 有关 $12k$ 座中的 Fe^{3+} 离子未被 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子置换的结论是不可靠的. Химич 等人^[11]曾对 $\text{SrCo}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$ 材料进行了 Mössbauer 谱的测定, 认为 $12k$ 中的部分 Fe^{3+} 离子已被 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子所取代.

2. $\text{BaFe}_{12-x}[\text{Nb}_{1/3}\text{Cu}_{2/3}]_x\text{O}_{19}$ 系列

图 5 与图 6 为 Cu^{2+} - Nb^{5+} 离子取代量 x 对样品的 σ 及 K_1 的影响. 由图可知, 在整个所研究的成份范围内 σ 值基本上保持不变而略呈增大的趋势. K_1 值则随 x 的增加而单调地下降. 对一固定的 x 值而言, σ 及 K_1 值随温度下降而近乎线性增长. 比较图 6 与图 4 我们可看出, 由于 Cu^{2+} - Nb^{5+} 离子的加入所引起的 K_1 值的下降, 要比 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子所引起的 K_1 值的下降平缓得多. 这是由于离子本身的特性及分布上的差异所引起的. Cu^{2+} 离子的自旋量子数为 $1/2$, 按照单离子各向异性理论, 它对各向异性没有贡献. 因而, Nb^{5+} - Cu^{2+} 离子进入 M 型六角点阵中的主要效应是减少了被取代的 Fe^{3+} 离子 ($S = 5/2$) 对 K_1 的贡献, 同时改变了原先各晶位之间的间接交换作用.

根据上面对 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子取代所作的类似分析, 我们可以认为当两个 Cu^{2+} 离子与一个 Nb^{5+} 离子取代三个 Fe^{3+} 离子时, Nb^{5+} 离子由于具有高价电性而占有一个 $4f_2$ 晶位. 而另两个 Cu^{2+} 离子则分别占据另一个 $4f_2$ 晶位与邻近的 $12k$ 晶位. 这样一种离子分布的模型可以解释 σ 随 x 有缓慢增加趋势的实验事实.

Kojima 等人^[12]在早期的实验中曾用 Nb^{5+} - Zn^{2+} 离子来取代多晶 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 材料中的 Fe^{3+} 离子. 在低浓度的取代下, 其饱和磁化强度 σ_s 随取代量 x 增加而增加, 而单轴各向异性常数 K_1 则随 x 增加而下降, 这与我们这里 Nb^{5+} - Cu^{2+} 离子取代的结果是十分相近

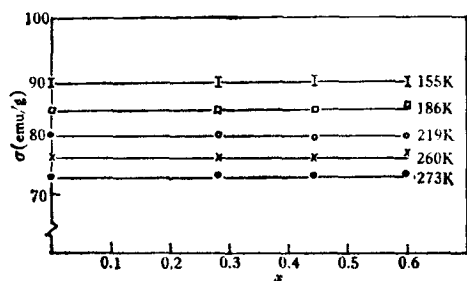


图 5

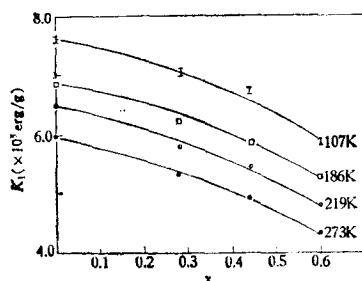


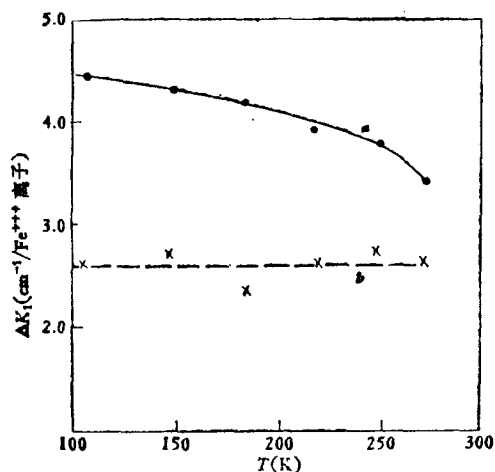
图 6

的,特别是 K_1 值随 x 的下降率在数值上符合得很好。这同样说明, $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子在实质上只是起了非磁性离子的作用。

因此,我们可以把由于取代离子所引起的单轴各向异性常数的变化 ΔK_1 表示成

$$\Delta K_1 = \Delta K_1^i + \Delta K_1^j \quad (1)$$

这样两项之和。其中 ΔK_1^i 表示代入的离子的单离子各向异性的贡献;而 ΔK_1^j 有三种来源,它表示由于部分 Fe^{3+} 离子被取代后而使得这些 Fe^{3+} 离子原有的单离子各向异性贡献,磁偶极相互作用的贡献以及点阵对称性的贡献等发生变化而导致改变材料的单轴各向异性。对于 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子取代而言,(1)式右边两项的变化均存在;而对 $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子而言,则可以认为只存在第二项的贡献,图 7 为我们实验中所测得的 $\text{BaFe}_{10.64}\text{Co}_{0.68}\text{Ti}_{0.68}\text{O}_{19}$ 和 $\text{BaFe}_{11.4}(\text{Nb}_{1/3}\text{Cu}_{2/3})_{0.6}\text{O}_{19}$ 单晶样品的 ΔK_1 随温度 T 变化的关系。为比较方便起见,这里 ΔK_1 的单位已折算成 cm^{-1}/Fe 离子,表示 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中每被置换一个 Fe^{3+} 离子所引起的单轴各向异性的变化。对于 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子取代的情况,其 ΔK_1 随温度 T 下降而增加,这是与 Co^{2+} 离子的单离子各向异性贡献相符的。值得注意的是,对于 $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子取代情况,在我们的实验温度范围内其 ΔK_1 不随温度 T 而变(对于其它的取代量 x 其 ΔK_1-T 关系相同)。由于缺少低温下的数据,目前还难于对此现象作出解释。为此,扩展温度测量范围及进一步研究其它离子取代对 K_1 的影响的温度变化规律将是必要的。

图 7 单晶样品的 ΔK_1 随温度 T 的变化关系

a 为 $\text{BaFe}_{10.64}\text{Co}_{0.68}\text{Ti}_{0.68}\text{O}_{19}$;

b 为 $\text{BaFe}_{11.4}(\text{Nb}_{1/3}\text{Cu}_{2/3})_{0.6}\text{O}_{19}$;

张鸿才同志和 77 届毕业生钟建辉、罗乐等同志参加了本文部分工作,作者谨表感谢。

参 考 文 献

- [1] F. K. Lotgering, U. Enz and J. Smit, *Philips Res. Rep.*, **16**(1961), 441.
- [2] D. J. De Bitetto, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 3482.

- [3] J. Z. Liu, M. Lu, T. Z. Jing, Z. J. Wang and H. R. Zhai, FERRITES, Proc. of ICF3, (1980), Japan, 350.
- [4] H. R. Zhai, J. Z. Liu and M. Lu, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2323.
- [5] H. Kojima, K. Goto and C. Miyakawa, FERRITES, Proc. of ICF3, (1980), Japan, 335.
- [6] E. W. Gorter, *Proc. IEE.*, **104B**(1957), 255.
- [7] F. K. Lotgering, P. R. Locher and R. P. van Staple, *J. Phys. Chem. Solids*, **41**(1980), 481.
- [8] E. Kreber and U. Gonser, *Applied Phys.*, **10**(1976), 175.
- [9] E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet and S. Pickart, *J. Physique*, **20**(1959), 404.
- [10] J. G. Rensen, J. A. Schalkes and J. S. van Wieringen, *J. Physique*, C1-supplement **32**(1971), 924.
- [11] Т. А. Химич, В. Ф. Белов, М. Н. Шипко, Е. В. Корнеев, *ЖЭТФ*, **57**(1969), 396.
- [12] H. Kojima and K. Haneda, FERRITES, Proc. of ICF 1, (1970), Japan, 380.

STUDY OF SUBSTITUTION OF Fe^{3+} IONS IN $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ CRYSTAL BY $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ AND $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ IONS

LIU JI-ZHE LU MU HAN SHI-YING ZHAI HONG-RU

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

In this paper, we studied the substitution of Fe^{3+} ions in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ crystal by $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ and $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ ions. Two systems of single crystals of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ (with $x=0, 0.04, 0.09, 0.13, 0.27, 0.68$) and $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Nb}_{1/3}\text{Cu}_{2/3})_x\text{O}_{19}$ (with $x=0, 0.28, 0.44, 0.60$) were grown from Bi_2O_3 melts. Magnetization σ and anisotropy constant K_1 of the above samples were measured in the temperature range of 100—300K. For the substitution with $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ ions, it was found that when $x=0.09$ σ and K_1 increased slightly with x at the beginning and decreased rapidly when $x > 0.09$ until $K_1 \rightarrow 0$ at $x \approx 1.1$. In the case of substitutions with $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$, the σ value was nearly the same in the studied compositions and showed a slightly increasing trend with increasing x ; while K_1 decreased monotonously with x . Our results were qualitatively discussed with the model of site occupation of substitution ions in the M-type hexagonal ferrite.

非晶态锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$

苏 昉 陈立泉

(中国科学技术大学物理教研室) (中国科学院物理研究所)

1982年11月19日收到

提 要

本文研究了 Al_2O_3 对 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl$ 非晶态的形成和电学性能的影响。我们发现: 加入适量的 Al_2O_3 后, 无需借助液氮骤冷技术, 直接将熔体倾倒在室温下的紫铜板上就很容易形成大块非晶锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 。

Al_2O_3 的加入使 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl$ 的电导率有所降低, 但在高温下不太明显。电导激活能略微升高。实验发现: Al_2O_3 含量 $x = 0.03$ 是较合适的剂量, 较容易形成大块非晶态, 对电导率的影响也不大。

一、引 言

在探索有实用价值的新型快离子导体材料研究中, 人们注意到有些非晶材料电导率比同组分晶态高一到十几个数量级^[1-3], 而且非晶态快离子导体有高缺陷结构、可连续改变成分、各向同性、制备简单等优点。近年来研究较多的是锂离子导电玻璃^[4-9]。

Levasseur 等人对三元系非晶锂离子导体 $B_2O_3-xLi_2O-yLiCl$ 做了大量的研究工作^[10,11,5], 但就在他们报道的非晶形成范围内 ($0 \leq x \leq 0.85$, $0 \leq y \leq 0.85$), 我们按他们的方法制备 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl$ 的非晶态, 即使采用了多种低温速冷技术, 也只能得到直径 3mm 左右的无色透明玻璃体, 再大的块即是乳白色多晶, 难以制得大块非晶。

本文从实验上作较系统的研究, 加入不同量的 Al_2O_3 , 制成一种含 Al_2O_3 的非晶锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 。它不仅能通过将熔体在室温空气中淬火很方便地制得直径 20mm、厚 15mm 以上的圆柱状大块非晶态材料, 而且适当选择 x 可使电导率比原三元系仅略微降低。

二、非晶态制备

1. 材料制备 用化学纯的 $LiCl$, $LiOH \cdot H_2O$, 分析纯的 B_2O_3 和特纯试剂 $\gamma-Al_2O_3$, 按比例称量、磨碎、混匀, 放入白金坩埚内, 在 $920^\circ C$ 熔融态恒温 10h。然后根据克分子数比 x 取值不同, 选择相应的冷却条件, 直接倾倒在紫铜板上, 即可得到无色透明的玻璃块——非晶锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 。

2. 非晶形成范围 当 $x = 0.01$ 时, 不使用借助液氮的各项骤冷技术, 直接倾倒在室温条件下的大块紫铜板上, 可得到直径 30mm、厚 5mm 左右的大圆块, 只是贴近紫铜板厚约 3mm 的一层是无色透明体, 经 X 射线衍射物相鉴定, 确属非晶态. 而上层 2mm 左右的白色外壳, X 射线衍射研究表明, 属于多晶(见图 1).

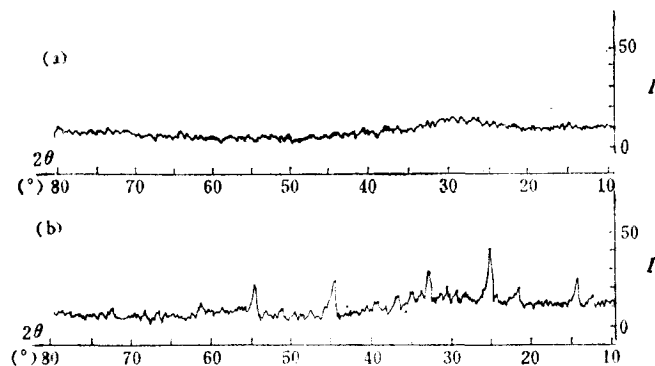


图 1 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 的 X 射线衍射图

(a) 为透明块; (b) 为白色块

当 $x = 0.03; 0.05; 0.10; 0.15$ 时, 仍直接倾倒在室温下的大块紫铜板上, 皆可获得无白色外壳的大块无色透明体. 也曾倾倒在室温下的铜模具中, 制得直径 20mm、厚 20mm 的圆柱玻璃体. X 射线衍射物相鉴定表明, 这些无色透明体都是非晶态.

三、电学性能

电导率测量是用带信号发生器和电平仪的 Scheinwiderstand's-Messbrücke R-217 型阻抗电桥进行的, 测量频率为 10kHz, 信号电压为 77mV. 用 DWT-702 精密温度控制仪控温, 控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$. 用 Keithley 191 型数字万用表测温, 精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

1. 样品电导率的测量 测量是将样品圆片置于金箔电极之间, 然后用弹簧压紧, 以保持良好的接触. 尽管如此, 接触电阻仍然是不可忽略的, 测试体系的总电阻 R 等于样品电阻 R_1 与接触电阻 R_2 之和.

为了消除接触电阻 R_2 的影响, 我们在 300°C 测量了七片不同厚度 d 的样品的总电阻

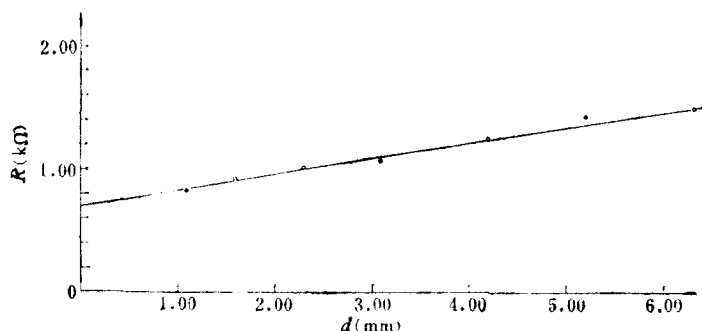


图 2

R . 为了避免样品制备条件差异引起的误差,确保 R 的差别反映出 d 的差别,测量真实体电导率的样品必须是采用同一次制备的非晶态材料,研磨成同样粗细的细粉,并在相同的压强下(本实验选 5.23t/cm^2)制成直径 6mm 而疏密相同的圆片,在测量之前都存放在同样的干燥气氛中,以避免吸收水汽不同造成的差异.图 2 示出了 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶样品厚度 d 与总电阻 R 的关系.可以看出:它们成直线关系.

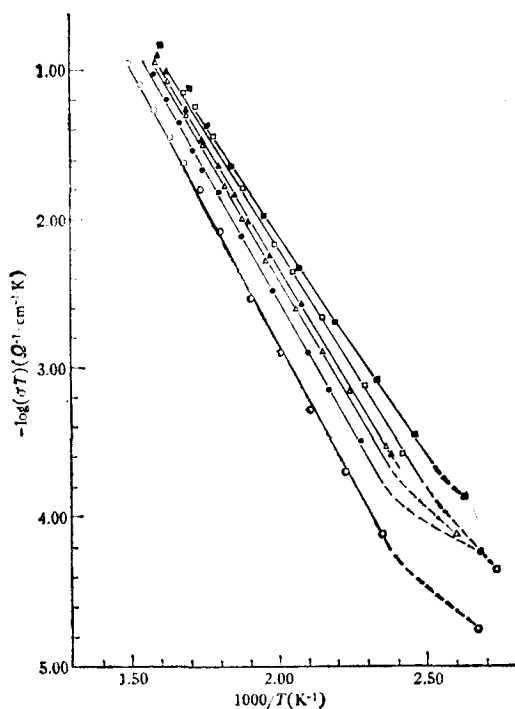


图 3

■ 为 $x=0.00$; □ 为 $x=0.01$; ▲ 为 $x=0.03$;
△ 为 $x=0.05$; ● 为 $x=1.00$; ○ 为 $x=0.15$

当温度高于 350°C 时,电导率也偏高,这是由于非晶态自由体积重新分布或部分晶化后微晶与非晶母体的两相界面效应对电导率的附加贡献^[12].

3. 介电常数 ϵ 随温度 T 的变化 研究非晶态样品电导率与温度关系的同时,我们还观察了准静态表观介电常数 ϵ 随温度 T 的变化.结果示于图 4 中.

可以看出,这些材料具有相似的变化规律:

- 1) 在 $100\text{--}250^\circ\text{C}$, ϵ 变化不大.
- 2) 在 $250\text{--}400^\circ\text{C}$, ϵ 随温度升高而剧增,并各自达到极大值.
- 3) 在 $400\text{--}500^\circ\text{C}$, ϵ 随温度升高而急剧下降.即使温度恒定不变, ϵ 也随时间的推移而降低.

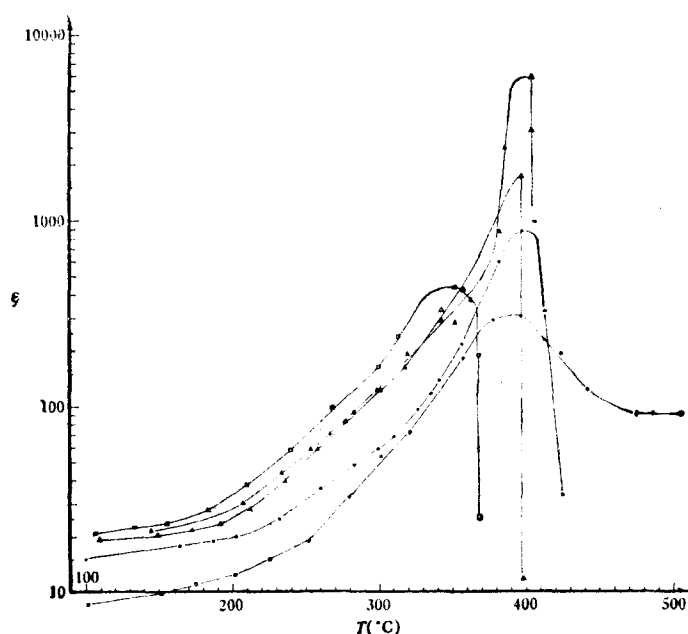
但是当 x 值不同时,介电常数 ϵ 的极大值 ϵ_m 及其对应的温度 T_m 都有较大的差异.见表 1.

为了解释准静态表观介电常数随温度的变化出现的峰,我们对上述样品作了差热分析.实验是在国产 CR-G 型微差热分析仪上进行的,升温速度为 $10^\circ/\text{min}$.发现所有这

因此,若把直线外推到 $d=0$,就可以得出接触电阻 R_2 .则由在不同厚度的总电阻 R 中分别减去接触电阻 R_2 ,得出不同厚度样品的体电阻 R_1 ,从而得到体电导率 σ_1 ,再取平均得非晶态样品的平均体电导率 $\bar{\sigma}$,我们把它视为这种成分的非晶态样品的真实体电导率.对 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶材料的测量结果为 $R_2=700\Omega$, $\bar{\sigma}=2.79\times 10^{-4}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$.

若不减去接触电阻,直接测一片样品得出的同一材料的体电导率 $\sigma=5.69\times 10^{-5}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$.两者相比约相差半个数量级.

2. 电导率 σ 与温度 T 的关系 研究了六种不同 Al_2O_3 含量的非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的电导率 σ 与温度 T 的关系.结果示于图 3.可以看出:在 $150\text{--}300^\circ\text{C}$ 范围内 $\log(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 都是很好的直线关系,但低于 150°C 时,一般都偏离 Arrhenius 关系,这可能是由于样品中有少量吸附水,造成电导率偏高.

图4 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 表观介电常数 ϵ 与温度 T 的关系□ 为 $x=0$; ▲ 为 $x=0.03$; ▲ 为 $x=0.05$; ● 为 $x=0.10$ ○ 为 $x=0.15$ 表1 Al_2O_3 含量对准静态表观介电常数的影响

x	0	0.01	0.03	0.05	0.10	0.15
ϵ_m	426	1380	5700	1650	849	293
$T_m(^{\circ}C)$	352.2	353	405.3	396.6	398	397.3

些样品在相应温度 T_c 都出现放热峰, T_c 标志着非晶态样品的晶化温度. 所测得的 T_c 比 T_m 约高 50—70℃. 例如对 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3$ 非晶样品, $T_m = 396.6^{\circ}C$, 而 μDTA 测得的 $T_c = 457^{\circ}C$; 此外, 在 $558^{\circ}C$ 出现吸热峰, 而直到全过程结束 ($650^{\circ}C$) 粉末样品仍未见熔化, 这说明 $558^{\circ}C$ 有固态相变.

晶化温度出现这种差异的原因是电学测量与 μDTA 测量所用的升温速度不同造成的. 非晶态样品是亚稳态, 在一定温度下, 经过足够长的时间会转变为稳定的晶态. 而电学测量的升温速度为 $1^{\circ}/min$, 远远低于 μDTA 的升温速度, 因而所测介电常数的峰值温度偏低.

准静态表观介电常数随温度的上述变化, 反映了样品的晶化过程. 非晶态的晶化过程是一个相当复杂的过程. 随着温度的升高, 非晶态的自由体积重新分布, 构成非晶骨架的离子集团可以运动, 被束缚在非桥氧附近的锂离子也可以有附加的运动. 它相当于偶极子可较自由地改变方向, 因而使准静态表观介电常数增大. 温度进一步升高, 非晶态样品中就出现少量微晶, 它与非晶母体的界面层产生大量“缺陷”, 从而使锂离子的迁移率增高, 这也可以使准静态表观介电常数增高. 但是随着大量晶化的开始, 晶化度急剧增大, 样品的性质主要由晶态所决定, 因此准静态表观介电常数迅速降低. 这就是非晶态样品

准静态表观介电常数在 250—400℃ 附近出现峰值的原因。

四、 Al_2O_3 的影响

从上述实验结果可明显看出： Al_2O_3 对非晶态的形成和电学性质都有显著影响。

1. 对非晶态形成的影响 少量 Al_2O_3 的加入为什么会使非晶态的制备变得如此容易？

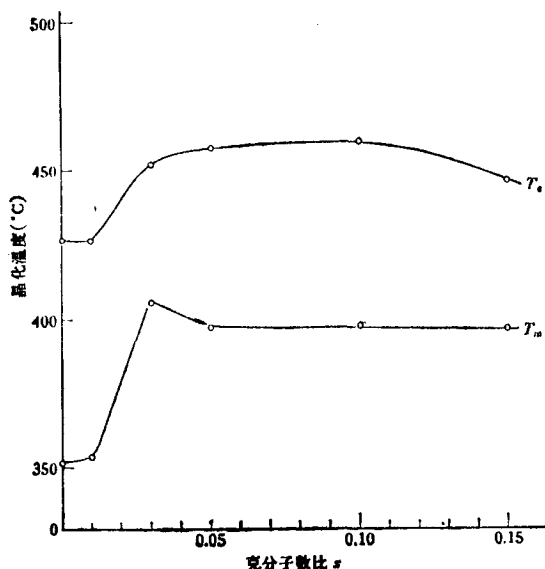


图5 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结晶温度与 Al_2O_3 含量的关系

分析晶化温度与 Al_2O_3 含量的关系也许有助于这一问题的解答。图5示出了通过测量准静态表观介电常数峰值、以及通过 μ DTA 测量所得到的不同 Al_2O_3 含量的非晶样品的晶化温度。由图5可见， T_c 和 T_m 这两条曲线的变化趋势是完全一致的。当 Al_2O_3 含量较低时，晶化温度几乎不受影响；而当 Al_2O_3 含量 $x \geq 0.03$ 时，晶化温度显著增高并基本上不再变化。加入一定量的 Al_2O_3 ，使非晶态样品的晶化温度增高了。

晶化过程包括晶核的形成和长大，也叫核化过程，可以唯象地把它视为热激活过程。要形成临界尺寸的晶核，必须克服一个势垒，势垒的高度等

于临界核心表面能的 $1/3$ ^[13]，因此势垒高度实质上反映了核心表面能的大小。克服势垒所需的能量来源于热起伏，核心表面能越大，临界晶核越不容易形成。 Al_2O_3 的加大可能增大了晶核表面能，因而使得晶化温度增高。

当然，以上是从非晶态升温过程来考虑的，熔体的冷却过程不尽相同。形成临界晶核所需的功与核心表面能的立方成正比，如果 Al_2O_3 的加入使核心表面能增加了，则形成临界晶核所需的功将大大增加，因而熔体冷却时就很难成核，结果就形成过冷熔体即非晶态。

2. 对电学性能的影响 由图3可以看出：由于 Al_2O_3 的加入使 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}$ 非晶态的电导率降低，在温度较低时更加显著，但是在高温下却不太明显。300℃ 时电导率与 Al_2O_3 含量的关系示于图6中。由图3中 150—350℃ 范围内 $\log(\sigma T)$ 对 $1000/T$ 的直线的斜率，可以计算出不同 Al_2O_3 含量的非晶态样品的导电激活能 ΔE ，其结果也示于图6中。

由图6可见， Al_2O_3 的加入，使离子电导率降低，同时使导电激活能增高。

为了既容易制备 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}$ 非晶态，又不致使其离子导电性受太大的影响，必须适当选择 Al_2O_3 的添加量。本实验结果表明： Al_2O_3 的含量 $x = 0.03$ 是比较合适的。

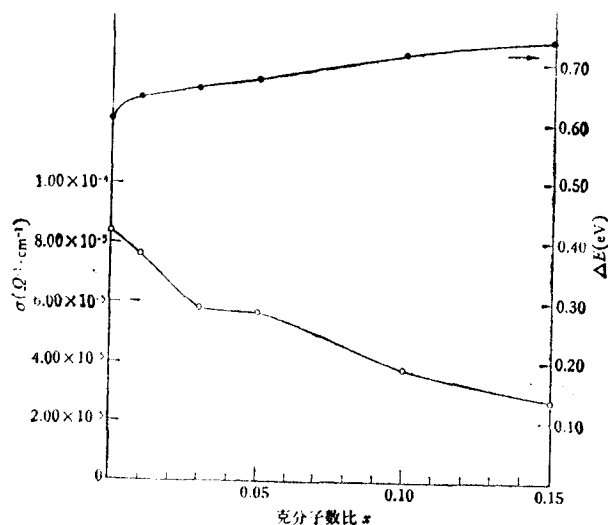


图6 Al_2O_3 含量对非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl$ 的电学性质的影响

关于加入 Al_2O_3 使离子电导降低的原因,留待进一步微结构分析后另文讨论。

差热分析工作,承蒙物理研究所十四室张预民、解思深等同志协助。X射线衍射物相鉴定,承蒙中国科学技术大学物理教研室X射线实验室周贵恩、潘波同志协助。在此一并深表感谢。

参 考 文 献

- [1] H. S. Chen and C. E. Miller, *Rev. Sci. Instrum.*, **41**(1970), 1237.
- [2] D. Kunze, *Fast Ion Transport in Solids*, Plenum Press, New York, (1973), 405.
- [3] T. Minami, Y. Takuma and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1977), 1659.
- [4] A. M. Glass, K. Nassau and T. J. Negran, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 4808.
- [5] A. Levasseur, J. C. Brethous, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **14**(1979), 921.
- [6] J. P. Malugani and G. Robert, *Mat. Res. Bull.*, **14**(1979), 1075.
- [7] M. Doreau, A. Abou and G. Robert, *Mat. Res. Bull.*, **15**(1980), 285.
- [8] Ali Kone *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **14**(1979), 393.
- [9] G. Villeneuve, *J. Solid State Chemistry*, **30**(1979), 275.
- [10] A. Levasseur, B. Cales, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **13**(1978), 205.
- [11] A. Levasseur, J. C. Brethous and P. Hagenmuller, *Solid State Communications*, **32**(1979), 115.
- [12] Su Fang, *Solid State Ionics*, **7**(1982), 37.
- [13] 谢希德、方俊鑫, *固体物理学(下册)*, 上海科学技术出版社, 372—380页 (1962).

AMORPHOUS LITHIUM IONIC CONDUCTOR $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$

SU FANG

(Physics Teaching Division, University of Science and Technology of China, Hefei)

CHEN LI-QUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effect of additive Al_2O_3 on both the formation of amorphous $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl$ and its ion conduction property have been studied. It has been found that rather large slab of amorphous material could be easily prepared by pouring directly the melt contained suitable amount of additive Al_2O_3 onto a copper plate at room temperature without using liquid nitrogen.

The additive Al_2O_3 decreases slightly the conductivity of amorphous $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl$ but in high temperature range this effect is far less obvious because of the activation energy for the amorphous containing Al_2O_3 is slightly larger than that of pure one. It has been shown that $Al_2O_3=0.03$ is the optimum content which makes the preparation of amorphous more easily and does not seriously influence the conductivity.