

- [6] Витебский И. М., Колотий О. Д., Лавриненко Н. М., Семиноженко В. П., Соболев В. Л. // ФТН. 1990. Т. 16. № 5. С. 667—673.
 [7] Блинкин В. А., Витебский И. М., Колотий О. Д., Лавриненко Н. М., Семиноженко В. П., Соболев В. Л. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 6 [12]. С. 2098—2109.
 [8] Ахмедиев Н. Н., Борисов С. Б., Звездин А. К., Любчанский И. Л., Мелихов Ю. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1075—1078.

Донецкий
 физико-технический институт АН УССР
 Институт монокристаллов АН УССР
 Харьков

Поступило в Редакцию
 19 ноября 1990 г.

УДК 532.67

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
 Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАНГАНИТАХ

*И. О. Троянчук, С. Н. Пастушонок, В. И. Павлов,
 И. А. Афонская, К. В. Иодковская*

1. Известно, что низкотемпературная O' -фаза LaMnO_3 характеризуется антиферродисторсионным упорядочением d_{x^2} -орбиталей в результате кооперативного эффекта Яна—Теллера [1]. Согласно рентгенографическим исследованиям [2], переход в разупорядоченную O -фазу при $T = 700$ К является превращением I рода и сопровождается значительным уменьшением объема элементарной ячейки. Однако при дилатометрических

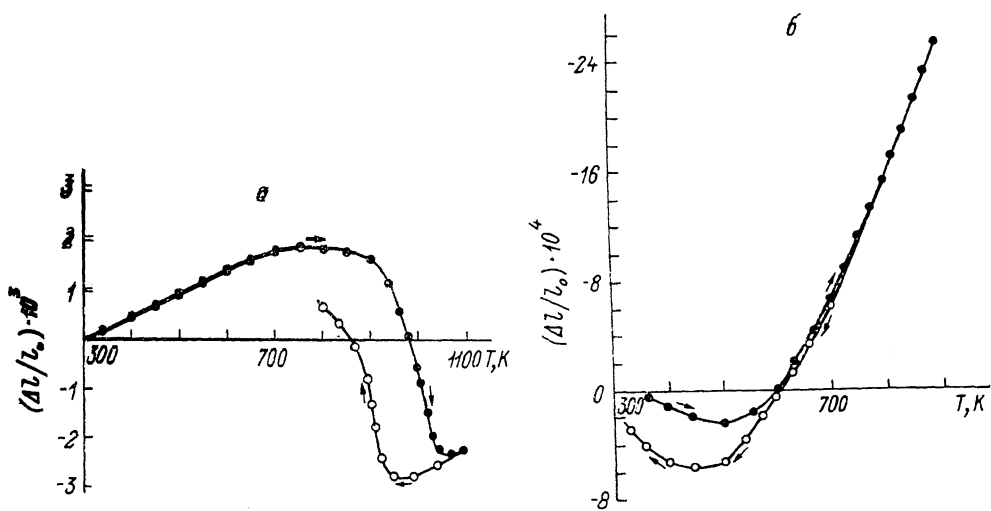


Рис. 1. Зависимость $(\Delta l/l_0)(T)$ образцов $\text{NdMnO}_{3.05}$ (а) и $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ (б).

исследованиях в районе $O' \rightarrow O$ превращения наблюдался незначительный излом без скачка объема [2]. Поэтому мы провели дилатометрические исследования редкоземельных ортоманганитов RMnO_3 ($R = \text{Nd, Sm, Gd, Y}$).

Эти соединения также характеризуются антиферродисторсионным упорядочением d_{x^2} -орбиталей, что следует из работы [3], где определены координаты ионов NdMnO_3 и TbMnO_3 . Из данных [3] мы рассчитали длины связей $\text{Mn}-\text{O}$ в октаэдре MnO_6 . Из расчетов следует, что длины связей разбиваются на 2 набора. Две длины $\text{Mn}-\text{O}$ больше других четырех приблизительно на 0.2 Å. Это может быть обусловлено стабилизацией

$d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. В [4] предполагалось, что в R MnO_3 ($\text{R}=\text{Y, Ho, Yb}$) стабилизируются $d_{x^2-y^2}$ -орбитали. Однако, на наш взгляд, такое предположение сомнительно, так как параметры элементарной ячейки a, b, c плавно уменьшаются при переходе от Nd MnO_3 к Yb MnO_3 . В случае перехода к упорядочению $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей следовало бы ожидать немонотонного поведения хотя бы одного из параметров a, b, c .

2. Были проведены рентгенографические и дилатометрические исследования образцов Nd MnO_3 и $\text{Nd MnO}_{3.05}$, полученных при $T=1573$ К в вакууме и в 3 атмосферах кислорода. Параметры элементарных ячеек при $T=293$ К: $a=0.5491, b=0.5927, c=0.7510$ нм и $a=0.5520, b=0.5910, c=0.7510$ нм слабо отличаются.

На рис. 1, а представлена зависимость $(\Delta l/l_0)(T)$ для $\text{Nd MnO}_{3.05}$. Наблюдалось значительное уменьшение длины образца при переходе в слабо искаженную O -фазу. Гистерезис по температуре около 100 К. Подобное поведение характерно для фазовых переходов I рода. При на-

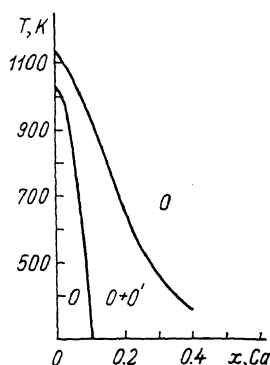


Рис. 2. Фазовая диаграмма $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

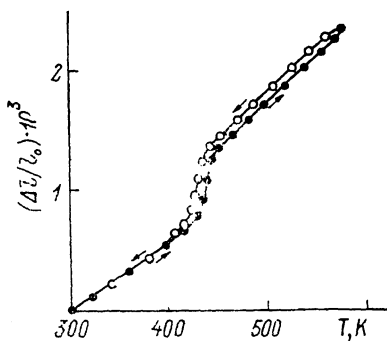


Рис. 3. Зависимость $(\Delta l/l_0)(T)$ образца $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$.

гревании на воздухе Nd MnO_3 , $O'-O$ переход наблюдался в интервале 1000—1120 К. Рентгенографические исследования образца $\text{Nd MnO}_{3.05}$ выявили сосуществование O - и O' -фаз в температурном интервале 930—1070 К. При замещении Nd^{3+} на Ca^{2+} переход смещается в область низких температур и размывается (рис. 1, б).

На рис. 2 представлена фазовая диаграмма $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$; Sm MnO_3 и Gd MnO_3 были получены на воздухе при $T=1573$ К. Температурный интервал $O'-O$ перехода в этих образцах 1030—1130 и 1100—1230 К. Y MnO_3 был получен при $P=5$ ГПа и $T=1350$ К. В этом образце $O'-O$ перехода не наблюдалось вплоть до температуры разложения на воздухе 1120 К.

3. В работе [5] сообщалось о фазовом превращении типа Вервея в перовските $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$. Выделения скрытой теплоты превращения обнаружить не удалось. Поэтому предполагалось, что это фазовый переход II рода. При переходе наблюдались повышение симметрии элементарной ячейки от ромбоэдрической до кубической, аномалии электрических свойств, скачок модуля Юнга [5, 6]. В настоящей работе сообщаются результаты дилатометрических исследований $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$. В диапазоне температур 435—445 К наблюдалось резкое увеличение длины образца. Это характерно для фазовых превращений I рода. Коэффициент теплового расширения в упорядоченной фазе $\alpha=1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2}$, а в разупорядоченной несколько больше $\alpha=1.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Гистерезис выше температуры начала превращения, возможно, частично обусловлен разной скоростью охлаждения и нагрева образца. В образце $\text{Ca}(\text{Mn}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}) \cdot (\text{Mn}_{2.5}^{3+}\text{Mn}_{1.2}^{4+})\text{O}_{12}$ переход наблюдался в интервале температур 350—370 К. При дальнейшем увеличении содержания ионов Cu^{2+} зависимость $\Delta l/l_0(T)$ выше 293 К линейна.

- [1] Elemans J. B., Van Loo B., Loopstra B. O. // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. N 2. P. 238—242.
 [2] Bogush A. K., Pavlov V. I., Balyko L. V. // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. N 5. P. 589—598.
 [3] Quezel-Ambrunaz S. // Bull. Soc. Fr. miner. et crystallogr. 1969. V. 91. N 4. P. 339—343.
 [4] Wood V. E., Austin A. E., Collins E. W. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. N 5. P. 859—868.
 [5] Троянчук И. О., Черный А. С., Зонов Ю. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 193—197.
 [6] Троянчук И. О., Мазовко А. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1174—1173.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
21 ноября 1990 г.

УДК 548.4 : 530.1 : 539.2

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ЭВМ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ПЕРЕХОДА ДИСЛОКАЦИИ ФРЕНКЕЛЯ—КОНТОРОВОЙ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР

А. И. Ландау, А. В. Гревцова

Вероятность термоактивированного перехода частицы или квазичастицы (например, дислокации) через потенциальный барьер описывается известной формулой Аррениуса $w = \nu \exp(-U_0/T)$, где U_0 — высота барьера; T — температура, выраженная в энергетических единицах;

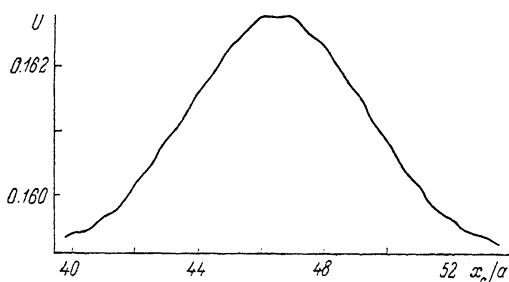


Рис. 1.

ν — предэкспоненциальный множитель. В развитой Крамерсом теории [1, 2] была предложена следующая формула для ν :

$$\nu = (\omega_\alpha / 2\pi\omega_\beta) [(\gamma^2/4m^2 + \omega_\beta^2)^{1/2} - \gamma/2m], \quad (1)$$

где m — масса частицы; γ — коэффициент силы динамического трения; ω_α и ω_β — условные частоты, которые определяются следующим образом. Если форма потенциальной ямы перед барьером может быть аппроксимирована параболой $U(x) = 1/2 \alpha^2 x^2$, а форма вершины барьера — параболой $U(x) = U_0 - 1/2 \beta^2 (x - x_b)^2$, где x_b — координата вершины, то $\omega_\alpha = \alpha/\sqrt{m}$ и $\omega_\beta = \beta/\sqrt{m}$. Проверка теории Крамерса представляет интерес не только для теории дислокаций или диффузии, но и для статистической физики в целом.