

для МК с ГП из первых двух семейств следует принять ОС (1), а для МК с ГП из последнего семейства — ОС (2). Что касается отклонения наблюдаемых ОС от идеальных, то его естественно связывать с реакцией аустенитной матрицы на кооперативную перестройку решетки, упругими искажениями, возникающими в исходной и образующейся фазах, пластической релаксацией напряжений на границах МК. Однако за начальное, затравочное, нарушение ориентации направлений, входящих в идеальные ОС, ответственной является динамическая пороговая деформация, обеспечивающая на стадии роста МК кооперативное преодоление межфазного энергетического барьера, которая возбуждается в упругом поле ДЦЗ при зарождении МК и переносит «память» о ДЦЗ, распространяясь в волновом режиме.

Подводя итоги, заметим, что включение ориентационных соотношений в набор морфологических характеристик мартенсита, допускающих интерпретацию в рамках развиваемого авторами подхода, подтверждает вывод [5, 6] о наличии двух различных дислокационных центров зарождения α -мартенсита в сплавах железа.

Авторы признательны А. Е. Романову за обсуждение работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977, 238 с.
- [2] Wayman C. M. Introduction to the crystallography of martensitic transformations. New York: Mc Millan, 1964. 68 p.
- [3] Кащенко М. П. // Изв. вузов, физика. 1982. № 2. С. 7—9.
- [4] Кащенко М. П., Верещагин В. П. // ФММ. 1984. Т. 58. № 3. С. 450—457; 1985. Т. 60. № 5. С. 855—863.
- [5] Верещагин В. П., Кащенко С. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 287—289.
- [6] Верещагин В. П., Кащенко С. М., Кащенко М. П. // V Всесоюзный семинар «Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов». Тез. докл. Свердловск, 1990. Ч. II. С. 193.

Уральский лесотехнический институт
им. Ленинского комсомола
Свердловск

Поступило в Редакцию
8 октября 1990 г.
В окончательной редакции
5 декабря 1990 г.

УДК 537.632

© Физика твердого тела, том 33, № 5, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 5, 1991

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЦЕВЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Г. С. Кринчик, Е. А. Ганьшина, А. Ю. Трифонов

Введение ионов висмута в марганцевые перовскиты приводит к значительному возрастанию их магнитооптической активности (МОА) в районе энергий 4.2—4.5 эВ [1, 2]. По мнению авторов [1, 2], это может быть вызвано 1) проявлением перехода в ионе висмута 1S_0 — 3P_1 , энергия которого в различных кристаллических структурах колеблется в пределах 3.7—5.3 эВ [3]; 2) примешиванием $6p$ -орбиталей висмута к молекулярным орбиталям комплекса $Mn-O$, что вызывает значительное увеличение спин-орбитального взаимодействия, а следовательно, и МОА. Анализ данных [1, 2] затрудняется наличием в исследованных веществах двух типов магнитоактивных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , которые должны давать вклад в магнитооптику.

Ионы Pb^{2+} и Bi^{3+} изоэлектронны и обладают сходными физическими свойствами, в частности $6p$ -электроны этих ионов обладают аномально

большим спин-орбитальным взаимодействием (2.3 эВ для Bi^{3+} [4] и 1.8 эВ для Pb^{2+} [5]), которое и является независимо от конкретного механизма причиной усиления циркулярной магнитооптики. Однако энергия перехода $^1S_0 - ^3P_1$ в ионах Pb^{2+} и Bi^{3+} различна: в случае свободных ионов $h\nu = 8$ эВ для Pb^{2+} и $h\nu = 9.4$ эВ для Bi^{3+} [6]. Это различие должно сохраниться и в кристаллической решетке. Для выяснения механизма влияния ионов Bi^{3+} на МОА перовскитов представляло интерес исследовать магнитооптические свойства новых свинецсодержащих марганцевых перовскитов.

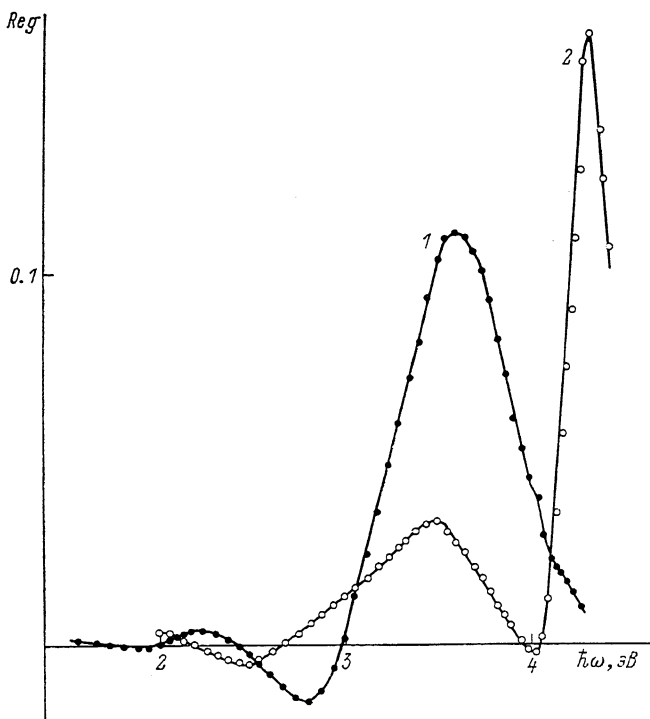


Рис. 1. Спектр реальной части компоненты вектора гирации g .

1 — $\text{LaMnO}_{3.11}$ ($T = 100$ К), 2 — $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ ($T = 300$ К).

Известно, что LaMnO_3 является антиферромагнетиком, что делает невозможным измерение в нем линейных магнитооптических эффектов. В связи с этим в качестве соединения беспримесных ионов нами был взят ферримагнетик $\text{LaMn}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}\text{O}_{3.11}$ ($T_N = 140$ К). Поликристаллы $\text{LaMnO}_{3.11}$ и $\text{La}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{MnO}_3$ были получены методом твердофазных реакций при высоких давлениях и температурах. Монокристаллы ферримагнетика $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}^{3+}\text{Mn}_{0.35}^{4+}\text{O}_3$ ($T_N = 335$ К) были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве свинцовых соединений.

Измерения экваториального эффекта Керра (ЭЭК) были проведены на автоматизированной магнитооптической установке [7] динамическим методом. По спектрам ЭЭК при различных углах падения света были рассчитаны компоненты вектора гирации g . Необходимые для расчета оптические константы n и k были измерены методом Битти—Кона.

Полученные таким образом спектры величины g приведены на рис. 1, 2, откуда видно, что введение в перовскиты ионов Pb^{2+} приводит к уменьшению величины g и некоторому сдвигу основных особенностей в инфракрасную область при $h\nu < 4$ эВ, а также к появлению ярко выраженной аномалии при 4.3 эВ, которая, по-видимому, имеет ту же природу, что и особенности, наблюдавшиеся в [1, 2] при введении в марганцевые перовскиты ионов висмута. Так как эта особенность не проявляется в спектрах

ЭЭК для соединения $\text{La}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{MnO}_3$, не содержащего ионов Mn^{4+} , можно заключить, что усиление МОА марганцевых перовскитов в районе 4—5 эВ происходит только при совместном наличии в соединении ионов Bi^{3+} (или Pb^{2+}) и ионов Mn^{4+} , а следовательно, связано с переходами в окта-комплексе MnO_6^{8-} .

Мы не располагаем данными о расчете энергетической структуры комплекса MnO_6^{8-} , поэтому при анализе будем пользоваться результатами расчета для изоэлектронного комплекса CrO_6^{8-} в LaCrO_3 [8]. В работе [9] приведены результаты измерения спектров ЭЭК и величины g в манганитах со структурой пироклора $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}, \text{Tl}$), МОА которых

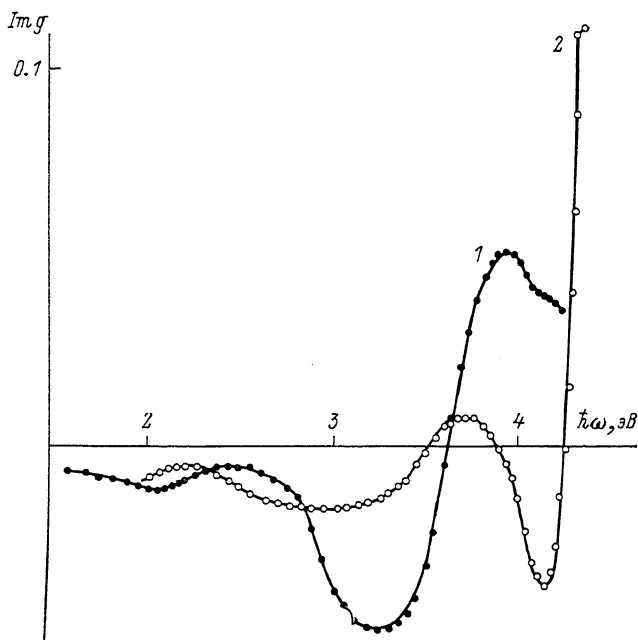


Рис. 2. Спектр мнимой части компоненты вектора гирации g .
1 — $\text{LaMnO}_{3.11}$ ($T = 100$ К), 2 — $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ ($T = 300$ К).

обусловлена наличием в них октакомплекса MnO_6^{8-} . Особенности полученных спектров в диапазоне 2.6—3.1 эВ в [9] связывались со спин-разрешенными $d-d$ -переходами в ионе Mn^{4+} $4A_{2g} - 4T_{2g}$ и $4A_{2g} - 4T_{1g}$, а в области энергий 3.7—3.9 эВ — с разрешенным переходом $t_{1g} (3d) - t_{1u} (4p)$. Кроме того, в энергетическом спектре комплекса MnO_6^{8-} имеется ряд переходов с переносом заряда, которые должны определять МОА этого комплекса при $\hbar\nu > 4$ эВ. Расчет [7] для CrO_6^{8-} дает для низкоэнергетических переходов с переносом заряда следующие энергии: $1t_{1g} - 7a_{1g}$: 6.3 эВ; $1t_{1g} - 2t_{2g}$: 6.8 эВ (эти переходы запрещены по четности); $6t_{1u} - 7a_{1g}$: 6.7 эВ; $6t_{1u} - 2t_{2g}$: 7.2 эВ. Однако за счет разницы зарядов ядер Cr^{3+} и Mn^{4+} реальная частота этих переходов в комплексе MnO_6^{8-} может быть несколько меньше. На наш взгляд, увеличение МОА именно этих переходов приводит к возрастанию ЭЭК при введении ионов Bi^{3+} и Pb^{2+} . Действительно, волновые функции (ВФ) $6p$ -электронов висмута и свинца примешиваются гораздо сильнее к ВФ $2p$ -типа (O^{2-}), чем к ВФ $3d$ -типа ионов марганца, поскольку интеграл перекрытия $J(2p-6p)$ гораздо больше, чем $J(2p-3d)$. Следовательно, будет увеличиваться спин-орбитальное расщепление уровней $2p$ -типа (O^{2-}), а также МОА переходов с переносом заряда, в которых участвуют эти уровни. Справедливость этого предположения подтверждается тем, что в пироклорах в диапазоне энергий 4—4.5 эВ ярко выраженный пик ЭЭК наблюдался только в соединении $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [9], содержащем ионы тал-

ля, бр-электроны которого обладают большим спин-орбитальным взаимодействием. Таким образом, мы считаем, что из двух механизмов усиления МОА ионами Bi^{3+} , приведенных в начале статьи, в марганцевых перовскитах имеет место механизм (2).

В заключение хотим выразить благодарность И. О. Троянчуку за предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] Popma T. J. A., Kamminga M. G. J. // Sol. St. Com. 1975. V. 17. N 9. P. 1073—1075.
- [2] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Криничик Г. С., Троянчук И. О. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2215—2216.
- [3] Blasse G. // Sol. St. Comm. 1972. V. 4. N 1. P. 52—54.
- [4] McLay A. B., Crawford M. F. // Phys. Rev. 1933. V. 44. N 12. P. 986—996.
- [5] Hermann F., Skillman S. Atomic Structure Calculations. Prentice Hall, Englewood Cliffs. N. Y., 1963.
- [6] Moor Ch. E. Atomic Energy Levels // USA, NBS. 1971. V. 3.
- [7] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Криничик Г. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5 (14). С. 1879—1887.
- [8] Lam D. J., Veal B. W., Ellis D. E. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 12. P. 5730—5739.
- [9] Криничик Г. С., Ганьшина Е. А., Трифонов А. Ю. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2500—2503.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
7 декабря 1990 г.

УДК 536.421.1

© Физика твердого тела, том 33, № 5, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 5, 1991

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ МАЛЫХ ЧАСТИЦ В МОДЕЛИ С ПАРАМЕТРОМ ЛИНДЕМАНА

В. И. Ивлев

Понижение температуры плавления с уменьшением размеров малых частиц — факт, надежно установленный экспериментально. В то же время его теоретическое истолкование далеко не однозначно. В некоторых работах развиваются представления, основанные на влиянии флуктуаций и образовании жидкоподобного слоя на поверхности частицы [1]. Предлагаются модели, в которых наблюдаемый эффект связывается с повышенной по сравнению с массивными образцами концентрацией вакансий в малых частицах [2]. В работе [3] соотношение, связывающее температуру плавления малой частицы с ее радиусом, получено на основании критерия Линдемана. Существенно, что результаты проведенных в [3] расчетов согласуются с экспериментом лишь качественно, количественные же расхождения слишком велики. Цель настоящей статьи — показать, что и на основе критерия Линдемана можно предложить модель, дающую хорошее согласие с экспериментом.

Предлагаемый здесь вариант модели базируется на следующих положениях.

1) Гипотеза Линдемана в форме: температуре плавления отвечает определенное значение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов

$$\sigma = \text{const.} \quad (1)$$

2) Амплитуда σ_s тепловых колебаний поверхностных атомов больше амплитуды σ_v колебаний атомов, находящихся внутри объема, причем