

- [8] Бенгус В. З. // Элементарные процессы пластической деформации кристаллов. Киев, 1978. С. 113—130.  
[9] Yoshida K. // Jap. J. Appl. Phys. 1966. V. 5. N 5. P. 405—413.

Кузбасский политехнический институт  
Кемерово

Поступило в Редакцию  
21 июля 1989 г.

УДК 538.67

© Физика твердого тела, том 32, № 4, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 4, 1990

## МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПЕРОВСКИТОВ $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

*И. О. Троянчук, А. В. Мазовко*

В перовскитах  $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  при замещении ионов  $\text{Mn}^{3+}$  на ионы  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдался переход от антиферромагнетизма ( $x < 0.2$ ) к ферромагнетизму ( $x > 0.7$ ) [1, 2]. Переход обусловлен существованием сильного отрицательного обмена между ионами меди и марганца. В  $\text{CaMn}_3(\text{Mn}_3^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$  ( $x=0$ ) при 450 К обнаружен фазовый переход с повышением симметрии от ромбоэдрической до кубической [3]. Ниже 450 К происходит упорядочение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  и электронных орбиталей  $d_{x^2-y^2}$  ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . В настоящей работе сообщаются результаты исследования упругих свойств и магнитной восприимчивости составов  $0.7 \leq x \leq 1.3$ . Статические и динамические магнитные свойства образцов  $0 \leq x \leq 0.6$  подробно исследованы в [2, 3].

Условия получения образцов изложены в работах [1—3]. Модуль Юнга измерялся методом резонансных колебаний, намагниченность измерялась на вибрационном магнитометре, динамическая магнитная восприимчивость — мостом взаимной индукции.

В  $\text{CaMn}_3(\text{Mn}_3^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$  при кристаллоструктурном переходе наблюдался резкий минимум модуля Юнга (рис. 1). В упорядоченной фазе жесткость решетки при повышении температуры постепенно уменьшается, что характерно для фазовых переходов II рода. В составе  $x=0.2$  переход несколько размыт по температуре и происходит в интервале 370—375 К. В составах  $x > 0.2$  макроскопического искажения кристаллической решетки не зафиксировано [3]. Однако размытые аномалии на температурной зависимости модуля Юнга наблюдались во всех образцах  $0.3 \leq x \leq 1.1$  (рис. 1.). В этих составах температура максимального размягчения модуля Юнга почти не зависит от концентрации меди, а величина аномалий плавно уменьшается с ростом концентрации меди. Воспроизводимость результатов измерений полностью достигается после предварительного цикла охлаждения и нагрева.

Исследование динамической магнитной восприимчивости и статической намагниченности в слабых полях ( $H = 20$  Э) составов  $0.7 \leq x \leq 1.3$  выявило фазовый переход в районе 100 К (рис. 2). Температура превращения не зависит от концентрации меди. С ростом концентрации меди наблюдалось постепенное уменьшение величин аномалий магнитных свойств при 100 К. Незначительные аномалии восприимчивости зафиксированы даже в составе  $x=1.3$ . Ниже 100 К статическая намагниченность в слабых магнитных полях зависит от магнитной предыстории. Переход очень узок по температуре. Его ширина не превышает  $2^\circ$ , что необычно для магнетиков вблизи порога протекания. В  $x=0.7$  выше перехода восприимчивость резко уменьшается до значений, соответствующих парамагнитному состоянию. В составах  $x > 0.8$  и с большим содержанием меди выше 100 К наблюдался еще один, размытый по температуре, переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние (рис. 2). Темпера-

тура перехода резко увеличивается с увеличением содержания меди от 120 ( $x=0.8$ ) до 220 К ( $x=1.3$ ).

На основании нейтронографических [1, 2] и магнитных исследований мы построили магнитную фазовую диаграмму системы  $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (рис. 3). Магнитные свойства и изменение кристаллической

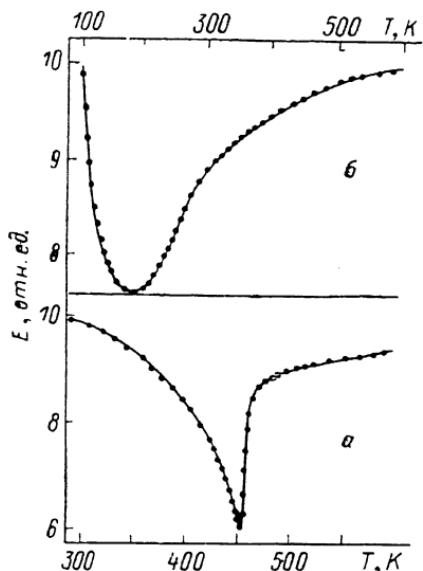


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга от температуры для  $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$  (a) и  $\text{Ca}(\text{Mn}_{2.6}\text{Cu}_{0.4})(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$  (b).

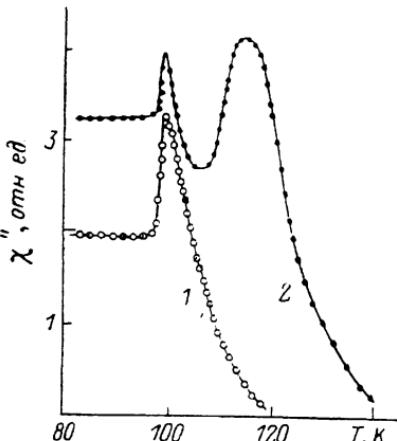


Рис. 2. Зависимость мнимой части динамической восприимчивости ( $v=1000$  Гц,  $H=0.5$  Э) от температуры составов  $x=0.7$  (1) и  $0.8$  (2).

структуры можно объяснить из предположения, что твердые растворы  $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  при  $0.2 \leq x \leq 0.8$  ниже 450 К термодинамически неустойчивы. В этой области возможен спинодальный распад твердых растворов с образованием микродоменов различных фаз [4]. Основываясь на концепции микродоменов, проведем интерпретацию свойств.

Будем рассматривать четыре концентрационных интервала (рис. 3). При  $0 \leq x \leq 0.2$  (интервал 1) наблюдалась когерентное магнитное рассеяние нейтронов [2] и расщепление рефлексов на рентгенограммах [3]. В этой области ниже 40 К основное состояние антиферромагнитное с незначительной примесью ферримагнитных кластеров. Ферримагнитные кластеры, вероятно, обусловлены областями с повышенным содержанием меди и характеризуются неупорядоченным расположением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . В составах  $x=0.4$  и  $0.6$  когерентного магнитного рассеяния нейтронов не наблюдалось, рефлексы на рентгенограммах не расщеплены [3]. При 40 К зафиксированы резкие аномалии магнитных свойств, ниже 40 К — зависимость от магнитной предыстории [3]. Мы предполагаем, что при  $0.3 \leq x \leq 0.6$  (интервал 2) твердые растворы распадаются на микродомены фазы  $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$  и кластеры с повышенным содержанием меди. Так как когерентного рассеяния нейтронов от микродоменов не наблюдалось, можно предположить, что характерные размеры доменов порядка 10 нм. Переход микродоменов из антиферромагнитного в парамагнитное состояние обуславливает аномалии свойств при 40 К.

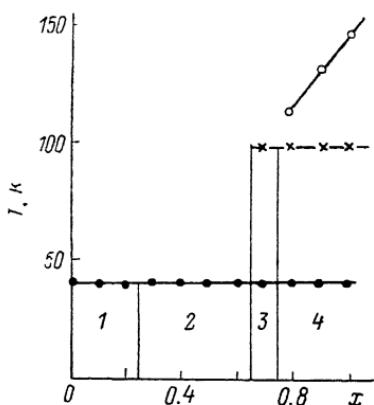


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма перовскитов  $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  в области  $0 \leq x \leq 1$ .

лены [3]. При 40 К зафиксированы резкие аномалии магнитных свойств, ниже 40 К — зависимость от магнитной предыстории [3]. Мы предполагаем, что при  $0.3 \leq x \leq 0.6$  (интервал 2) твердые растворы распадаются на микродомены фазы  $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$  и кластеры с повышенным содержанием меди. Так как когерентного рассеяния нейтронов от микродоменов не наблюдалось, можно предположить, что характерные размеры доменов порядка 10 нм. Переход микродоменов из антиферромагнитного в парамагнитное состояние обуславливает аномалии свойств при 40 К.

В составе  $x = 0.7$  (интервал 3), по-видимому, происходит образование микродоменов другого типа, имеющих спонтанную намагниченность. На нейтронограммах этого состава при 4.2 К не выявлено магнитного рассеяния нейтронов [2], однако магнитные измерения четко указывают на фазовый переход (рис. 2). По-видимому, при 100 К микродомены переходят в парамагнитное состояние. Переход очень резкий, что может быть в случае высокой степени упорядочения ионов меди и марганца в микродоменах. В  $x = 0.8$  (интервал 4) кластеры с неупорядоченным расположением ионов меди и марганца достигают критических размеров и обусловливают второй размытый фазовый переход, температура которого сильно зависит от концентрации меди (рис. 3). В составе  $x = 1$  наблюдалось ко-герентное магнитное рассеяние нейтронов [1], обусловленное фазой с неупорядоченным расположением ионов в подрешетках. Величины аномалии магнитных свойств в образцах  $0.8 \leq x \leq 1.3$  при 40 и 100 К резко уменьшаются с ростом концентрации меди, однако остаются заметными в  $x = 1.3$ .

#### Список литературы

- [1] Troyanchuk I. O., Bashkirov L. A., Balyko L. V. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 89. N 2. P. 601–609.
- [2] Troyanchuk I. O., Chernyi A. S., Shapovalova E. F. // Phys. St. Sol. (a). 1989. V. 112. N 1. P. 155–160.
- [3] Троянчук И. О., Черный А. С., Зонов Ю. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 193–197.
- [4] Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974. 288 с.

Институт физики твердого тела и полупроводников  
АН БССР  
Минск

Поступило в Редакцию  
25 июля 1989 г.

УДК 538.224

© Физика твердого тела, том 32, № 4, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 4, 1990

## ЭФФЕКТИВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ И ДОМЕННЫЕ ГРАНИЦЫ В $\text{La}_2\text{CuO}_4$

В. Г. Барыахтар, А. Л. Сукстанский, Д. А. Яблонский

В последнее время резко возрос интерес к исследованию магнитных свойств кристаллов типа  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  и т. д., которые при некоторой вариации химического состава проявляют свойства высокотемпературной сверхпроводимости. В работах [1–3] на основе симметрийных соображений была построена свободная энергия магнитной подсистемы в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и подробно изучены различные однородные фазы, которые могут реализоваться в магнетике при тех или иных значениях его параметров и внешнего магнитного поля. Кроме того, в [2, 3] были рассмотрены линейные возбуждения в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и найдены частоты и поляризации различных ветвей спектра спиновых волн.

В настоящей работе анализируются более сложные, нелинейные возбуждения магнитной подсистемы в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  — доменные границы (ДГ). В частности, предсказывается существование так называемых обменных ДГ (см. ниже).

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  представляет собой четырехподрешеточный антиферромагнетик (АФМ) с резкой пространственной анизотропией обменного и релятивистских взаимодействий: все взаимодействия внутри  $\text{CuO}_2$ -плоскостей значительно превышают соответствующие взаимодействия между плоскостями. Поэтому для описания такого АФМ удобно ввести вектор слабого ферромагнетизма ( $\mathbf{m}_{1,2}$ ) и антиферромагнетизма ( $\mathbf{l}_{1,2}$ ) внутри  $\text{CuO}_2$ -слоев [2, 3].