

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский государственный университет путей
сообщения»

На правах рукописи

Гончарь Людмила Эдуардовна

**Орбитально-зависимое сверхобменное взаимодействие и его
роль в формировании магнитных структур ян-теллеровских
псевдоперовскитных манганитов**

1.3.12. Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Екатеринбург – 2024

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 7 |
| 1 Орбитальная структура и сверхобменное взаимодействие в перовскитных манганитах..... | 21 |
| 1.1 Высокосимметричные структуры перовскитоподобных кристаллов | 23 |
| 1.2 Электронное строение подрешетки d -ионов в неискаженных фазах | 25 |
| 1.3 Низкосимметричные фазы и орбитальная структура..... | 27 |
| 1.4 Зарядовая структура..... | 39 |
| 1.5 Изотропное обменное взаимодействие в зависимости от орбитального состояния..... | 41 |
| 1.5.1 Обзор моделей обменного взаимодействия в кристаллах | 41 |
| 1.5.2 Модель сверхобменного взаимодействия для диэлектрических манганитов..... | 45 |
| 1.6 Анизотропные обменные взаимодействия | 52 |
| 1.7 Орбитальная зависимость одноионной анизотропии для ионов Mn^{3+} в октаэдрическом окружении..... | 54 |
| 1.8 Орбитальная зависимость зеемановского взаимодействия для ионов Mn^{3+} в октаэдрическом окружении..... | 55 |
| Выводы главы 1 | 57 |
| 2 Описание магнитной структуры и спектров магнитных возбуждений многоподрешеточных магнетиков | 59 |
| 2.1 Классификация магнитных структур по волновым векторам..... | 59 |
| 2.2 Гамильтониан магнитной подсистемы | 62 |
| 2.3 Приближение молекулярного поля..... | 63 |
| 2.4 Приближение спиновых волн | 68 |
| 2.5 Проблемы определения частот многоподрешеточного магнетика..... | 73 |
| Выводы главы 2 | 75 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3 | Сверхобменное взаимодействие в кристаллах с подрешеткой Mn^{3+} . | |
| | Редкоземельные манганиты $RMnO_3$ | 76 |
| 3.1 | Кристаллическая и орбитальная структуры $RMnO_3$ | 80 |
| 3.1.1 | Кристаллическая и орбитальная структуры орторомбических редкоземельных манганитов | 80 |
| 3.1.2 | Кристаллическая и орбитальная структура $BiMnO_3$ | 85 |
| 3.2 | Обменное взаимодействие и одноионная анизотропия в $RMnO_3$ | 92 |
| 3.2.1 | Обменное взаимодействие и одноионная анизотропия в орторомбических редкоземельных манганитах | 92 |
| 3.2.2 | Обменное взаимодействие и одноионная анизотропия в $BiMnO_3$ | 96 |
| 3.3 | Магнитная структуры манганитов $RMnO_3$ | 98 |
| 3.3.1 | Магнитная структура редкоземельных орторомбических манганитов на примере $LaMnO_3$ | 98 |
| 3.3.2 | Магнитная структура моноклинного $BiMnO_3$ | 102 |
| 3.3.3 | Влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру $LaMnO_3$ | 108 |
| 3.4 | Расчет дисперсионных и полевых зависимостей спектров спиновых волн в $RMnO_3$ | 111 |
| 3.4.1 | Дисперсионная зависимость спектра спиновых волн $LaMnO_3$ | 111 |
| 3.4.2 | Полевая зависимость нижних ветвей спектра антиферромагнитного резонанса в $LaMnO_3$ | 114 |
| 3.4.3 | Угловая зависимость нижних ветвей спектра антиферромагнитного резонанса в $LaMnO_3$ | 115 |
| 3.4.4 | Влияние редкоземельной подрешетки на спектры магнитных возбуждений в орторомбической фазе $RMnO_3$ | 116 |
| 3.4.5 | Спектры магнитных возбуждений в $BiMnO_3$ | 119 |
| 3.5 | Влияние температуры на магнитную структуру и спектры антиферромагнитного резонанса $LaMnO_3$ | 122 |
| 3.6 | Влияние давления на магнитную подсистему $LaMnO_3$ | 125 |

| | |
|---|-----|
| 3.7 Влияние замещения Mn^{3+} немагнитным ионом Ga^{3+} в $LaMnO_3$ | 131 |
| Выводы главы 3 | 138 |
| 4 Сверхобменное взаимодействие в кристаллах с чередующимися подрешетками ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Зарядово-упорядоченные манганиты с половинным допированием | 140 |
| 4.1 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры в зарядово- упорядоченной фазе | 143 |
| 4.1.1 Орбитальная структура зарядово-упорядоченных кристаллов $R_{0,5}A_{0,5}MnO_3$ | 144 |
| 4.1.2 Орбитальная структура слоистых манганитов $R_{0,5}A_{1,5}MnO_4$, $RA_2Mn_2O_7$ | 150 |
| 4.1.3 Предполагаемая орбитальная структура $Bi_{1/2}(Ca, Sr)_{1/2}MnO_3$ | 151 |
| 4.1.3 Механизм формирования зигзагообразной орбитальной структуры при «шахматном» упорядочении дырок | 154 |
| 4.2 Обменное взаимодействие в зарядово-упорядоченной фазе, одноионная анизотропия | 155 |
| 4.3 Зигзагообразная магнитная структура зарядово-упорядоченных манганитов | 158 |
| 4.3.1 Магнитная структура зарядово-упорядоченных кристаллов $R_{0,5}A_{0,5}MnO_3$ | 158 |
| 4.3.2 Магнитная структура $Bi_{1/2}(Ca, Sr)_{1/2}MnO_3$ | 169 |
| 4.3.3 Формирование магнитной структуры половинно-допированных манганитов | 170 |
| 4.4. Расчет дисперсионных и полевых зависимостей спектров спиновых волн в зарядово-упорядоченной фазе | 171 |
| 4.4.1 Дисперсионные зависимости спиновых волн для зарядово- упорядоченных манганитов с половинным допированием | 171 |
| 4.4.2 Влияние редкоземельно-щелочноземельной подрешетки на спектры возбуждений в зарядово-упорядоченной фазе | 178 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.3 Влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру и спектр антиферромагнитного резонанса в зарядово-упорядоченной фазе..... | 179 |
| Выводы главы 4 | 188 |
| 5 Сверхобменное взаимодействие в кристаллах с подрешетками ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , упорядоченными по типу вигнеровского кристалла. Магнитная фрустрация в зарядово-упорядоченных манганитах с высокой концентрацией Mn^{4+} | 190 |
| 5.1 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры в зарядово-упорядоченной фазе вигнеровского кристалла | 193 |
| 5.1.1 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ | 193 |
| 5.1.2 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ | 196 |
| 5.1.3 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ | 200 |
| 5.2 Обменное взаимодействие и тримерно-страйповая фрустрированная магнитная структура | 204 |
| 5.2.1 Магнитная структура $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ | 207 |
| 5.2.2 Магнитная структура $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ | 211 |
| 5.2.3 Магнитная структура $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ | 215 |
| 5.3 Расчет дисперсионных и полевых зависимостей спектров спиновых волн | 221 |
| Выводы главы 5 | 226 |
| Заключение | 228 |
| Приложение 1 Определение параметров зависимости сверхобменного взаимодействия от орбитального состояния пары ионов марганца в октаэдрическом кислородном окружении..... | 232 |
| П1.1 Оценка параметров сверхобменной связи для пары $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ в кислородном окружении..... | 232 |
| П1.2 Оценка параметров сверхобменной связи для пары $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ в кислородном окружении..... | 233 |

| | |
|---|-----|
| П1.3 Оценка параметров сверхобменной связи для пары $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ в кислородном окружении..... | 234 |
| Приложение 2 Определение постоянной P одноионной анизотропии для трехвалентного иона марганца в кислородном октаэдрическом окружении..... | 236 |
| Список публикаций по теме диссертации | 238 |
| Список цитированной литературы..... | 242 |

Введение

Магнитные ян-теллеровские оксиды последние тридцать лет привлекают большой интерес [1–3] из-за эффектов сильной корреляции между кристаллической решеткой, зарядовыми, орбитальными и магнитными подсистемами. Кристаллы редкоземельного манганита, допированного щелочноземельными элементами $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R^{3+} – ион редкоземельного металла или V^{3+} , A^{2+} – щелочноземельный элемент), являются яркими примерами этого класса соединений. Многие из них обладают псевдокубической структурой и характеризуются почти октаэдрическим кислородным окружением ионов марганца.

Ионы Mn^{3+} в кристаллическом поле октаэдра [4, 5] описываются орбитально-вырожденным многоэлектронным состоянием 5E . Вследствие кооперативного эффекта Яна – Теллера [4, 5] ионы кислорода в окружение ионов трехвалентного марганца сдвигаются. Мультиплет основного состояния 5E ионов Mn^{3+} расщепляется. Орбитальные состояния отдельных ионов марганца периодически повторяются в кристалле, образуя орбитальное упорядочение [6].

В случае неизовалентного замещения ионов R^{3+} ионами A^{2+} в кристалле появляются дополнительные носители заряда, которые могут локализоваться на ионах марганца [6, 7]. Этот эффект, то есть образование дополнительной сверхструктуры в кристалле, в которой чередуются ионы $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, получил название «зарядовое упорядочение». Зарядовое упорядочение наблюдается в манганитах при достаточно низких температурах.

Ионы марганца в кристаллах манганитов обладает чисто спиновым магнитным моментом и образуют упорядоченные магнитные структуры при низких температурах. Магнитные структуры манганитов разнообразны. Экспериментально найдены антиферромагнитное упорядочение *A*-типа в чистых, то есть при $x=0$, манганитах лантанах, празеодима, неодима [6, 8] и в

слабелегированных манганитах [9]; антиферромагнитное упорядочение *E*-типа и спиральные структуры – в орторомбических фазах манганитах диспрозия, гольмия, тербия, иттербия [8, 10, 11]; антиферромагнетизм *CE*-типа – в половинно-допированных манганитах [6, 12, 13]; антиферромагнетизм *C*-типа в высокодопированных манганитах [6, 14, 15]; ферромагнитное упорядочение (*F*-тип магнитной структуры) в манганитах с эффектом колоссального магнетосопротивления и степенью допирования $0,1 < x < 0,5$ [3, 6, 14], а также в манганите висмута BiMnO_3 [16].

Висмутовый манганит считается возможным мультиферроиком, одновременно обладающим ферромагнитным упорядочением и спонтанной электрической поляризацией в связи с наличием отдельной пары *s*-электронов ионов Bi^{3+} [16, 17]. Его кристаллические и орбитальные структуры сильно отличаются от структур редкоземельных манганитов.

Мультиферроиками являются и орторомбические манганиты с несоразмерной спиральной *E*-структурой [11].

Некоторые манганиты характеризуются существенной конкуренцией обменных взаимодействий и фрустрированной магнитной структурой [8, 10, 11, 16, 18–20]. Конкуренция обменных взаимодействий в псевдоперовскитных манганитах с псевдокубической магнитной ячейкой появляется вследствие особенностей сверхобменного взаимодействия в парах с ян-теллеровскими ионами. Отметим, что гексагональные манганиты не являются ян-теллеровскими кристаллами, и поэтому в настоящей работе не рассматриваются.

Особенности сложной многоподрешеточной магнитной структуры в ян-теллеровских соединениях в основном объясняются упорядочением орбитальных состояний ионов подрешетки Mn^{3+} [6, 21]. Показано, что орбитальная структура зависит от кристаллической структуры и зарядового упорядочения [21–25]; обсуждается также взаимосвязь зарядовой, орбитальной и магнитной подсистем.

Орбитальное состояние диэлектрических манганитов, которые рассматриваются в настоящей работе, хорошо описано в научной литературе. Однако есть некоторые проблемы.

Экспериментальное исследование орбитальной структуры затруднено из-за отсутствия принципиальной возможности прямого наблюдения за электронным распределением плотностей заряда. Используются косвенные методы экспериментального исследования упорядочения орбиталей – это рассеяние нейтронов [6], резонансное рентгеновское рассеяние (RXS) [26], методы электронной микроскопии (сканирующая туннельная микроскопия (STM), трансмиссионная электронная микроскопия (TEM)) [27]. Эти методы не позволяют точно определить коэффициенты смешивания волновых функций основного (вырожденного) состояния Mn^{3+} , но позволяют выяснить наличие и волновой вектор орбитальной и/или зарядовой структур.

Метод рассеяния нейтронов оценивает орбитальное и зарядовое упорядочения по расстояниям Mn–O по наличию или отсутствию кооперативных ян-теллеровских искажений. Однако из этих данных можно найти только приблизительные орбитальные состояния ян-теллеровских ионов. Симметричные сдвиги ионов кислорода в ближайшем окружении ионов марганца с образованием длинных и коротких связей Mn–O могут указывать на наличие эффекта Яна – Теллера, и, следовательно, на ион Mn^{3+} . Приблизительно равные расстояния Mn–O указывают на то, что эффект Яна – Теллера отсутствует, а ион марганца является четырехвалентным.

Описание орбитальной структуры по локальному окружению ионов Mn^{3+} может оказаться недостаточным. В вибронных взаимодействиях существуют вклады от следующих за ближайшими соседями, от всего кристалла, а также нелинейные члены, влияющие на орбитальную структуру [28].

Приближение для описания результатов RXS учитывает некоторые дискретные значения коэффициентов смешивания орбитальных функций [26].

Однако большое количество взаимодействий, влияющих на орбитальное состояние, приводит к отклонению от значений, использованных в [26]. Между тем изменения коэффициентов орбитального смешивания могут существенно повлиять на магнитную структуру в случаях конкуренции обменных взаимодействий или если сверхобменное взаимодействие в одном из кристаллографических направлений имеет малую величину.

Метод ТЕМ является локальным методом, но он указывает только на наличие, отсутствие или нарушение сверхструктуры за счет орбитального или зарядового порядка [27, 29].

Несмотря на то, что экспериментально орбитальные состояния ионов Mn^{3+} определяются качественно, все авторы исследований признают важность точного определения коэффициентов смешивания в орбитальной волновой функции.

Теоретической проблемой при описании орбитальной структуры является выбор механизма кооперативного упорядочения. Расчеты *ab initio*, используемые для описания манганитов, очень чувствительны к способам описания связи спиновой и орбитальной подсистем многоэлектронных атомов [30–34].

Для моделирования орбитальной подсистемы ян-теллеровских манганитов в основном используется модель Кугеля-Хомского [21–23, 35, 36]. Наиболее популярная версия модели обычно используется в приближении сопоставимого вибронного (электронно-колебательного) и сверхобменного взаимодействий. В некоторых работах [7, 23, 24] указывается на ведущую роль электрон-фононного (электронно-колебательного, вибронного) взаимодействия и эффекта Яна – Теллера в формировании орбитальной структуры. Модель также позволяет пренебречь спиновой обменной составляющей и определять орбитальные состояния исключительно как собственные волновые функции вибронного взаимодействия [4, 5, 37]. Этот

подход, основанный на модели Канамори [38], используется в настоящей работе в качестве основного.

Для описания магнитных структур диэлектрических манганитов привлекаются различные модели обменного взаимодействия. Богатый набор магнитных структур затрудняет создание общей модели.

Основными правилами оценки знаков и относительных значений параметров сверхобменного взаимодействия между ближайшими магнитными соседями являются правила Гуденафа – Канамори [38, 39]. В этих правилах объяснена качественная зависимость магнитной структуры от орбитального упорядочения. Отсутствие точных значений параметров приводит к трудностям в описании магнитной структуры соединений с конкуренцией обменных взаимодействий, таких как $R_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 2/3, 3/4, 4/5$), $BiMnO_3$.

Для количественного определения сверхобменных интегралов используются расчеты *ab initio* [7, 24, 30, 32, 33], модель Кугеля – Хомского [21, 40], орбитально-зависимая феноменологическая модель [11], модель ближайших соседей [17, 41, 42] и модель двойного обмена [17, 24, 43]. Расчеты *ab initio* требуют предварительного предположения о магнитной и кристаллической структуре и больших вычислительных мощностей. В случае с зарядовым упорядочением и конкуренцией обменных взаимодействий трудно предположить весь набор возможных структур. Этот метод не позволяет провести какую-либо зависимость магнитной структуры от орбитального упорядочения. Модель двойного обмена неприменима в ситуации, когда избыточные носители заряда локализованы.

На момент начала исследований, изложенных в настоящей диссертации, простая количественная модель орбитальной зависимости магнитной структуры диэлектрических ян-теллеровских манганитов отсутствовала, что затрудняло интерпретацию экспериментальных данных. Наличие такой модели позволило бы предсказать низкотемпературные магнитные структуры

исходя из строения кристаллической решетки. Создание такой модели определяет **актуальность данной работы**.

Работа развивает современное направление в физике твердого тела – орбитальную физику [6, 21, 44–46]. Модели этого направления применимы не только к регулярным кристаллам, но и к кластерам, тонким пленкам и т. д. Эта взаимосвязь делает рассматриваемые соединения перспективными материалами для создания датчиков электрических и магнитных полей.

Цель работы состоит в создании модели орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия, позволяющей теоретическое описание разнообразных магнитных упорядочений диэлектрических манганитов, включая квази-низкоразмерные, неколлинеарные структуры и структуры с конкурирующими обменными взаимодействиями, и в описании влияния конкретных орбитальных структур на спектры магнитных возбуждений.

Задачи

- Разработать количественную модель орбитальной зависимости сверхобменного взаимодействия, а также одноионной анизотропии, для пар ионов $Mn^{3+}-Mn^{3+}$, $Mn^{3+}-Mn^{4+}$, $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ в октаэдрическом кислородном окружении, учитывая их микроскопическую природу и симметрию пары; установить степень влияния ян-теллеровских и поворотных искажений на магнитные взаимодействия;
- Провести расчет орбитальной и магнитной структуры, спектров антиферромагнитного резонанса и спиновых волн исходя из кристаллической, орбитальной и зарядовой структур; определить влияние орбитальной структуры на спектры; объяснить нетривиальные особенности экспериментальных спектров антиферромагнитного резонанса и спиновых волн;
- Установить влияние соотношений обменного взаимодействия в разных магнитных парах на равновесную магнитную структуру, выявить условия возникновения низкоразмерных структур и конкуренции обменного взаимодействия;

- Установить влияние химического состава и внешних воздействий на орбитальное упорядочение и магнитные взаимодействия и спектры магнитных возбуждений в регулярных ($R\text{MnO}_3$) и зарядово-упорядоченных ($R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ при $x = 1/2, 2/3, 3/4, 4/5, R_{1/2}A_{3/2}\text{MnO}_4, RA_2\text{Mn}_2\text{O}_7$) манганитах и определить роль орбитальной структуры;
- Выяснить особенности формирования магнитной структуры в случаях конкурирующих обменных взаимодействий между ближайшими магнитными соседями.

Суть предлагаемого подхода состоит в следующем. Кристалл предполагается регулярным, объемным и достаточно большим, чтобы пренебречь его формой. Исходными являются экспериментальные данные о положениях ионов в кристаллической решетке. С их помощью в приближении сильного электронно-колебательного взаимодействия определяются параметры орбитальной структуры. Далее рассчитывается сверхобменное взаимодействие, которое зависит от орбитальной структуры, расстояний между магнитными ионами и лигандом и угла связи металл–лиганд–металл, определяется магнитная структура и спектр спиновых возбуждений.

Предложенная в работе полуфеноменологическая модель орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии позволяет описать магнитную структуру целого ряда соединений манганитов. В некоторых случаях анализ магнитной структуры позволяет также уточнить параметры орбитальной структуры. В рамках предложенной модели можно описать влияние внешних воздействий на магнитную структуру и спектры магнитных возбуждений. Применение модели изображено на Схеме 1.



Схема 1 – Применение модели расчета магнитных свойств диэлектрических манганитов на основе орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия

Научная новизна

- Впервые предложена простая количественная модель орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия, позволяющая описание магнитных структур и спектров магнитных возбуждений для псевдоперовскитных диэлектрических манганитов исходя из кристаллической структуры. Описаны зарядово-орбитально-магнитные структуры диэлектрических псевдоперовскитных манганитов в рамках заданной кристаллической структуры с точки зрения единого подхода, которые коррелируют с имеющимися экспериментами.
- Построены фазовые диаграммы магнитных структур в зависимости от орбитального состояния при неизменной симметрии орбитального упорядочения; описаны количественные характеристики магнитных структур ряда диэлектрических манганитов, в том числе зарядово-упорядоченных, предсказаны низкоразмерный магнетизм и конкуренция обменного взаимодействия за счет ближайших магнитных соседей.

- Дана теоретическая интерпретация спектров спиновых волн и антиферромагнитного резонанса в рассмотренных соединениях, угловые и полевые зависимости резонансных частот от внешнего магнитного поля. Предложены методы использования зависимостей спектра антиферромагнитного резонанса для уточнения магнитной структуры, образовавшейся как результат конкуренции обменных взаимодействий.
- Описаны механизмы влияния внешнего гидростатического давления и немагнитного допирования на магнитную структуру и температуру Нееля в манганите лантана. Показана решающая роль орбитального состояния подрешетки марганца в этих механизмах.
- Предложена тримерно-страйповая магнитная структура для высокодопированных зарядово-упорядоченных манганитов ($x = 2/3, 3/4, 4/5$) в рамках зарядово-орбитального упорядочения типа «вигнеровский кристалл». Объяснена магнитная структура для манганита с $x = 2/3$. Предсказаны многоподрешеточные магнитные структуры для манганитов с $x = 3/4, 4/5$.

Научная и практическая значимость

- Разработан подход к определению параметров сверхобменного взаимодействия между ближайшими соседями с учетом кристаллической, зарядовой и орбитальной структур;
- Установлена количественная связь между орбитальной и магнитной подсистемами в чистых и зарядово-упорядоченных манганитах различной степени допирования; полученные параметры орбитальных зависимостей обменного взаимодействия для пар ионов $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ в кислородном окружении использованы для моделирования влияния внешних воздействий (магнитного поля, давления, немагнитного допирования позиции Mn^{3+}) магнитную структуру манганитов;
- Рассчитанные спектры могут мотивировать новые эксперименты для магнетиков со сложной многоподрешеточной структурой.

Модель и результаты моделирования также могут быть применены для исследования свойств ян-теллеровских магнетиков, при применении манганитов в различных составах для приборов терагерцовой спектроскопии, описания магнитных свойств высокоэнтропийных манганитов. Предсказанные магнитные структуры могут пополнить базы данных.

Достоверность результатов

Достоверность представленных результатов обеспечивается применением широко апробированных методов расчета магнитных структур и спектров магнитных возбуждений, симметричным подходом, отсутствием существенных противоречий с исследованиями других авторов.

На защиту выносятся положения

1. Орбитальная структура диэлектрических ян-теллеровских манганитов (кроме BiMnO_3) определяется в приближении линейного электронно-колебательного взаимодействия с ближайшим кислородным октаэдрическим окружением и может быть рассчитана вычислением симметризованных искажений e -типа из экспериментально-определенной кристаллической структуры. В модели орбитальной структуры BiMnO_3 необходимо учитывать не только линейное электронно-колебательное взаимодействие иона марганца с ближайшим кислородным октаэдрическим окружением, но и квадратичные вклады, а также вклад от следующих соседей – ионов висмута.
2. Обменное взаимодействие и анизотропия зависят от характера упорядочения орбиталей в чистых и зарядово-упорядоченных ян-теллеровских манганитах. Аналитический вид зависимости является обобщением правил Гудинафа – Канамори на случай многоэлектронных орбиталей и рассматривает все промежуточные случаи. Орбитально-зависимые обменные взаимодействия могут привести к конкуренции сверхобменных взаимодействий с ближайшими магнитными соседями в псевдокубической ячейке.

3. Магнитная структура ян-теллеровских магнетиков с сильным электронно-колебательным взаимодействием, в основном, определяется орбитальной структурой через орбитально-зависимое обменное взаимодействие. Предложенная модель позволяет интерпретировать магнитные структуры диэлектрических манганитов. Орбитально-зависимые взаимодействия являются причиной магнитной анизотропии (одноионной или индуцированной ближайшими соседями), которая определяет детали магнитной структуры.
4. Магнитная структура при отсутствии конкуренции обменных взаимодействий в чистых и половинно-легированных манганитах является слабо-скошенной. При этом антиферромагнетизм в данных соединениях отличается от соединений без орбитального вырождения: ферромагнитные плоскости, связанные антиферромагнитно, в чистых манганитах и сильно связанные (квази-одномерные) ферромагнитные зигзаги, связанные антиферромагнитно, в половинно-легированных манганитах. Такая магнитная структура определяется орбитальной структурой, сформированной ян-теллеровскими искажениями ближайшего окружения.
5. Состав и внешние воздействия влияют на магнитные свойства манганитов через изменение конфигурации сверхобменной связи, количественное и качественное изменение орбитального упорядочения. Орбитальная структура играет ведущую роль при изменении состава и приложении внешнего давления. Приложение внешнего магнитного поля в низкотемпературном приближении влияет только на магнитную структуру и позволяет исследовать ее особенности. Влияние состава и внешних воздействий определяет особенности спектров магнитного резонанса: изменение симметрии дисперсионных и угловых зависимостей частот магнитных возбуждений, появление или исчезновение спин-флоп перехода.
6. Конкуренция обменных взаимодействий в сильнодопированных манганитах ($x = 2/3, 3/4, 4/5$) в зарядово-упорядоченной фазе приводит к

магнитной структуре со взаимно-перпендикулярными направлениями магнитных моментов в подрешетках, имеющей тримерно-страйповый характер. Конкуренция слабых антиферромагнитных взаимодействий в плоскости ac влияет на волновой вектор магнитной структуры; орбитально-зависимая одноионная анизотропия ионов Mn^{3+} определяет легкие оси в подрешетках трехвалентных и четырехвалентных ионов марганца.

Личный вклад автора

Личный вклад автора включает выбор темы исследования, постановку цели и задач диссертационной работы, разработку методик расчета орбитальных структур исходя из положений ионов в кристаллической структуре, определения магнитных структур во многоподрешеточной модели; определение орбитальной структуры зарядово-упорядоченных фаз некоторых диэлектрических манганитов, а также $BiMnO_3$; получение вида и коэффициентов орбитальной зависимости обменных параметров и одноионной анизотропии во всех соединениях, их орбитальная зависимость, величины для конкретных соединений и их анализ; температура Нееля в чистых манганитах и ее барическая зависимость; расчет магнитных структур, фазовых диаграмм и спектров магнитных возбуждений всех рассмотренных в работе соединений были получены лично автором.

В публикациях с соавторами Л.Э. Гончарь численно или аналитически определяла орбитальную структуру в зависимости от кристаллической (за исключением манганита лантана); разрабатывала и использовала модель орбитально-зависимых взаимодействий для предсказания величин обменных параметров, одноионной анизотропии; производила симметричную классификацию и расчет магнитных структур и их полевой зависимости, расчет дисперсионных, полевых, температурных зависимостей спектров спиновых возбуждений; оценку температур Нееля и их зависимостей от давления; а также формулировала цели, обсуждение и выводы в работах.

Апробация работы

Полученные в диссертации материалы и выводы обсуждались на многочисленных конференциях, совещаниях и семинарах, в том числе на Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах»/«Новые магнитные материалы микроэлектроники» НМММ (2000, 2002, 2004, 2010, 2021), Moscow International Symposium on Magnetism MISM (2001, 2005, 2008, 2011, 2014, 2017), International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (2004, 2007, 2013, 2018, 2022); International Baltic Conference on Magnetism IBCM (2019, 2023); Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism” EastMAG (2001, 2004, 2010, 2013, 2019, 2022); 5th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (Novosibirsk, 2006); 10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (2006, Milano, Italy); Международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка» (1998, 2000, 2002, 2004, 2010, 2012); Совещании по физике низких температур (1998, 2000, 2009, 2012); IV Bilateral Russian-German Symposium “Physics and Chemistry of Novel Materials” (1999, Екатеринбург, Россия); V Всероссийской научной конференции «Оксиды. Физико-химические свойства» (2000, Екатеринбург, Россия); Второй объединенной конференции по магнитоэлектронике (международной) (2000, Екатеринбург, Россия); International Symposium on Physics in Local Lattice Distortions (2000, Ibaraki, Japan); International Symposium on the Jahn-Teller Effect (2000, 2016, 2023); 11th Czech and Slovak Conference on Magnetism CSMAG-01 (2001, Kosice, Slovakia); International Conference "Resonances in Condensed Matter" (2011, Казань); II IAS Conference Condensed Matter & Low Temperature Physics (2021, Харьков, Украина); Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред РНИКС’23 (Екатеринбург, 2023)

Публикации

Основные результаты работы изложены в 25 статьях в включённых ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов и индексируемых в Российских

и международных базах цитирования, и в монографии. Список работ, опубликованных по теме диссертации, приведен в конце работы.

Гранты

Исследования, приведенные в настоящей диссертации, поддержаны грантами Госкомвуза РФ (грант №95-0-7.4-110), РФФИ 96-03-32130а, 04-02-96078-р2004урал, 04-02-16204а, 07-02-91683а, Министерства образования РФ (грант № Е00-3.4-277); Правительства РФ: постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006 (Программа «5-100» УрФУ).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует пунктам 1 «Изучение взаимодействий веществ и их структурных элементов (атомов, их ядер, молекул, ионов, электронов), обладающих магнитным моментом, между собой или с внешними магнитными полями; явлений, обусловленных этими взаимодействиями», 2 «Разработка теоретических моделей, объясняющих взаимосвязь магнитных свойств веществ с их электронной и атомной структурой, природу их магнитного состояния, характер атомной и доменной магнитных структур, изменение магнитного состояния и магнитных свойств под влиянием различных внешних воздействий» и 4 «Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств» Паспорта научной специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Структура и объем

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений, в которые вынесены подробности получения параметров модели, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 265 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков, 42 таблицы и список цитируемой литературы из 187 наименований.

1 Орбитальная структура и сверхобменное взаимодействие в перовскитных манганитах

В данной главе проведен обзор свойств кубических кристаллов, приводящих к орбитальной зависимости обменного взаимодействия, а также новые результаты автора: получение этой зависимости для манганитов исходя из микроскопических соображений и из симметрии, величины параметров зависимости.

В ян-теллеровских магнетиках имеется сильная взаимосвязь зарядовых, решеточных, орбитальных и спиновых степеней свободы. Орбитально-вырожденное основное состояние магнитных ионов Mn^{3+} в октаэдрическом окружении лигандов в ян-теллеровском кристалле приводит к тому, что магнитная подсистема сильно связана с пространственным распределением волновых функций орбитального состояния подрешетки Mn^{3+} в кристалле (орбитальным порядком), а через него – с кристаллической решеткой.

Рассмотрим микроскопические механизмы взаимосвязи орбитальных и магнитных степеней свободы. При этом подразумеваются следующие ограничения:

- кристалл обладает регулярной структурой, дефекты отсутствуют; параметры кристаллической структуры определены экспериментально в других работах;
- сильное одно-центровое электронно-колебательное взаимодействие является причиной кооперативных ян-теллеровских искажений и причиной установления орбитального упорядочения в кристалле; орбитальная структура адиабатически следует за кристаллическим упорядочением;
- кристалл является диэлектрическим;
- единственным видом обменного взаимодействия является сверхобменное взаимодействие между ближайшими магнитными соседями;
- имеющаяся электронная конфигурация ионов в кристалле устойчива;

– орбитальная структура при низких температурах является первичной по отношению к магнитному порядку; взаимодействие орбитальной и магнитной подсистем существенно слабей, чем электронно-колебательное взаимодействие.

Для кубических кристаллов существует несколько базисных магнитных структур, имеющих стандартное обозначение (рисунок 1.1) [6].

В случае *A*- и *C*-типов упорядочения возможны три различные ориентации плоскостей или цепочек с одинаковым направлением.

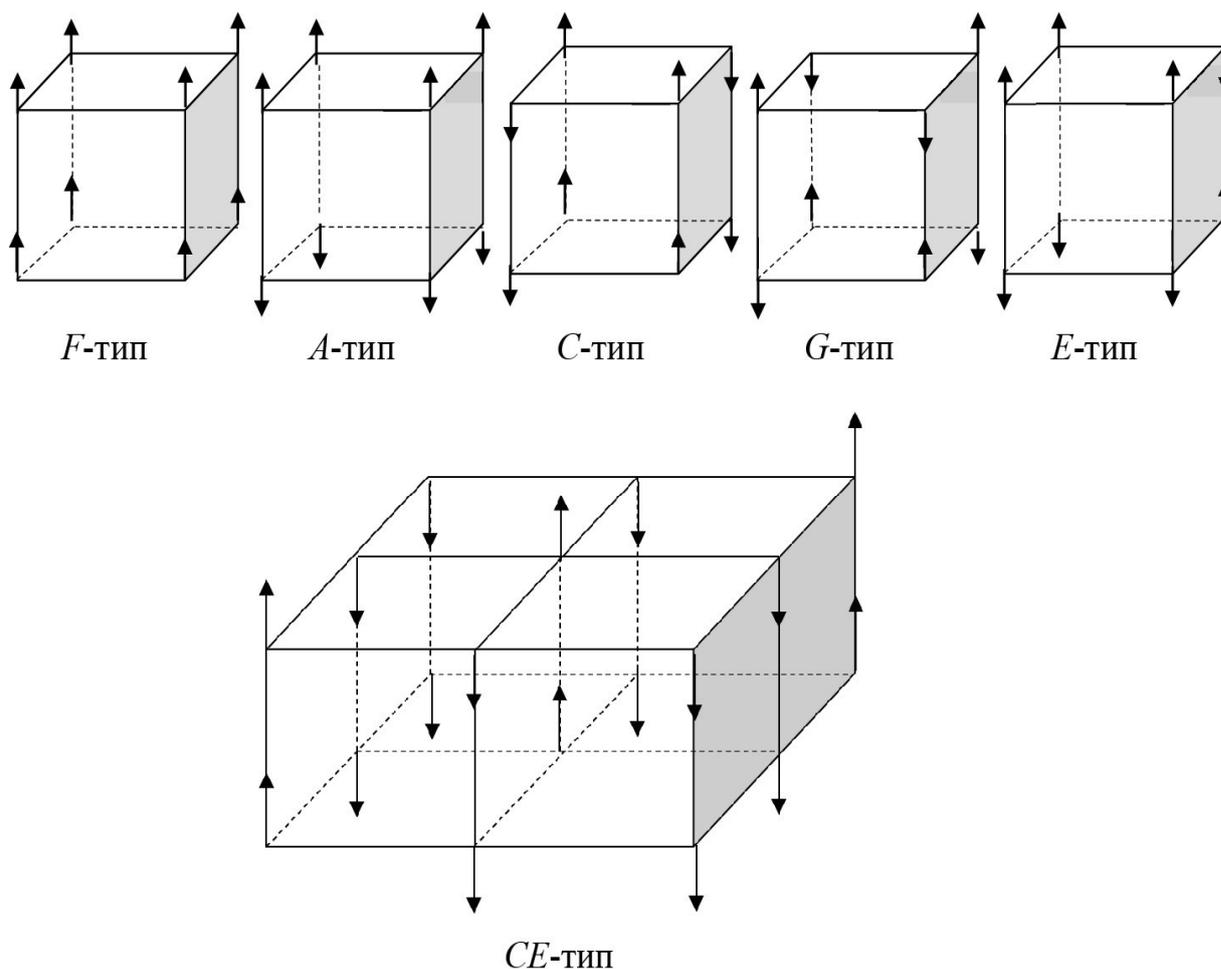


Рисунок 1.1 – Типы магнитного упорядочения в манганитах.
Стрелками обозначены различные направления спина

1.1 Высокосимметричные структуры перовскитоподобных кристаллов

Рассмотрим ряд кристаллов с общей формулой $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, где A – катион (редкоземельный элемент, щелочноземельный элемент), B – магнитный $3d$ -катион (Mn^{3+} , Mn^{4+}), X – анион (O^{2-}). При этом ион X находится в октаэдрическом анионном окружении. Такие кристаллы называются слоистыми перовскитами, или соединениями Раддлесдена – Поппера [47], [48].

При $n \rightarrow \infty$ такой кристалл называется перовскитным, имеет формулу ABX_3 и пространственную структуру, описываемую, как правило, группой $Pm\bar{3}m$ (см. рисунок 1.2).

При $n = 1$ кристалл слоистого (однослойного) перовскита имеет строение, описываемое группой симметрии $I4/mmm$ (см. рисунок 1.3). При $n = 2$ кристалл слоистого (двухслойного) перовскита имеет строение, обычно задаваемое группой симметрии $I4/mmm$ (см. рисунок 1.4).

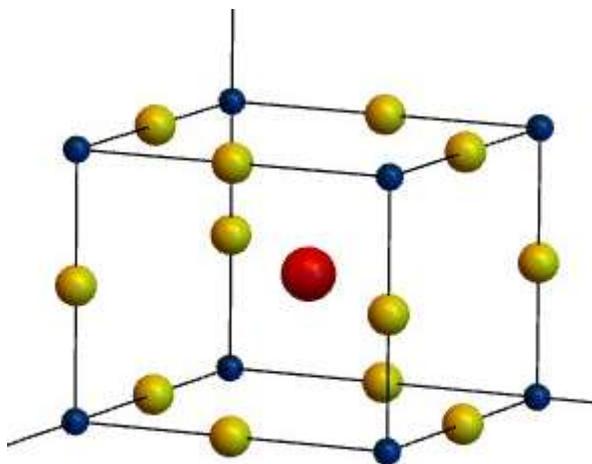


Рисунок 1.2 – Структура трехмерного перовскита ABX_3 . Здесь и в рисунках 1.3, 1.4: большие красные сферы – ион A , маленькие синие сферы – ион B , желтые сферы – ион X

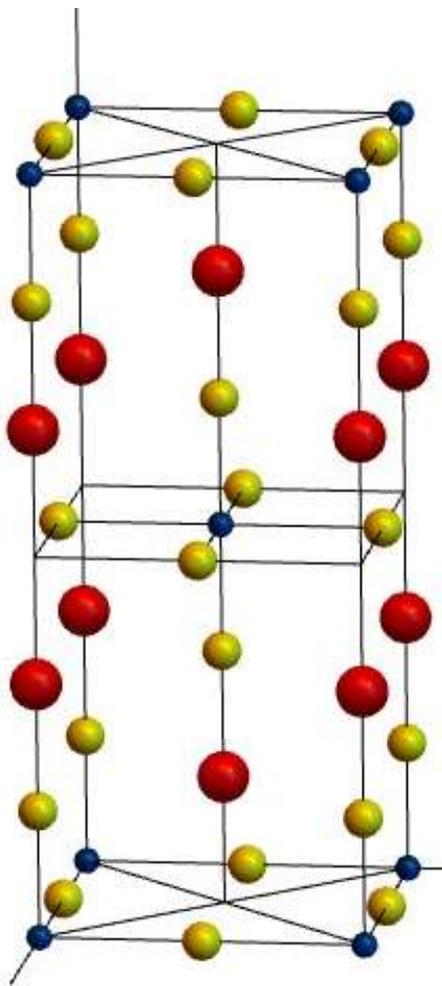


Рисунок 1.3. Структура однослойного перовскита

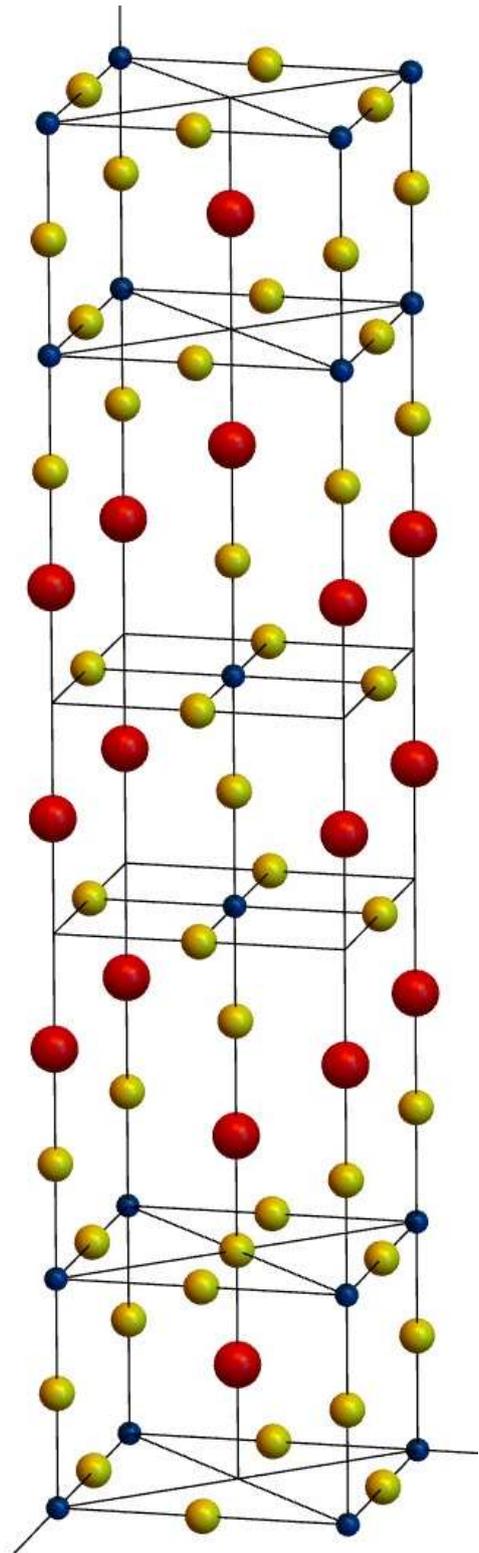


Рисунок 1.4. Структура двухслойного перовскита

1.2 Электронное строение подрешетки d -ионов в неискаженных фазах

$3d$ -ионы (в частности, Mn^{3+}) псевдоперовскитного кристалла находятся в октаэдрическом окружении лигандов. Электронная структура различных $3d$ -ионов в идеальном октаэдрическом окружении при наличии сильного хундовского взаимодействия представлена на рисунке 1.5.

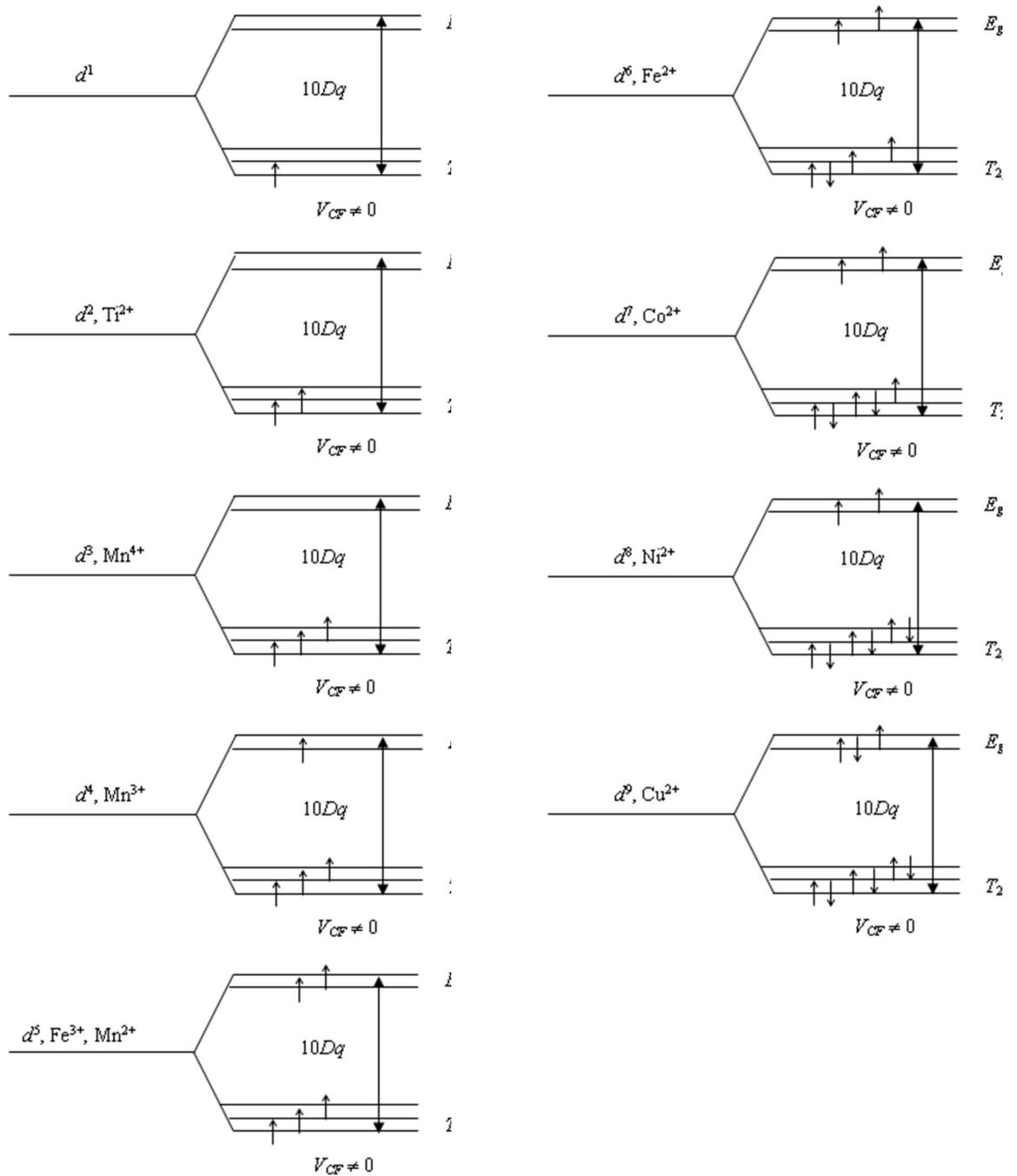


Рисунок 1.5 – Электронная структура d -ионов в кристаллическом поле октаэдрического окружения. $10Dq$ – величина расщепления основного термина кристаллическим полем (V_{CF})

Для некоторых электронных конфигураций ионов в окружении октаэдра из лигандов, а именно для d^1 , d^2 , d^4 , d^6 , d^7 , d^9 , неспаренный электрон или дырка на одном из расщепленных уровней находится в орбитально-вырожденном состоянии. В таком случае ион является магнитным, а вырождение снимается за счет иных взаимодействий.

Под эффектом Яна – Теллера (ЭЯТ) подразумевается ряд явлений, обусловленных теоремой Яна – Теллера. Эта теорема утверждает [4, 49], что все геометрические конфигурация атомов, кроме линейной, неустойчивы, если электронное состояние вырождено по орбитальному моменту.

Теорема Яна – Теллера сводится к следующему: если адиабатический потенциал системы, являющийся формальным решением электронной части уравнения Шредингера, имеет несколько пересекающихся ветвей, то в точках пересечения хотя бы одна из ветвей не имеет экстремума [4]. При этом статический эффект Яна – Теллера снимает вырождение электронного состояния за счет понижения симметрии конфигурации.

Пусть G – группа симметрии структуры (кристалла или кластера). Если электронное состояние преобразуется по неприводимому представлению Γ группы G , а колебательная мода – по неприводимому представлению γ группы G , то они будут взаимодействовать в случае выполнения следующего условия: матричный элемент линейного взаимодействия [50]

$$\langle \phi_{\Gamma} | V_{\gamma} | \phi_{\Gamma} \rangle \neq 0, \quad (1.1)$$

где ϕ_{Γ} – электронные волновые функции уровня Γ ; V_{γ} – изменение потенциала кристаллического поля, возникающее при смещениях лигандов, описываемых колебательной модой γ .

Это условие выполняется, когда в разложении симметричного квадрата $[\Gamma^2]$ на неприводимые представления группы G содержится представление γ . Можно пояснить правило отбора на примере двукратно вырожденного электронного уровня E_g в группе O_h . Разложим симметричный квадрат на

неприводимые представления группы O_h : $[E_g \times E_g] = E_g + A_{1g}$. Электронное состояние E_g может взаимодействовать с колебаниями типа e_g и a_{1g} .

На рисунке 1.6 рассмотрены электронные структуры ионов Mn^{3+} в кристаллическом поле после установления ян-теллеровских искажений в кластере (случай $V_\gamma = V_e \neq 0$).

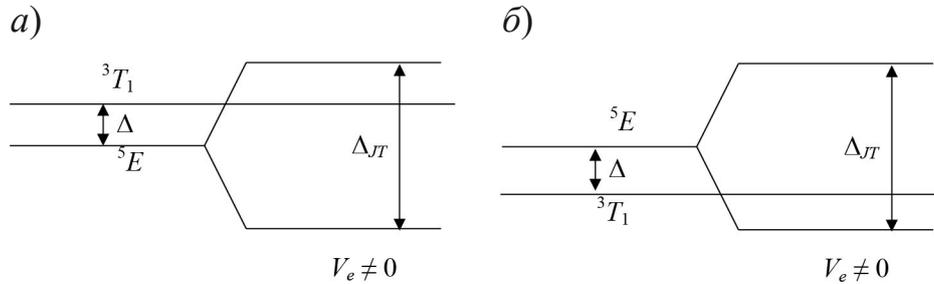


Рисунок 1.6 – Электронная структура иона марганца (Mn^{3+}) при наличии ян-теллеровских искажений [50]: а – случай среднего КП; б – случай сильного КП; Δ – разница энергий между ближайшими уровнями; Δ_{JT} – расщепление вырожденного 5E -уровня вследствие эффекта Яна – Теллера ; V_e – константа электронно-колебательного взаимодействия, обуславливающего эффект Яна – Теллера

1.3 Низкосимметричные фазы и орбитальная структура

Структурный фазовый переход к более низкой симметрии при понижении температуры можно рассматривать также с точки зрения смягчения и конденсации конечного набора нормальных мод колебаний кластера или кристалла. Конденсация «мягкой моды» происходит в результате взаимодействия колебаний этой моды с вырожденным электронным состоянием. Подобные явления в кристалле называются кооперативным эффектом Яна – Теллера.

После перехода в ян-теллеровскую фазу в кристалле на каждом $3d$ ионе устанавливается определенная суперпозиция собственных функций орбитального состояния:

$$\psi_n = \sum_{i \in \Gamma} C_{in}^{\Gamma} \phi_{in}^{\Gamma}, \quad (1.2)$$

где коэффициенты C_{in}^{Γ} оказываются связанными для всех ян-теллеровских ионов в кристалле. В таком случае говорят об орбитальной структуре кристалла.

Орбитальная структура ян-теллеровских соединений давно обсуждалась в ряде теоретических работ [6, 39]. Исследования резонансного рентгеновского рассеяния подтвердили существование орбитальной структуры в манганитах [26, 51–53]. Модель для описания сдвигов ближайшего окружения ян-теллеровского иона и орбитальной структуры включает электронно-решеточное взаимодействие, сверхобменное взаимодействие, добавляются ангармонические и упругие вклады [21, 36, 40, 54]. Гамильтониан, включающий перечисленные взаимодействия, – основа модели Кугеля – Хомского [21, 35, 36], рассматривающей орбитальные состояния как псевдоспины, участвующие в обменоподобном взаимодействии. Данная модель является достаточно сложной, поэтому конкретные расчеты подразумевают пренебрежение той или иной частью гамильтониана.

В теоретических работах [35, 55–59] предлагается рассмотрение орбитальной и магнитной подсистем, с «запутанными» спиновыми, орбитальными и колебательными состояниями и с возможностью расчета связанных спектров орбитальных и магнитных возбуждений. В этих исследованиях орбитально-зависимое спин-спиновое обменное взаимодействие считается основным механизмом формирования орбитальной структуры. Кроме сверхобменного взаимодействия, в гамильтониан добавляется также негейзенберговский вклад двойного обмена [43]. Обменная модель орбитальной структуры реализована в виде модели Хаббарда [30, 56, 60–62]. Зонные расчеты подразумевают фиксированную магнитную структуру для моделирования орбитального упорядочения и смещений ионов лигандов ближайшего окружения [24, 32, 63].

Другой подход реализован в модели Канамори [38, 64], когда формирование орбитальной структуры происходит через электронно-решеточный (вибронный) механизм. В ряде соединений симметрия кристаллической решетки, включая кооперативные ян-теллеровские смещения, остается неизменной при достаточно высоких температурах, когда орбитальное упорядочение остается, а магнитное уже разрушено [24, 65]. В рассматриваемых кристаллах электронно-колебательная связь достаточно сильна [24, 66–68]. В работах [68, 69] было проведено моделирование кристаллической решетки кристалла LaMnO_3 и фононных спектров, показавший, что ян-теллеровские искажения формируются за счет вибронных взаимодействий и определена константа V_e линейного вибронного взаимодействия. Сверхобменное взаимодействие и его зависимость от орбитального состояния можно рассматривать как вторичное, при фиксированной кристаллической структуре.

Поскольку предметом изучения являются кристаллы манганитов, можно ограничить изложение случаями, касающимися только этих кристаллов: многоэлектронные конфигурации ян-теллеровских ионов $\text{Mn}^{3+} - d^4$, основные орбитальные состояния – ${}^5E((t_{2g}^3) {}^4A_2, e_g)$.

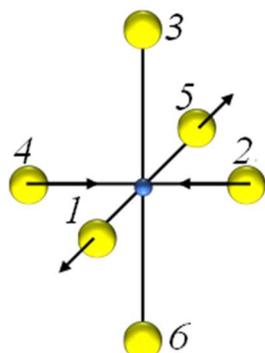
Гамильтониан электронно-колебательного взаимодействия для E -состояния в пространстве собственных функций $|\theta\rangle_n, |\varepsilon\rangle_n$ имеет вид [70]

$$H_{JT} = V_e \sum_n (Q_{\theta n} X_{\theta}^n + Q_{\varepsilon n} X_{\varepsilon}^n), \quad (1.3)$$

где n нумерует ян-теллеровские ионы, $Q_{\theta n}(Q_{3n})$ и $Q_{\varepsilon n}(Q_{2n})$ – симметризованные координаты лигандов n -го октаэдра $[\text{MnO}_6]$ e_g -типа (см. рисунок 1.7), волновые функции состояний преобразуются как $|\varepsilon\rangle \sim x^2 - y^2$, $|\theta\rangle \sim 2z^2 - x^2 - y^2$, а орбитальные операторы $X_{\theta}^n, X_{\varepsilon}^n$ в пространстве собственных функций $|\theta\rangle_n, |\varepsilon\rangle_n$ имеют вид

$$X_{\theta}^n = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, X_{\varepsilon}^n = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

a)



б)

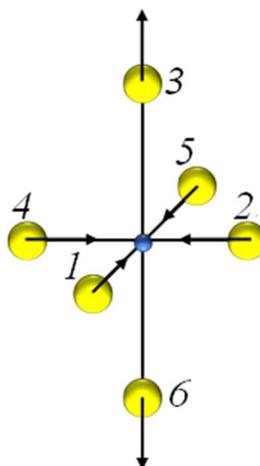


Рисунок 1.7 – Симметризованные искажения e_g -типа локального октаэдрического кислородного окружения ионов Mn^{3+} : $a - Q_{\varepsilon}$; $b - Q_{\theta}$; нумерация ионов здесь и в рисунках 1.9–1.10 будет учтена далее в формулах для вычисления симметризованных искажений

Многоэлектронное состояние d^4 определяется волновыми функциями в виде слэтеровских определителей [50, 54], зависящих от одноэлектронных t_{2g} состояний $\tilde{\xi}, \tilde{\eta}, \tilde{\zeta}$ и e_g состояний $\tilde{\theta}, \tilde{\varepsilon}$:

$$|\theta\rangle_n = -|\tilde{\xi}\tilde{\eta}\tilde{\zeta}\tilde{\varepsilon}\rangle_n, |\varepsilon\rangle_n = |\tilde{\xi}\tilde{\eta}\tilde{\zeta}\tilde{\theta}\rangle_n, \quad (1.5)$$

где волновые функции состояний преобразуются как $|\xi\rangle \sim yz, |\eta\rangle \sim xz, |\zeta\rangle \sim xy, |\varepsilon\rangle \sim x^2 - y^2, |\theta\rangle \sim 2z^2 - x^2 - y^2$.

Чтобы отличать многоэлектронные и одноэлектронные состояния одинаковой симметрии, для одноэлектронных волновых функций введено обозначение $\tilde{\gamma}$. Соответствующая волновая функция (1.5) орбитального основного состояния может быть записана как

$$\psi_n = |\tilde{\xi}\tilde{\eta}\tilde{\zeta}\chi\rangle_n, \quad (1.6)$$

где одноэлектронная функция χ_n иона марганца с номером n зависит от состояний его e_g -электрона $|\tilde{\theta}\rangle_n, |\tilde{\varepsilon}\rangle_n$

$$\chi_n = \cos \frac{\Phi_n}{2} |\tilde{\theta}\rangle_n - \sin \frac{\Phi_n}{2} |\tilde{\varepsilon}\rangle_n, \quad (1.7)$$

а Φ_n – угловые характеристики, описывающие смешивание одноэлектронных функций состояния e_g иона n , взятые в тригонометрической форме с целью обеспечить нормировку коэффициентов смешивания.

Исключение вкладов от спин-спинового обмена в гамильтониан (1.3) обосновано высокой температурой орбитального упорядочения $T_{OO}=750$ К [65] по сравнению с температурой Нееля $T_N=140$ К [71] в манганите лантана LaMnO_3 . Это приближение распространяется и на другие диэлектрические манганиты с псевдоперовскитной структурой. Однако некоторые соединения манганитов обладают особенностями, требующими учета нелинейных и нелокальных вкладов в гамильтониан, поэтому в настоящей работе данная модель была расширена и в общем виде записана следующим образом:

$$H_{\text{JT}}^{\text{eff}} = \sum_n (\alpha_{1,n} X_\theta^n + \alpha_{2,n} X_\varepsilon^n). \quad (1.8)$$

Гамильтонианы (1.3) и (1.8) определяют адиабатический потенциал (АП) в форме «мексиканская шляпа» (рисунок 1.8).

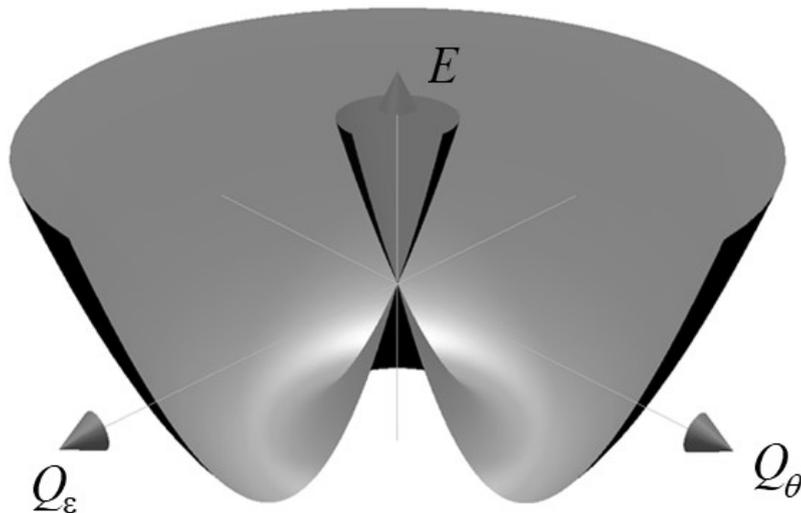


Рисунок 1.8 – Адиабатический потенциал в зависимости от симметризованных координат октаэдрического окружения иона Mn^{3+} [49]

Коэффициенты $\alpha_{1,n}$ и $\alpha_{2,n}$ можно рассматривать как параметры модели, объединяющие все возможные взаимодействия орбитальной структуры с

колебаниями решетки, линейные по X -операторам. Кристаллическая решетка подразумевается достаточно жесткой, поэтому не меняется под влиянием взаимодействия с орбитальной и магнитной подсистемами.

С учетом эффективного гамильтониана (1.8) можно предположить невырожденное основное состояние иона Mn^{3+} как линейную комбинацию собственных функций 5E -терма:

$$\Psi_n = C_{1,n} |\theta\rangle_n + C_{2,n} |\varepsilon\rangle_n, \quad (1.9)$$

где коэффициенты подчиняются условию нормировки $C_{1,n}^2 + C_{2,n}^2 = 1$, что является альтернативной формой записи функции (1.7).

Энергия основного состояния (нижнего листа адиабатического потенциала) иона понижается:

$$E_n = -\sqrt{\alpha_{1,n}^2 + \alpha_{2,n}^2}, \quad (1.10)$$

а щель между верхним и нижним листами адиабатического потенциала

$$\Delta E_n = 2\sqrt{\alpha_{1,n}^2 + \alpha_{2,n}^2}. \quad (1.11)$$

Эти выражения в полярной системе координат, связанной с $Q_{\varepsilon n}$ и $Q_{\theta n}$ каждого иона марганца:

$$\alpha_{1,n} = \rho_n \cos \Theta_n, \alpha_{2,n} = \rho_n \sin \Theta_n, \Theta_n \in [0; 2\pi). \quad (1.12)$$

Тогда

$$E_n = -\rho_n, \Delta E_n = 2\rho_n, \quad (1.13)$$

$$C_{1,n} = \pm \left| \cos(\Theta_n/2) \right| \text{sgn}(\alpha_{2,n}), C_{2,n} = \mp \left| \sin(\Theta_n/2) \right|. \quad (1.14)$$

Для нижнего листа адиабатического потенциала волновые функции [67], основного состояния могут быть выражены как

$$\Psi_n = \begin{cases} \left| \cos \frac{\Theta_n}{2} \right| |\theta\rangle_n - \left| \sin \frac{\Theta_n}{2} \right| |\varepsilon\rangle_n, & \alpha_{2,n} > 0, \\ \left| \cos \frac{\Theta_n}{2} \right| |\theta\rangle_n + \left| \sin \frac{\Theta_n}{2} \right| |\varepsilon\rangle_n, & \alpha_{2,n} < 0. \end{cases} \quad (1.15)$$

Волновая функция основного состояния может быть записана в полярных координатах пространства $Q_{\varepsilon}-Q_{\theta}$ различными способами. Знаки

коэффициентов перед собственными функциями в формуле (1.14) – плюс (+) или минус (–) – не влияют на средние значения операторов:

$$\langle X_\theta \rangle_n = -\cos \Theta_n; \langle X_\varepsilon \rangle_n = -\sin \Theta_n. \quad (1.16)$$

Для магнитных свойств, являющихся предметом рассмотрения данной работы, практическое значение имеют средние величины X -операторов.

Угловые параметры в коэффициентах смешивания могут принимать значения как из диапазона $[-\pi; \pi)$, как угол Φ в формуле (1.7), так и из диапазона $[0; 2\pi)$, как угол Θ в формулах (1.14), (1.15). Угол Φ более удобен в рамках сравнения с моделью Кугеля – Хомского [21]; в простейших случаях по знакам углов Φ орбитальную структуру можно рассматривать как одну из псевдоспиновых базисных структур (см. рисунок 1.1), однако это не упрощает моделирование магнитных свойств как таковых. Поскольку в данной работе псевдоспиновая модель не применяется, удобнее пользоваться формой (1.15) для волновых функций орбитального состояния ян-теллеровского иона.

Соотношение между угловыми характеристиками орбитального состояния n -ного иона Mn^{3+} :

$$\Theta_n = \Phi_n + \pi. \quad (1.17)$$

Таким образом, для каждого n -го иона Mn^{3+} есть два параметра, характеризующие его орбитальное состояние: 1) $\alpha_{1,n}$ и $\alpha_{2,n}$; 2) ρ_n , Θ_n . Для волновой функции основного состояния (1.15) достаточно одной характеристики. Углы Θ_n (и как они меняются при переходе от узла к узлу в кристаллической решетке) во всех последующих вычислениях будут использоваться для описания орбитальной структуры.

Параметры Θ_n , определяющие орбитальную структуру, в приближении (1.3) выражаются как

$$\sin \Theta_n = -\frac{Q_{\varepsilon n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}}, \quad \cos \Theta_n = -\frac{Q_{\theta n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}}. \quad (1.18)$$

В более сложных случаях эффективный вибронный гамильтониан (1.8) подразумевает несколько вкладов (как, например, для LaTiO_3 в работе [28]):

$$H_{JT}^{\text{eff}} = H_{JT} + H_{QQ} + H_R + H_{CF}, \quad (1.19)$$

где H_{JT} определяется по формуле (1.3), а остальные вклады квадратичны по симметризованным смещениям ближайшего окружения:

$$H_{QQ} = V_b \sum_n \left((2Q_{zn}^2 - Q_{xn}^2 - Q_{yn}^2) X_\theta^n + \sqrt{3}(Q_{xn}^2 - Q_{yn}^2) X_\varepsilon^n \right) + N_e \sum_n \left((Q_{\varepsilon n}^2 - Q_{\theta n}^2) X_\theta^n + 2Q_{\theta n} Q_{\varepsilon n} X_\varepsilon^n \right) \quad (1.20)$$

или являются взаимодействиями, связанными с симметризованными смещениями редкоземельной подрешетки (ионами R^{3+}) окружением [28]:

$$H_R = V_e^R \sum_n \left(Q_{\theta n}^R X_\theta^n + Q_{\varepsilon n}^R X_\varepsilon^n \right), \quad (1.21)$$

Симметризованные смещения ближайшего окружения, в которых помимо e_g -искажений присутствуют t_{1g} -искажения (Q_{xn} , Q_{yn} , Q_{zn}), представлены на рисунках 1.9, а вклад от окружения вторых соседей янтеллеровского иона марганца – ионов редкоземельного элемента R^{3+} – задается искажениями e_g -типа $Q_{\theta n}^R$, $Q_{\varepsilon n}^R$ (рисунок 1.10)

Остальное окружение кластера $[\text{MnO}_6]$ может быть учтено как кристаллическое поле

$$H_{CF} = \sum_n \left(A_n X_\theta^n + B_n X_\varepsilon^n \right), \quad (1.22)^*$$

$$A_n = \frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \langle r^2 \rangle_{3d} A_{20}^n, B_n = \frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \langle r^2 \rangle_{3d} (A_{22}^n + A_{2-2}^n),$$

где $\langle r^2 \rangle_{3d} = 1,276$ а.е.², A_{2q}^n – симметризованные решеточные суммы точечных зарядов по кристаллу, не включающие ближайшее окружение, коэффициенты которого A_n , B_n могут быть рассчитаны методом Эвальда [72] с использованием экспериментальных сведений о кристаллической структуре или в пакете программ для *ab initio* моделирования кристаллической структуры (например, GAMESS [28]).

* Соотношения выведены Поповым С.Э. в [A3], им же получены величины коэффициентов A_{2q}^n для манганитов.

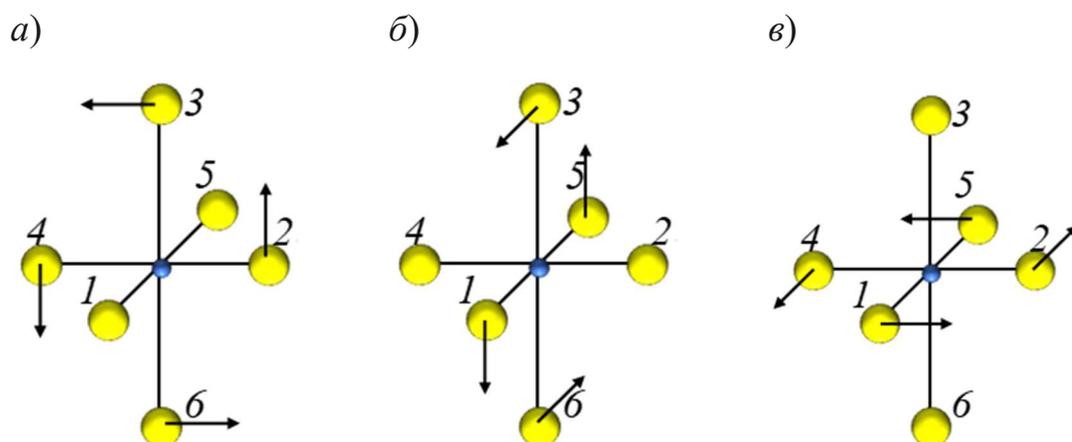


Рисунок 1.9 – Симметризованные искажения t_{1g} -типа локального октаэдрического кислородного окружения ионов Mn^{3+} : $a - Q_x$; $b - Q_y$; $в - Q_z$

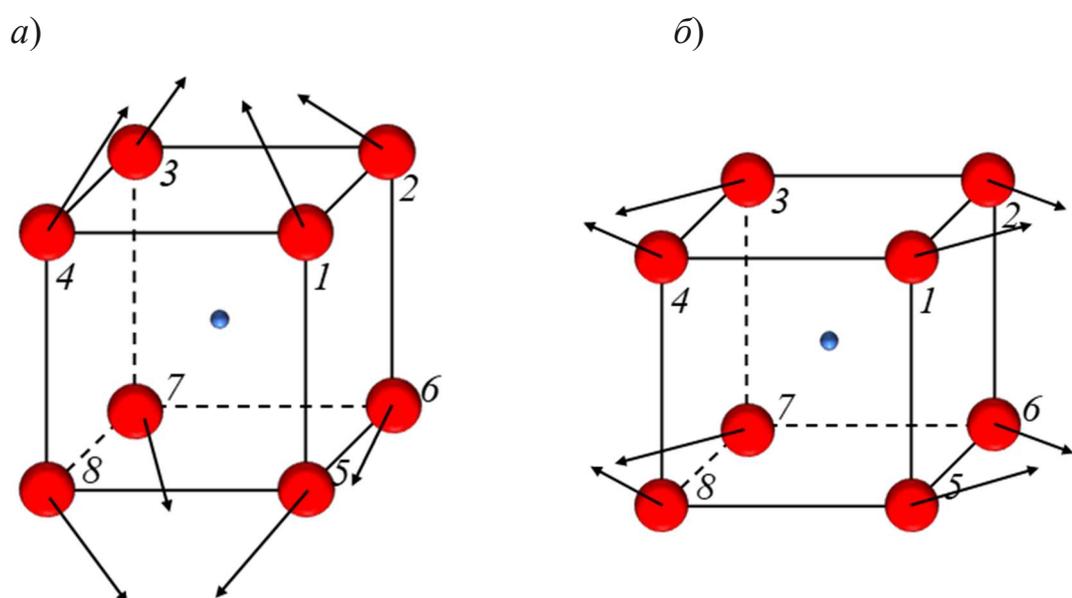


Рисунок 1.10 – Симметризованные искажения e_g -типа вторых соседей (R) для Mn^{3+} в $RMnO_3$: $a - Q_0^R$; $b - Q_\epsilon^R$

Константы V_b , V_e^R и N_e имеют полуэмпирический характер, могут быть вычислены аналогично постоянным кристаллического поля. Вычисление этих констант с помощью первопринципных (*ab initio*) расчетов в $LaTiO_3$ [28] использует сведения о кристаллических полях, созданных ближайшими и следующими соседями ионов марганца. Тем не менее данные о конкретных величинах этих констант несущественны с точки зрения моделирования зависимости магнитных свойств от орбитальной структуры, поэтому в

настоящей работе используется гамильтониан (1.19) в виде (1.8), не раскрывающем микроскопическую природу констант $\alpha_{1,n}$, $\alpha_{2,n}$.

Параметры орбитальной структуры в случае гамильтониана (1.19) модифицируются как

$$\cos \Theta_n = -\frac{\tilde{Q}_{\theta n}}{\tilde{\rho}_n}, \quad \sin \Theta_n = -\frac{\tilde{Q}_{\varepsilon n}}{\tilde{\rho}_n}, \quad (1.23)$$

где

$$\tilde{Q}_{\theta n} = Q_{\theta n} + \frac{V_b}{V_e} (2Q_{zn}^2 - Q_{xn}^2 - Q_{yn}^2) + \frac{N_e}{V_e} (Q_{\varepsilon n}^2 - Q_{\theta n}^2) + \frac{V_e^R}{V_e} Q_{\theta n}^R = \frac{a_{1n}}{V_e},$$

$$\tilde{Q}_{\varepsilon n} = Q_{\varepsilon n} + \frac{\sqrt{3}V_b}{V_e} (Q_{xn}^2 - Q_{yn}^2) + \frac{2N_e}{V_e} Q_{\theta n} Q_{\varepsilon n} + \frac{V_e^R}{V_e} Q_{\varepsilon n}^R = \frac{\alpha_{2n}}{V_e}, \quad (1.24)$$

$$\tilde{\rho}_n = \sqrt{\tilde{Q}_{\theta n}^2 + \tilde{Q}_{\varepsilon n}^2}, \quad (1.25)$$

а угловой параметр орбитальной структуры находится

$$\Theta_n = \arctg(\alpha_{2,n} / \alpha_{1,n}) \quad (1.26)$$

с учетом знаков параметров.

Локальные искажения окружения иона марганца рассчитываются в соответствии с экспериментальным исследованием структуры кристалла. Если искажения достаточно малы, можно перейти от декартовых координат смещений ионов к симметризованным смещениям, использованным в формулах (1.3)–(1.25). Величину локального симметризованного смещения окружения (например, октаэдра) в кристалле можно определить как проекцию декартовых координат ионов на собственные векторы локальных симметризованных координат [4]:

$$Q_{\Gamma_{\gamma,n}} = \mathbf{e}_{\Gamma_{\gamma,n}} \cdot \mathbf{R}, \quad (1.27)$$

где $\mathbf{e}_{\Gamma_{\gamma,n}}$ – многомерный вектор единичных смещений, преобразующийся как компонента γ неприводимого представления Γ для иона Mn^{3+} с номером n в ячейке; \mathbf{R} – многомерный вектор координат ионов окружения. Величины $Q_{\Gamma_{\gamma}}$ можно связать с нормальными координатами, используя коэффициенты Ван Флека [4]:

$$Q_{\Gamma_{\gamma,n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_s} g_{\Gamma_{\gamma,n}} q_{\mathbf{k}_s} + \sum_{\alpha} g_{\Gamma_{\gamma,\alpha}} e_{\alpha}, \quad (1.28)$$

где $g_{\Gamma_{\gamma,n}}$ – коэффициент Ван Флека; N – количество ионов в кристалле; \mathbf{k} – волновой вектор; $g_{\Gamma_{\gamma,\alpha}}$ – проекция смещения ионов, вызванного однородной деформацией e_{α} .

Таким образом, симметризованные искажения e_g -типа каждого октаэдра $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ (рисунок 1.7) можно рассчитать по формуле (номер n иона марганца не указан)

$$Q_{\theta} = \left[-(\mathbf{r}_{\text{MnO}_1} - \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{e}_1 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_2} - \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{e}_2 + 2(\mathbf{r}_{\text{MnO}_3} - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{e}_3 + \right. \\ \left. + (\mathbf{r}_{\text{MnO}_5} - \mathbf{r}_5) \cdot \mathbf{e}_1 + (\mathbf{r}_{\text{MnO}_4} - \mathbf{r}_4) \cdot \mathbf{e}_2 - 2(\mathbf{r}_{\text{MnO}_6} - \mathbf{r}_6) \cdot \mathbf{e}_3 \right] / \sqrt{12}, \\ Q_{\varepsilon} = \left[(\mathbf{r}_{\text{MnO}_1} - \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{e}_1 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_2} - \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{e}_2 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_5} - \mathbf{r}_5) \cdot \mathbf{e}_1 + (\mathbf{r}_{\text{MnO}_4} - \mathbf{r}_4) \cdot \mathbf{e}_2 \right] / 2, \quad (1.29)$$

где $\mathbf{e}_{1,2,3}$ – орты системы координат, связанной с направлениями осей октаэдра ближайшего окружения в кубическом кристалле, \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, 6$) – расстояния Mn–O идеального октаэдра, номера i соответствуют ионам окружения на рисунке 1.7 и рассчитываются по формулам:

$$\mathbf{r}_1 = r_0 \mathbf{e}_1; \mathbf{r}_2 = r_0 \mathbf{e}_2; \mathbf{r}_3 = r_0 \mathbf{e}_3; \mathbf{r}_4 = -r_0 \mathbf{e}_2; \mathbf{r}_5 = -r_0 \mathbf{e}_1; \mathbf{r}_6 = -r_0 \mathbf{e}_3; \\ r_0 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 |\mathbf{r}_{\text{MnO}_i}|; \quad (1.30)$$

а $\mathbf{r}_{\text{MnO}_i}$ ($i = 1, \dots, 6$) – расстояния Mn–O октаэдра в реальном кристалле.

Если нет возможности указать точно координаты векторов в формуле (1.29), но есть экспериментальные данные по длинам связей Mn–O, то расчет r_0 в формуле является приближенным, поскольку вклад в изменение этого расстояния дает полносимметричное искажение Q_a [73].

При отсутствии полного экспериментального описания координат ионов в кристалле и невозможности вычислить векторы смещения октаэдрического окружения иона марганца используется приближенная оценка искажений e_g -типа по расстояниям Mn–O с использованием формул

(1.29), (1.30), считая векторы $\mathbf{r}_{\text{MnO}_i}$ направленными строго вдоль ортов неискаженного октаэдра [39]:

$$Q_\theta = 2r_m - r_l - r_{sh}, Q_\varepsilon = \sqrt{3}(r_l - r_s), \quad (1.31)$$

где r_l , r_m , r_{sh} – это длинное, среднее и короткое расстояния Mn–O в октаэдре $[\text{MnO}_6]$ соответственно.

Симметризованные смещения t_{1g} -типа каждого октаэдра $[\text{MnO}_6]$ (рисунок 1.9) можно рассчитать по формуле [28] (номер n иона марганца не указан):

$$\begin{aligned} Q_x &= \left[(\mathbf{r}_{\text{MnO}_2} - \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{e}_3 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_4} - \mathbf{r}_4) \cdot \mathbf{e}_3 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_3} - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{e}_2 + (\mathbf{r}_{\text{MnO}_6} - \mathbf{r}_6) \cdot \mathbf{e}_2 \right] / 2, \\ Q_y &= \left[-(\mathbf{r}_{\text{MnO}_1} - \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{e}_3 + (\mathbf{r}_{\text{MnO}_5} - \mathbf{r}_5) \cdot \mathbf{e}_3 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_3} - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{e}_1 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_6} - \mathbf{r}_6) \cdot \mathbf{e}_1 \right] / 2, \\ Q_z &= \left[(\mathbf{r}_{\text{MnO}_1} - \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{e}_2 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_5} - \mathbf{r}_5) \cdot \mathbf{e}_2 - (\mathbf{r}_{\text{MnO}_2} - \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{e}_1 + (\mathbf{r}_{\text{MnO}_4} - \mathbf{r}_4) \cdot \mathbf{e}_1 \right] / 2. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Симметризованные смещения e_g -типа, следующих за ближайшими соседями (редкоземельная подрешетка) в окружении трехвалентного марганца (рисунок 1.10), можно рассчитать по формуле [28] (номер n иона марганца не указан):

$$\begin{aligned} Q_\theta^R &= \left[(\mathbf{r}_{\text{MnR}_1} - \mathbf{r}_1) \cdot (-\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + 2\mathbf{e}_3) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_2} - \mathbf{r}_2) \cdot (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + 2\mathbf{e}_3) + \right. \\ &+ (\mathbf{r}_{\text{MnR}_3} - \mathbf{r}_3) \cdot (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + 2\mathbf{e}_3) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_4} - \mathbf{r}_4) \cdot (-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + 2\mathbf{e}_3) + \\ &+ (\mathbf{r}_{\text{MnR}_5} - \mathbf{r}_5) \cdot (-\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 - 2\mathbf{e}_3) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_6} - \mathbf{r}_6) \cdot (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 - 2\mathbf{e}_3) + \\ &\left. + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_7} - \mathbf{r}_7) \cdot (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - 2\mathbf{e}_3) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_8} - \mathbf{r}_8) \cdot (-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - 2\mathbf{e}_3) \right] / (2\sqrt{12}), \\ Q_\varepsilon^R &= \left[(\mathbf{r}_{\text{MnR}_1} - \mathbf{r}_1) \cdot (-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_2} - \mathbf{r}_2) \cdot (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_3} - \mathbf{r}_3) \cdot (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2) + \right. \\ &+ (\mathbf{r}_{\text{MnR}_4} - \mathbf{r}_4) \cdot (-\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_5} - \mathbf{r}_5) \cdot (-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_6} - \mathbf{r}_6) \cdot (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2) + \\ &\left. + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_7} - \mathbf{r}_7) \cdot (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2) + (\mathbf{r}_{\text{MnR}_8} - \mathbf{r}_8) \cdot (-\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2) \right] / 4, \end{aligned} \quad (1.33)$$

где \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, 8$) – расстояния Mn–R редкоземельного окружения, нумерация в соответствии с рисунком 1.10; вычисляются как:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_1 &= R_0(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) / \sqrt{3}; \mathbf{r}_2 = R_0(-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) / \sqrt{3}; \mathbf{r}_3 = R_0(-\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) / \sqrt{3}; \\
\mathbf{r}_4 &= R_0(\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) / \sqrt{3}; \mathbf{r}_5 = R_0(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3) / \sqrt{3}; \mathbf{r}_6 = R_0(-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3) / \sqrt{3}; \\
\mathbf{r}_7 &= R_0(-\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3) / \sqrt{3}; \mathbf{r}_8 = R_0(\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3) / \sqrt{3};
\end{aligned} \tag{1.34}$$

$$R_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 |\mathbf{r}_{\text{Mn}R_i}|;$$

а $\mathbf{r}_{\text{Mn}R_i}$ ($i = 1, \dots, 8$) – это расстояния Mn–R в реальном кристалле.

1.4 Зарядовая структура

Зарядовое упорядочение активно обсуждается для манганитов, поскольку существенно усложняет взаимосвязь электронных подсистем кристалла, изменяя кристаллическую, орбитальную и магнитные структуры.

При неизовалентном допировании позиции *A* перовскитоподобного кристалла в соединении появляются нескомпенсированные (свободные) носители заряда. При выполнении ряда условий – особые значения степени допирования x (1/2, 2/3, 3/4, 4/5), сочетание редкоземельный ион / щелочноземельная примесь, внешние условий (давление, внешнее магнитное поле, температура) – дополнительные носители заряда локализуются на ионах марганца и образуют зарядовое упорядочение. При этом в манганитах характерной особенностью зарядово-упорядоченных фаз является появление сверхструктуры, связанной упорядочением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Образуется две подрешетки магнитных ионов: с вырожденным основным состоянием (5E) и с невырожденным (4A_2) в симметричном октаэдрическом окружении.

Зарядовая неоднородность существенно усложняет кристаллическую и магнитную структуры за счет образования областей с другими свойствами. Это могут быть как микроскопические вкрапления, хаотично расположенные по кристаллу, так называемые ферромагнитные капли [3, 74]. В других случаях можно выделить сверхструктурные элементы – так называемые страйпы, или полосы, в которых ионы Mn^{4+} упорядочены особым образом [6, 44]. Чаще всего эксперимент указывает на наличие либо «шахматного» упорядочения

локализованных зарядов в выделенной кристаллографической плоскости [12–14], либо на упорядочение «вигнеровский кристалл», предложенное в работах [18, 19] (рисунок 1.11).

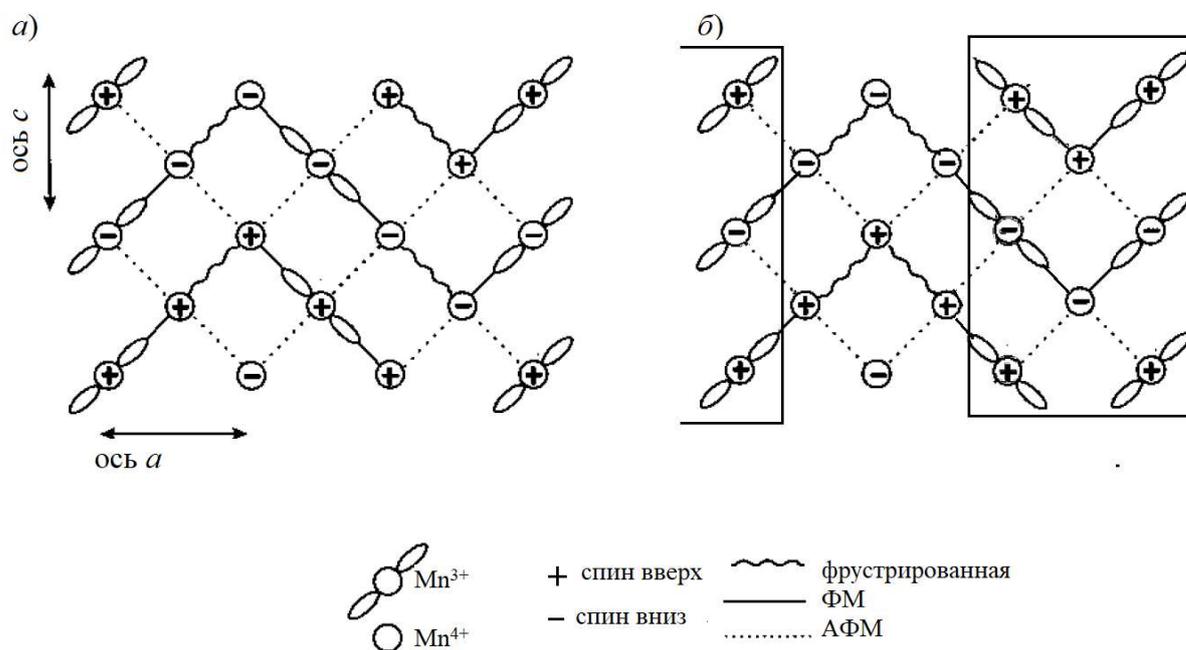


Рисунок 1.11 – Модели, используемые для описания зарядово-упорядоченной фазы манганитов с высоким процентом примеси ($x > 0,5$): *a* – модель вигнеровского кристалла, *б* – модель двойного страйпа (бистрайпа) [18].

Предложенная в работе [75] модель двойного страйпа (бистрайпа) в дальнейшем экспериментально не подтвердилась [18, 19, 76, 77].

Орбитальное и зарядовое упорядочения влияют на характер магнитных взаимодействий. В следующем параграфе будет сформулирована модель орбитально-зависимых магнитных взаимодействий, предлагаемая автором для описания магнитных свойств диэлектрических перовскитоподобных манганитов

1.5 Изотропное обменное взаимодействие в зависимости от орбитального состояния

1.5.1 Обзор моделей обменного взаимодействия в кристаллах

Обменное взаимодействие между заряженными оболочками соседних ионов имеет квантовую природу. В манганитах это взаимодействие является основным взаимодействием, формирующим магнитную структуру кристалла.

В магнитных соединениях различают следующие виды обменного взаимодействия [78–80] (рисунок 1.12).

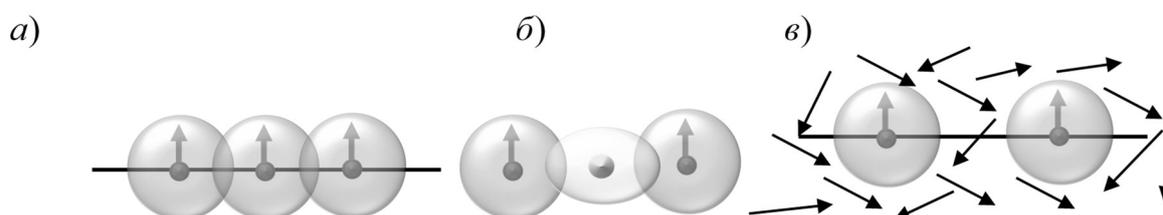


Рисунок 1.12 – Схематическое представление механизмов обменного взаимодействия: *а* – прямой обмен; *б* – сверхобмен через немагнитный ион лиганда; *в* – косвенный обмен

- 1) Прямой обмен – непосредственный обмен между магнитными ионами, связанный с перекрытием электронных плотностей взаимодействующих ионов.
- 2) Сверхобмен – обмен через немагнитный атом-посредник, связанный с перекрытием электронных плотностей взаимодействующих ионов не друг с другом, а с электронной плотностью лиганда [81].
- 3) Косвенный обмен (модель РККИ: Рудермана – Киттеля – Касуи – Иосиды), или двойной обмен (Зинера) – обменные взаимодействия через электроны проводимости [82].

В магнитных диэлектриках, каковыми являются рассматриваемые в настоящей работе соединения, обменное взаимодействие является, как правило, сверхобменным, так как в этих кристаллах магнитные ионы разделены немагнитными лигандами. При этом прямое перекрытие орбиталей невозможно. Сверхобмен возникает при перекрытии суперпозиции атомных *d*- и *f*-функций с *s*- и *p*-функциями лигандов.

Косвенное обменное взаимодействие осуществляется через свободные носители заряда в проводящем кристалле. В манганитах, обладающих эффектом колоссального магнетосопротивления, предполагается как наличие косвенного обмена, так и двойной обмен, возникающий в связи с вырождением в паре $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ [43, 83].

Для октаэдрических кластеров двух взаимодействующих магнитных ионов возможны две сверхобменные конфигурации, называемые 90-градусной и 180-градусной (рисунок 1.13) [54].

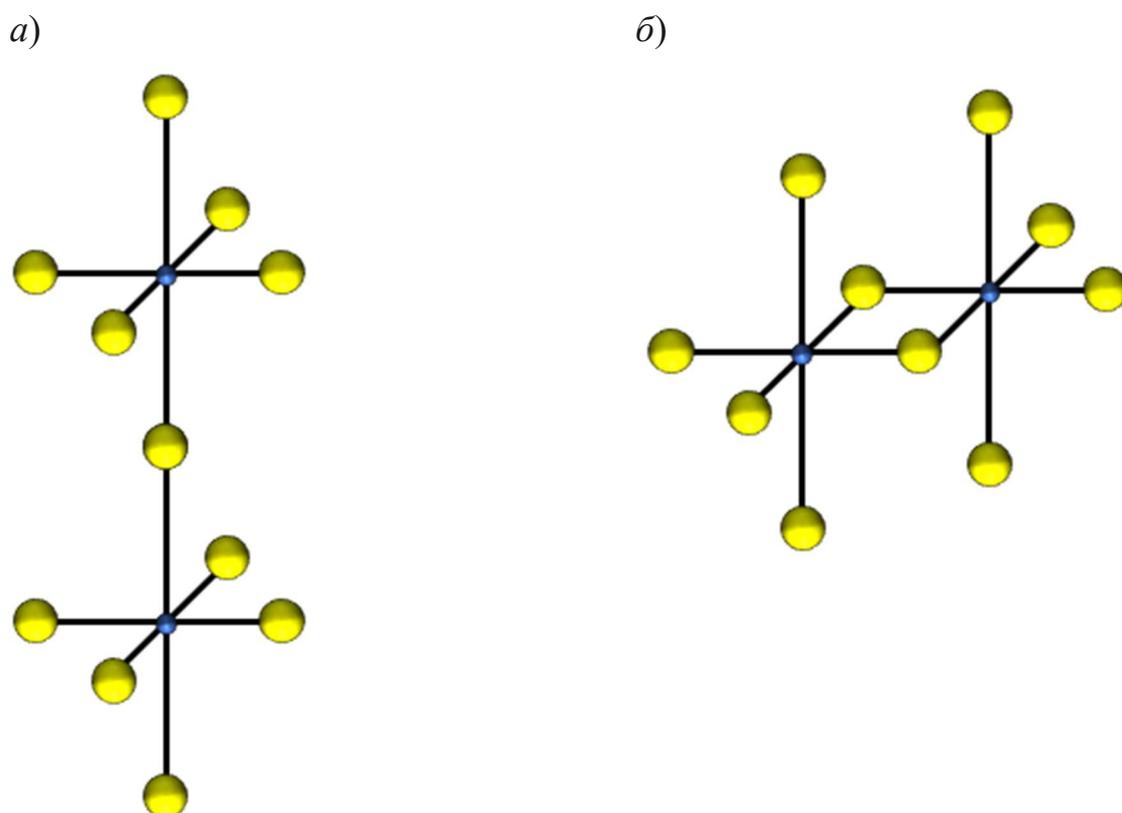


Рисунок 1.13 – Типы сверхобменной связи: *a* – 180-градусный обмен; *б* – 90-градусный обмен; синими сферами обозначены магнитные ионы, желтыми сферами – немагнитные лиганды.

Данная классификация не является полной по нескольким причинам. Углы металл–лиганд–металл могут отличаться от 90° или 180° по причине искажения октаэдров. В дальнейшем к видам обменных пар с октаэдрическим окружением добавились пары, в которых у октаэдров общая треугольная грань. Поэтому в работе [40] предложена новая классификация обменных пар:

- 1) общий узел октаэдра – соответствует рисунку 1.13, *a*;

- 2) общее ребро октаэдра – соответствует рисунку 1.13, б;
- 3) общая грань октаэдра (отсутствует на иллюстрации).

В рамках данной работы будет рассмотрена только первая конфигурация обменной пары.

Гуденафом, Канамори и Андерсоном была предложена модель [6, 38, 39], которая сводится к простым полуэмпирическим правилам для определения знака и соотношения для обменных параметров между одноэлектронными состояниями (правила Гуденафа-Канамори-Андерсона).

- 1) Если перекрываются две наполовину заполненные орбитали (то есть с неспаренным электроном), то обмен будет антиферромагнитным и сравнительно сильным.
- 2) Если перекрываются пустая и наполовину заполненная орбитали, то обмен будет ферромагнитным и умеренным или слабым.
- 3) Если перекрываются две пустые орбитали, то обмен будет антиферромагнитным и сравнительно слабым.

Под перекрыванием орбиталей в данном случае подразумевается перекрывание либо гибридных катионно-анионных орбиталей, либо перекрывание орбиталей взаимодействующих катионов с орбиталями промежуточного аниона.

Ян-теллеровские диэлектрики обладают вырожденным орбитальным основным состоянием, поэтому модель для описания как орбитально-вырожденных, так и «обычных» магнетиков приведена в работах [54, 84]. В этой модели зависящая от спина часть гамильтониана обменного взаимодействия между ионами a и b имеет вид

$$H_{\text{ex}} = \sum_{\alpha, \alpha' \in i} \sum_{\beta, \beta' \in j} j_{\alpha\alpha', \beta\beta'} (\mathbf{s}_{\alpha\alpha'}^a \cdot \mathbf{s}_{\beta\beta'}^b), \quad (1.35)$$

где i, j – оболочки e_g и t_{2g} ионов a и b в октаэдрическом окружении; $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ – номера орбиталей в оболочке. Одноэлектронные спиновые операторы $\mathbf{s}_{\alpha\alpha'}$ выражаются через операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях α и α' , характеризуемыми спинами σ и σ' :

$$\mathbf{s}_{\alpha\alpha'} = \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \sigma' | \mathbf{s} | \sigma \rangle a_{\alpha'\sigma'}^{\dagger} a_{\alpha\sigma}. \quad (1.36)$$

Таким образом, полный спин иона:

$$\mathbf{S}_a = \sum_{\alpha \in a} \mathbf{s}_{\alpha\alpha'}. \quad (1.37)$$

Эти операторы в случае вырожденного основного состояния определяют зависимость обмена не только от спиновых, но и от орбитальных операторов. Такой вид обменного взаимодействия позволяет выявить вид орбитальной зависимости обмена для различных пар d -ионов в октаэдрическом окружении.

Микроскопические обменные параметры $j_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ также становятся зависимыми от симметрии орбиталей магнитных ионов, так как распределение электронной плотности орбиталей не является сферическим. Число параметров $j_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ может быть достаточно велико, однако за счет симметрии кластера и с учетом правил Гуденафа-Канамори-Андерсона оно может быть сокращено. Кроме ян-теллеровских искажений, которыми на начальном этапе рассмотрения можно пренебречь, кристалл обладает еще и поворотными искажениями, которые изменяют конфигурацию связи. В зависимости от угла сверхобменной связи не только величина, но и знаки параметров могут меняться при приближении от одного типа конфигурации к другому (см. рисунок 1.13).

В дальнейшем рассматриваются взаимодействующие ионы марганца в октаэдрическом окружении с общим узлом (ион кислорода). При этом два октаэдрических кластера в соответствии с рисунком 1.13, a имеют точечную симметрию D_{4h} , то есть существенными будут параметры [85]:

$$j_{\alpha\alpha, \beta\beta} = j_{\alpha\beta}, \text{ причем } j_{\alpha\beta} = j_{\beta\alpha}. \quad (1.38)$$

Манганиты в зависимости от состава имеют различные расстояния Mn–O, что влияет на величину обменного взаимодействия, быстро спадающего с расстоянием [86]. Кроме того, показано, что угол связи металл–лиганд–металл также влияет на величину обменных взаимодействий, например для сходных соединений – ортоферритов [87, 88]. Поэтому

модельные представления работы [54] в настоящей работе должны быть уточнены для применения к ряду кристаллов.

1.5.2 Модель сверхобменного взаимодействия для диэлектрических манганитов

В данной диссертационной работе сформулирована следующая модель сверхобменного взаимодействия для диэлектрических манганитов в конфигурации сверхобменной связи «общий узел».

Чтобы использовать одинаковые параметры для всего ряда диэлектрических манганитов, в настоящей работе предлагается учесть зависимость микроскопических параметров (1.38) от конфигурации связи Mn–O–Mn в стандартном блоховском виде [86]:

$$j_{\alpha\beta} = \frac{\cos^2 \varphi}{r^{10}} j'_{\alpha\beta}, \quad (1.39)$$

где φ – угол сверхобменной связи (катион-анион-катион); r – расстояние катион-анион (параметр, учитывающий быстрое спадание силы обменного взаимодействия с расстоянием). Конфигурация сверхобменной связи приведена на рис 1.14.

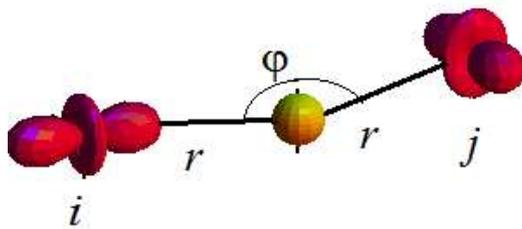


Рисунок 1.14 Конфигурация сверхобменной связи
Ион лиганда (аниона) изображен желтым шаром, магнитные ионы (катионы) показаны в виде распределения электронных плотностей e_g -типа

Параметры $j_{\alpha\beta}$ также являются зависимыми от типа анионов, окружающих катион. В случае манганитов промежуточным анионом является O^{2-} . Зависимостью от заряда иона Mn в настоящей работе пренебрегается, считая одноэлектронные сверхобменные взаимодействия между d -орбиталями соседних магнитных ионов одинаковыми для всех $3d$ -ионов при одинаковой конфигурации связи.

Исходя из соотношений (1.35)–(1.39), в настоящей работе получены общие выражения сверхобменных взаимодействий между различными ионами марганца в октаэдрическом окружении, а также этих выражений. Сверхобменные взаимодействия включаются в спиновый гамильтониан (см. далее главу 2) и применяются в главах 3–5 для описания свойств диэлектрических манганитов.

Для кристаллов псевдоперовскитных манганитов сверхобменное взаимодействие ближайших магнитных соседей разделяется на три категории, в зависимости от зарядовых состояний магнитных ионов в паре. В модели, представленной в настоящей работе, подразумевается, что носитель заряда полностью локализован именно на магнитном ионе, хотя магнитные моменты ионов марганца разной валентности, определенные экспериментально для зарядово-упорядоченной фазы манганитов (например, [13]), свидетельствует скорее, об отсутствии такой локализации.

I. Ион Mn^{3+} в октаэдрическом окружении имеет основное состояние 5E – орбитально вырожденное. Рассмотрим кластер $[Mn_2^{3+}O_{11}]$, то есть два соседних октаэдрических кластера $[Mn^{3+}O_6]$ с одним общим ионом кислорода на линии связи. Ось z_p выбрана вдоль линии соединения двух октаэдрических кластеров, точнее, двух магнитных ионов. Она, как правило, не совпадает с кристаллографическими осями.

Зависимость обменного взаимодействия от орбитальных операторов обменной пары ионов с номерами i и j выражается гамильтонианом

$$H_{\text{ex}}^{\bar{z}_p}(1) = \frac{\cos^2 \varphi_z}{r_z^{10}} \left[J + J_1 (X_{\theta}^i + X_{\theta}^j) + J_2 X_{\theta}^i X_{\theta}^j \right] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (1.40)$$

где

$$J = (j'_{\theta\theta} + j'_{\varepsilon\varepsilon} + 2j'_{\theta\varepsilon} + 4j'_{t_2t_2} + 4j'_{\theta t_2} + 4j'_{\varepsilon t_2}) / 64,$$

$$J_1 = (j'_{\theta\theta} + j'_{\varepsilon\varepsilon} + 2j'_{\theta t_2} - 2j'_{\varepsilon t_2}) / 64,$$

$$J_2 = (j'_{\theta\theta} + j'_{\varepsilon\varepsilon} - 2j'_{\theta\varepsilon}) / 64, \quad (1.41)$$

φ_z – угол связи Mn–O–Mn вдоль оси z_p ; r_z – среднее расстояние Mn–O в паре вдоль оси z_p ; орбитальные операторы на собственных функциях 5E -состояния задаются формулой (1.4), а

$$j'_{t_2 t_2} = \sum_{\substack{\alpha, \beta = \\ \xi, \eta, \zeta}} j'_{\alpha\beta}, \quad j'_{\theta t_2} = \sum_{\alpha = \xi, \eta, \zeta} j'_{\theta\alpha}, \quad j'_{\varepsilon t_2} = \sum_{\alpha = \xi, \eta, \zeta} j'_{\varepsilon\alpha}, \quad (1.42)$$

$\theta, \varepsilon, \xi, \eta, \zeta$ – одноэлектронные состояния e_g - и t_{2g} -электронов.

Чтобы получить гамильтониан обменного взаимодействия между ионами i и j , расположенными вдоль других осей куба, необходимо преобразовать координаты, что переведет ось z_p в оси x_p или y_p (оси связаны с системой координат группы O_h^1 кубического кристалла). Таким преобразованием является поворотное преобразование операторов гамильтониана (1.40) вокруг осей y_p или x_p . Тогда гамильтониан обменного взаимодействия имеет вид

$$\begin{aligned} H_{\text{ex}}^{x_p}(1) &= \frac{\cos^2 \varphi_x}{r_x^{10}} \left[J - \frac{1}{2} J_1 \left(X_\theta^i - \sqrt{3} X_\varepsilon^i + X_\theta^j - \sqrt{3} X_\varepsilon^j \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} J_2 \left(X_\theta^i - \sqrt{3} X_\varepsilon^i \right) \left(X_\theta^j - \sqrt{3} X_\varepsilon^j \right) \right] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \\ H_{\text{ex}}^{y_p}(1) &= \frac{\cos^2 \varphi_y}{r_y^{10}} \left[J - \frac{1}{2} J_1 \left(X_\theta^i + \sqrt{3} X_\varepsilon^i + X_\theta^j + \sqrt{3} X_\varepsilon^j \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} J_2 \left(X_\theta^i + \sqrt{3} X_\varepsilon^i \right) \left(X_\theta^j + \sqrt{3} X_\varepsilon^j \right) \right] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \end{aligned} \quad (1.43)$$

где φ_x, φ_y – углы связи Mn–O–Mn вдоль осей x_p, y_p ; r_x, r_y – средние расстояния Mn–O в паре вдоль осей x_p, y_p .

Практически удобнее использование симметричного подхода с использованием гамильтонианов, полученных из (1.40) и (1.43), в которых выделена орбитально-зависимая часть:

$$H_{\text{ex}}^{z_p}(1) = \frac{J_{0,1} \cos^2 \varphi_z}{r_z^{10}} \left[1 + \alpha \left(X_\theta^i + X_\theta^j \right) + \beta X_\theta^i X_\theta^j \right] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (1.44)$$

$$\begin{aligned} H_{\text{ex}}^{x_p, y_p}(1) &= \frac{J_{0,1} \cos^2 \varphi_{x,y}}{r_{x,y}^{10}} \left(1 - \frac{1}{2} \alpha \left(X_\theta^i \mp \sqrt{3} X_\varepsilon^i + X_\theta^j \mp \sqrt{3} X_\varepsilon^j \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \beta \left(X_\theta^i \mp \sqrt{3} X_\varepsilon^i \right) \left(X_\theta^j \mp \sqrt{3} X_\varepsilon^j \right) \right) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \end{aligned} \quad (1.45)$$

где

$$J_{0,1} = J; \alpha = J_1 / J; \beta = J_2 / J. \quad (1.46)$$

Для получения эффективного спинового гамильтониана для пары в искаженном кристалле после установления орбитальной структуры необходимо усреднить взаимодействия (1.44), (1.45) на волновых функциях основного состояния (1.15):

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \sum_{(i>j)} J_{ij}(\Theta_i, \Theta_j)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (1.47)$$

где сверхобменные параметры в общем виде могут быть выражены как

$$J_{ij}(\Theta_i, \Theta_j) = \frac{J_{0,1} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} F_{ij}(\Theta_i, \Theta_j). \quad (1.48)$$

Орбитальная часть зависимости $F_{ij}(\Theta_i, \Theta_j)$ выражается как:

$$\begin{aligned} F_{1z,ij}(\Theta_i, \Theta_j) &= 1 - \alpha(\cos \Theta_i + \cos \Theta_j) + \beta \cos \Theta_i \cos \Theta_j, \\ F_{1x(y),ij}(\Theta_i, \Theta_j) &= 1 + \frac{\alpha}{2}(\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i + \cos \Theta_j \pm \sqrt{3} \sin \Theta_j) + \\ &+ \frac{\beta}{4}(\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i)(\cos \Theta_j \pm \sqrt{3} \sin \Theta_j). \end{aligned} \quad (1.49)$$

Параметры зависимостей (1.48), (1.49) находятся через макроскопические характеристики из экспериментальных данных. Подробно их получение приведено в Приложении 1. Их значения составляют $J_{0,1} = 1,24 \cdot 10^3 \text{ мЭВ} \cdot \text{Å}^{10}$, $\alpha = 1,0$, $\beta = 4,5$.

Зависимости (1.49) играют решающую роль в формировании магнитных структур манганитов (на рисунке 1.15 приведен их трехмерных график). Рисунок 1.15 показывает, что возможно сверхобменное взаимодействие разной величины и знака, что в большей мере объясняет богатые фазовые диаграммы различных соединений диэлектрических манганитов.

a)

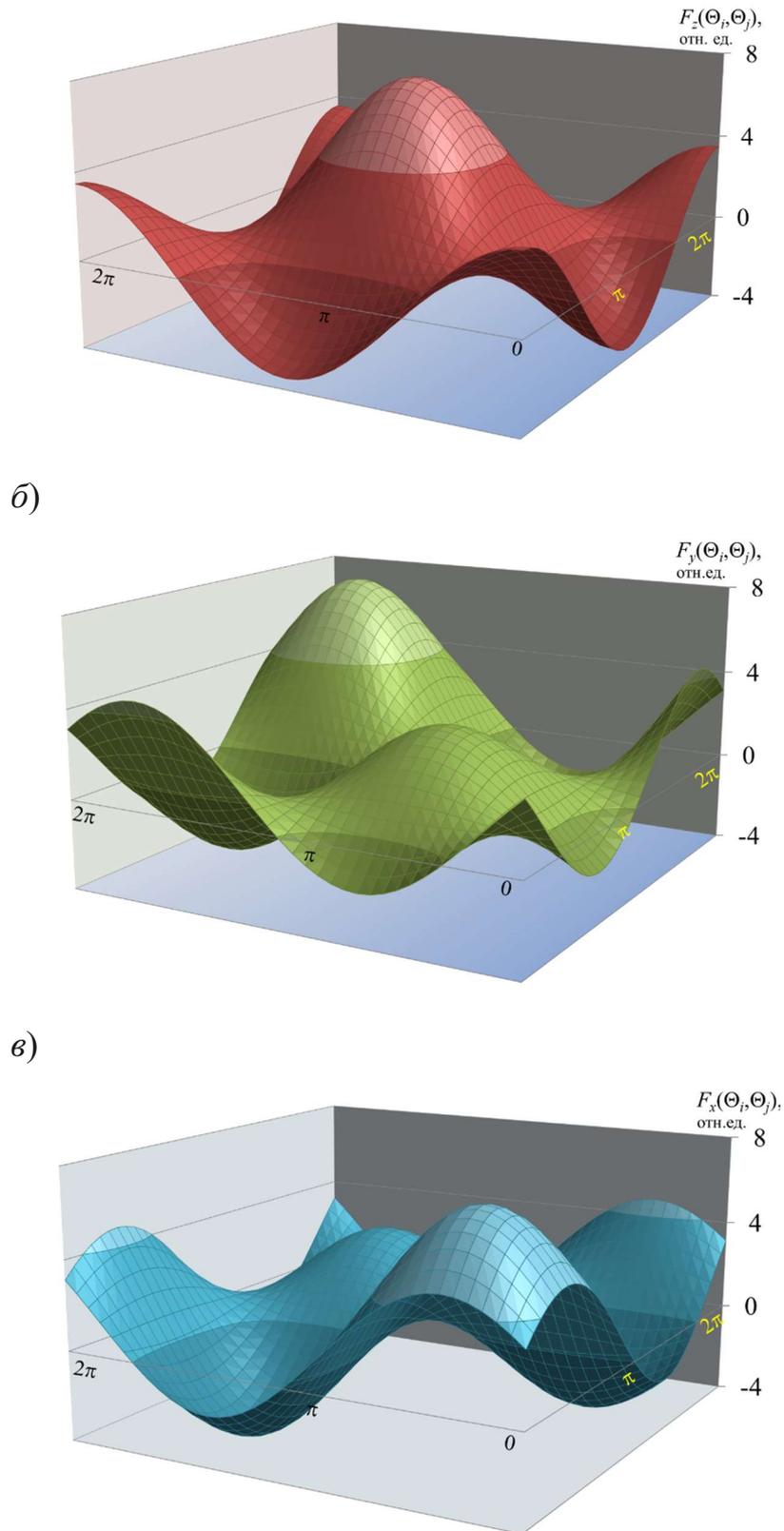


Рисунок 1.15 – Зависимости орбитального фактора обменных параметров от угловой характеристики орбитального состояния взаимодействующих ионов в кластере $[\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_{11}]$

II. Наиболее интересна ситуация, когда ионы в паре имеют разную валентность, причем только один из ионов имеет орбитально-вырожденное

основное состояние в симметричном окружении. Такая ситуация реализуется, например, в зарядово-упорядоченных манганитах, где имеются обменные пары $Mn^{3+}-Mn^{4+}$. Взаимодействие в паре, как правило, усложняется еще возможностью перескока дополнительного носителя заряда – дырки между ян-теллеровскими ионами. Этот перескок характеризуется также обменным взаимодействием особого вида – двойным обменом, имеющим негейзенберговский вид [43, 83]. Для случая зарядово-упорядоченной фазы, который и будет рассмотрен далее, дырка локализована на одном из магнитных ионов, так что взаимопревращение Mn^{3+} и Mn^{4+} становится маловероятным. Поэтому, имея в виду зарядово-упорядоченную фазу, ограничимся рассмотрением сверхобменных взаимодействий в паре, пренебрегая двойным обменом.

Зависимость обменного взаимодействия от орбитальных операторов обменной пары, в которой ион i – ян-теллеровский, выражается гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{ex}}^{z_p}(2) = \frac{\cos^2 \varphi_z}{r_z^{10}} [J_3 + J_4 X_\theta^i] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (1.50)$$

где

$$J_3 = (j'_{t_2 t_2} + j'_{\theta t_2} + j'_{\varepsilon t_2}) / 24,$$

$$J_4 = (j'_{\theta t_2} - j'_{\varepsilon t_2}) / 24, \quad (1.51)$$

φ_z – угол связи Mn–O – Mn вдоль оси z_p ; r_z – среднее расстояние Mn–O в паре вдоль оси z_p .

Вдоль других осей эта зависимость имеет вид

$$\begin{aligned} H_{\text{ex}}^{x_p}(2) &= \frac{\cos^2 \varphi_x}{r_x^{10}} \left[J_3 - \frac{1}{2} J_4 (X_\theta^i - \sqrt{3} X_\varepsilon^i) \right] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \\ H_{\text{ex}}^{y_p}(2) &= \frac{\cos^2 \varphi_y}{r_y^{10}} \left[J_3 - \frac{1}{2} J_4 (X_\theta^i + \sqrt{3} X_\varepsilon^i) \right] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \end{aligned} \quad (1.52)$$

где φ_x, φ_y – углы связи Mn–O–Mn вдоль осей x_p, y_p ; r_x, r_y – средние расстояния Mn–O в паре вдоль осей x_p, y_p .

После усреднения на орбитальных функциях (1.15) конкретизации орбитальной структуры не требуется, обменное взаимодействие также имеет вид, аналогичный формуле (1.47), где

$$J_{ij}(\Theta_i) = \frac{J_{0,2} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} F_{ij}(\Theta_i). \quad (1.53)$$

Орбитальная часть зависимости $F_{ij}(\Theta_i)$ выражается как

$$F_{2,ij}(\Theta_i) = 1 - \alpha' \cos \Theta_i, \quad (1.54)$$

$$F_{2x(y),ij} = \left(1 + \alpha' / 2 (\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i)\right), \quad (1.55)$$

$$J_{0,2} = J_3, \quad \alpha' = J_3 / J_4. \quad (1.56)$$

Параметры зависимости (1.53), (1.54) находятся через макроскопические характеристики из экспериментальных данных. Подробно их вывод представлен в Приложении 1. Их значения составляют $J_{0,2} = -2,2 \cdot 10^3 \text{ мЭВ} \cdot \text{Å}^{10}$, $\alpha' = 2,8$. Зависимости изображены на рисунке 1.16.

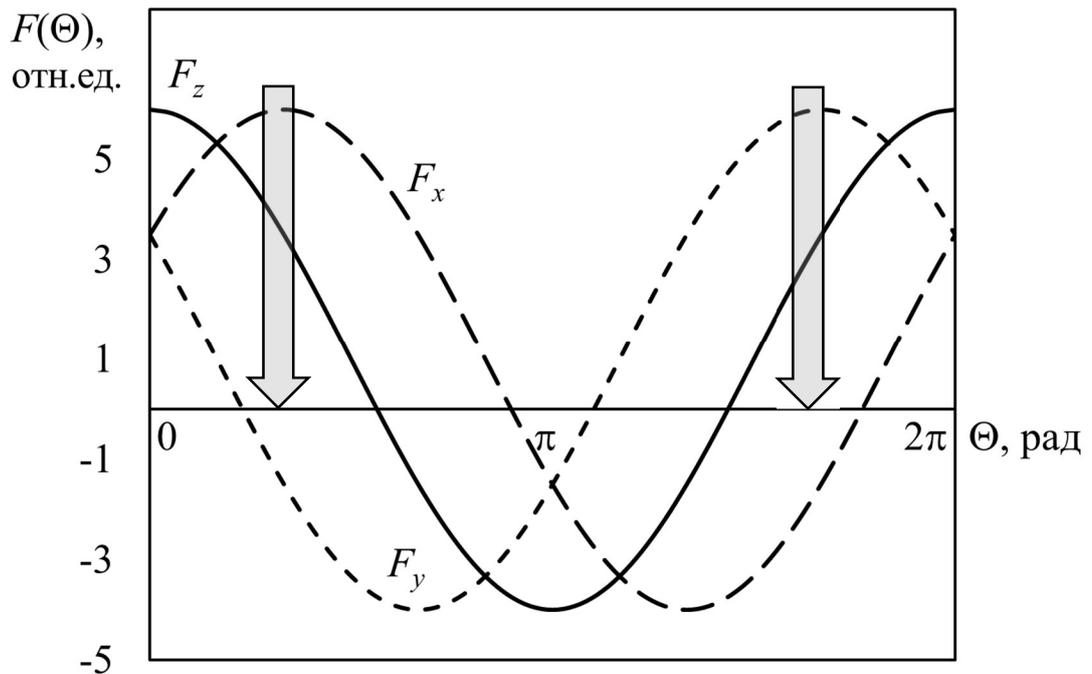


Рисунок 1.16 – Зависимость угловой части обменных параметров от орбитальной структуры для кластера $[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_{11}]$. Стрелками показаны значения, встречающиеся в манганитах

Как можно видеть из формул (1.47), (1.48) и рисунка 1.16, обменные интегралы меняют свой знак в зависимости от орбитальной структуры при расположении пары вдоль любой оси. Значения угла Θ , встречающиеся в реальных кристаллах манганитов, примерно равны $\pi/3$ и $5\pi/3$ (рисунок 1.16). Такой угол предполагает, что величины параметров в разных направлениях

могут отличаться в несколько раз, что дает возможность формирования квазинизкоразмерных магнитных структур. Различные способы зарядового упорядочения предполагают еще большее разнообразие орбитальных структур, что может привести к формированию нетривиальных магнитных структур. Среди них возможны, в частности, системы с конкурирующими обменными взаимодействиями.

III. Ионы Mn^{4+} в октаэдрическом окружении не являются ян-теллеровскими. Их основное состояние $-^4A_2(t_{2g}^3)$.

Гамильтониан обменного взаимодействия для этих пар ионов имеет также гейзенберговский вид (1.48). Для пар $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ обменные параметры антиферромагнитны и практически не различаются вдоль псевдокубических осей.

$$J_{ij} = \frac{J_{0,3} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} F_{ij}, \quad i = x_p, y_p, z_p, \quad (1.57)$$

где $J_{0,3} = \frac{1}{9} J'_{t_2} , F_{ij} \equiv 1. \quad (1.58)$

Параметр $J_{0,3} = 0,97 \cdot 10^3 \text{ мЭВ} \cdot \text{Å}^{10}$ зависимости (1.55) находится через макроскопические характеристики исходя из экспериментальных данных (см. Приложение 1). В соответствии со знаками параметров обменное взаимодействие в перовскитных соединениях четырехвалентного марганца имеет антиферромагнитный характер как в эксперименте для $CaMnO_3$ [44].

Можно предположить возможность ян-теллеровского фазового перехода для магнитной структуры рассматриваемых соединений. Изменение угла орбитальной структуры может быть достигнуто, например, гидростатическим, одноосным (при условии неизменности пространственной симметрии кристалла) давлением или изменением химического состава.

1.6 Анизотропные обменные взаимодействия

Кроме изотропного обменного взаимодействия, в литературе рассматривается еще и анизотропный обмен.

Наиболее общая форма обменного взаимодействия между двумя ионами, билинейная по спиновым операторам \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j может быть записана в следующем виде [54]:

$$\hat{H}_{\text{ex}}^{ij} = \sum_{\alpha, \beta} J_{ij}^{\alpha\beta} S_{i\alpha} S_{j\beta}, \quad (\alpha, \beta = x, y, z), \quad (1.59)$$

где $J_{ij}^{\alpha\beta}$ – действительные обменные параметры, $S_{i\alpha}$, $S_{j\beta}$ – декартовы компоненты полного спина. Этот гамильтониан можно переписать, выделив три вида обменного взаимодействия [54]:

$$\hat{H}_{\text{ex}}^{ij} = J(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} J_{\text{sym}}^{\alpha\beta} (S_{i\alpha} S_{j\beta} + S_{j\alpha} S_{i\beta}) + (\mathbf{A} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]),$$

$$J = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} J_{ij}^{\alpha\alpha}, \quad J_{\text{sym}}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (J_{ij}^{\alpha\beta} + J_{ij}^{\beta\alpha}) - J \delta_{\alpha\beta},$$

$$A_x = \frac{1}{2} J_{\text{asym}}^{yz}, \quad A_y = \frac{1}{2} J_{\text{asym}}^{zx}, \quad A_z = \frac{1}{2} J_{\text{asym}}^{xy}, \quad J_{\text{asym}}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (J_{ij}^{\alpha\beta} - J_{ij}^{\beta\alpha}). \quad (1.60)$$

Первое слагаемое описывает изотропный обмен, второе – симметричный анизотропный обмен, третье – антисимметричный обмен Дзялошинского – Мория. При этом разделение на изотропный, анизотропный симметричный и анизотропный антисимметричный обменные взаимодействия, согласно формуле (1.60), не является однозначным, скорее, формальным при отсутствии иных (микроскопических или симметричных) соображений.

Основным источником анизотропного обменного взаимодействия между магнитными ионами в кристалле является спин-орбитальная связь, которая представляет собой внутреннее взаимодействие спинов электронов с их орбитальным движением в ионе.

Анизотропный антисимметричный обмен в теории сверхобмена Андерсона возникает во втором порядке теории возмущений по изотропному обмену и спин-орбитальному взаимодействию [85]. Мория сформулировал несколько правил, связывающих возможные направления вектора \mathbf{A} с элементами симметрии пары [89]. Основываясь на соображениях симметрии, Кеффер предложил эмпирическую формулу для вектора \mathbf{A} в виде [90]

$$\mathbf{A} = A[\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j], \quad (1.61)$$

где \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j – единичные векторы, задающие направление «магнитный ион-промежуточный анион». Другими словами, вектор \mathbf{A} должен лежать вдоль прямой, перпендикулярной плоскости, в которой находятся оба взаимодействующих иона и промежуточный анион.

Анизотропный симметричный обмен возникает при совместном учете изотропного спинового обмена и спин-орбитального взаимодействия на отдельном центре в третьем порядке теории возмущений [85, 91, 92].

Анизотропные обменные взаимодействия весьма малы по сравнению с изотропным обменом, поскольку получены из изотропного обмена по теории возмущений, и должны также обладать орбитальной зависимостью. В настоящей работе такая зависимость не рассматривается.

1.7 Орбитальная зависимость одноионной анизотропии для ионов Mn^{3+} в октаэдрическом окружении

Для высокоспинового состояния Mn^{3+} значительную роль играет одноионная анизотропия. Для орбитально-вырожденного 5E терма соответствующий член второго порядка по спиновым переменным имеет вид для n -го иона в локальных осях неискаженного октаэдра [50]:

$$\hat{H}_{\text{an}}^{(i)} = P \left[X_{\theta}^i (3S_{iz_{\ell}}^2 - S_i(S_i + 1)) + \sqrt{3} X_{\epsilon}^i (S_{ix_{\ell}}^2 - S_{iy_{\ell}}^2) \right]. \quad (1.62)$$

Этот член появляется во втором порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию. Ближайшим возбужденным термом в ионе Mn^{3+} (в манганите) является ${}^3T_1 (t_2^4)$ (см. рисунок 1.6), отделенный от основного щелью $\Delta = 2800 \text{ см}^{-1}$ [93]. Для свободного иона Mn^{3+} $\zeta_{3d} = 380 \text{ см}^{-1}$ [50]. В этом случае $P = -\zeta_{3d}^2 / (12 \Delta) = -0,26 \text{ мэВ}$. Эта величина заметно завышена, поскольку для иона марганца в кристалле значение константы ζ_{3d} меньше. Если принять $\zeta_{3d} = 288 \text{ см}^{-1}$, то $P = -0,15 \text{ мэВ}$.

Усреднение гамильтониана (1.62) на функциях (1.15) в настоящей работе приводит к магнитной одноионной анизотропии, зависящей от угла орбитального упорядочения. Анизотропия записывается в локальных осях октаэдра лигандов:

$$\hat{H}_{\text{an}}^{(i)} = D_i S_{iz_\ell}^2 + E_i (S_{ix_\ell}^2 - S_{iy_\ell}^2), \quad (1.63)$$

где

$$D_i = 3P \cos \Theta_i, \quad E_i = \sqrt{3}P \sin \Theta_i. \quad (1.64)$$

Величина P для кислородного окружения иона трехвалентного марганца, полученная в настоящей работе с использованием экспериментальных данных, $P = 0,1$ мЭВ (см. Приложение 2).

В выражениях (1.62), (1.63) спиновые переменные связаны с локальной системой координат, в которой оси направлены вдоль осей октаэдра. Поскольку в рассматриваемых кристаллах имеются не только ян-теллеровские, но и поворотные искажения октаэдров, необходимо учесть влияние поворотов на одноионный вклад. Для этого выражение (1.63) в данной работе предлагается преобразовать из локальной системы координат для спиновых переменных в лабораторную. При этом подразумеваются так называемые жесткие повороты, то есть без изменения угла между осями октаэдра.

1.8 Орбитальная зависимость зеемановского взаимодействия для ионов Mn^{3+} в октаэдрическом окружении

Вследствие эффекта Яна – Теллера зеемановское взаимодействие для различных ионов неодинаково. Это усложняет магнитную структуру соединения во внешнем магнитном поле. Оператор зеемановского взаимодействия для магнитного иона в октаэдрическом окружении лигандов [70]:

$$\hat{H}_{zeem}^{(i)} = g_1 \mu_B (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}) + \frac{1}{2} g_2 \mu_B \left[(3S_{iz_\ell} H_{z_\ell} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}) X_\theta^i + \sqrt{3} (S_{ix_\ell} H_{x_\ell} - S_{iy_\ell} H_{y_\ell}) X_\varepsilon^i \right]. \quad (1.65)$$

Для целей настоящей работы выражение (1.65) усреднено на волновых функциях (1.15) и получен эффективный спиновый гамильтониан

$$\hat{H}_{zeem} = \mu_B \sum_i (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}_{i\ell} \cdot \mathbf{S}_{i\ell}), \quad (1.66)$$

где \mathbf{g}^i в системе координат октаэдра на каждом магнитном ионе i принимают значения (формула скорректирована с учетом соотношения (1.17))

$$\mathbf{g}_{i\ell} = \begin{pmatrix} g_1 + g_2 \cos(\Theta_i - 5\pi/3) & 0 & 0 \\ 0 & g_1 + g_2 \cos(\Theta_i - \pi/3) & 0 \\ 0 & 0 & g_1 - g_2 \cos(\Theta_i) \end{pmatrix}. \quad (1.67)$$

Таким образом, величины компонент g -тензоров тоже зависят от угла Θ .

Для иона Mn^{3+} (в кластере $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$) экспериментальные данные, подтверждающие анизотропию g -фактора, отсутствуют, поэтому параметры g_1 и g_2 оценены во втором порядке теории возмущений Поповым С.Э. в работе [A2]. Их примерные величины:

$$g_1 = 1,89, g_2 = 0,047. \quad (1.68)$$

Выражение (1.66) в данной работе предлагается преобразовать из локальной системы координат в лабораторную. Поворотные искажения октаэдра учитываются в гамильтониане (1.65), поскольку он записан в локальных осях октаэдров. Необходимо осуществить поворот локальной системы координат для спиновых переменных на каждом ионе, переводящий из локальной системы координат в общую.

При дальнейшем моделировании учтена орбитальная зависимость изотропного сверхобменного взаимодействия, одноионной анизотропии и зеемановского взаимодействия. Зависимости анизотропных обменных взаимодействий от орбитальной структуры не рассматриваются.

Выводы главы 1

Рассмотрены теоретические основы моделирования орбитальной структуры и магнитных взаимодействий чистых и зарядово-упорядоченных псевдоперовскитных манганитов.

Благодаря кооперативному эффекту Яна – Теллера в кристаллах манганитов устанавливается пространственное упорядочение орбитальных состояний магнитных ионов, полностью определяемое кристаллической структурой. Линейное электронно-колебательное взаимодействие ян-теллеровских ионов с ближайшим октаэдрическим окружением может быть дополнено нелинейными вкладами от ближайшего окружения и вкладами от следующих за ближайшими соседей.

Орбитальное и зарядовое состояния магнитных ионов марганца определяют величину и знак сверхобменного взаимодействия в различных парах. Сверхобменное взаимодействие в кристаллах диэлектрических псевдоперовскитных манганитов зависит от орбитальной и зарядовой сверхструктур.

Зависимость обменного взаимодействия от орбитальной структуры является настолько существенной, что изменение орбитальной структуры при неизменной симметрии кристаллической структуры может изменить тип структуры с антиферромагнитной на ферромагнитную или изменить тип антиферромагнитного упорядочения.

Обменные взаимодействия между ближайшими магнитными соседями в разных парах магнитной ячейки могут конкурировать вследствие различия знаков параметров.

Поскольку одноионная анизотропия зависит от орбитального состояния, возможно различие локальных легких осей (легких плоскостей) для различных ионов в магнитной ячейке (в соединениях, где одноионная анизотропия существенна).

Возможно усложнение поведения магнитной структуры ян-теллеровских соединений в магнитном поле, так как g -тензоры анизотропны и могут быть неэквивалентными для различных ионов в магнитной ячейке.

В данной главе получены общие формулы для определения параметров сверхобменного взаимодействия между ближайшими соседями, одноионной анизотропии и взаимодействия со внешним магнитным полем в псевдоперовскитных манганитах в зависимости от орбитального состояния ионов Mn^{3+} . Эти формулы составляют основу для моделирования магнитной структуры и спектров магнитных возбуждений в рассматриваемых соединениях.

Для определения магнитных структур и спектров спиновых возбуждений, магнитные взаимодействия необходимо объединить в гамильтониан. В следующей главе рассмотрены методы, которые применяются в настоящей работе для описания магнитных структур при известных параметрах магнитных взаимодействий.

Результаты, полученные в данной главе, опубликованы во всех работах автора, поскольку составляют основу модели. Основные идеи для определения общего вида эффективного электронно-колебательного гамильтониана, необходимого для расчета орбитального упорядочения исходя из кристаллической структуры, изложены в работах А3, А14, А18; получение формы и параметров орбитальной зависимости сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии – в работах А3, А14, А18, А21.

2 Описание магнитной структуры и спектров магнитных возбуждений многоподрешеточных магнетиков

Кристаллическая симметрия позволяет определить магнитные структуры, возможные для данного соединения. Обменное взаимодействие, в общем случае, позволяет выяснить основной тип магнитной структуры. Одноионная анизотропия (в случае ее наличия) позволяет определить локальную легкую ось каждого магнитного иона. После определения равновесной магнитной структуры находится спектр спиновых возбуждений в кристалле. В большинстве работ развита теория для двухподрешеточного (см. например, [71, 79, 94]) или четырехподрешеточного (например, в [95]) антиферромагнетика. Ян-теллеровский магнетик необходимо рассматривать как многоподрешеточный.

Для многоподрешеточного магнетика необходимо создать алгоритм вычисления равновесной магнитной структуры, низкотемпературных спектров магнитного резонанса и спиновых волн на основании методик, разработанных ранее другими авторами для двухподрешеточных магнетиков.

В данной главе приведен обзор методов определения магнитной структуры и спектров спиновых возбуждений для дальнейшего применения к соединениям манганитов. Автор привела методы к наиболее общему виду, необходимому для применения к многоподрешеточным магнетикам.

2.1 Классификация магнитных структур по волновым векторам

Для того чтобы рассмотреть все магнитные структуры, возможные для данной симметрии, необходимо применить общий метод симметричного анализа магнитных структур. Такой метод был развит в книге [96] и излагается в данном параграфе. В главах 3–4 он был применен для классификации

возможных магнитных структур в манганитах без конкуренции обменного взаимодействия.

Рассматривается кристалл, содержащий N примитивных ячеек с N_M магнитными атомами в каждой их них, занимающими одну и ту же кристаллографическую позицию в кристалле, описываемом пространственной группой G . Строится магнитное представление $d_M^{\mathbf{k}}$ группы волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$ для заданного луча \mathbf{k} .

Магнитное представление возникает, когда атомам кристалла приписывается аксиальный вектор, например, магнитный момент. В качестве координатных ортов пространства волновых функций выбираются функции в $3N_M \times N$ -мерном пространстве:

$$\varphi_{\mathbf{k}}^{j\beta} = \sum_n^{\oplus} \sigma_0^{j\beta} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (2.1)$$

где \sum^{\oplus} – прямая сумма по всем N ячейкам кристалла, получаемым из ячейки с номером $n=0$ (нулевой ячейки) трансляциями \mathbf{t}_n ; $\sigma_0^{j\beta}$ – $3N_M$ -мерный столбец, у которого все компоненты равны нулю, кроме одной, равной единице, соответствующей β -проекции аксиального вектора j -го магнитного атома в нулевой ячейке. Трансформационные свойства вектора (2.1) определяют магнитное представление $d_M^{\mathbf{k}}$. Действие элемента $g = \{h | \boldsymbol{\tau}_h\}$ группы $G_{\mathbf{k}}$ на функцию $\varphi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$ можно записать как

$$T(g)\varphi_{\mathbf{k}}^{j\beta} = \sum_{i\alpha} \{d_M^{\mathbf{k}}(g)\}_{i\alpha, j\beta} \varphi_{\mathbf{k}}^{i\alpha}, \quad (2.2)$$

$$\text{где} \quad \{d_M^{\mathbf{k}}(g)\}_{i\alpha, j\beta} = \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)] \delta_h R_{\alpha\beta}^h \delta_{i, gj} \quad (2.3)$$

– матрица магнитного представления размерности $N_M \times N_M$, $\delta_h = 1$, если h – обычный поворот, и $\delta_h = -1$, если h – инверсионный поворот, $R_{\alpha\beta}^h$ – матрица поворота, соответствующая поворотной части элемента $g = \{h | \boldsymbol{\tau}_h\}$, $\mathbf{a}_p(g, j) = g\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j$. Из соотношения (2.3) следует выражение для характера магнитного представления:

$$\chi_M^{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) = \delta_h \text{Sp} R^h \sum_j \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(\mathbf{g}, j)] \delta_{i, gj}, \quad (2.4)$$

позволяющее разложить $d_M^{\mathbf{k}}$ на неприводимые представления группы $G_{\mathbf{k}}$.

Кратность n_{ν} вхождения ν -го неприводимого представления после суммирования по целым трансляциям \mathbf{t}_n , в точечной группе $G_{\mathbf{k}}^0$:

$$n_{\nu} = \frac{1}{n(G_{\mathbf{k}}^0)} \sum_{h \in G_{\mathbf{k}}^0} \chi_M^{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) \chi^{*\mathbf{k}\nu}(\mathbf{g}), \quad (2.5)$$

где $\chi^{\mathbf{k}\nu}$ – характер неприводимого представления $d^{\mathbf{k}\nu}$, а $\chi_M^{\mathbf{k}}$ – характер магнитного представления.

Базисная функция, преобразующаяся по неприводимому представлению $d^{\mathbf{k}\nu}$, представляет собой $3N_M \times N$ -мерный столбец, который можно записать в виде прямой суммы:

$$\varphi_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} = \sum_n^{\oplus} \sigma_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (2.6)$$

где $\lambda=1, \dots, l_{\nu}$, l_{ν} – размерность неприводимого представления ν , $\sigma_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu}$ – $3N_M$ -мерный столбец. Его также можно представить в виде прямой суммы N_M аксиальных трехмерных векторов $\mathbf{S}(\frac{\mathbf{k}\nu}{\lambda} | i)$, отнесенных к отдельным атомам i нулевой примитивной ячейки кристалла:

$$\sigma_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} = \sum_{i=1}^{N_M} \oplus \mathbf{S}(\frac{\mathbf{k}\nu}{\lambda} | i), \quad (2.7)$$

$$\text{где} \quad \mathbf{S}(\frac{\mathbf{k}\nu}{\lambda} | i) = \sum_{h \in G_{\mathbf{k}}^0} d_{\lambda[\mu]}^{*\mathbf{k}\nu}(\mathbf{g}) \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(\mathbf{g}, j)] \delta_{i, g[j]} \delta_h \begin{pmatrix} R_{x[\beta]}^h \\ R_{y[\beta]}^h \\ R_{z[\beta]}^h \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Векторы $\mathbf{S}(\frac{\mathbf{k}\nu}{\lambda} | i)$ в монографии [96] рассматриваются как векторы магнитных моментов, образующих в кристалле магнитную структуру с волновым вектором \mathbf{k} . Магнитная структура, сформированная в результате фазового перехода, выражается как линейная комбинация векторов $\mathbf{S}(\frac{\mathbf{k}\nu}{\lambda} | i)$, относящихся к одному неприводимому представлению.

Приведенный метод позволяет выяснить, какие магнитные структуры вообще возможны для данного волнового вектора. Эти структуры могут служить «затравочными» для определения равновесной магнитной структуры. Однако, для многоподрешеточного магнетика при одинаковой симметрии магнитной структуры та или иная компоненты могут преобладать. В следующих параграфах будут рассмотрены методы определения равновесной магнитной структуры и спектров магнитных возбуждений исходя из взаимодействий в магнитной подсистеме ян-теллеровского кристалла, рассмотренных в главе 1.

2.2 Гамильтониан магнитной подсистемы

Для моделирования магнитной структуры, спектров магнитного резонанса и спиновых волн в данной работе используется гамильтониан, имеющий второй порядок по спиновым переменным (см., например, [54]):

$$\hat{H}_{\text{mag}} = \sum_{i,j} J_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \sum_{i,j,\alpha,\beta} D_{ij,\alpha\beta} S_{i\alpha} S_{j\beta} + \sum_{i \neq j} (\mathbf{A}_{ij} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]) + \mu_B \sum_{i,\alpha,\beta} H_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha\beta}^i S_{i\beta}, \quad (2.9)$$

где первое слагаемое относится к изотропному обмену, второе включает в себя одноионную анизотропию ($i = j$, $D_{ii,\alpha\beta} = D_{ii,\beta\alpha}$) и анизотропный симметричный обмен ($i \neq j$, $D_{ij,\alpha\beta} = D_{ij,\beta\alpha}$), третье отвечает за анизотропный антисимметричный обмен Дзялошинского – Мория ($\mathbf{A}_{ij} = -\mathbf{A}_{ji}$), последнее слагаемое представляет собой зеемановский вклад, зависящий от внешнего магнитного поля; i, j нумеруют магнитные атомы, α, β – декартовы компоненты векторов (x, y, z). Пренебрежение слагаемыми более высокого порядка по спину несущественно для дальнейшего изложения, поскольку при этом учтены взаимодействия, которые дают наибольший вклад для рассматриваемых соединений. Гамильтониан (2.9) с учетом параметров, рассчитанных в подходе, предложенном в главе 1, получен суммированием по кристаллу обменного вклада (1.60), одноионной анизотропии (1.63) и зеемановского взаимодействия (1.66) и является обобщением из-за

добавленных анизотропного и антисимметричного обменных взаимодействий. Анизотропное и антисимметричное обменное взаимодействия обсуждаются в дальнейшем, но их орбитальная зависимость в настоящей работе не рассматривается, и для большинства расчетов они не используются.

Далее рассмотрены приближения, дающие возможность рассчитать равновесную магнитную структуру и ее температурную зависимость, а также спектры возбуждений для гамильтониана (2.9).

2.3 Приближение молекулярного поля

Рассмотрим приближение молекулярного поля [97]. Данное приближение адаптировано автором для большого числа подрешеток. Выделяя гамильтониан одного магнитного иона из (2.9) и ограничиваясь ближайшими магнитными соседями, получаем

$$\hat{H}_i = \left(\mathbf{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \sum_{k=1}^{z_{ij}} \mathbf{S}_{j_k} \right) + \sum_{\alpha} S_{i\alpha} \sum_{j,\beta} D_{ij,\alpha\beta} \sum_{k=1}^{z_{ij}} S_{j_k\beta} - \left(\mathbf{S}_i \cdot \sum_j \left[\mathbf{A}_{ij} \times \sum_{k=1}^{z_{ij}} \mathbf{S}_{j_k} \right] \right) + \mu_B \sum_{\alpha} S_{i\alpha} \sum_{\beta} \mathbf{g}_{i,\beta\alpha} H_{\beta}, \quad (2.10)$$

где суммирование проводится по ближайшим соседям из каждой подрешетки.

Чтобы заменить взаимодействие (2.10) взаимодействием с эффективным магнитным полем \mathbf{H}_i

$$\hat{H}_i = g\mu_B (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}_i), \quad (2.11)$$

где g – электронный g -фактор, необходимо приравнять (2.10) и (2.11), получая

$$\mathbf{H}_i = \frac{1}{g\mu_B} \left(\sum_j J_{ij} \sum_{k=1}^{z_{ij}} \mathbf{S}_{j_k} + \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} \sum_{j,\beta} D_{ij,\alpha\beta} \sum_{k=1}^{z_{ij}} S_{j_k\beta} - \sum_j \left[\mathbf{A}_{ij} \times \sum_{k=1}^{z_{ij}} \mathbf{S}_{j_k} \right] \right) + \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{\mathbf{g}_{i,\beta\alpha}}{g} H_{\beta} = \mathbf{H}_i^{\text{eff}} + \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{\mathbf{g}_{i,\beta\alpha}}{g} H_{\beta}, \quad (2.12)$$

где \mathbf{e}_{α} – орт декартовой системы координат ($\alpha = x, y, z$); z_{ij} – количество ближайших магнитных соседей иона i . Каждый спиновый оператор \mathbf{S}_i можно заменить его средним значением $\langle \mathbf{S}_i \rangle$.

Разделим магнитную подсистему на подрешетки. Используемый в настоящем исследовании принцип деления на подрешетки заключается в том, что выбирается минимальное количество подрешеток, позволяющее учесть все (в том числе и слабые) различные взаимодействия, используемые в гамильтониане (2.9). Все магнитные моменты, одинаково взаимодействующие с ближайшим окружением, объединяются в одну подрешетку. В книге [98] к одной магнитной подрешетке относят все магнитные атомы, магнитные моменты которых могут быть совмещены трансляциями, содержащимися среди элементов симметрии кристалломагнитной решетки. Число магнитных подрешеток, согласно [98], равно числу атомов в магнитной элементарной ячейке. Выбор магнитной элементарной ячейки в данной работе зависит от количества и знаков обменных взаимодействий, что не противоречит принципу работы [98]. Если все магнитные атомы подрешетки эквивалентны и N_i – количество ионов в каждой подрешетке в малом объеме, то $\langle \mathbf{S}_i \rangle$ связано с полным магнитным моментом соотношением

$$\mathbf{M}_i = -g\mu_B N_i \langle \mathbf{S}_i \rangle. \quad (2.13)$$

В таком случае эффективное поле, действующее на каждый магнитный момент подрешетки i , равно

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_i^{\text{eff}} &= \frac{1}{g\mu_B} \left(\sum_{j=1}^n z_{ij} J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle + \sum_{\alpha=x}^z \mathbf{e}_\alpha \sum_{j=1}^n \sum_{\beta=x}^z D_{ij,\alpha\beta} z_{ij} \langle S_{j\beta} \rangle - \sum_{j=1}^n z_{ij} \left[\mathbf{A}_{ij} \times \langle \mathbf{S}_j \rangle \right] \right) = \\ &= \frac{1}{g^2 \mu_B^2} \left(\sum_{j=1}^n \frac{z_{ij} J_{ij}}{N_j} \mathbf{M}_j + \sum_{\alpha=x}^z \mathbf{e}_\alpha \sum_{j=1}^n \sum_{\beta=x}^z \frac{D_{ij,\alpha\beta} z_{ij}}{N_j} M_{j\beta} - \sum_{j=1}^n \left[\frac{z_{ij} \mathbf{A}_{ij}}{N_j} \times \mathbf{M}_j \right] \right), \end{aligned} \quad (2.14)$$

где n – количество магнитных подрешеток.

Энергия взаимодействия в магнитной подсистеме может быть записана как взаимодействие с эффективными полями (2.12)

$$E_{\text{mag}} = -\sum_{i=1}^n (\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{H}_i), \quad (2.15)$$

Используя известные теоретические результаты (см., например, в книге [79]), можно записать выражение для величины вектора намагниченности каждой подрешетки при ненулевой температуре:

$$M_i(T) = g\mu_B N_i S_i B_{S_i} \left(\frac{g\mu_B S_i H_i^{\text{eff}}(T)}{k_B T} \right), \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.16)$$

где $B_{S_i} = \frac{2S_i + 1}{2S_i} \text{cth} \left(\frac{2S_i + 1}{2S_i} x \right) - \frac{1}{2S_i} \text{cth} \left(\frac{1}{2S_i} x \right)$ – функция Бриллюэна для i -

подрешетки, за ее аргумент принята величина $x = \frac{g\mu_B S_i H_i^{\text{eff}}(T)}{k_B T}$.

Равновесные значения и направления намагниченностей подрешеток для заданных внешних полей и температур определяются минимумом энергии (2.15) при фиксированной длине векторов \mathbf{M}_i и условиях (2.16). Такую оптимизацию можно выполнить численно. Задача определения величины магнитного момента решается аналитически при температурах, близких к температуре перехода из упорядоченного в парамагнитное состояние, когда удается линеаризовать систему (2.16). В этом случае аргумент функции Бриллюэна стремится к нулю, и можно разложить ее в ряд, считая существенными только изотропные обменные взаимодействия и при отсутствии внешнего магнитного поля (чтобы можно было считать магнитные моменты коллинеарными):

$$M_i(T) = \frac{C_i}{k_B T} H_i^{\text{eff}}(T) = \frac{C_i}{T} \sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} M_j(T), \quad i=1, \dots, n, \quad (2.17)$$

где

$$\Lambda_{ij} = \frac{z_{ij} J_{ij}}{N(g\mu_B)^2}, \quad N = \left(\sum_{j=1}^n \frac{1}{N_j} \right)^{-1}; \quad C_i = \frac{1}{3} S_i(S_i + 1)(g\mu_B)^2 \frac{N_i}{k_B}. \quad (2.18)$$

Система (2.17) является однородной, поэтому имеет ненулевое решение, если она вырождена. Тогда температуру перехода в неупорядоченное состояние можно найти как одно из решений уравнения, обращаящего определитель системы в ноль

$$\text{Det} \left| \Lambda_{ij} - \frac{T}{C_i} \delta_{ij} \right| = 0. \quad (2.19)$$

В многоподрешеточном магнетике такое уравнение будет иметь n решений. Температуре перехода в магнитную структуру, отвечающую равновесной, соответствует собственное значение, для которого собственный вектор матрицы системы (2.17) задает эту структуру [97].

Оценка температуры перехода в парамагнитное состояние в модели среднего поля всегда завышена, однако для объемных магнетиков порядок величины оценивает корректно. Для низкоразмерных магнетиков модель дает большие ошибки, поэтому не применяется. В данном случае при увеличении температуры за счет температурных флуктуаций разрушаются сначала связи с невысокими значениями обмена, поэтому состояние дальнего порядка исчезает при заметно более низких температурах, чем полученных в модели среднего поля [99–101].

После определения магнитной структуры описываются спектры магнитных возбуждений, которые можно в дальнейшем сравнивать с экспериментальными данными.

Для определения частот однородных магнитных возбуждений (магнитного резонанса) вблизи равновесной магнитной структуры используются уравнения Ландау – Лифшица [79, 98]

$$\frac{d\mathbf{M}_i}{dt} = -\gamma[\mathbf{M}_i \times \mathbf{H}_i], \quad (2.20)$$

где $i = 1, \dots, n$ – номера магнитных подрешеток, γ – гиромагнитное отношение*.

Внешнее поле вида: $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}e^{i\omega t}$, где $H_0 \gg h$, ω – круговая частота высокочастотных колебаний поля, по теории линейного отклика, приводит к малым колебаниям намагниченности каждой подрешетки $\mathbf{M}_i = \mathbf{M}_{0i} + \mathbf{m}_i e^{i\omega t}$ (постоянная составляющая намагниченности \mathbf{M}_{0i} находится из минимума энергии (2.15)). Подставляя выражения для внешнего поля и намагниченности в систему векторных уравнений (2.20) и линеаризуя ее по переменным \mathbf{h} и \mathbf{m}_i , получаем систему неоднородных линейных уравнений относительно компонент переменной намагниченности $m_{i\alpha}$ ($3n$ штук):

$$i\omega \mathbf{m}_i = -\gamma[\mathbf{m}_i \times \mathbf{H}_{0i}] - \gamma[\mathbf{M}_{0i} \times \mathbf{h}_i], \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.21)$$

Положим $\mathbf{h}_i = 0$, тогда получим однородную систему, из которой можем найти частоты собственных колебаний намагниченности, приравнявая определитель системы нулю. Эти частоты и будут частотами магнитного резонанса.

Собственные векторы однородной системы уравнений (2.21) дадут возможность получить (с точностью до множителя) компоненты переменных намагниченностей подрешеток \mathbf{m}_i . Суммируя компоненты x , y , z по всем подрешеткам, получаем суммарную переменную намагниченность системы для каждой частоты. Если для какой-либо частоты эта величина равна нулю, то эта частота не возбуждается однородным магнитным полем, и в спектре магнитного резонанса она будет отсутствовать [79].

Континуальное приближение в описании магнитной подсистемы позволяет определить как равновесную структуру, так и частоту однородных магнитных возбуждений. Для неоднородных колебаний и спиновых волн оно было применено, например, Е. А. Туровым [98]. С другой стороны, более общим является квантовомеханическое представление, в котором

* $\gamma = 1,76 \cdot 10^7$ [79]

определяются и магнитная структура, и спектры возбуждений. Поскольку в настоящей работе рассчитываются микроскопические обменные параметры в паре магнитных ионов, а не макроскопические параметры магнитной энергии, для расчета магнитных возбуждений ян-теллеровских манганитов удобнее пользоваться именно спин-гамильтонианом. В следующем параграфе рассмотрен спин-волновой формализм.

2.4 Приближение спиновых волн

Процесс моделирования спиновых волн также, как и однородных магнитных возбуждений, состоит из двух этапов.

Первый этап – определение равновесных направлений магнитных моментов, с которыми будут связаны локальные оси квантования. Для многоподрешеточного магнетика (в особенности с неколлинеарными подрешетками) необходимо найти равновесное направление магнитного момента в каждой подрешетке. Ось квантования каждой магнитной подрешетки, в общем случае, не совпадает с осью z лабораторной системы координат. Для этой подрешетки необходимо сделать переход к локальной системе координат, в которой ось z' (ось квантования) была бы направлена вдоль равновесного направления спина.

Колебания спинов, создающие спиновую волну, будут происходить около положения равновесия (см., например, в [79, 98, 102]). Для упрощения будем считать, что в каждой подрешетке N магнитных ионов, величины S спинов всех ионов подразумеваются равными. При применении к конкретным соединениям, особенно зарядово-упорядоченным, неравенство спинов для ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} учтено.

Пусть в некоторой системе координат (назовем ее лабораторной) равновесное направление спина подрешетки i задается единичным вектором*

* При этом обозначения полярного и азимутального углов в формуле (2.22) совпадают с углами сверхобменной связи и смешивания орбитальных функций. В дальнейшем будет указано, какой из параметров подразумевается в формуле.

$$\mathbf{S}_i/S_i = (\cos\varphi_i \cos\Theta_i, \sin\varphi_i \cos\Theta_i, \sin\Theta_i). \quad (2.22)$$

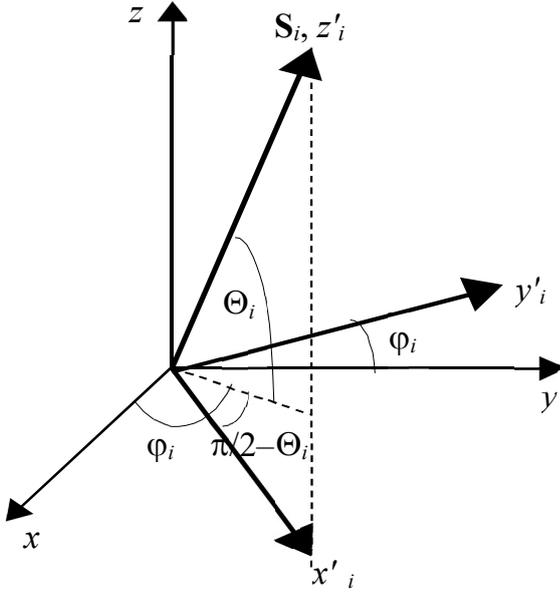


Рисунок 2.1 – Построение локальной системы координат с осью z'_i , направленной вдоль вектора \mathbf{S}_i

Тогда декартовы оси x'_i, y'_i, z'_i , локальной системы координат каждой подрешетки можно выбрать в соответствии с рисунком 2.1 и выразить через углы сферической системы координат Θ_i и φ_i :

$$\begin{aligned} S'_{zi} &= S_{xi} \cos\varphi_i \cos\Theta_i + S_{yi} \sin\varphi_i \cos\Theta_i + S_{zi} \sin\Theta_i, \\ S'_{xi} &= S_{xi} \cos\varphi_i \sin\Theta_i + S_{yi} \sin\varphi_i \sin\Theta_i - S_{zi} \cos\Theta_i, \\ S'_{yi} &= -S_{xi} \sin\varphi_i + S_{yi} \cos\varphi_i. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Следует отметить, что локальная система координат (2.23) записана в самом общем виде, предположений о симметрии и волновом векторе магнитной структуре или направлении магнитного поля не сделано.

Таким образом, для спина в лабораторной системе координат исходя из формулы (2.23) можно записать:

$$\begin{aligned} S_{xi} &= S'_{xi} \cos\varphi_i \sin\Theta_i + S'_{yi} \sin\varphi_i + S'_{zi} \cos\varphi_i \cos\Theta_i, \\ S_{yi} &= S'_{xi} \sin\varphi_i \sin\Theta_i + S'_{yi} \cos\varphi_i + S'_{zi} \sin\varphi_i \cos\Theta_i \end{aligned}$$

$$S_{zi} = -S'_{xi} \cos\Theta_i + S'_{zi} \sin\Theta_i. \quad (2.24)$$

Проекции оператора спина S'_{xi} и S'_{yi} , перпендикулярные оси квантования, заменяются операторами спинового отклонения (в комплексном пространстве) и бозе-операторами рождения и уничтожения спиновых отклонений a^+ , a преобразованием Холстейна – Примакова [103]:

$$S_i^+ = S'_{ix} + iS'_{iy} = \sqrt{2S} \left(1 - \frac{a_i^+ a_i}{2S_i} \right)^{1/2} \cdot a_i,$$

$$S_i^- = S'_{ix} - iS'_{iy} = \sqrt{2S} \cdot a_i^+ \left(1 - \frac{a_i^+ a_i}{2S_i} \right)^{1/2}, \quad (2.25)$$

$$[a_j, a_i^+] = \delta_{ji}$$

и

$$S'_{iz} = S_i - a_i^+ a_i. \quad (2.26)$$

После этого можно разделить магнитную подсистему на n подрешеток, каждая из которых характеризуется парой углов в соответствии с рисунком 2.1. (φ_i, Θ_i) . Тогда гамильтониан (2.9) автор настоящей работы приводит к виду (пренебрегая слагаемыми выше второго порядка по операторам рождения и уничтожения спиновых отклонений):

$$\hat{H}_{\text{mag}} = \hat{H}_0(\varphi_1, \dots, \varphi_n, \Theta_1, \dots, \Theta_n) +$$

$$+ \sum_{i>j} \left(\frac{1}{2} A_{ij} a_i^+ a_j^+ + B_{ij} a_i^+ a_j + \frac{1}{2} A_{ij}^* a_i a_j \right) + \sum_i C_{ii} a_i^+ a_i, \quad (2.27)$$

где матрицы A и B содержат параметры изотропного и анизотропного обменного взаимодействия J_{ij} , A_{ij} , $D_{ij,\alpha\beta}$ ($i \neq j$), а диагональная матрица C содержит параметры одноионной анизотропии $D_{ii,\alpha\beta}$.

Суммирование идет по всем магнитным атомам кристалла, при этом матрицы A и B имеют следующие свойства:

$$A_{ij} = A(\varphi_i, \varphi_j, \Theta_i, \Theta_j), B_{ij} = B(\varphi_i, \varphi_j, \Theta_i, \Theta_j), A_{ij} = A_{ji}, B_{ij} = B_{ji}^*, \quad (2.28)$$

где символ * (звездочка) подразумевает эрмитово сопряжение. Слагаемое C_{ii} возникает в связи с одноионной анизотропией

$$C_{ii} = C(\varphi_i, \Theta_i). \quad (2.29)$$

Слагаемое $\hat{H}_0(\varphi_1, \dots, \varphi_n, \Theta_1, \dots, \Theta_n)$ зависит от равновесных направлений спинов всех n подрешеток и не зависит от спиновых отклонений, следовательно, представляет собой гамильтониан равновесной спиновой системы [102]. Равновесные направления заранее неизвестны, но они находятся из условия минимума энергии, соответствующей гамильтониану \hat{H}_0 , по $2n$ углам, как направления классических векторов [104].

Переход от атомных операторов к магنونным описывается соотношениями:

$$a_i = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)} b(\mathbf{k}, i), \quad a_i^+ = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)} b^+(\mathbf{k}, i), \quad (2.30)$$

где $b^+(\mathbf{k}, i)$, $b(\mathbf{k}, i)$ – операторы рождения и уничтожения магнона с волновым вектором \mathbf{k} на узле i (они подчиняются перестановочным соотношениям для бозе-операторов); N – количество атомов в каждой подрешетке; S – величина спина в единицах \hbar .

С учетом всех преобразований (2.30) гамильтониан (2.27) приобретает вид

$$\begin{aligned} H = & H_0(\varphi_1, \dots, \varphi_n, \Theta_1, \dots, \Theta_n) + \\ & + \frac{2S}{N} \sum_{\substack{i>j, \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}'}} \left(\frac{1}{2} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} A_{m_i l_j} b^+(\mathbf{k}, m_i) b^+(\mathbf{k}', l_j) + \right. \\ & + e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} B_{m_i l_j} b^+(\mathbf{k}, m_i) b(\mathbf{k}', l_j) + \\ & \left. + \frac{1}{2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} A_{m_i l_j}^* b(\mathbf{k}, m_i) b(\mathbf{k}', l_j) \right) + \\ & + \frac{2S}{N} \sum_{i, \mathbf{k}} C_{m_i m_i} b^+(\mathbf{k}, m_i) b(\mathbf{k}, m_i). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Суммирование идет по всему кристаллу, при этом m_i , l_j – это номера подрешеток, к которым относятся магнитные ионы с номерами i и j соответственно. Суммирование по \mathbf{k}' снимается, поскольку

$$\frac{1}{N} \sum_i e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}').$$

Учитывая симметрию кристаллической решетки, можно преобразовать гамильтониан (2.31) к виду:

$$H = H_0(\varphi_1, \dots, \varphi_n, \Theta_1, \dots, \Theta_n) + \frac{2S}{N} \sum_{\mathbf{k}, l, m} \left(\frac{1}{2} \tilde{A}_{lm}(\mathbf{k}) b^+(\mathbf{k}, l) b^+(-\mathbf{k}, m) + \tilde{B}_{lm}(\mathbf{k}) b^+(\mathbf{k}, l) b(\mathbf{k}, m) + \frac{1}{2} \tilde{A}_{lm}^*(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}, l) b(-\mathbf{k}, m) \right), \quad (2.32)$$

$$\tilde{A}_{lm}(\mathbf{k}) = 2SA_{lm} \sum_{m_l} e^{ik\Delta_{m_l}}, \quad \tilde{B}_{lm}(\mathbf{k}) = 2SB_{lm} \sum_{m_l} e^{-ik\Delta_{m_l}} + 2S\delta_{ml} C_{mm}, \quad (2.33)$$

l и m – номера взаимодействующих подрешеток; m_l – ближайшие соседи атомов подрешетки l из подрешетки m ; $\Delta_{m_l} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$; а матрицы $\tilde{A}(\mathbf{k})$ и $\tilde{B}(\mathbf{k})$, очевидно, обладают теми же свойствами, что и матрицы A и B . Таким образом, гамильтониан представляет собой квадратичную эрмитову бозе-форму. Для нахождения собственных значений такой квадратичной формы, то есть энергий возбуждений магнов, существует стандартный метод [104]. Доказано [104], что собственными значениями гамильтониана (2.32) являются собственные числа матрицы:

$$\mathbf{M}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \tilde{B}(\mathbf{k}) & \tilde{A}(\mathbf{k}) \\ -\tilde{A}^*(\mathbf{k}) & -\tilde{B}^*(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

При наличии n подрешеток матрица $\mathbf{M}(\mathbf{k})$ имеет размерность $2n$. Если обозначить собственные значения $\mathbf{M}(\mathbf{k})$ как $E_i(\mathbf{k})$, то различных величин $E_i^2(\mathbf{k})$ имеется всего n штук. Кроме того, $E_i(\mathbf{k})$ – действительные величины [104], за исключением случаев, когда определенная на предыдущем этапе равновесная структура не является устойчивой. Отрицательные значения $E_i(\mathbf{k})$ (n штук) можно отбросить (обоснование приведено, например в книге [104]), поэтому в результате определено n магнонных мод.

В процессе поиска собственных чисел матрицы (2.34) может возникнуть необходимость отбора из оставшихся n мод тех, которые возбуждаются однородным электромагнитным полем высокочастотного диапазона.

Таким образом, получение магнонного спектра разделяется на два основных этапа: нахождение равновесных положений спинов подрешеток и

нахождение энергий колебаний. В случае большого количества подрешеток каждый из этих этапов требует численного расчета.

На первом этапе необходимо найти минимум равновесного гамильтониана, зависящего от $2n$ переменных. Для антиферромагнетика этот этап осложнен еще тем, что при малых магнитных полях и отсутствии анизотропных взаимодействий экстремум функции имеет вид желоба. При включении в гамильтониан (2.9) анизотропии ситуация улучшается, однако малые величины соответствующих членов делают экстремум не слишком ярко выраженным. Кроме того, при отсутствии слабого ферромагнетизма существует неоднозначность минимума относительно замены направления спина какой-либо из подрешеток на противоположное (таким образом, происходит смена номера подрешетки).

На следующем этапе необходимо записать и диагонализировать матрицу размерности $2n \times 2n$. Аналитическая диагонализация в общем случае невозможна, тем более, если первый этап был проделан численно. Из полученных энергий необходимо выбрать те, которые возбуждаются однородным высокочастотным полем.

2.5 Проблемы определения частот многоподрешеточного магнетика

Проблема выбора примитивной магнитной ячейки связана с тем, что до оптимизации магнитной структуры количество одинаковых направлений подрешеточных намагниченностей неизвестно. При увеличении магнитной ячейки увеличивается и количество магнитных мод, в том числе ожидаемых в спектре однородных возбуждений. Например, если взять результат расчета энергий для двухподрешеточного антиферромагнетика и подставить в него обменный параметр с другим знаком (то есть смоделировать ферромагнетик), то получатся две частоты вместо одной. Однако для частоты, которая не получается из расчетов, проведенных для ферромагнетика, суммарная

переменная намагниченность равна нулю. Таким образом, эта мода не может быть возбуждена однородным переменным полем [79].

При удвоении магнитной ячейки в одном из направлений частоты, возбуждаемые в точке границы зоны Бриллюэна, соответствующей этому направлению, переносятся в центр зоны Бриллюэна, что соответствует теоретическому сужению зоны. Появляются дополнительные ветви спиновых волн, а дисперсионные зависимости становятся в данном направлении симметричными относительно $k = 0,5$. Если для удвоения ячейки имеется физическая причина, например появление малых взаимодействий, вызывающих отклонения в магнитной структуре, то, действительно, дополнительные ветви должны наблюдаться. При формальном удвоении эти ветви имеют смысл побочных математических решений. Фактически количество мод должно совпадать с количеством различных равновесных направлений спина [102].

Отбор частот спиновых волн, наблюдаемых в магнитном резонансе, имеет простой алгоритм и сводится к нахождению мод, имеющих ненулевую суммарную переменную намагниченность [79]. Из условия непрерывности дисперсионной зависимости или собственных векторов спиновой волны можно произвести отбор наблюдаемых мод вплоть до точки их пересечения. Дальнейший отбор представляет собой проблему при пересечении или слабом расщеплении ветвей дисперсионной зависимости.

Возникает и другая проблема: взаимодействие, вызывающее удвоение ячейки, может быть малым, а в спектре сразу же появляются моды с большой частотой (как правило, при удвоении ячейки возникают квазиоптические моды). Объяснение этого кажущегося противоречия состоит в том, что малые отклонения магнитной структуры вызывают сигналы слабой интенсивности, которые, в принципе, могут быть вообще не замечены на общем фоне.

Отдельного рассмотрения требует проблема спиновых волн в соединениях, определение равновесной магнитной структуры в которых затруднено вследствие конкуренции обменных взаимодействий между различными парами (так называемых фрустрированных структур). В данных соединениях, помимо регулярных магнитных структур, возможны несоразмерные структуры типа «спираль», спиновые текстуры или спин-

стекольное поведение магнитных моментов [105, 106]. В случае пренебрежения несоразмерной составляющей помимо действительных могут возникнуть мнимые компоненты частот спиновых волн как в центре, так и внутри зоны Бриллюэна. В этом случае существенное увеличение ячейки для учета слабых спиральных компонент приводит к большому количеству низкоинтенсивных мод в спектре, а упрощение структуры – к комплексным частотам.

Выводы главы 2

Для моделирования магнитных структуры и спектров спиновых возбуждений могут быть применены как спиновый гамильтониан, так и свободная энергия магнитной подсистемы. Для моделирования температурных зависимостей используется свободная энергия в приближении молекулярного поля.

Поскольку манганиты, как и большинство ян-теллеровских магнетиков, характеризуются многоподрешеточной магнитной структурой, определение равновесной магнитной структуры и частот спектра возбуждений становится задачей с большим количеством переменных. Для решения этой задачи автором разработан комплекс программ на языке Fortran (до 24 подрешеток). Поиск равновесных магнитных структур для 32 и 40 подрешеток реализован автором в системе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica [107].

Приведенный в данной главе алгоритм симметричного анализа магнитных структур, поиска равновесных направлений намагниченностей и определение частот спиновых возбуждений применяется к чистым и зарядово-упорядоченным манганитам.

В главах 3–5 проводится моделирование магнитных подсистем диэлектрических манганитов с разным составом, чтобы из известной кристаллической структуры через орбитально-зависимые магнитные взаимодействия описать магнитные структуры и спектры спиновых возбуждений.

3 Сверхобменное взаимодействие в кристаллах с подрешеткой Mn^{3+} . Редкоземельные манганиты $RMnO_3$

Открытие колоссального магнетосопротивления в допированных манганитах лантана вызвало новый интерес к $LaMnO_3$ и родственным орторомбическим манганитам $RMnO_3$. Множество исследований манганитов было посвящено свойствам помимо колоссального магнетосопротивления. Данная работа не рассматривает электрические свойства манганитов, однако использует и объясняет экспериментально выявленные магнитные свойства.

Для $RMnO_3$ характерна сильная связь спиновых, орбитальных и решеточных степеней свободы. Выявление особенностей этой связи для родительских кристаллов $RMnO_3$ представляется важным и при объяснении свойств допированных соединений.

Кристаллическая структура орторомбических манганитов описывается пространственной группой симметрии $Pnma$ [108, 109] (номер 62 в международных таблицах [110]), примитивная ячейка содержит четыре формульных единицы.

Кристаллическая структура орторомбических манганитов в некоторых экспериментальных работах описывается не только группой симметрии $Pnma$, но и $Pbnt$. Это одна и та же группа пространственная группа симметрии, но имеющая центр на разных ионах $RMnO_3$ и разное обозначение осей. Так, оси a, b, c группы $Pnma$ соответствуют осям b, c, a группы $Pbnt$. В данной работе все экспериментальные результаты других авторов приведены в оси и обозначения $Pnma$.

Наличие орбитальной структуры в $RMnO_3$ обуславливает магнитные свойства этого соединения. Исследования резонансного рентгеновского рассеяния [51] подтвердили существование орбитальной структуры в манганите лантана. Кооперативные ян-теллеровские искажения, в связи с

которыми устанавливается орбитальная структура, сохраняются до температуры $T_0=750$ К [65].

Экспериментальные исследования [44, 93] показали, что ниже температуры $T_N = 140$ К кристалл LaMnO_3 обладает магнитной структурой A -типа (см. рисунок 1.1) с ориентацией магнитных моментов подрешеток вдоль оси a в обозначения $Pnma$. Качественный анализ на основе правил Гуденафа-Канамори-Андерсона [6, 38, 39] позволяет объяснить ферромагнитный характер изотропного обменного взаимодействия в плоскости ac , а ориентация магнитных моментов вдоль орторомбической оси a ранее связывалась с одноионной анизотропией четвертого порядка [111]. Слабый ферромагнитный момент вдоль оси b объяснялся наличием антисимметричного обмена (1.61) [111].

Среди диэлектрических манганитов разнообразие магнитных структур довольно велико. Так, в орторомбических манганитах встречаются как скошенные магнитные структуры [14, 93], так и спиральные несоразмерные [8, 11], в которых предполагается конкуренция обменных взаимодействий со следующими соседями [8, 11, 42].

В ряду манганитов встречаются также фрустрированные магнетики с гексагональной кристаллической структурой, в которых Mn^{3+} орбитально не вырожден, а конкуренция обменных взаимодействий возникает по геометрическим причинам [112, 113]. Такие кристаллы не рассматриваются в настоящей работе

ViMnO_3 интересен тем, что аналогично манганиту лантана, имеет магнитную ячейку, состоящую из ян-теллеровских ионов Mn^{3+} , но не обладает орторомбической или гексагональной структурой. Его кристаллическая структура описывается пространственной группой $C2/c$ [16, 114] (номер 15 в международных таблицах [110]) и содержит четыре формульные единицы.

Орбитальная структура ViMnO_3 существенно отличается от орбитальной структуры манганита лантана и приводит к конкуренции обменных взаимодействий между ближайшими магнитными соседями [16].

Температура исчезновения ян-теллеровских искажений в BiMnO_3 $T_0=760$ К [115].

Магнитная структура BiMnO_3 – это одноосный ферромагнетик с температурой Кюри $T_C = 100$ К [16].

Ряд работ, посвященных экспериментальному исследованию спектра спиновых волн в LaMnO_3 с помощью рассеяния нейтронов, позволяет определить обменные интегралы в этом соединении, что дает возможность построения зависимости обменных параметров от орбитальной структуры [71, 116].

Исследование магниторезонансных свойств LaMnO_3 ранее считалось невозможным из-за наличия в спектре магнитных возбуждений большой щели [71, 84]. Позже появились экспериментальные исследования температурной [117, 118] и полевой [119] зависимостей частот антиферромагнитного резонанса в субмиллиметровом диапазоне, что позволило выявить некоторые характерные особенности спектра магнитных возбуждений, недоступные для измерения с помощью нейтронного рассеяния.

Резонансные методы исследования магнетиков в связи с их большой точностью всегда считались более информативными по сравнению с дифракционными. В ян-теллеровских магнетиках, где магнитные взаимодействия обладают большой анизотропией и где имеется большое количество различных слабых эффектов, что связано с орбитальной структурой этих соединений, резонанс позволяет с большой точностью исследовать особенности магнитной структуры. Прогресс техники резонансных исследований привел к тому, что имеется возможность исследования магнетиков с большой щелью в спектре. Таким образом, изучение резонансных свойств RMnO_3 стало возможным и представляет несомненный интерес.

В теоретических исследованиях орбитальной структуры манганитов чаще всего применяется модель Кугеля-Хомского [21, 35, 36, 55] и зонные расчеты [30, 32]. встречаются комплексные подходы, объединяющие

обменное взаимодействие, орбитальную структуру и ян-теллеровские искажения. Как правило, такие подходы требуют либо значительных упрощений [120–122] или сложных вычислений [30, 32].

С точки зрения теоретического объяснения спектров спиновых волн и антиферромагнитного резонанса, в работах [71, 116, 117, 119] придерживаются феноменологических моделей исходя из экспериментально известной магнитной структуры LaMnO_3 . Авторы приведенных выше работ используют модель двухподрешеточного магнетика, обладающего одноионной анизотропией, выстраивающей магнитные моменты в точности вдоль оси a (группа $R\bar{3}m$). Этого достаточно для описания дисперсионных зависимостей спиновых волн [71, 116]. Для описания полевой зависимости антиферромагнитного резонанса добавлялись антисимметричный обмен с вектором, направленным вдоль оси c , и изотропное зеемановское взаимодействие [117, 119]. Такая модель качественно описывала зависимости, однако она не согласуется с соображениями симметрии и необъяснима с микроскопической точки зрения.

В данной главе предлагается применение подхода к описанию магнитных структуры и спиновых возбуждений орторомбических редкоземельных манганитов и манганита висмута исходя из кооперативных ян-теллеровских искажений. В ней решается задача определения орбитальных структур в зависимости от редкоземельного иона или висмута, рассчитываются обменные параметры и температуры разрушения магнитного порядка в приближении среднего поля, моделируется магнитная структура и влияние внешнего давления и немагнитного допирования на орбитальную и магнитную структуры.

3.1 Кристаллическая и орбитальная структуры $R\text{MnO}_3$

3.1.1 Кристаллическая и орбитальная структуры орторомбических редкоземельных манганитов

В этом параграфе будут рассмотрены манганиты $R\text{MnO}_3$ с орторомбической структурой, экспериментально исследованной в работах [14, 65, 108, 111, 123] с $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Y}$.

При низких температурах орторомбические манганиты находятся в орторомбической O' -фазе, а при повышении температуры или слабом допировании переходят в квази-кубическую фазу O^* . Общим фазам соответствует пространственная группа $Pnma$ [110, 124]. Они отличаются прежде всего параметрами примитивной ячейки

$$b/\sqrt{2} < c < a \text{ для } O', b/\sqrt{2} \sim c \sim a \text{ для } O^*. \quad (3.1)$$

Орторомбическое искажение идеальной перовскитной решетки в манганитах может быть представлено в виде трех базисных искажений [124].

1. Искражение R -типа представляет собой поворот кислородных октаэдров вокруг оси $[1\ 1\ 0]_p$ идеального перовскита с удвоением ячейки по всем трем осям ($\{k_{13}\} \tau_9 (C_1\ C_1\ 0)$ в обозначениях Ковалева [124] или $(\varphi\ \varphi\ 0)$ в обозначениях [125]).
2. Искражение M -типа представляет собой поворот кислородных октаэдров вокруг оси $[0\ 0\ 1]_p$ с удвоением ячейки по двум осям ($\{k_{11}\} \tau_3 (0\ 0\ C_2)$ в обозначениях [124] или $(0\ 0\ \psi)$ обозначениях [125]).
3. Искражение ε -типа (Q_2) описывает деформацию кислородного октаэдра e_g -типа с удвоением по двум осям ($\{k_{11}\} \tau_5$ в обозначениях [124] и с выбором луча $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]_p$).

Соответствующие базовые искажения сопровождаются подстройкой решетки.

В O^* фазе отсутствует e_g -искажение Q_ε , а поворотные искажения остаются. Моделирование кристалла LaMnO_3 в рамках модели парных

потенциалов показало, что ε искажение связано с электрон-решеточным взаимодействием (кооперативный эффект Яна – Теллера), а повороты обусловлены решеточными эффектами [72].

Для дальнейшего рассмотрения очень важно ε -искажение решетки. Применяя формулы (1.29), (1.30), можно вычислить величину локальных искажений e_g -типа. Локальные искажения кислородного октаэдра задаются симметризованными координатами e_g -типа Q_0, Q_ε (Q_3, Q_2) (см. рисунок 1.7), которые выражаются через постоянные решетки (a, b, c), и параметры смещений подрешетки кислорода (v_x, v_z) в примитивной ячейке O' фазы [68], собранные в таблицах 3.1 и 3.2:

$$\begin{aligned} Q_0 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left[b - \frac{1}{\sqrt{2}}(a + c) \right], \\ Q_\varepsilon &= \sqrt{2}(v_x a + v_z c). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Знак искажения Q_ε («+» или «-» у соседних ионов Mn^{3+} в плоскости ac меняется. Это отражено как смена вытянутых осей распределения электронных плотностей на рисунке 3.1.

В рамках модели (1.8) вибронного (электронно-колебательного) взаимодействия определяющую роль в формировании орбитальной структуры играет линейный вклад (1.3). Постоянная линейного электронно-колебательного взаимодействия в октаэдрическом окружении кислорода для ионов Mn^{3+} отрицательна ($V_e < 0$), поэтому константы эффективного вибронного гамильтониана будут равны

$$\alpha_{1,n} = -|V_e| Q_{0n}, \alpha_{2,n} = -|V_e| Q_{\varepsilon n}, \quad (3.3)$$

где n – номер иона Mn^{3+} в соответствии с рисунком 3.1.

Таблица 3.1 – Координаты атомов в базисе примитивной ячейки O' - и O^* - фаз

| Ион (позиция) | $X(a)$ | $Y(b)$ | $Z(c)$ |
|----------------|---------------------|---------------|------------------------|
| La ($4c$) | V_{RX} | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2} + V_{RZ}$ |
| Mn ($4a$) | 0 | 0 | 0 |
| O_a ($4c$) | u_x | $\frac{1}{4}$ | u_z |
| O_p ($8d$) | $\frac{1}{4} + v_x$ | $-v_y$ | $\frac{1}{4} + v_z$ |

Таблица 3.2 – Величины структурных параметров $RMnO_3$, используемых в таблице 3.1 (параметры искажений, связанные с R -ионом, не приведены); температура измерения кристаллической структуры $T = 295$ К для всех соединений, кроме $LaMnO_3$ в [108] ($T = 14$ К)

| R | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | u_x | u_z | v_x | v_y | v_z | Источник |
|-----|---------------|---------------|---------------|---------|---------|--------|--------|---------|----------|
| La | 5,739 | 7,672 | 5,532 | -0,014 | -0,075 | 0,057 | 0,039 | -0,025 | [108] |
| | 5,7473 | 7,6929 | 5,5367 | -0,0126 | -0,0745 | 0,0566 | 0,0384 | -0,0244 | [109] |
| Pr | 5,8084 | 7,5806 | 5,4434 | -0,024 | -0,075 | 0,064 | 0,046 | -0,045 | [14] |
| | 5,8129 | 7,5856 | 5,4491 | -0,0181 | -0,0834 | 0,0674 | 0,0430 | -0,0349 | [108] |
| Nd | 5,854 | 7,557 | 5,380 | -0,027 | -0,068 | 0,081 | 0,046 | -0,049 | [111] |
| | 5,8317 | 7,5546 | 5,4170 | -0,021 | -0,0878 | 0,0688 | 0,045 | -0,0359 | [109] |
| Tb | 5,8317 | 7,4025 | 5,2931 | -0,0333 | -0,1038 | 0,0762 | 0,0510 | -0,0461 | [109] |
| Dy | 5,8337 | 7,3778 | 5,2785 | -0,0358 | -0,1092 | 0,0776 | 0,0521 | -0,0472 | [109] |
| Ho | 5,8354 | 7,3606 | 5,2572 | -0,0378 | -0,1113 | 0,0781 | 0,0534 | -0,0487 | [109] |
| Er | 5,7932 | 7,3486 | 5,2262 | -0,0354 | -0,1114 | 0,0766 | 0,0542 | -0,0497 | [109] |
| Y | 5,8029 | 7,3643 | 5,2418 | -0,034 | -0,1093 | 0,0766 | 0,0520 | -0,0495 | [109] |
| | 5,8444 | 7,3579 | 5,2616 | -0,036 | -0,1521 | 0,0563 | 0,0595 | -0,0429 | [109] |

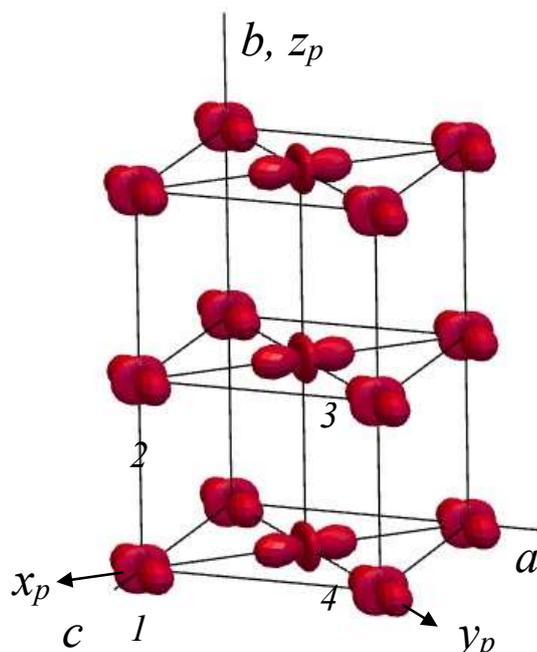


Рисунок 3.1 – Орбитальная структура чистого орторомбического манганита.

Ионы редкоземельных элементов и кислорода опущены; x_p, y_p, z_p – псевдокубические (псевдоперовскитные) оси; a, b, c – орторомбические оси в обозначениях группы $Pnma$; числа нумеруют подрешетки Mn^{3+}

Эти искажения удобно характеризовать полярным углом Θ в соответствии с формулой (1.26). Из соображений симметрии, для группы $Pnma$ углы e_g -искажений кислородных октаэдров, окружающих магнитные ионы, соотносятся следующим образом (нумерацию см. рисунок 3.1):

$$\Theta_1 = 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_3 = \Theta_4 = \Theta. \quad (3.4)$$

Для некоторых манганитов можно рассчитать параметры кристаллической структуры, влияющие на магнитные взаимодействия (таблица 3.3). Здесь Θ – угловая характеристики искажений e_g -типа окружения ионов Mn^{3+} ; φ – поворотные искажения R -типа окружения ионов Mn^{3+} ; ψ – поворотные искажения M -типа окружения ионов Mn^{3+} ; φ_b – угол сверхобменной связи между ионами Mn^{3+} при ориентации пары вдоль оси b , φ_{ac} – угол сверхобменной связи между ионами $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ при ориентации пары в плоскости ac ; r_b – расстояние между ионами $Mn-O$ при ориентации пары вдоль оси b ; r_{ac}^l, r_{ac}^{sh} – длинное и короткое расстояния между ионами $Mn-O$ при ориентации пары в плоскости ac (в обозначениях $Pnma$).

Таблица 3.3 – Параметры искажений орторомбических кристаллов $RMnO_3$, используемые при расчете обменных параметров

| R | $\Theta, ^\circ$ | $\varphi, ^\circ$ | $\psi, ^\circ$ | $r_b, \text{Å}$ | $r_{ac}^l, \text{Å}$ | $r_{ac}^{sh}, \text{Å}$ | $\varphi_b, ^\circ$ | $\varphi_{ac}, ^\circ$ | Источник |
|-----|------------------|-------------------|----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|----------|
| La | 287,8 | 12,3 | 9,9 | 1,97 | 2,18 | 1,91 | 155,1 | 154,8 | [108] |
| | 287,1 | 12,1 | 9,9 | 1,97 | 2,17 | 1,91 | 155,5 | 155,1 | [109] |
| Pr | 301,2 | 12,2 | 12,3 | 1,94 | 2,17 | 1,97 | 154,4 | 148,7 | [14] |
| | 290,9 | 13,5 | 12,6 | 1,95 | 2,21 | 1,91 | 152,4 | 150,5 | [109] |
| Nd | 290,5 | 11,0 | 15,9 | 1,93 | 2,24 | 1,92 | 156,2 | 145,1 | [111] |
| | 291,5 | 14,1 | 12,9 | 1,95 | 2,22 | 1,905 | 150,9 | 149,6 | [109] |
| Tb | 295,5 | 16,5 | 14,9 | 1,94 | 2,22 | 1,905 | 145,0 | 145,4 | [109] |
| Dy | 295,7 | 17,3 | 15,2 | 1,94 | 2,22 | 1,90 | 143,2 | 144,7 | [109] |
| Ho | 296,3 | 17,6 | 15,5 | 1,94 | 2,22 | 1,90 | 142,5 | 144,1 | [109] |
| Er | 296,2 | 17,6 | 15,3 | 1,94 | 2,20 | 1,90 | 142,9 | 143,9 | [109] |
| Y | 296,3 | 17,3 | 15,3 | 1,94 | 2,20 | 1,90 | 143,5 | 144,6 | [109] |
| | 314,4 | 23,5 | 11,7 | 2,01 | 2,14 | 1,96 | 133,0 | 146,8 | [126] |

3.1.2 Кристаллическая и орбитальная структура BiMnO_3

Соединение BiMnO_3 рассматривается отдельно. Несмотря на схожесть химической формулы, соединение обладает моноклинной структурой, описываемой группой симметрии $C2/c$ [16, 114]. Параметры кристаллической структуры описаны в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Параметры кристаллической решетки BiMnO_3

| $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $\alpha, ^\circ$ | $\beta, ^\circ$ | $\gamma, ^\circ$ |
|---------------|---------------|---------------|------------------|-----------------|------------------|
| 9,5473 | 5,6167 | 9,8699 | 90 | 110 | 90 |

Таблица 3.5 – Координаты ионов в долях постоянной решетки кристалла BiMnO_3 для группы симметрии $C2/c$.

| Ион | x | y | z |
|------------------------------|--------|--------|--------|
| Bi (4 <i>f</i>) | 0,1375 | 0,2114 | 0,1269 |
| Mn (2 <i>e</i>) | 0,0 | 0,219 | 0,75 |
| Mn (2 <i>d</i>) | 0,25 | 0,25 | 0,5 |
| O ₁ (4 <i>f</i>) | 0,097 | 0,173 | 0,578 |
| O ₂ (4 <i>f</i>) | 0,145 | 0,568 | 0,366 |
| O ₃ (4 <i>f</i>) | 0,356 | 0,547 | 0,166 |

Для моноклинного кристалла, в котором линии связи Mn–O, Mn–Mn не являются взаимно перпендикулярными, сложно выбрать оси для идеального октаэдра, которые необходимо найти с целью определения орбитальной структуры по формулам (1.15)–(1.34). В манганите лантана [68] и титанатах [28] оси октаэдров $[\text{MO}_6]$ ($M = \text{Mn}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$) ортогональны по связям $M\text{--O}$. В случае BiMnO_3 система координат, связанная с осями октаэдров $[\text{MnO}_6]$, не декартова. Моноклинная кристаллическая решетка с пространственной группой симметрии $C2/c$ обладает неортогональным набором векторов решетки [16], поэтому направления a, b, c пространственной группы неудобны для описания орбитальной и магнитной структур. Использование так называемых «псевдоперовскитных осей» (x_p, y_p, z_p), являющихся взаимно перпендикулярными и направленными примерно вдоль связей Mn–Mn,

упрощает задачу определения орбитальной структуры и описания обменных взаимодействий.

Для выбора декартовой системы координат, связанных с кубической ячейкой, предполагается, что псевдоперовскитные оси x_p и y_p направлены вдоль взаимно перпендикулярных связей $Mn_{1e}-Mn_{1d}$, а ось z_p выбрана в направлении, перпендикулярном плоскости $x_p y_p$ вдоль $Mn_{2e}-Mn_{2d}$ (вектор e_3 на рисунке 3.2). Не-ортогональная линия $Mn_{1e}-Mn_{1d}$ отклоняется от оси z_p . В соседнем октаэдре линия $Mn_{2e}-Mn_{2d}$ отклоняется от оси x_p (вектор e_1 на рисунке 3.2). Взаимное расположение векторов решетки моноклинной и «псевдоперовскитной» систем координат приведено на рисунке 3.2.

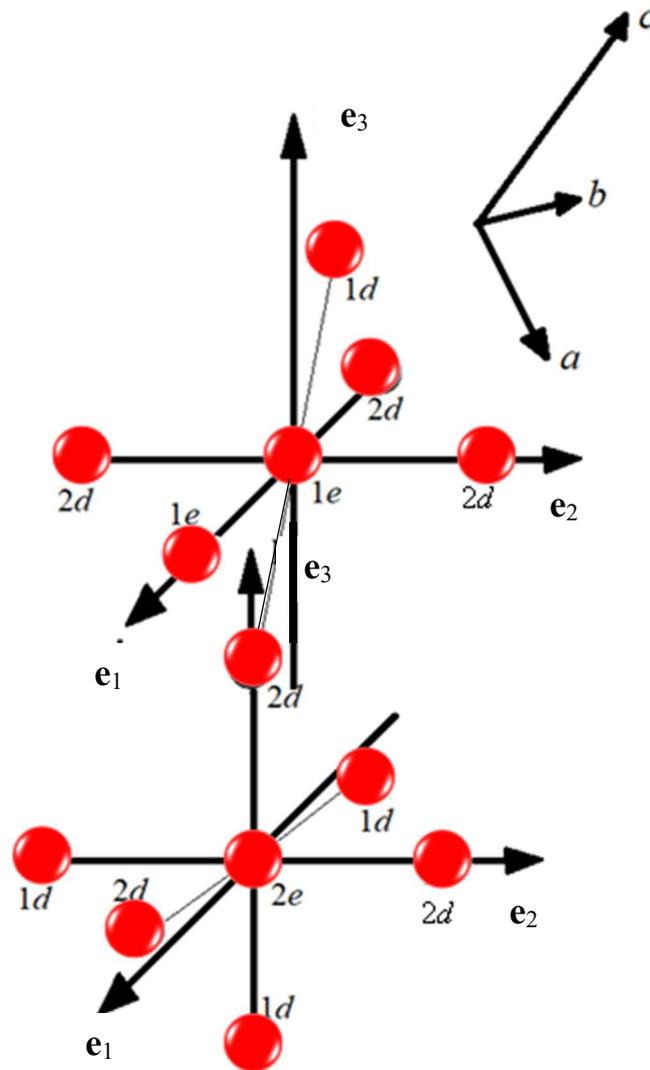


Рисунок 3.2 – Псевдоперовскитная система координат $BiMnO_3$ по отношению к подрешетке ионов Mn^{3+}

Координаты ионов и оси октаэдра переводятся в псевдоперовскитную декартову систему координат. Преобразование позволяет моделировать орбитальную и магнитную структуру, но количественное описание может отличаться, если иначе выбрать оси для проекции симметризованных искажений.

Декартовы орты в моноклинной ячейке после преобразования выражаются как

$$\mathbf{e}_{1m} = \frac{\mathbf{a}}{a}, \mathbf{e}_{2m} = \frac{\mathbf{b}}{b}, \mathbf{e}_{3m} = \frac{1}{\sin\beta} \left(\frac{\mathbf{c}}{c} - \frac{\mathbf{a}}{a} \cos\beta \right), \quad (3.5)$$

где a , b , c – величины постоянных решетки ViMnO_3 , а \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – векторы примитивной ячейки ViMnO_3 .

Орты псевдоперовскитной системы координат, связанные с осями неискаженных октаэдров, для структуры, заданной таблицами 3.4 и 3.5, находятся следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= (-0,82; -0,04; 0,58), \\ \mathbf{e}_2 &= (-0,37; 0,73; -0,57), \\ \mathbf{e}_3 &= (-0,40; 0,68; 0,61). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Орбитальная структура манганита висмута определяется не только электронно-колебательным взаимодействием с локальным кислородным окружением e_g -типа (симметризованные координаты искажений $Q_{\theta n}$ и $Q_{\varepsilon n}$; см. рисунок 1.7), как, например в манганите лантана. Значительную роль в формировании орбитального упорядочения здесь играют нелинейные вклады (формулы (1.3), (1.20)) от искажений ближайшего окружения e_g - и t_{2g} -типа (симметризованные координаты искажений Q_{xn} , Q_{yn} и Q_{zn} ; см. рисунок 1.9) и вклады от искажений окружения (формула (1.21)), следующего за ближайшим, то есть подрешетки ионов висмута (симметризованные координаты искажений $Q_{\theta n}^R$ и $Q_{\varepsilon n}^R$; см. рисунок 1.10). Симметризованные координаты локального кислородного окружения и окружения вторых соседей Vi^{3+} , а

также угловые параметры орбитальной структуры, рассчитанные только исходя из ближайшего окружения, приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Симметризованные искажения ближайшего окружения ионов Mn^{3+}

| Позиция (подрешетка) Mn^{3+} | $Q_{\varepsilon n}, \text{ \AA}$ | $Q_{\theta n}, \text{ \AA}$ | $Q_{xn}, \text{ \AA}$ | $Q_{yn}, \text{ \AA}$ | $Q_{zn}, \text{ \AA}$ | $Q_{\theta n}^R, \text{ \AA}$ | $Q_{\varepsilon n}^R, \text{ \AA}$ | $\Theta_n^0, ^\circ$ |
|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| $2e (1e)$ | 0,27 | -0,14 | 0,13 | 0,13 | 0,39 | -0,107 | 0,12 | 299 |
| $2e (2e)$ | 0,27 | -0,14 | 0,13 | 0,13 | 0,19 | -0,107 | 0,12 | 299 |
| $2d (1d)$ | -0,37 | -0,16 | -0,05 | -0,63 | -0,39 | -0,04 | 0,25 | 67 |
| $2d (2d)$ | -0,06 | 0,41 | 0,12 | 0,08 | 0 | -0,04 | 0,25 | 172 |

Расчет коэффициентов в гамильтониане вибронного взаимодействия (1.8) произведен оценочно:

$$\alpha_{1,n} = -|V_e| Q_{\theta,n} - \alpha_{\theta,n}; \alpha_{2,n} = -|V_e| Q_{\varepsilon,n} - \alpha_{\varepsilon,n}, \quad (3.7)$$

где n нумеруют подрешетку марганца ($n = 1e, 2e, 1d, 2d$).

Основной вклад в эти коэффициенты дает линейное электронно-колебательному взаимодействию:

$$\begin{aligned} -|V_e| Q_{\theta,e} &= 0,18 \text{ эВ}, \\ -|V_e| Q_{\varepsilon,a} &= -0,32 \text{ эВ}, \\ -|V_e| Q_{\theta,1d} &= 0,10 \text{ эВ}, \\ -|V_e| Q_{\varepsilon,1d} &= 0,32 \text{ эВ}, \\ -|V_e| Q_{\theta,2d} &= -0,36 \text{ эВ}, \\ -|V_e| Q_{\varepsilon,2d} &= -0,005 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Волновые функции подрешеток марганца для $ViMnO_3$ определяются формулой (1.15). Углы смешивания орбитальных функций для различных позиций имеют разную величину (см. таблицу 3.6), поскольку позиции $2e$ и $2d$ обладают различной локальной симметрией. Орбитальное упорядочение описывается соотношением, учитывающим пространственную симметрию кристалла:

$$\Theta_{1e} = \Theta_{2e} = \Theta_e, \Theta_{1d} \approx 4\pi/3 - \Theta_{2d} = \Theta_d. \quad (3.8)$$

Знак приближенного равенства в формуле (3.8) означает, что строгое равенство, которое должно выполняться из соображений симметрии,

нарушено при расчете параметров Θ_d в описанной процедуре выбора осей «идеального» октаэдра (см. таблицу 3.6). Сильная деформация кислородного октаэдра, не сохраняющая прямые углы между осями, является причиной неточного определения параметров волновой функции (1.15).

В соответствии с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсона, орбитальная структура, приведенная на рисунке 3.3, подразумевает различные знаки обменных взаимодействий ионов марганца в парах в зависимости от ориентации пары.

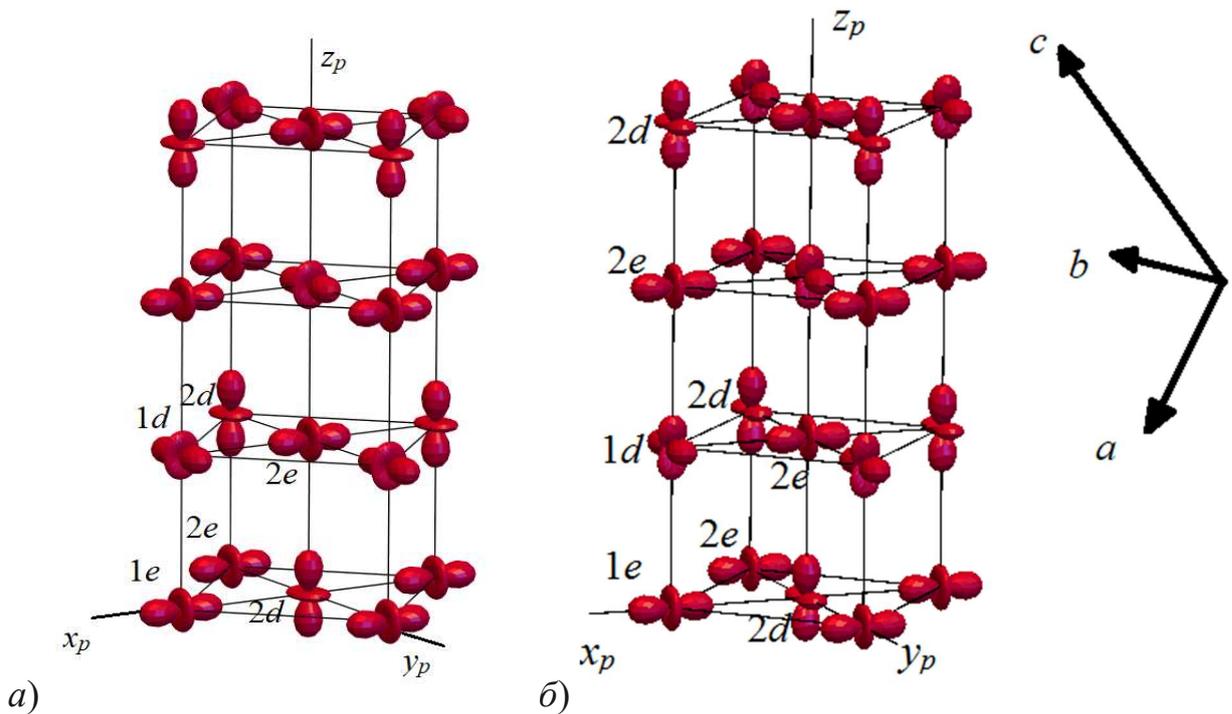


Рисунок 3.3 – Орбитальная структура BiMnO_3 *a* – с учетом только локальных искажений кислородных октаэдров; *б* – обеспечивающая ферромагнитное упорядочение спинов

Для пар $1e-1d$, $2e-1d$ (вдоль осей x_p , y_p), $1e-2d$, $2e-2d$ (вдоль осей x_p , z_p) сверхобменное взаимодействие должно быть ферромагнитным, а в парах $1e-1d$, $2e-1d$ (вдоль оси z_p), $1e-2d$, $2e-2d$ (вдоль оси y_p) оно антиферромагнитно. При этом взаимодействия конкурируют, оставляя возможность (в зависимости от величины обменных параметров) сформировать как ферромагнитное, так и антиферромагнитное упорядочение в кристалле BiMnO_3 . Углы смешивания орбитальной структуры $\Theta_e = 300^\circ = 5\pi/3$, $\Theta_d = 67^\circ \approx 0,373\pi$ (выделены

жирным шрифтом в таблице 3.6) приводят к величинам обменных параметров, не соответствующим экспериментально определенной магнитной структуре F -типа [16] (ферромагнитное упорядочение; см. рисунок 1.1). Однако учет нелинейных вкладов и вкладов от вторых соседей в электронно-колебательное взаимодействие (1.19)–(1.24) меняет орбитальные состояния позиции $4d$. Параметры этих вкладов не определены из-за недостатка экспериментальных данных, однако могут быть оценены исходя из необходимости соответствия расчетной магнитной структуры экспериментальной.

Для определения возможности ферромагнитной структуры в зависимости от V_b , N_e , V_e^R необходимо учитывать следующие условия.

1. Экспериментальное значение температуры Кюри составляет $T_C = 100$ К [16, 115], Параметры сверхобмена должны давать адекватную оценку температуры Кюри. не меняя ее более чем на 5%.
2. Расчетные энергии антиферромагнитных структур C - и A -типа должны быть выше, чем энергии ферромагнитной структуры F -типа.
3. Величины дополнительных вкладов в вибронный гамильтониан (1.19) должны быть меньше по абсолютному значению, чем основной вклад линейного вибронного взаимодействия (1.3).

Для определения углов орбитальной структуры нет необходимости находить точные значения констант вибронного взаимодействия, достаточно оценить их величины по отношению к V_e (см. формулу (1.24)). Поскольку константы V_e , V_e^R , N_e и V_b имеют разные размерности, их величины невозможно сравнивать. Для сравнения оценим величины вкладов в вибронный гамильтониан, оценив сверху все симметризованные искажения радиусом Бора $a_B = 0,529$ Å. Коэффициенты при орбитальных операторах X_0 , X_ϵ в выражениях (1.3) $V_e^* = V_e a_B$, $V_e^{R*} = V_e^R a_B$, $V_b^* = V_b a_B^2$ и $N_e^* = N_e a_B^2$ имеют размерность энергии. Для них составляются безразмерные отношения V_b^{R*} / V_e^* ,

V_b^*/V_e^* , N_e^*/V_e^* . На рисунке 3.4 изображена область отношений V_b^*/V_e^* , N_e^*/V_e^* , V_e^{R*}/V_e^* , удовлетворяющая условиям 1–3.

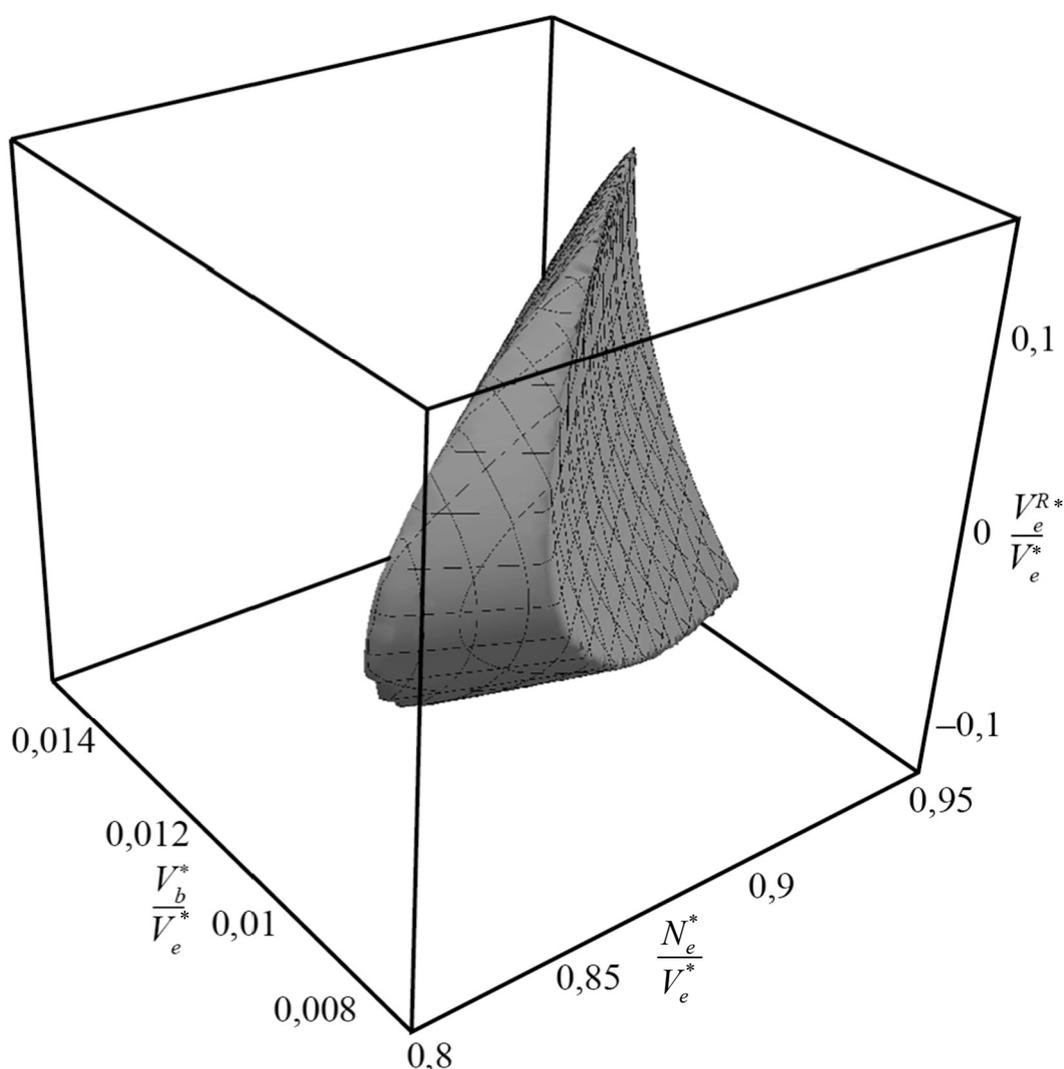


Рисунок 3.4 – Диаграмма относительных вибронных констант, позволяющих смоделировать ферромагнитную структуру за счет орбитального упорядочения

Температура Кюри берется приблизительно от 95 К до 105 К в рамках приближения среднего поля. Диаграмма (рисунок 3.4) показывает, что решающая роль формирования ферромагнетизма принадлежит ангармоническому вкладу по e_g искажениям (второе слагаемое формулы (1.20)). Константа N_e должна быть достаточно большой.

Модифицированная орбитальная структура обычно имеет тот же вид (см. рисунок 3.3). Формы орбиталей заметно изменены только у ионов марганца позиции $1d$ от $d_{3y^2-r^2}$ до $d_{y^2-z^2}$.

С учетом диаграммы на рисунке 3.4 в таблице 3.7 приведены углы Θ^* , вычисленные для одного из наборов параметров $V_b^{R^*}/V_e^*$, V_b^*/V_e^* , N_e^*/V_e^* , отвечающего F -структуре (ферромагнитное упорядочение). Для соблюдения симметричных соотношений (3.8) взяты угловые параметры, приведенные в скобках.

Таблица 3.7 – Углы смешивания орбитальных состояний манганита висмута

| Параметры ЭКВ | Углы смешивания орбитальных функций, ° |
|--------------------------|--|
| $V_b^{R^*}/V_e^* = 0,05$ | $\Theta_{1e}^* = 300$ |
| $V_b^*/V_e^* = 0,008$ | $\Theta_{2e}^* = 300$ |
| $N_e^*/V_e^* = 0,82$ | $\Theta_{1d}^* = 88(\sim 90)$ |
| | $\Theta_{2d}^* = 145(\sim 150)$ |

Следует отметить, что орбитальная структура манганита висмута достаточно устойчива с температурой и сохраняется вплоть до $T_0=760$ К, согласно экспериментальным данным [115].

3.2 Обменное взаимодействие и одноионная анизотропия в $R\text{MnO}_3$

3.2.1 Обменное взаимодействие и одноионная анизотропия в орторомбических редкоземельных манганитах

Согласно (1.47)–(1.49), (1.63) и (1.66), обменное и зеемановское взаимодействия, а также одноионная анизотропия зависят не только от спиновых, но и от орбитальных переменных. С учетом орбитальной структуры (3.4) в соединениях можно выделить два типа обменных параметров:

$$J_{ij}^b(\Theta) = \frac{J_{0,1} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} (1 - 2\alpha \cos \Theta + \beta \cos^2 \Theta),$$

$$J_{ij}^{ac}(\Theta) = \frac{J_{0,1} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} \left(1 + \alpha \cos \Theta + \beta \left(\cos^2 \Theta - \frac{3}{4} \right) \right). \quad (3.9)$$

Знаки обменных параметров в плоскости ac могут меняться, а параметр обмена в парах вдоль оси b демонстрирует антиферромагнитный характер взаимодействия независимо от величины углового параметра Θ (рисунок 3.5).

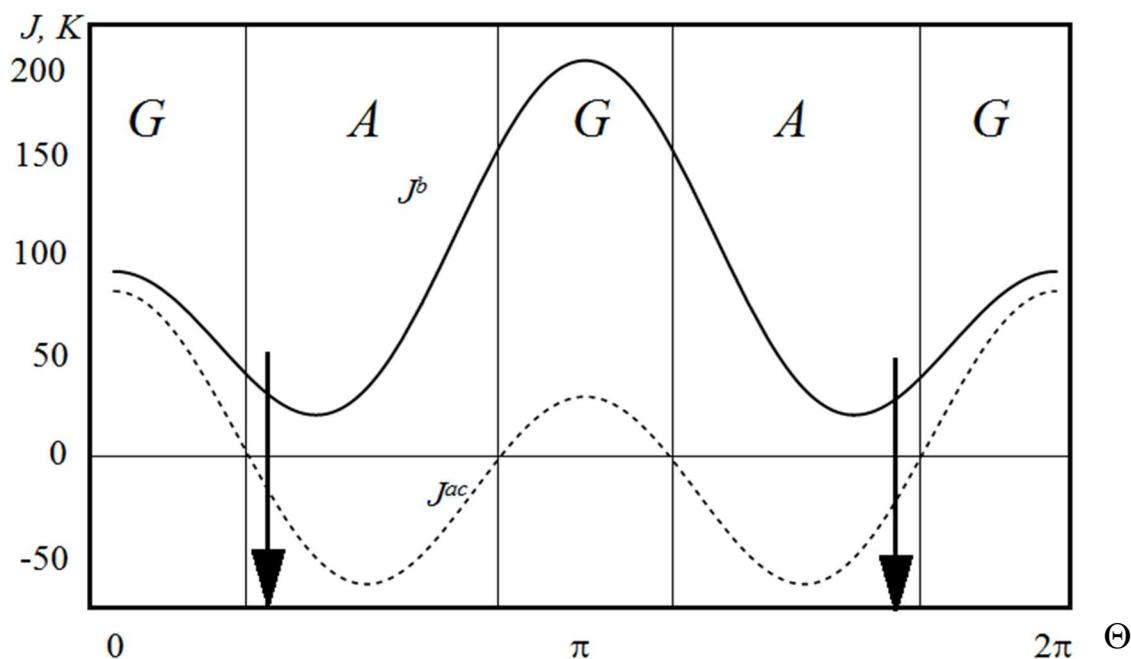


Рисунок 3.5 – Орбитальная зависимость сверхобменного взаимодействия орторомбических манганитов. Стрелки обозначают орбитальное состояние ионов Mn^{3+} в $LaMnO_3$. Буквы A и G обозначают типы магнитного упорядочения в соответствии с рисунком 1.1

Соотношение знаков обменных параметров J^b и J^{ac} , в соответствии с экспериментом [6, 71, 116], приводит к магнитной структуре A -типа (см. рисунок 1.1). По правилам Гуденафа-Канамори-Андерсона орбитальная структура, приведенная на рисунке 3.1, подразумевает ферромагнитный сверхобмен в плоскости ac (между подрешетками 1 и 2, 3 и 4) и антиферромагнитный – вдоль оси b (между подрешетками 1 и 4, 2 и 3).

Температура Нееля разрушения магнитного порядка, в соответствии с моделью молекулярного поля (2.19), для A -типа магнитного упорядочения рассчитывается следующим образом:

$$T_N^{\text{theor}} = 2S(J^b - 2J^{ac}), \quad (3.10)$$

где $S = 2$ для Mn^{3+} , J^b и J^{ac} , взятые в кельвинах, рассчитаны по формулам (3.9) для орбитальных структур (3.4).

Используя данные таблицы 3.3 и выражения (3.2)–(3.4), (3.9), (3.10), можно рассчитать обменные параметры и оценить температуры Нееля для некоторых манганитов. Результаты расчетов помещены в таблицу 3.8.

Таблица 3.8 – Обменные интегралы и температуры Нееля для редкоземельных манганитов (в скобках рядом с величинами рассчитанных обменных параметров указаны ссылки на экспериментальные структурные параметры)

| R | J^b, J^{ac} (К) – теор | J^b, J^{ac} (К) – экспер | T_N / η (К) – теор | T_N (К) – экспер |
|----|--------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------|
| La | 13,1; –18,4 [108] | 13,4; –19,2 [71] | 135 | 138 |
| | 12,7; –18,9 [109] | 14,0; –19,4 [116] | 136 | [44, 71, 93] |
| Pr | 20,7; –5,6 [14] | — | 87 | 91 [14, 118] |
| | 14,0; –13,7 [109] | | 112 | |
| Nd | 16,6; –11,0 [111] | — | 104 | 85 |
| | 13,9; –12,9 [109] | | 107 | [111, 118] |
| Tb | 14,5; –9,2 [109] | — | 89 | ~40 [127]* |
| Dy | 13,7; –9,0 [109] | — | 86 | ~40 [127]* |
| Ho | 13,7; –8,5 [109] | — | 83 | ~40 [127]* |
| Er | 14,2; –9,0 [109] | — | 87 | ~40 [127]* |
| Y | 14,4; –9,1 [109] | — | 88 | ~40 [127]* |
| | 13,4; 4,7 [126] | — | 87 | ~40 [127]* |

Так как модель молекулярного поля переоценивает температуру Нееля по сравнению с экспериментом, рассчитанный результат делится на эмпирический фактор $\eta = T_N^{\text{exper}} / T_N^{\text{theor}} = 1,48$ для $LaMnO_3$, где T_N^{exper} и T_N^{theor} – температура Нееля, измеренная и рассчитанная по формуле (2.19), (3.10) из экспериментально определенных обменных параметров. Экспериментальные данные для нахождения этого фактора взяты из работы [71].

Сравнение с экспериментальными работами показывает, что теоретическая оценка и экспериментальная температура разрушения магнитного порядка убывают вместе с уменьшением радиуса редкоземельного иона. Исходя из расчетов (см. таблицу 3.8) такое убывание связано с

* Температура перехода из несоизмерной фазы в парамагнитную. Температура перехода из E-фазы в несоизмерную фазу еще ниже [8].

уменьшением ферромагнитного обмена в плоскости ac . Антиферромагнитные обменные параметры в этом ряду меняются несущественно.

Расчет дает оценку T_N для манганитов с $R = \text{Dy, Tb, Ho, Er, Y}$ за счет сверхобменного взаимодействия ближайших магнитных соседей. На экспериментах в этих соединениях вместе A -структурой наблюдалась несоразмерная спиральная структура, а также структура E -типа (см. рисунок 1.1) и низкая температура Нееля [11, 127]. В этом случае может быть учтен обмен со следующими магнитными соседями [11]. Для манганитов редкоземельных ионов с небольшими радиусами такой обмен имеет величину порядка J^{ac} и приводит несоразмерной спиральной структуре и E -структуре, которые не могут быть описаны только лишь одноионной анизотропией или антисимметричным обменом. Такие соединения обладают магнитной фрустрацией. Магнитная структура с поправкой на обменное взаимодействие «следующих за ближайшими» магнитных соседей в рамках данной работы оценена качественно и в дальнейших расчетах не участвует.

Из таблицы 3.8 можно сделать вывод о небольшом разбросе значений обменных параметров и критических температур для манганитов в зависимости от редкоземельного иона. Выход орбитальной структуры из области $1,5\pi < \Theta < 1,73\pi$ с изменением типа магнитной структуры для орторомбических манганитов, по-видимому, не происходит. Исключение составляют данные для структуры [126] YMnO_3 .

Одноионная анизотропия подчиняется соотношениям (1.63), (1.64). Вследствие существующей в манганитах орбитальной структуры (3.4) $D_i > 0$ одинаковы на всех ионах, E_i меняют свой знак на соседних ионах в плоскости ac (значения параметров орбитальной структуры см. в таблице 3.3). Это расположение приводит к тетрагональной анизотропии внутри плоскости с двумя легкими осями (параллельно a и c). После учета поворотных искажений тетрагональная симметрия нарушается.

3.2.2 Обменное взаимодействие и одноионная анизотропия в ViMnO_3

В связи с особенностями кристаллической и орбитальной структур имеются две неэквивалентные позиции марганца, поэтому обменные взаимодействия характеризуются большим количеством параметров по сравнению с орторомбическими манганитами. Параметры обменного взаимодействия ViMnO_3 при учете модифицированной орбитальной структуры заметней различаются в разных направлениях. Наибольшие значения относятся к параметрам сверхобмена в парах, расположенных вдоль оси x_p , – $J^x = -27$ К, а взаимодействия внутри плоскости $y_p z_p$ стали слабее ($\approx \pm 5$ К).

Конкуренция обменных взаимодействий после уточнения орбитальной структуры присутствует, то есть знаки параметров сверхобмена остаются прежними. Соответствующий набор параметров сверхобмена приведен в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Величины рассчитанных обменных параметров ViMnO_3

| Ион Mn^{3+} (рисунок 3.3) | Взаимодействие с ионом | Обмен с ближайшими соседями, К за счет линейного ЭКВ (1.3) | | | Обмен с ближайшими соседями, К за счет улучшенного ЭКВ (1.8) | | |
|---------------------------------------|------------------------|--|-------|-------|--|-------|-------|
| | | J^x | J^y | J^z | J^x | J^y | J^z |
| 1e | 1d | -11 | -11 | 13 | -27,8 | -5,43 | 4,07 |
| | 2d | -13 | 13 | -6 | -27,8 | 4,07 | -5,43 |
| 2e | 1d | -11 | -9 | 13 | -27,8 | -5,43 | 4,07 |
| | 2d | -13 | 13 | -7 | -27,8 | 4,07 | -5,43 |

Полученная (см. рисунок 3.3, б) орбитальная структура наиболее близка к ян-теллеровской структуре (см. рисунок 3.3, а). Значения вибронных констант для манганита висмута не рассчитаны, но можно сравнить с расчетами для других перовскитных соединений. Так, в работе [28], для LaTiO_3 получены величины $V_b^* / V_e^* = -0,02$, $V_e^{R*} / V_e^* = 0,15$. Оцененные значения отношений в данной работе (см. таблицу 3.7) имеют такой же порядок. Значение величины N_e является наибольшим среди дополнительных вибронных взаимодействий. Его можно сравнить с более ранними расчетами

МО ЛКАО тех же параметров взаимодействия в кристалле KCuF_3 [67], где отношение $N_e^*/V_e^* = 0,2$ и с RbMnF_3 [128], где для основного состояния марганца получено отношение $N_e^*/V_e^* = 0,73$. Сравнение показывает, что большое значение, используемое для расчета в таблице 3.7, $N_e^*/V_e^* = 0,82$, может иметь место в случае ионов марганца.

В манганите висмута в соответствии с орбитальной структурой (см. рисунок 3.3) выделяется шесть различных видов обменных параметров:

$$\begin{aligned}
 J_1(\Theta_e, \Theta_d) &= \mathcal{J}'(\Theta_e, \Theta_d); \\
 J_2(\Theta_e, \Theta_d) &= \mathcal{F}(\Theta_e, \Theta_d); \\
 J_3(\Theta_e, \Theta_d) &= \mathcal{J}^x(\Theta_e, \Theta_d); \\
 J_4(\Theta_e, \Theta_d) &= \mathcal{J}'(\Theta_e, 4\pi/3 - \Theta_d); \\
 J_5(\Theta_e, \Theta_d) &= \mathcal{F}(\Theta_e, 4\pi/3 - \Theta_d); \\
 J_6(\Theta_e, \Theta_d) &= \mathcal{J}^x(\Theta_e, 4\pi/3 - \Theta_d).
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Одноионная анизотропия на каждом ионе Mn^{3+} учитывается в виде (1.63), (1.64) с учетом трансформации в лабораторную декартову систему координат, связанную с моноклинной по формуле (3.5). Одноионная анизотропия в псевдоперовскитных осях приведена в таблице 3.10. Для моделирования принято, что константа анизотропии P в формуле (1.63) одинакова для всех ионов Mn^{3+} и совпадает с LaMnO_3 (см. Приложение 2).

Таблица 3.10 – Параметры одноионной анизотропии (1.64) для BiMnO_3 в локальных осях октаэдров (см. рисунок 3.2). Нумерация позиций в соответствии с рисунком 3.3

| Ион Mn^{3+} | Анизотропия, К | | |
|----------------------|----------------|-------------|------------|
| | $D^{xx}=E$ | $D^{yy}=-E$ | $D^{zz}=D$ |
| 1e | -1,7 | 1,7 | 1,7 |
| 2e | -1,7 | 1,7 | 1,7 |
| 1d | 2,0 | -2,0 | 0 |
| 2d | 1,0 | -1,0 | -3,0 |

3.3 Магнитная структуры манганитов $R\text{MnO}_3$

3.3.1 Магнитная структура редкоземельных орторомбических манганитов на примере LaMnO_3

Магнитная структура манганитов LaMnO_3 и PrMnO_3 , определенная в работах [14, 44, 93, 108], является преимущественно антиферромагнитной и описывается антиферромагнитным порядком A -типа (см. рисунок 1.1) по основным направлениям спинов, причем легкая ось намагниченности находится в ac -плоскости. Магнитная структура LaMnO_3 обладает слабым ферромагнитным моментом, направленным вдоль орторомбической оси b [93].

В орторомбических манганитах примитивная магнитная ячейка содержит четыре иона марганца (см. рисунок 3.1), и симметричная классификация возможных магнитных упорядочений A -типа подразумевает две подходящие магнитные структуры: $(A_X F_Y G_Z)$ и $(G_X C_Y A_Z)$ из преобразующихся по неприводимым представлениям группы [95]. В данном обозначении каждая проекция магнитного момента на оси группы $Pnma - X, Y, Z$ – образует одну из базисных магнитных структур (см. рисунок 1.1). Среди этих двух структур слабый ферромагнитный момент есть только в первой.

Для модели четырех магнитных подрешеток запишем гамильтониан, полученный из (2.9):

$$\hat{H}_{\text{mag}} = J^b \sum_{\substack{m>n \\ \text{interplane}}} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) + J^{ac} \sum_{\substack{m>n \\ \text{in plane}}} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) + \sum_n \hat{H}_{\text{an}}^{(n)} + \sum_n \hat{H}_{\text{zeem}}^{(n)}, \quad (3.12)$$

где первое и второе слагаемые отвечают за изотропное обменное взаимодействие в направлении b и в плоскости ac , соответственно; третье слагаемое – сумма вкладов одноионной анизотропии в виде (1.63), (1.64) от каждого иона Mn^{3+} , четвертое слагаемое – сумма вкладов от зеемановского взаимодействия в виде (1.66), (1.67) от каждого иона Mn^{3+} .

Существование поворотов кислородных октаэдров учтено не только зависимостью от угла сверхобменной связи в обменном гамильтониане, но и в остальных слагаемых. Для спиновых переменных в слагаемых одноионной

анизотропии и зеемановского взаимодействия осуществляется переход из локальной системы координат, связанной с осями октаэдра, в общую орторомбическую систему. В обменной части гамильтониана (3.12) отсутствует вклад от анизотропного обменного взаимодействия, в том числе взаимодействия Дзялошинского-Мория, как в (1.60) и (2.9). Для манганитов, особенно для орторомбических $R\text{MnO}_3$, является традиционным включение в модель антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория вида $\mathbf{d}_{ij} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$ [11, 30, 94, 129, 130]. Однако для расчета магнитной структуры данное взаимодействие дает скорее количественный, чем качественный вклад. Его влияние будет отмечено позже без приведения подробных расчетов. Также не добавлен вклад от обменного взаимодействия следующих за ближайшими соседями [11].

Гамильтониан (3.12) преобразуется в магнитную энергию в модели четырех подрешеток с намагниченностями $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_3, \mathbf{M}_4$. Получается следующее выражение для энергии магнитных взаимодействий через базисные векторы магнитных структур (см. рисунки 1.1, 3.1)

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4,$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4,$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4,$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4,$$

$$\begin{aligned} E_{\text{mag}} = & \frac{N}{4} \left\{ J^b [\mathbf{F}^2 - \mathbf{G}^2 - \mathbf{A}^2 + \mathbf{C}^2] + 2J^{ac} [\mathbf{F}^2 - \mathbf{G}^2 + \mathbf{A}^2 - \mathbf{C}^2] + \right. \\ & + a(F_X^2 + G_X^2 + A_X^2 + C_X^2) + b(F_Y^2 + G_Y^2 + A_Y^2 + C_Y^2) + \\ & + c(F_Z^2 + G_Z^2 + A_Z^2 + C_Z^2) + d(F_X A_Y + F_Y A_X + G_X C_Y + G_Y C_X) + \\ & + e(F_X C_Z + F_Z C_X + G_X A_Z + G_Z A_X) + \\ & + f(F_Y G_Z + F_Z G_Y + A_Z C_Y + A_Y C_Z) + \\ & \left. + 4\mu_B [H_X (g_{11} F_X + g_{21} A_X) + g_{22} H_Y + H_Z (g_{13} F_Z + g_{23} A_Z)] \right\}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

где

$$\begin{aligned}
 a &= -\sqrt{3}P \sin \Theta \sin 2\psi, \\
 b &= -P \left(3 \cos \Theta \cos^2 \varphi - \sqrt{3} \sin \Theta \sin^2 \varphi \sin 2\psi \right), \\
 c &= -P \left(3 \cos \Theta \sin^2 \varphi - \sqrt{3} \sin \Theta \cos^2 \varphi \sin 2\psi \right), \\
 d &= -2\sqrt{3}P \sin \Theta \cos 2\psi \sin \varphi, \\
 e &= -2\sqrt{3}P \sin \Theta \cos 2\psi \cos \varphi, \\
 f &= -P \sin 2\varphi \left(3 \cos \Theta + \sqrt{3} \sin \Theta \sin 2\psi \right).
 \end{aligned}
 \tag{3.14}$$

Взаимодействие Дзялошинского-Мория дает дополнительный вклад в величины параметров d , e , f , сохраняя их соотношение для существующих структур манганитов: $|a| > |c| > |b| \gg |e| \gg |d| \sim |f|$.

Составляющие магнитной структуры изображены на рисунке 3.6 в соответствии с классификацией рисунка 1.1 орторомбического манганита без внешнего магнитного поля можем записать как

$$\begin{aligned}
 A_x &\approx 4S, \\
 F_y &\approx -4S \frac{ef + 2d(a - c + 4J^{ac})}{f^2 - 4(a - c + 4J^{ac})(a - b - 2J^{ac})}, \\
 G_z &\approx -4S \frac{2e(a - b - 2J^b) + df}{f^2 - 4(a - c + 4J^{ac})(a - b - 2J^b)}.
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

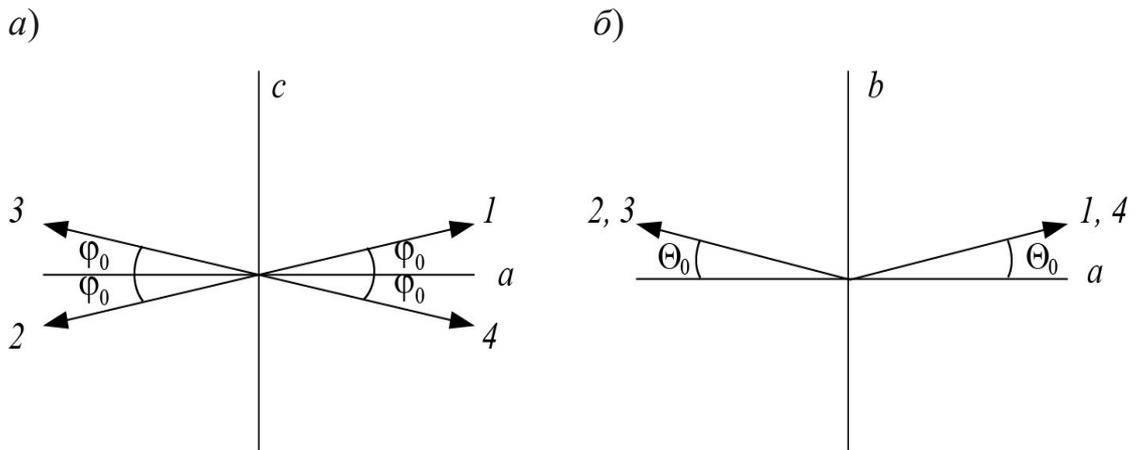


Рисунок 3.6 – Магнитная структура орторомбического манганита (а) A_x и G_z составляющие; (б) F_y составляющая. Здесь углы Φ_0, Θ_0 – характеристики неколлинеарности магнитной структуры

Легко видеть, что при отсутствии поворотных искажений в кристалле $a = c = d = f = 0$, из чего следует, что в этом случае структуры ($A_x \ 0 \ G_z$) и (G_x

0 A_z) становятся эквивалентными. Это согласуется с соображениями симметрии, так как при отсутствии поворотов симметрия кристалла тетрагональная (D_{4h}^5) и оси X и Z эквивалентны.

Благодаря наличию орбитальной структуры выделяется легкая магнитная ось кристалла. В самом деле, поскольку угловая характеристика орбитальной структуры Θ_i , следовательно, и $\sin\Theta_i$, меняет знак на соседних ионах в базисной плоскости, локальные легкие оси меняются от иона к иону и являются взаимно перпендикулярными (см. рисунок 3.1, направление локальных осей одноионной анизотропии соответствуют вытянутым орбиталям). Поскольку между магнитными ионами в этой плоскости обменное взаимодействие ферромагнитно, то спины соседних ионов «притягиваются» к диагонали октаэдров, то есть к осям X или Z , при этом не выстраиваясь полностью вдоль одной из этих осей (см. рисунок 3.6, *a*). Неколлинеарные компоненты магнитной структуры G_z ($e \sim \sin\Theta$) и F_y ($d \sim \sin\Theta$) появляются также вследствие орбитального упорядочения. Наличие F_y -составляющей обусловлено также учетом орторомбичности кристалла, а именно, наличием поворотных искажений октаэдров, характеризуемых углом φ ($d \sim \sin\varphi$, $f \sim \sin 2\varphi$).

Из выражения для энергии видно, что одноионная анизотропия дает вклад в слагаемые, ответственные за неколлинеарность структуры, в частности, за слабый ферромагнетизм. Вследствие большой величины анизотропии эти слагаемые достаточно велики, чтобы пренебречь антисимметричным обменом.

В случае ортоферритов, где кислородное окружение магнитного иона железа близко к идеальному октаэдру и одноионная анизотропия второго порядка по спину пренебрежимо мала, антисимметричный обмен Дзялошинского – Мория играет решающую роль в формировании слабоферромагнитной структуры [131]. В манганитах величина одноионной анизотропии сравнительно велика, поэтому роль антисимметричного обмена в

формировании магнитной структуры можно считать второстепенной. В некоторых расчетах, включая настоящую работу, от него можно отказаться, так как роль орбитальной и кристаллической структуры в формировании магнитного порядка очевидна и без этого взаимодействия. Однако в псевдокубической фазе O^* одноионная анизотропия мала, и тогда роль антисимметричного обмена становится заметной. Согласно экспериментальным исследованиям [129], величина антисимметричного обмена взаимодействие в обеих фазах примерно одинаково.

Тем не менее многие работы (например, [117]) пренебрегают вкладом в энергию, отвечающим за связь A_X и G_Z компонент. Константа, определяющая величину этого вклада и зависящая в основном от орбитальной структуры, является в нашей модели довольно большой и обязательно должна быть включена в рассмотрение.

В работе [93], где рассматривалась магнитная структура LaMnO_3 в сходной модели, ориентация магнитных моментов вдоль длинной оси объяснялась включением анизотропных членов четвертого порядка по спиновым переменным. В нашей модели выделение легкой оси намагниченности связано с орбитальной структурой кристалла.

3.3.2 Магнитная структура моноклинного BiMnO_3

В соединении BiMnO_3 моделирование магнитной структуры следует рассмотреть отдельно от редкоземельных манганитов. Взаимное расположение ферромагнитных и антиферромагнитных связей (знаки обменных взаимодействий соответствуют правилам Гуденафа-Канамори-Андерсона), которое можно было определить исходя из кристаллической структуры [16, 114], позволяло авторам работ [16, 114, 132] сделать выводы о наличии конкуренции обменных взаимодействий и доминирующем ферромагнетизме, что совпадало с экспериментальными данными о магнитной структуре. Действительно (см. рисунок 3.7), у каждого иона марганца имеется четыре ферромагнитных и две антиферромагнитных связи.

Антиферромагнитные связи не образуют сплошных линий вдоль какой-либо из псевдоперовскитных осей и не приводят к антиферромагнитному упорядочению *A*-типа, а образуют «зигзаги» в плоскости $x_p y_p$. Таким образом, ферромагнитных связей больше, и можно предположить, что магнитная структура будет ферромагнитной. Однако наличие конкуренции сверхобменных взаимодействий не позволяет делать однозначный вывод.

В результате расчета магнитной структуры для модели вибронного взаимодействия, включающей только линейный вклад от ближайших соседей (1.3), и сверхобменного взаимодействия только с ближайшими соседями магнитная структура получилась *C*-типа (см. рисунок 1.1) с ферромагнитными цепочками вдоль оси x_p .

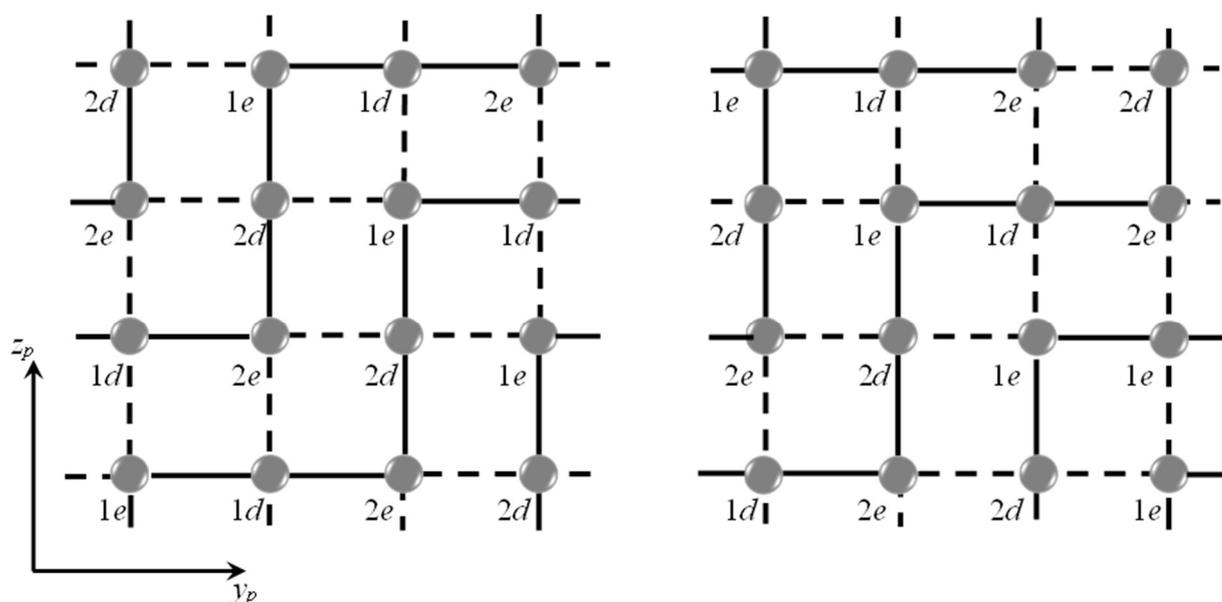


Рисунок 3.7 – Ферромагнитные зигзагообразные цепочки (сплошные линии) в двух соседних псевдоперовскитных плоскостях $y_p z_p$. Пунктирные линии обозначают антиферромагнитное взаимодействие. Сферы обозначают ионы Mn^{3+} . Следующая плоскость вдоль псевдоперовскитной оси x_p сдвинута в соответствии с рисунком 3.3

Такая магнитная структура не совпадает с экспериментальной ферромагнитной [16, 114], однако можно выяснить, какие взаимодействия необходимо учесть для описания экспериментальных данных.

Для моделирования магнитной структуры была использована модель из 16-ти магнитных подрешеток (рисунок 3.8). Это необходимо для учета симметрии только обменного взаимодействия.

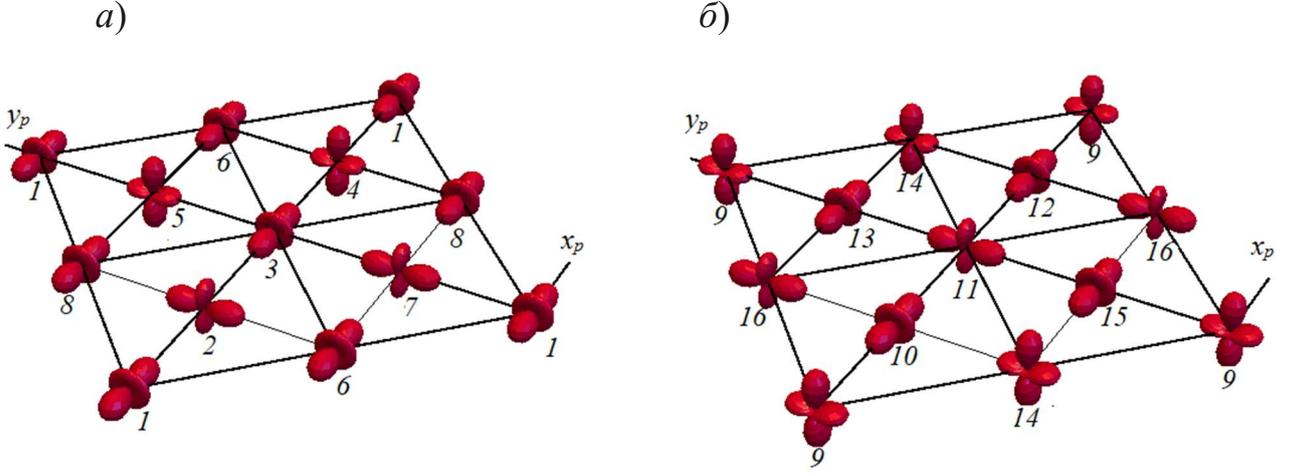


Рисунок 3.8 – Распределение магнитных подрешеток в BiMnO_3 . *a* – первая плоскость; в третьей плоскости над подрешеткой *1* расположена подрешетка *б* (упорядочение сдвинуто в направлении $[1\bar{1}0]_p$; *б* – вторая плоскость; в четвертой плоскости над подрешеткой *9* расположена подрешетка *14* (упорядочение сдвинуто в направлении $[1\bar{1}0]_p$)

Гамильтониан обменного взаимодействия в расчете выбранную магнитную ячейку имеет вид

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{ex}}(\Theta_e, \Theta_d) = & J_1(\Theta_e, \Theta_d)((\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) + (\mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6) + (\mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_8) + (\mathbf{S}_9 \cdot \mathbf{S}_{10}) + \\
 & + (\mathbf{S}_9 \cdot \mathbf{S}_{12}) + (\mathbf{S}_{16} \cdot \mathbf{S}_{13}) + (\mathbf{S}_{15} \cdot \mathbf{S}_{16})) + J_2(\Theta_e, \Theta_d)((\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_5) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_6) + \\
 & + (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_8) + (\mathbf{S}_9 \cdot \mathbf{S}_{13}) + (\mathbf{S}_{12} \cdot \mathbf{S}_{16}) + (\mathbf{S}_9 \cdot \mathbf{S}_{15}) + (\mathbf{S}_{10} \cdot \mathbf{S}_{16})) + \\
 & + J_3(\Theta_e, \Theta_d)((\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_9) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_{10}) + (\mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_{13}) + (\mathbf{S}_8 \cdot \mathbf{S}_{16}) + (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_{16}) + \\
 & + (\mathbf{S}_6 \cdot \mathbf{S}_9) + (\mathbf{S}_{12} \cdot \mathbf{S}_5) + (\mathbf{S}_{15} \cdot \mathbf{S}_2)) + J_4(\Theta_e, \Theta_d)((\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4) + (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) + \\
 & + (\mathbf{S}_6 \cdot \mathbf{S}_7) + (\mathbf{S}_7 \cdot \mathbf{S}_8) + (\mathbf{S}_{10} \cdot \mathbf{S}_{11}) + (\mathbf{S}_{11} \cdot \mathbf{S}_{12}) + (\mathbf{S}_{13} \cdot \mathbf{S}_{14}) + (\mathbf{S}_{14} \cdot \mathbf{S}_{15})) + \\
 & + J_5(\Theta_e, \Theta_d)((\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_7) + (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_7) + (\mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_6) + (\mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_8) + (\mathbf{S}_{10} \cdot \mathbf{S}_{14}) + (\mathbf{S}_{12} \cdot \mathbf{S}_{14}) + \\
 & + (\mathbf{S}_{11} \cdot \mathbf{S}_{13}) + (\mathbf{S}_{11} \cdot \mathbf{S}_{15})) + J_6(\Theta_e, \Theta_d)((\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_{14}) + (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_{11}) + (\mathbf{S}_6 \cdot \mathbf{S}_{14}) + \\
 & + (\mathbf{S}_8 \cdot \mathbf{S}_{11}) + (\mathbf{S}_{10} \cdot \mathbf{S}_7) + (\mathbf{S}_{12} \cdot \mathbf{S}_4) + (\mathbf{S}_7 \cdot \mathbf{S}_{13}) + (\mathbf{S}_{15} \cdot \mathbf{S}_4)).
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Соотношение обменных взаимодействий в формуле (3.16) и в таблицах 3.9, 3.10 следующее: $J_1(\Theta_e, \Theta_d) = J_4(\Theta_e, \Theta_d) = \mathcal{J}^-$, $J_2(\Theta_e, \Theta_d) = \mathcal{J}^+$, $J_5(\Theta_e, \Theta_d) = \mathcal{J}^-$, $J_3(\Theta_e, \Theta_d) = \mathcal{J}^+$, $J_6(\Theta_e, \Theta_d) = \mathcal{J}^-$.

Благодаря тому, что сверхобменное взаимодействие имеет ферромагнитный характер и наибольшую величину вдоль оси x_p , конкуренция обменных взаимодействий происходит в псевдоперовскитной плоскости $y_p z_p$. Небольшая разница между абсолютными значениями параметров \mathcal{J}^x или \mathcal{J}^y дает энергетическое преимущество (на одну магнитную ячейку) в конкуренции различных типов магнитного упорядочения для равновесной структуры:

$$E_{\text{ex}} = -16S^2\mathcal{J}^x + 8S^2(\pm(|\mathcal{J}^{y+}| - |\mathcal{J}^{y-}|) \pm (|\mathcal{J}^{z+}| - |\mathcal{J}^{z-}|)), \quad (3.17)$$

где индексы «+» и «-» в обозначении сверхобменных параметров означают положительную или отрицательную величину параметра, а операция « \pm » означает, что выбор операции должен быть сделан в зависимости от типа магнитного упорядочения. Все возможные случаи равновесных магнитных структур собраны в таблицу 3.11. На диаграмме рисунке 3.9 показаны возможные типы магнитных упорядочений в зависимости от угловых параметров Θ_d , Θ_e орбитальной структуры BiMnO_3 , возникающие вследствие зависимости обменных параметров от орбитального упорядочения (3.11).

Таблица 3.11 – Переменные вклады в энергию (3.17) в зависимости от типа магнитной структуры

| Тип магнитной структуры | Вклад в обменную энергию (3.17) |
|---|--|
| A_1 (ФМ упорядочение в плоскости xy) | $(\mathcal{J}^{y+} - \mathcal{J}^{y-}) - (\mathcal{J}^{z+} - \mathcal{J}^{z-})$ |
| A_2 (ФМ упорядочение в плоскости xz) | $-(\mathcal{J}^{y+} - \mathcal{J}^{y-}) + (\mathcal{J}^{z+} - \mathcal{J}^{z-})$ |
| C (ФМ упорядочение вдоль оси x_p) | $-(\mathcal{J}^{y+} - \mathcal{J}^{y-}) - (\mathcal{J}^{z+} - \mathcal{J}^{z-})$ |
| F (ФМ упорядочение во всем кристалле) | $(\mathcal{J}^{y+} - \mathcal{J}^{y-}) + (\mathcal{J}^{z+} - \mathcal{J}^{z-})$ |

Если величины положительных и отрицательных обменных параметров не различаются в псевдоперовскитной плоскости $y_p z_p$, то все структуры, перечисленные в таблице 3.11, имеют одинаковую энергию. Такие кристаллическая и орбитальная структуры приводят к конкуренции сверхобменного взаимодействия в псевдоперовскитной плоскости $x_p y_p$ и четырехкратному вырождению магнитной структуры (см. таблицу 3.11). Небольшой выигрыш по энергии для экспериментально определенной

ферромагнитной структуры [16, 114] дает именно разница между абсолютными величинами параметров.

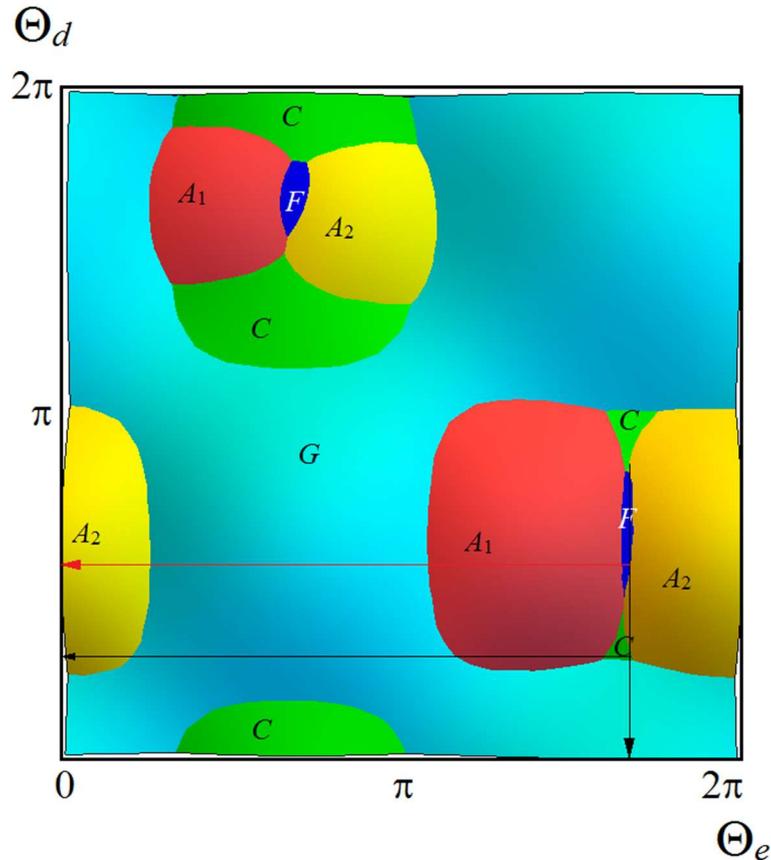


Рисунок 3.9 – Фазовая диаграмма магнитных структур BiMnO_3 в зависимости от угловых характеристик орбитальной структуры Θ_e и Θ_d . Черные стрелки показывают угловые характеристики для рисунка 3.3, а, а красная стрелка – изменения в соответствии с рисунком 3.3, б

Орбитальная структура, сформированная благодаря электронно-колебательному взаимодействию в виде (1.3) и рассчитанная по экспериментальной структуре [16], приводит к магнитному упорядочению C -типа (черные линии на рисунке 3.9). Дополнительные вклады (1.19)–(1.24) в гамильтониан или рассмотрение в общем виде (1.8) объясняют изменение величины Θ_d до $\pi/2$ (красная линия на рисунке 3.9) и позволяют достичь согласия с экспериментом [16] [114]. Для расчетов использована величина $(|J^{+}| - |J^{-}|) = (|J^{+}| - |J^{-}|) \approx -0,02$ К, соответствующая $\Theta_d = \pi/2$. Сравнивая значения сверхобменного взаимодействия (таблица 3.9), можно заметить, что величина различия меньше 0,33 %. Тем не менее считать ее пренебрежимо малой нельзя.

Распределение электронных плотностей (см. рисунок 3.3, б) существенно не изменилось по сравнению с рисунком 3.3, а. Качественно картина также соответствует правилам Гуденафа-Канамори-Андерсона, но количественно баланс сверхобменного взаимодействия сместился в сторону ферромагнитного упорядочения. Таким образом, можно сделать вывод о существенном влиянии дополнительных вкладов (1.19)–(1.24) именно для фрустрированных магнетиков.

В качестве альтернативы орбитальному механизму рассмотрим влияние обмена между вторыми магнитными соседями на стабилизацию ферромагнитного упорядочения. Для того чтобы это влияние возникло, оказалось достаточно небольшой величины ($J_{nnn} \sim -2$ К). Однако изменение сверхобменного взаимодействия за счет уточнения орбитальной структуры является большим по величине (от 1 до 6 К). Таким образом, можно не рассматривать вклад от обменного взаимодействия вторых соседей как решающий при образовании ферромагнитного упорядочения.

Для более подробного моделирования магнитной структуры с выявлением легкой оси необходимо взять гамильтониан (2.9) с учетом особенностей орбитальной структуры соединения. В данный гамильтониан включена обменная часть (3.16) с параметрами таблицы 3.9, одноионная анизотропия в виде (1.63), (1.64) с параметрами таблицы 3.10 и учетом преобразований из локальной в лабораторную систему координат на каждом ионе Mn^{3+} , зеемановское взаимодействие в виде (1.66), (1.67) с учетом преобразования из локальной системы координат в лабораторную. Взаимодействие Дзялошинского-Мория при расчете не учитывается, главным образом, в связи с недостатком экспериментальных данных. Векторный параметр взаимодействия между ионами i и j , $\mathbf{d}_{ij} = d_{ij} [\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j]$, как показано в работе [92], связан не только с векторами связи магнитный ион-лиганд \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j , но и с величиной и знаком коэффициента d_{ij} , дополнительно зависящим от угла сверхобменной связи. Кроме того, для ян-теллеровских соединений

подразумевается также зависимость d_{ij} от орбитальных состояний взаимодействующих ионов. Поэтому воспользоваться экспериментальными параметрами работ [94, 129, 130] в данной работе некорректно в связи с существенно отличающимися орбитальными структурами соединений LaMnO_3 и BiMnO_3 . Моделирование взаимодействия Дзялошинского-Мория для BiMnO_3 было проведено в работе [133], однако там приведены только два возможных направления и только для взаимодействия вторых соседей.

Учет скорректированной орбитальной структуры и поворотных искажений октаэдров в одноионной анизотропии приводит к равновесной ферромагнитной структуре с направлением легкого намагничивания вдоль моноклинной оси c , что противоречит экспериментальным исследованиям [16], определившим основное направление магнитной структуры вдоль оси b . Причины противоречий, вероятно, в необходимости учета большего количества взаимодействий или магнитных соседей. Изменения орбитальной структуры были исследованы только с точки зрения возможного изменения угловой характеристики орбитального состояния позиции e (Θ_e), так как одноионная анизотропия именно этой позиции стабилизирует направление вдоль оси c . Однако никакое значение Θ_e не приводит к стабилизации легкой оси в направлении оси b . В данной модели получилось три слабо различающихся направления намагниченности с большим суммарным магнитным моментом.

3.3.3 Влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру LaMnO_3 .

Ион La^{3+} в LaMnO_3 не обладает собственным магнитным моментом, поэтому не влияет на спектры магнитных возбуждений марганцевой подсистемы, поэтому рассчитывать спектры магнитных возбуждений проще. В данном параграфе будет проведено моделирование влияния магнитного поля на магнитную структуру и спектры антиферромагнитного резонанса только для манганита лантана.

Поведение магнитной структуры антиферромагнетика с легкой осью намагниченности во внешнем магнитном поле обычно рассматривается в модели двух подрешеток. Без учета орбитальной структуры и поворотных искажений зеемановский вклад в энергию, связанный с суммарным ферромагнитным моментом, имеет вид $\mu_B g(\mathbf{F} \cdot \mathbf{H})$. В этом случае при поле, направленном вдоль легкой оси намагниченности, магнитная структура до некоторой величины поля (H_{c1}) остается неизменной, после чего происходит спин-флоп переход, при которых направления магнитных моментов подрешеток становятся перпендикулярными направлению внешнего магнитного поля. В дальнейшем при усилении внешнего поля направления магнитных моментов постепенно приближаются к направлению поля, пока не произойдет насыщение (спин-флип переход при H_{c2}). При таком подходе поведение неколлинеарных компонент не рассматривается.

В данной работе поведение магнитной структуры более сложное. Это, в первую очередь, связано с учетом неколлинеарных компонент магнитной структуры. Поворотные искажения делают взаимодействие \mathbf{F} и \mathbf{H} (формула (3.13)) анизотропным. Орбитальная структура меняет величину компонент g -тензоров и при наличии поворотов добавляет к этому взаимодействию антиферромагнитные составляющие структуры, в частности, A_X и A_Z .

Модель позволяет аналитический расчет частот, однако формулы довольно громоздкие (см. например, работу [A2]). Ниже приведены результаты численных расчетов.

Пусть внешнее магнитное поле направлено параллельно магнитной легкой оси. При $H < H_{c1}$ направления проекции магнитных моментов подрешеток на базисную плоскость ac остаются неизменными. Суммарный ферромагнитный момент (Y -составляющая) при этом возрастает в зависимости от поля таким образом, что в подрешетках, сонаправленных с внешним полем, величина Y -компоненты возрастает, а в других подрешетках убывает (рисунок 3.10). Другими словами, при $H < H_{c1}$ происходит рост F_Y и

A_Y компонент магнитной структуры. Остальные составляющие меняются слабо.

После достижения H_{c1} суммарный магнитный момент меняет свое направление. В критическом поле H_{c1} происходит спин-флоп по двум компонентам магнитной структуры: из A_X в A_Z и из F_Y в F_X . Компонента A_Y магнитной структуры продолжает расти с увеличением поля. Убывание по величине A_Y -компоненты начинается при поле $H > H_{c2}$, когда A_Z достигает нуля. При достижении поля H'_{c2} рост кривой суммарной намагниченности существенно замедляется. Полное насыщение в нашей модели недостижимо вследствие анизотропии g -тензоров. Величины критических полей: $H_{c1} = 19$ Тл, $H_{c2} = 52,5$ Тл, $H'_{c2} \sim 100$ Тл. Значение поля H_{c1} согласуется с найденным на эксперименте 21 Тл [119]. Значения других критических полей измерены не были.

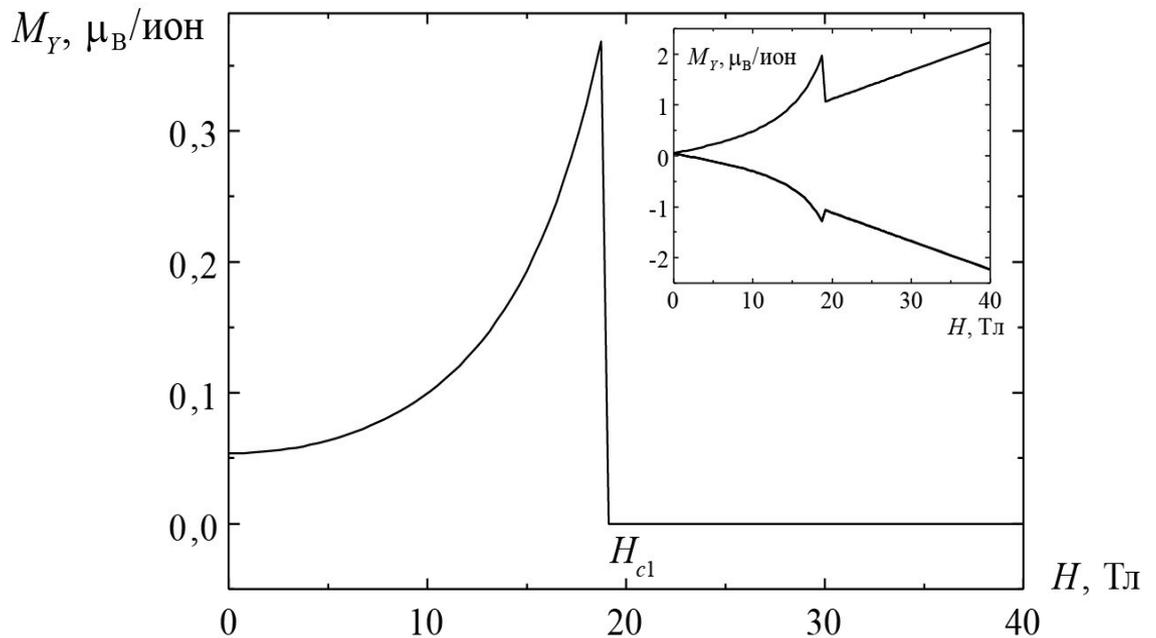


Рисунок 3.10 – Зависимость суммарной Y -составляющей магнитной структуры M_Y от внешнего магнитного поля H (в направлении оси a). На вставке – зависимость Y -составляющих магнитных подрешеток от внешнего магнитного поля H

Таким образом, можно объяснить поведение суммарной намагниченности кристалла, измеренное в работе [119] и рассчитанное в настоящей работе (рисунок 3.11). Рассчитанная зависимость качественно

повторяет характерные особенности экспериментальной кривой: нелинейный рост до H_{c1} , скачок при $H = H_{c1}$, линейная зависимость намагниченности от поля при $H > H_{c1}$.

Нелинейность роста M связана с ростом F_Y -компоненты магнитной структуры. Скачок M в области спин-флоп перехода обусловлен сменой направления ферромагнитной составляющей суммарного момента. Заметно количественное расхождение в области полей, меньших поля спин-флоп перехода. Такое поведение объясняется наличием двойников в кристалле, для которых внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно легкой оси [119].

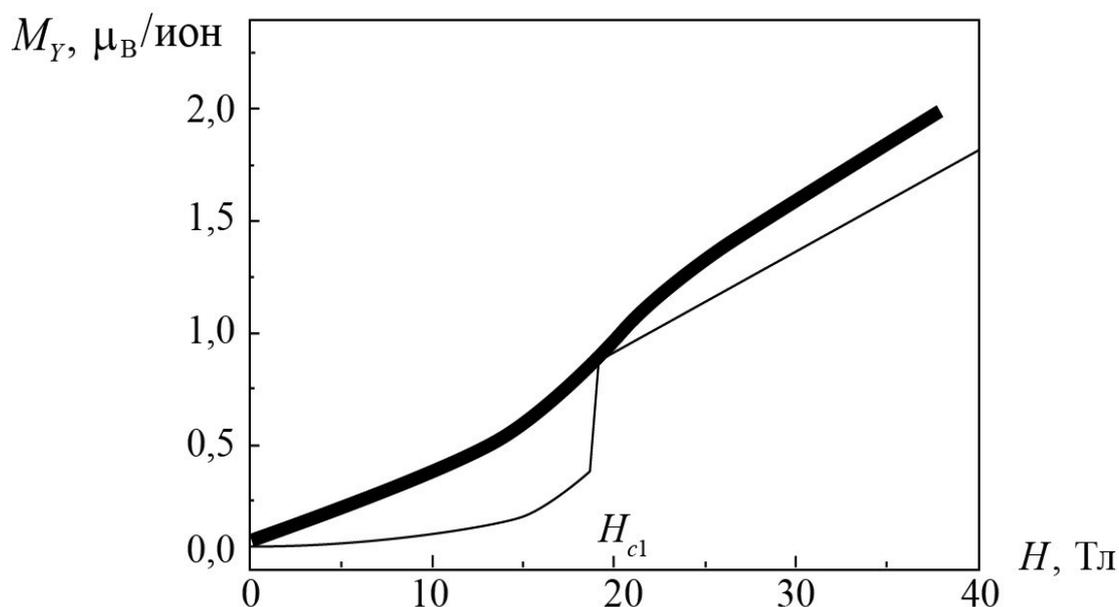


Рисунок 3.11 – Зависимость суммарной намагниченности (на одну формульную единицу) M от внешнего магнитного поля H . Жирная линия – результат измерений из [119]

3.4 Расчет дисперсионных и полевых зависимостей спектров спиновых волн в $R\text{MnO}_3$

3.4.1 Дисперсионная зависимость спектра спиновых волн LaMnO_3

Для энергии (3.12) в приближении спиновых волн (см. формулы (2.22)–(2.34)) исследованы дисперсионные зависимости магнонов (рисунок 3.12). Вследствие четырехподрешеточной модели магнитной структуры спектр

спиновых волн имеет четыре ветви. Спектр разделен на две зоны по две близкорасположенных ветви в каждой.

Без внешнего магнитного поля две нижние ветви спектра E_1 и E_2 слабо расщеплены на величину $\delta E = (E_2 - E_1)/2$ и отделены энергетической щелью, величину которой можно определить серединой между двумя ветвями $\Delta E = (E_2 + E_1)/2$. Образование такой щели характерно для легкоосного антиферромагнетика. В двухподрешеточной модели величина щели определяется корнем квадратным из произведения обменного параметра и величины одноионной анизотропии. В представленной здесь модели величину щели определяет квадратный корень из сложного сочетания параметров обмена и одноионной анизотропии.

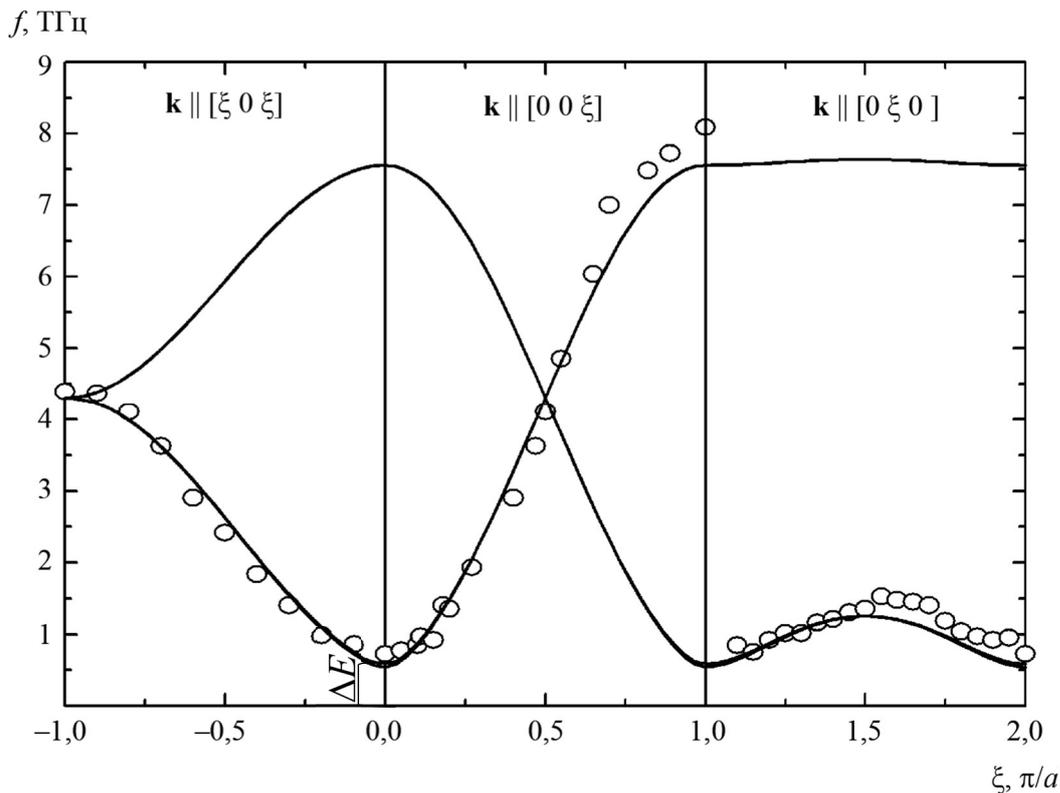


Рисунок 3.12 – Дисперсионная зависимость спектра спиновых волн в LaMnO_3 . Точками обозначены данные эксперимента [116]. Зависимости в направлениях $[00\xi]$ и $[\xi 00]$, а также $[\xi 0 \xi]$ и $[\bar{\xi} 0 \xi]$, эквивалентны; ΔE обозначает щель в Γ -точке спектра

Основными параметрами, определяющими величину щели в спектре антиферромагнитного резонанса, являются параметр одноионной

анизотропии P , обменные параметры J^b и J^{ac} . В отличие от «обычных» феноменологических моделей величина щели зависит не только от антиферромагнитного обмена. Ферромагнитный внутриплоскостной обмен дает также немаловажный вклад в величину щели в Γ -точке магнитной зоны Бриллюэна. Это обусловлено влиянием орбитальной структуры.

Расчитанная в настоящей работе величина щели составила $\Delta E = 0,563$ ТГц, а величина расщепления нижних ветвей – $\delta E = 0,043$ ТГц. Расчеты в настоящей работе хорошо согласуются с экспериментальными значениями величин $\Delta E = 0,652$ ТГц [71], $0,628$ ТГц [116], $0,551$ ТГц [119], $0,526$ ТГц, $\delta E = 0,029$ ТГц [117]. Основным признаком адекватности модели можно считать согласование величины расщепления с экспериментальным значением [117], поскольку этот параметр получен в результате использования структурных данных.

В моделях работ [71, 116, 117] эффект образования щели ΔE хорошо объясняется, однако расщепление ветвей описать невозможно ($\delta E=0$). В моделях [117] расщепление ветвей δE связывается с наличием взаимодействия Дзялошинского – Мория. В этих работах величины анизотропных параметров введены феноменологически и не привязаны к кристаллической и орбитальной структурам. Направление вектора антисимметричного обмена при учете кристаллической симметрии имеет более сложный вид, чем это подразумевается в работах [71, 116, 117, 119]. Это показано, например, в работе [30]. При этом не удастся ограничиться двухподрешеточной моделью, поскольку необходимо учитывать изменение угла связи и между плоскостными марганцами, что обычно не делается.

В данной работе снятие вырождения для ветвей спектра легкоосного магнетика связано со специфическим видом одноионной анизотропии, а именно, с наличием переменных локальных легких осей, обусловленных орбитальной структурой. Увеличение количества подрешеток, связанное с орбитальной структурой, вызывает не только удвоение магнитной ячейки по

сравнению с моделью двух подрешеток, но и снятие вырождения пар ветвей в Γ -точке. При учете поворотных искажений в гамильтониане величина δE уменьшается.

3.4.2 Полевая зависимость нижних ветвей спектра антиферромагнитного резонанса в LaMnO_3

При $k = 0$ энергетический спектр магнитных возбуждений можно наблюдать с помощью антиферромагнитного резонанса (рисунок 3.13).

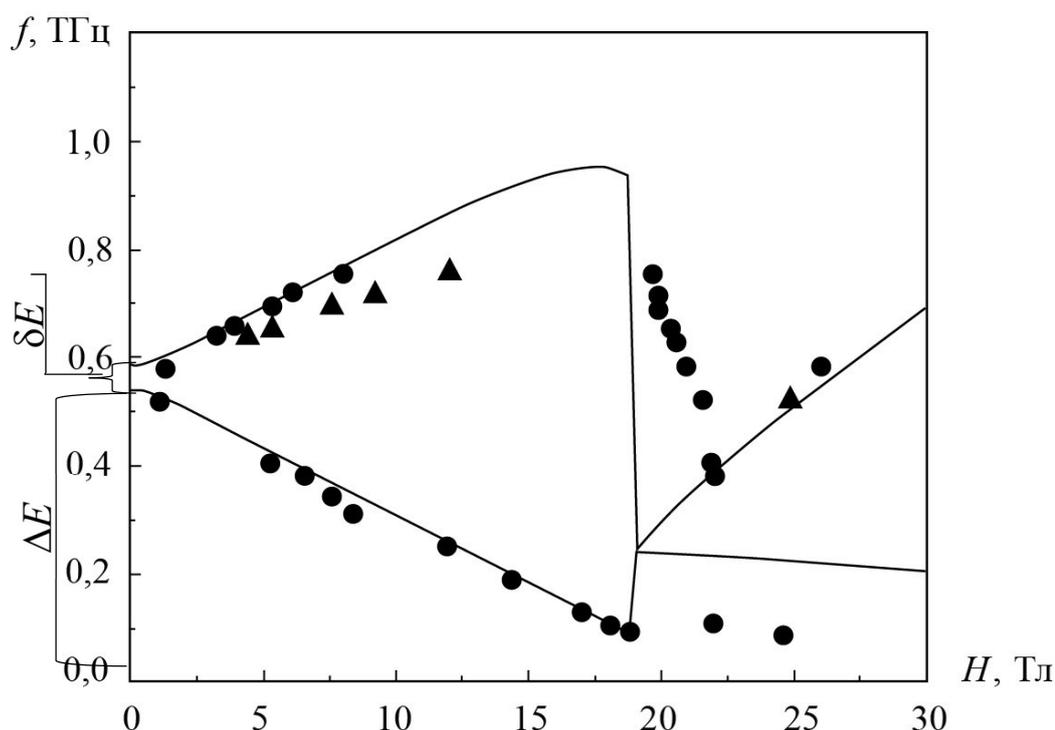


Рисунок 3.13 – Зависимость частот антиферромагнитного резонанса f от внешнего магнитного поля H ; линия – расчет, точки – экспериментальные данные [119], где круги обозначают $\mathbf{H} \parallel a$, а треугольники $\mathbf{H} \parallel c^*$; ΔE обозначает щель в спектре; δE – расщепление нижних ветвей

На рисунке 3.13 представлен расчет полевой зависимости частот антиферромагнитного резонанса при $\mathbf{H} \parallel a$. Поведение полевой зависимости частот является характерным для легкоосного антиферромагнетика (см., например, [79]). При увеличении поля в легком направлении две нижние ветви спектра еще более расходятся. При $H = H_{c1}$ наблюдается резкий скачок,

* В работе [119] использовалось обозначение группы $Pbnm$, в котором легкая магнитная ось направлена вдоль оси b .

связанный с изменением магнитной структуры в результате спин-флоп перехода. В обычных антиферромагнетиках при $H = H_{c1}$ нижняя ветвь имеет нулевую энергию. В зависимости на рисунке 3.13 нижняя ветвь антиферромагнитного резонанса полностью не «смягчается». Данная особенность может быть объяснена тем, что магнитная структура не является строго коллинеарной, а g -тензоры анизотропны. Вследствие этого магнитное поле невозможно направить строго вдоль направления намагниченности каждой из подрешеток (см. рисунок 3.6).

Учет взаимодействия Дзялошинского – Мория приводит к понижению поля спин-флоп перехода [134, 135]. Магнитная структура A -типа ($A_x F_y G_z$) в нулевом поле имеет большую A -компоненту, а спин-флоп переход происходит в состояние с большой G -компонентой. Поэтому вблизи перехода существует «конкуренция» A - и G -компонент, и, когда в связи с учетом антисимметричного анизотропного обмена G -компонента увеличивается, «равновесие», то есть точка перехода, смещается в сторону более низких полей (примерно на 1 Тл). Изменения формы зависимости частот антиферромагнитного резонанса от поля при учете антисимметричного обмена в представленной модели не происходит.

3.4.3 Угловая зависимость нижних ветвей спектра антиферромагнитного резонанса в LaMnO_3

Угловые зависимости частот антиферромагнитного резонанса (рисунок 3.14, $a, б$) демонстрируют в общем тот же эффект. Например (рисунок 3.14, $б$), зависимости для направления в плоскости XU . Ось U не является легкой осью, поэтому если поля больше поля спин-флопа, переход наблюдается тогда, когда внешнее магнитное поле близко по направлению к оси X . Учет взаимодействия Дзялошинского – Мория приводит к тому, что направление поля, в котором может наблюдаться спин-флоп переход, удаляется от направления легкой оси [134].

Таким образом, учет взаимодействия Дзялошинского – Мория [117] не приводит к качественным эффектам в описании влияния магнитного поля при учете орбитальной зависимой одноионной анизотропии с поправкой на поворотные искажения октаэдров.

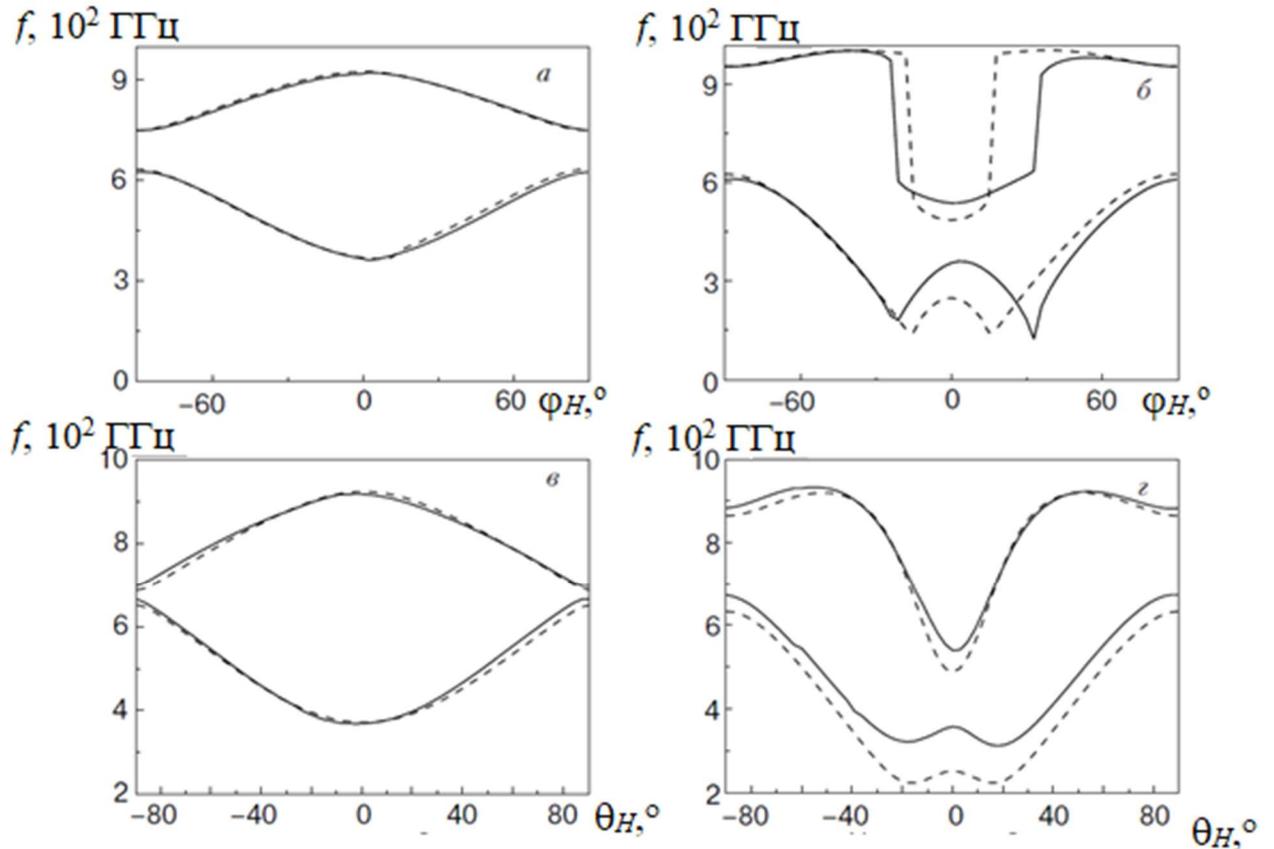


Рисунок 3.14 – Угловые зависимости частот АФМР: в плоскости ab при $H = 1$ Тл (a); $H = 2,3$ Тл (b); в плоскости ac при $H = 1$ Тл (v); $H=2,3$ Тл (z). Пунктирная линия обозначает расчет без взаимодействия Дзялошинского – Мория, прямая – с учетом взаимодействия Дзялошинского – Мория [135]

3.4.4 Влияние редкоземельной подрешетки на спектры магнитных возбуждений в орторомбической фазе $R\text{MnO}_3$

Кроме ионов La^{3+} , Lu^{3+} и Y^{3+} , имеющих заполненные d - и f -оболочки, редкоземельные ионы в кристаллах $R\text{MnO}_3$ характеризуются ненулевым полным моментом \mathbf{J} (таблица 3.12).

Состав редкоземельной подрешетки влияет на спектры магнитных возбуждений двумя способами.

Изменение кристаллической структуры при замене иона лантана на ион с меньшим радиусом называют лантаноидным сжатием. Радиус редкоземельного иона уменьшается с увеличением количества f -электронов (см. в таблице 3.12 и [136]). При смене иона в редкоземельной подрешетке манганита изменяются параметры кристаллической структуры: уменьшаются постоянные решетки, увеличиваются углы поворотов и ян-теллеровских искажений. Для $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ возможно существование кристалла RMnO_3 в двух фазах – орторомбической и гексагональной.

Таблица 3.12 – Состояния некоторых R^{3+} ионов в кристаллическом поле в манганитах

| R^{3+} | $4f^n$ | Основное состояние [136] | S | L | J |
|----------|-----------|--------------------------|-----|-----|------|
| La | $4f^0$ | 1S_0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce | $4f^1$ | $^2F_{5/2}$ | 1/2 | 3 | 5/2 |
| Pr | $4f^2$ | 3H_4 | 1 | 5 | 4 |
| Nd | $4f^3$ | $^4I_{9/2}$ | 3/2 | 6 | 9/2 |
| Pm | $4f^4$ | 5I_4 | 2 | 6 | 4 |
| Sm | $4f^5$ | $^6H_{5/2}$ | 5/2 | 5 | 5/2 |
| Eu | $4f^6$ | 7F_0 | 3 | 3 | 0 |
| Gd | $4f^7$ | $^8S_{7/2}$ | 7/2 | 0 | 7/2 |
| Tb | $4f^8$ | 7F_6 | 3 | 3 | 6 |
| Dy | $4f^9$ | $^6H_{15/2}$ | 5/2 | 5 | 15/2 |
| Ho | $4f^{10}$ | 5I_8 | | 6 | 8 |
| Er | $4f^{11}$ | $^4I_{15/2}$ | 3/2 | 6 | 15/2 |
| Tm | $4f^{12}$ | 2H_6 | 1 | 5 | 6 |
| Yb | $4f^{13}$ | $^2F_{7/2}$ | 1/2 | 3 | 7/2 |
| Lu | $4f^{14}$ | 1S_0 | 0 | 0 | 0 |

Влияние редкоземельной подрешетки с ненулевым полным моментом на магниторезонансный спектр возникает, в первую очередь, за счет собственных магнитных возбуждений. Если полный момент иона целый, то основное состояние его расщепляется под действием кристаллического поля. Нижний переход между расщепленными уровнями может наблюдаться методами электронного резонанса, в том числе методом антиферромагнитного резонанса. Если же полный момент иона полуцелый, то основным состоянием

в кристаллическом поле является крамеров дублет. При этом возникает обменное взаимодействие редкоземельного иона с марганцевой подсистемой, расщепляющее этот дублет. Обмен появляется в случае ненулевой суммарной намагниченности марганцевой подсистемы. Переходы внутри расщепленного дублета могут быть также видны в спектре антиферромагнитного резонанса.

Влияние полного момента ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} на спектр антиферромагнитного резонанса в соответствующих манганитах исследовано в [118]. Так, в первом случае наблюдался экситонный переход, гибридизующийся с линиями резонанса в марганцевой подсистеме. Во втором случае наблюдалось обменное расщепление основного состояния иона неодима.

В приближении спиновых волн рассчитаны частоты спектра гамильтониана (3.12) без учета непосредственного влияния полного момента редкоземельного иона на спектр. Анизотропное и зеемановское слагаемые в гамильтониане (3.12) были взяты в виде (1.63), (1.64), (1.66), (1.67), параметры P , g_1 , g_2 приняты одинаковыми для всех манганитов. Результаты расчета собраны в таблицу 3.13.

Таблица 3.13 – Частоты энергетических переходов, наблюдаемые в спектре антиферромагнитного резонанса. Для редкоземельных ионов, помеченных \star , основным состоянием в кристаллическом поле является крамеров дублет. Расчет спектров проведен по экспериментальным кристаллическим структурам

| R | La | Pr | | Nd \star | | Tb | Dy \star | Ho | Er \star | Y |
|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Источник (структура) | [108] | [14] | [109] | [111] | [109] | [109] | [109] | [109] | [109] | [109] |
| E_1, E_2 , ТГц (расчет) | 0,528 0,567 | 0,745 0,872 | 0,616 0,658 | 0,712 0,736 | 0,622 0,664 | 0,677 0,727 | 0,664 0,712 | 0,676 0,715 | 0,677 0,727 | 0,679 0,733 |
| E_1, E_2 , ТГц (эксп. [117]) | 0,522 0,546 | 0,332 0,664 | | 0,694 0,784 | | — | — | — | — | — |
| ΔE_R , ТГц (эксп. [118]) | — | 0,407 | | 0,438 | | — | — | — | — | — |

Для редкоземельных элементов La^{3+} , Y^{3+} полный момент отсутствует и никак не проявляется в спектрах магнитных возбуждений.

Для других редкоземельных элементов, входящих в состав орторомбических кристаллов $R\text{MnO}_3$, можно предположить, что по влиянию полного момента на магнитные спектры они разделяется на следующие группы.

1. Нет влияния на дисперсионные зависимости спиновых волн, однако при сравнительно небольших внешних магнитных полях есть дополнительные линии в спектре антиферромагнитного резонанса (для спиновых волн в Γ -точке магнитной зоны Бриллюэна наблюдается сдвиг линии), связанные с экситонным расщеплением основного состояния редкоземельного иона в кристаллическом поле (Pr^{3+} , Pm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}).
2. Наблюдаются связанные спектры антиферромагнитного резонанса или спиновых волн подсистем Mn^{3+} и R^{3+} (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}).

Перечисленные эффекты приводят к качественным изменениям в магниторезонансном спектре [118], особенно в случае Pr^{3+} , когда частоты редкоземельных мод совпадают с модами марганца. Однако редкоземельные моды в магнитном резонансе не учитываются в настоящей работе. В строке «расчет» таблицы 3.13 приведены модельные изменения спектра антиферромагнитного резонанса, возникшие в связи с лантаноидным сжатием. По таблице можно предположить, что эффект изменения структуры кристалла в связи с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента в орторомбических манганитах $R\text{MnO}_3$ приводит к увеличению щели в спектре магнитных возбуждений.

3.4.5 Спектры магнитных возбуждений в BiMnO_3

Если вместо ионов La^{3+} или других редкоземельных ионов, в центр кубической ячейки (рисунок 1.2) поместить ионы Bi^{3+} , то, как показано в параграфах 3.2, 3.6, кристалл имеет моноклинную симметрию и нетипичную для редкоземельных манганитов орбитальную структуру.

Моделирование спектров магнитных возбуждений манганита висмута проводилось также в 16-ти подрешеточной модели, при этом их

характеристики существенно отличаются от орторомбических манганитов. Такая модель предсказывает 16 мод в спектре магнитных возбуждений (см. рисунок 3.15). Поскольку различных направлений намагниченности только три, все 16 мод не должны наблюдаться экспериментально в спектре магнитного резонанса. Величина щели в спектре составляет около 13 ГГц и, главным образом, пропорциональна константе P одноионной анизотропии.



Рисунок 3.15 – Рассчитанный спектр спиновых волн в Г-точке для BiMnO_3 , числа над диаграммой обозначают количество ветвей спектра

Расчет полевой зависимости спектра магнитных возбуждений ферромагнетика при низких магнитных полях проводить некорректно, поскольку в модели данной работы не учтена неоднородность намагниченности кристалла [79].

Угловая зависимость частот ферромагнитного резонанса при достаточно высоких полях рассчитана с целью выделить вклад орбитально-зависимой одноионной анизотропии и отметить влияние обменной конкуренции (см. рисунок 3.16). На расчетных зависимостях в моноклинных плоскостях bc и ab присутствует симметрия второго порядка. Экстремумы зависимостей смещены по сравнению с кристаллографическими направлениями, что связано с отклонением модельного направления намагниченности от направления, перпендикулярного к плоскости ab . Влияние конкуренции обменных взаимодействий и фрустрации антиферромагнитных связей в данной зависимости выражается в пересечении зависимостей двух ветвей в несимметричных точках. Угловая зависимость частот ферромагнитного резонанса существенно отличается от зависимости частот антиферромагнитного резонанса в соединении с аналогичной формулой LaMnO_3 [135] (см. рисунок 3.14), в котором отсутствует конкуренция обменных взаимодействий, зависимости нижних ветвей не пересекаются.

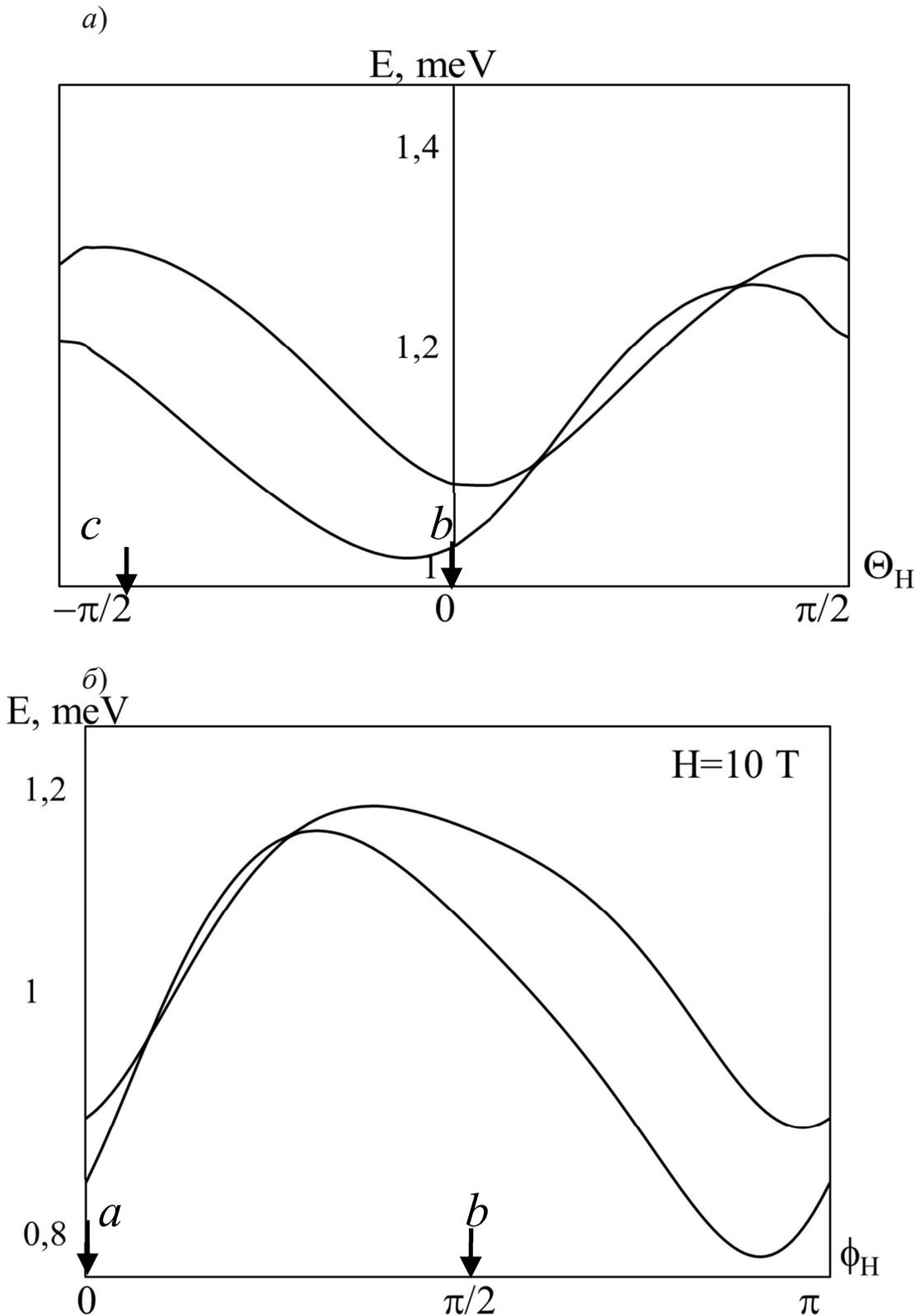


Рисунок 3.16. Угловые зависимости энергий ферромагнитного резонанса в BiMnO_3 ($H=10$ T): а) в плоскости bc ; б) в плоскости ab . Стрелками и буквами обозначены направления векторов постоянных решетки.

Экспериментальные данные по изучению угловых зависимостей магнитного резонанса в упорядоченной фазе BiMnO_3 отсутствуют.

3.5 Влияние температуры на магнитную структуру и спектры антиферромагнитного резонанса LaMnO_3

В рамках модели среднего поля (2.12)–(2.20) можно получить температурные зависимости магнитной структуры и частот магнитного резонанса для LaMnO_3 без внешнего магнитного поля. При расчетах не учтено незначительное изменение кристаллической структуры с повышением температуры.

В работе [71] экспериментально исследован квадрат магнитного параметра порядка. В случае LaMnO_3 основной составляющей антиферромагнитного упорядочения может считаться A_X -компонента магнитной структуры. Отношение $A_X^2 / A_X^2(T=0)$ на рисунке 3.17 сравнивается с экспериментальными температурными зависимостями [71].

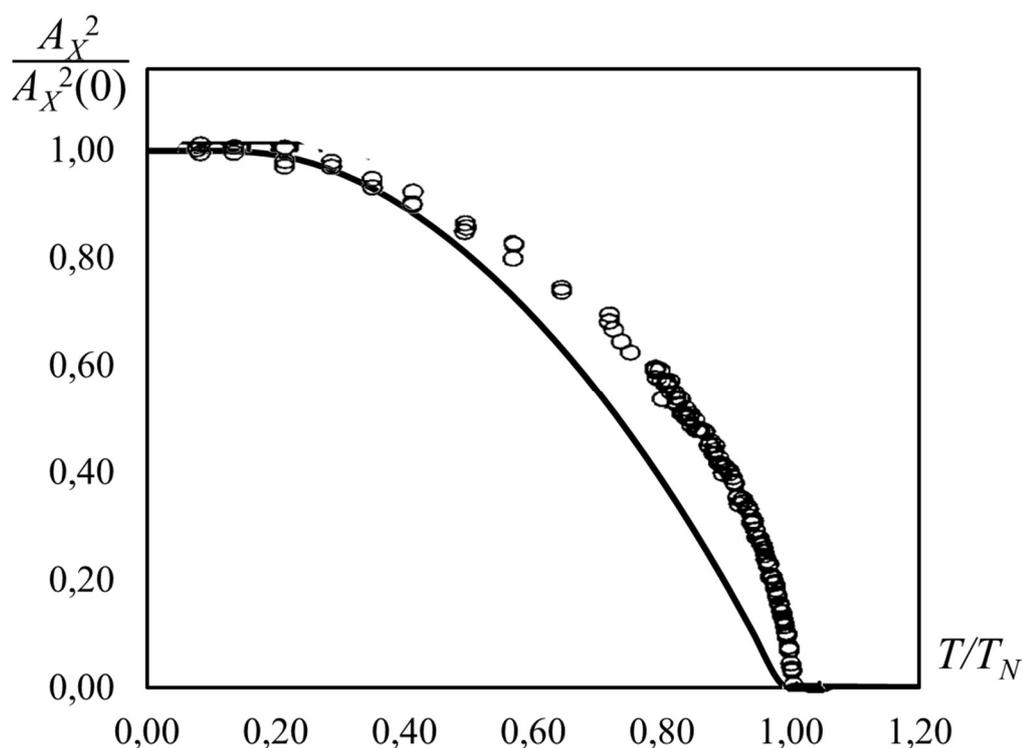


Рисунок 3.17 – Температурная зависимость квадрата параметра порядка в LaMnO_3 . Точками обозначены данные экспериментальной работы [71]

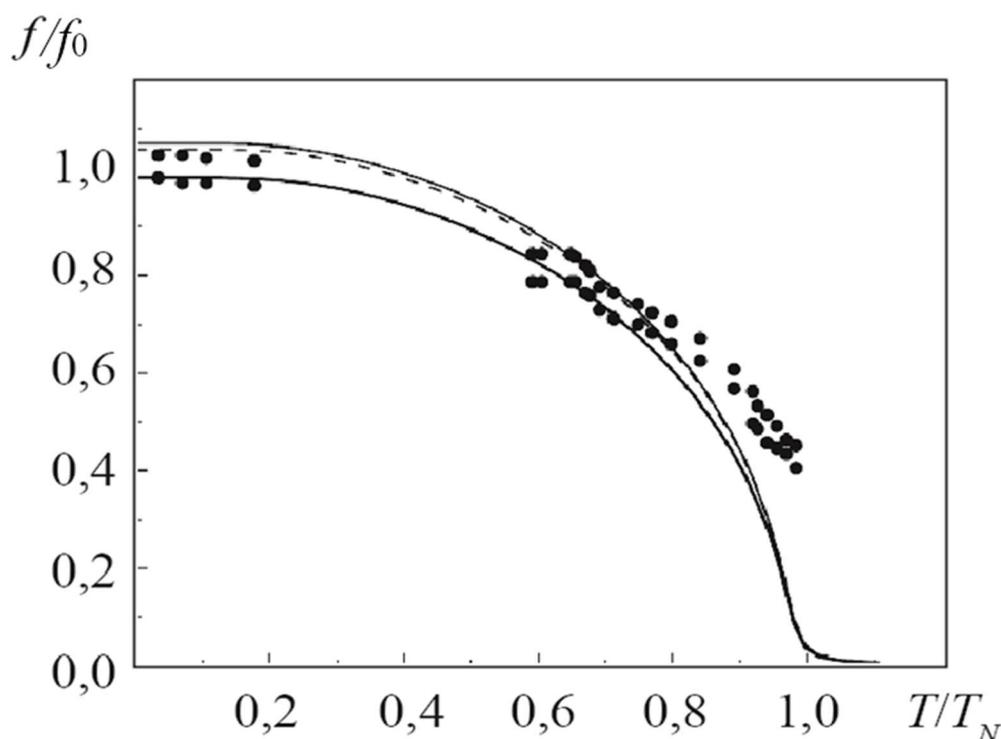


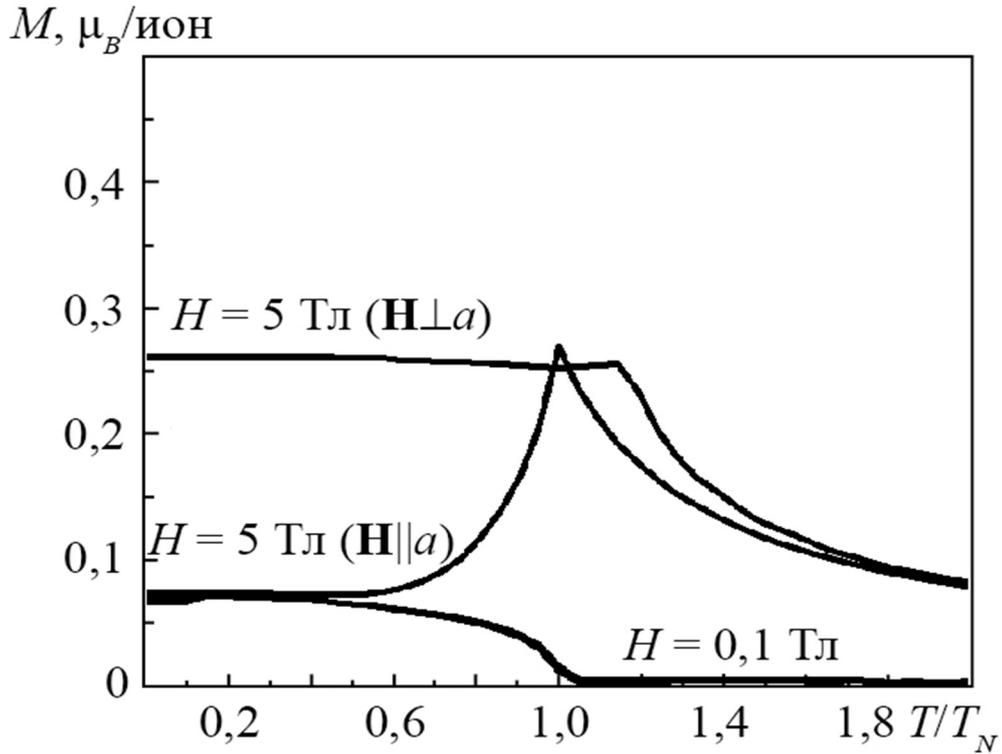
Рисунок 3.18 – Температурная зависимость частот антиферромагнитного резонанса в LaMnO_3 . Точками обозначены экспериментальные данные из работы [117] ($f_0=530$ ГГц)

На основании расчета магнитной равновесной структуры при произвольной температуре в упорядоченном состоянии построены температурные зависимости резонансных частот антиферромагнитного резонанса в сравнении с экспериментом работы [117] (рисунок 3.18, а) и температурные зависимости суммарной намагниченности во внешнем магнитном поле в сравнении с экспериментом работы [137] (рисунок 3.18, б).

Такое сопоставление показывает, что поведение параметра порядка (A_x -компоненты) и частот антиферромагнитного резонанса хорошо описывается в модели среднего поля при низких температурах. Температура перехода в парамагнитное состояние в модели среднего поля ($T_N^{\text{theor}} = 213$ К), оказалась выше, чем определенная из экспериментов по антиферромагнитному резонансу [117] и по рассеянию нейтронов [71] ($T_N^{\text{exper}} = 140$ К).

Рассчитаны температурные зависимости намагниченности во внешнем магнитном поле. По горизонтальной оси рисунка 3.19, так же, как и для рисунка 3.17–3.18, отложена не температура, а ее отношение к температуре Нееля.

a)



б)

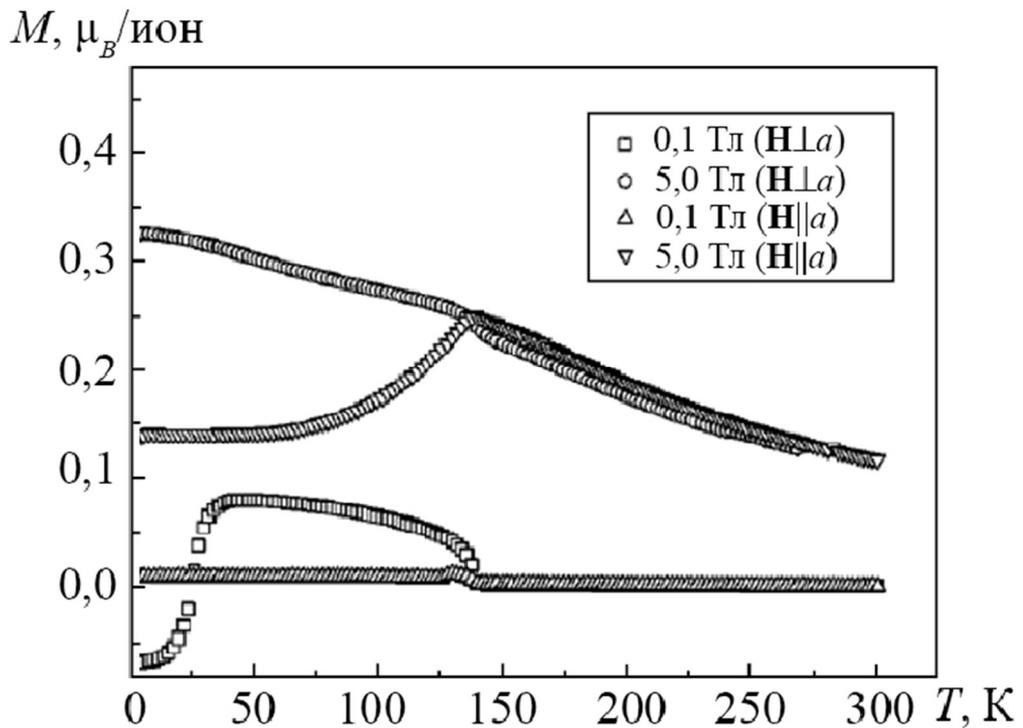


Рисунок 3.19 – Температурная зависимость намагниченности. Рассмотрены две зависимости при двух полях: в плоскости, перпендикулярной легкой оси и вдоль легкой оси: *a* – расчеты в настоящей работе; *б* – экспериментальные зависимости [137]

Температурная зависимость магнитной структуры без внешнего магнитного поля (см. рисунок 3.17) выражается в уменьшении всех компонент магнитной структуры аналогично A_x .

При приложении внешнего магнитного поля все большую роль начинает играть F -компонента магнитной структуры (суммарная намагниченность). При небольших внешних полях температурные зависимости составляющих магнитной структуры (A , G , F , C) ведут себя так же, как при нулевом поле. Отличие от эксперимента [137] может быть объяснено тем, что модель не предполагает доменной структуры, которая, возможно, присутствует для слабого ферромагнитного момента в экспериментальном образце.

Отрицательную намагниченность до 20 К в низких полях, перпендикулярных легкой оси, авторы работы [137] объясняют остаточной намагниченностью образца за счет слабого ферромагнитного момента. Начиная с полей $H \approx 2$ Тл, температурная зависимость приобретает вид, характерный для антиферромагнетика типа «легкая ось», расчетные температурные зависимости (рисунок 3.19, *а*) качественно совпадают с экспериментальными [137] (рисунок 3.19, *б*).

3.6 Влияние давления на магнитную подсистему LaMnO_3

Кристаллическая структура LaMnO_3 при приложении внешнего гидростатического давления демонстрирует анизотропную сжимаемость, описанную также в экспериментальных исследованиях [138–140]. Важной особенностью поведения кристаллической структуры является уменьшение кооперативных ян-теллеровских искажений, при этом симметризованная координата Q_ε (Q_2) убывает монотонно, а Q_θ (Q_3) демонстрирует существенно нелинейное поведение (см. рисунок 3.20).

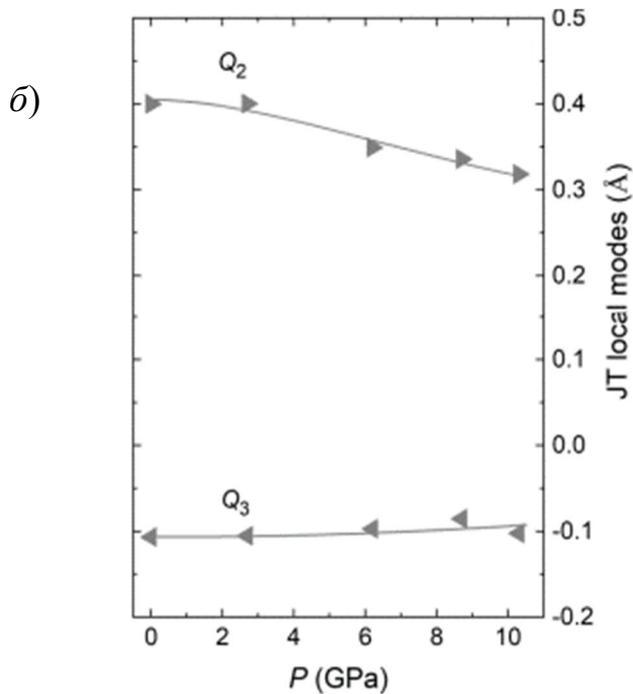
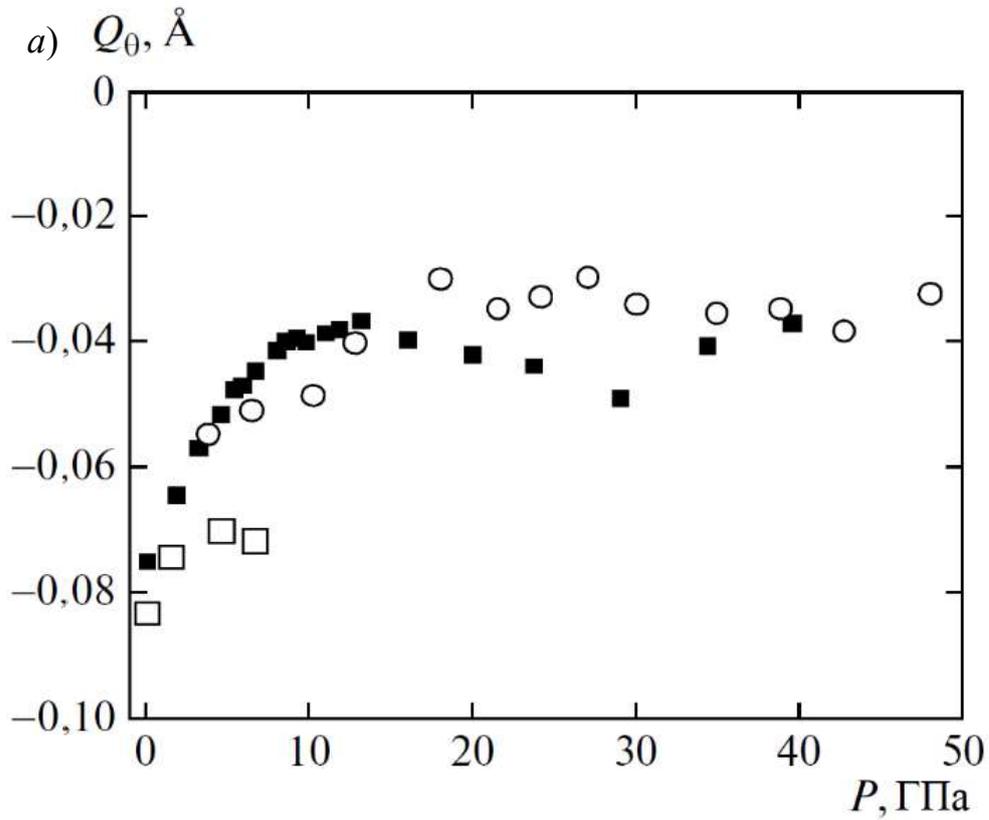


Рисунок 3.20 – Зависимость симметризованных искажений от давления
a – расчет величины Q_0 по формуле (3.2) из различных экспериментальных данных: круги – кристаллическая структура получена соавтором Д.П. Козленко в работе [A10]; сплошные квадраты – структура из работы [139]; пустые квадраты – структура из работы [138]. *б* – эксперимент из работы [140]

Экспериментальные параметры структуры взяты из работы [139] (копия рисунка из работы приведена на рисунке 3.21), симметризованные искажения оценены по формулам (1.29), (1.30) исходя из барической зависимости параметров решетки (Q_θ) и по измеренным расстояниям Mn–O (Q_ε). Другие данные для расчета взяты из работы [138], симметризованные искажения рассчитаны по формулам (3.2) по данным таблицы 3.14 из [138].

Расстояния Mn–O при приложении внешнего давления стремятся уравниваться. При высоких давлениях кооперативные ян-теллеровские искажения исчезают [139, 140]. Поворотные искажения кислородных октаэдров также уменьшаются [139].

При давлениях ~ 10 ГПа, вероятно, происходит переход в новую фазу, в которой ян-теллеровские искажения отсутствуют, а орбитальные состояния ионов Mn^{3+} меняются динамически [138, 139]. В исследованиях рамановского и нейтронного рассеяния показано, что исчезновение статических ян-теллеровских искажений может возникнуть при давлениях от 4 до 10 ГПа [140].

Параметры кислородного окружения в эксперименте работы A10 не определены, поэтому величины $Q_{\varepsilon n}$ оценены формулой (1.31) в предположении линейной барической зависимости расстояний Mn–O (аналогично [16]), используя данные работы [139]:

$$\begin{aligned} r_{ac}^l &= r_{ac(p=0)}^l (1 - 0,00478p), \\ r_{ac}^{sh} &= r_{ac(p=0)}^{sh} (1 - 0,00194p), \\ r_b^m &= r_{b(p=0)}^m (1 - 0,00225p). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Таким образом, использование линейной зависимости расстояний от иона марганца до ионов кислородного окружения предполагает исчезновение данного коллективного искажения при давлении более 10 ГПа. Поэтому использовать модели статической орбитальной структуры в виде (1.15)–(1.18) при более высоких давлениях нельзя.

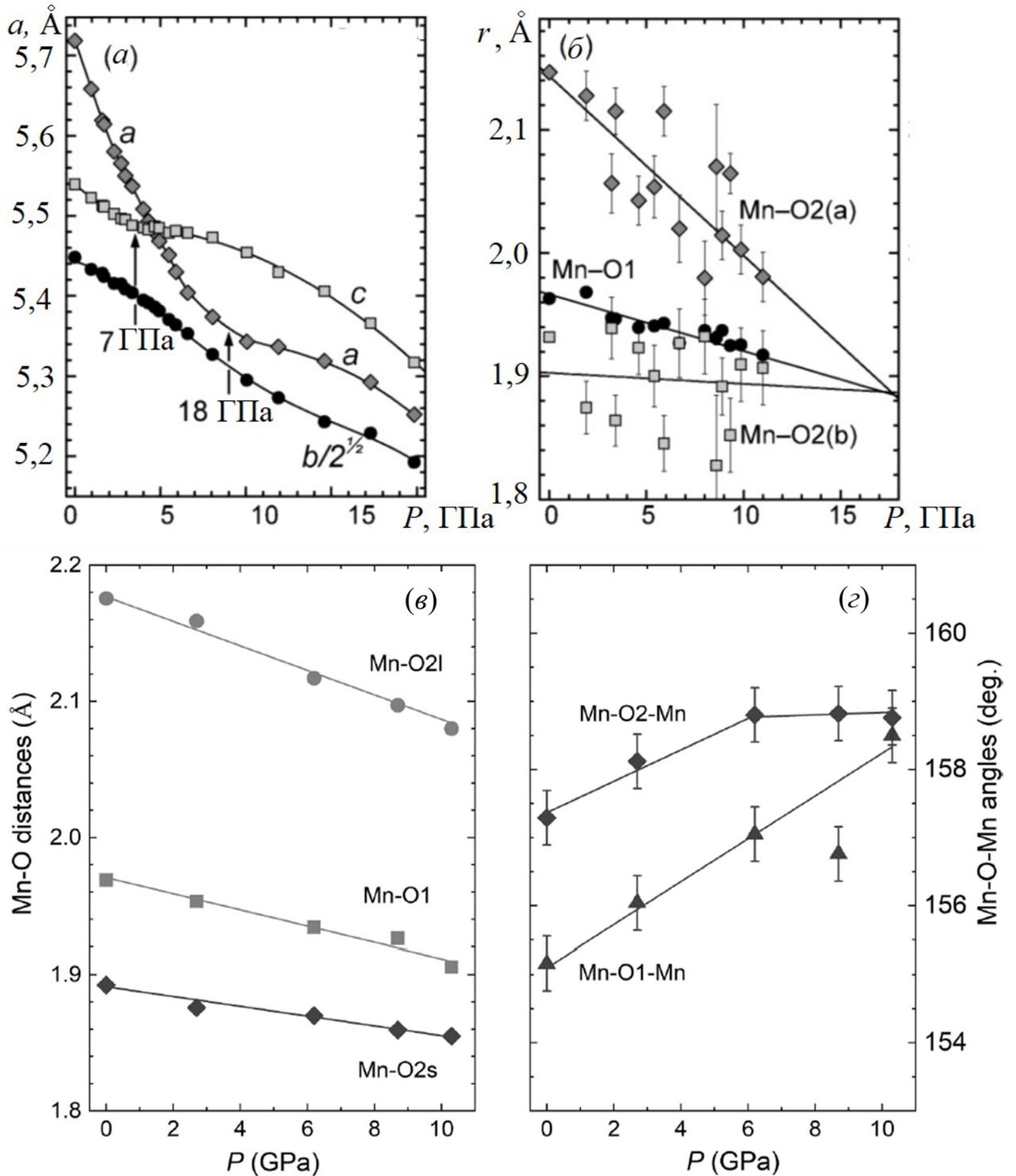


Рисунок 3.21. Барическая зависимость: параметров решетки (а) из [139] и расстояний Mn–O (б) из [139] и из [140] (в), углов Mn–O–Mn из [140] (г)

Эксперимент [139, 140] подтверждает рост Q_θ -компоненты при давлениях до 10 ГПа и одновременное уменьшение Q_ε -компоненты. При больших давлениях эксперимент [138] демонстрирует нелинейное поведение Q_θ , по результатам же расчетов по эксперименту Д.П. Козленко для работы

[A10] данная компонента ян-теллеровских искажений становится постоянной. Компонента Q_ε кооперативных искажений кристалла, определяющая орбитальную структуру, сохраняется до 18 ГПа [138]. В работе [141] считается, что октаэдры MnO_6 сохраняют коллективные ян-теллеровские искажения до 8 ГПа, а при более высоких давлениях кооперативные искажения пропадают.

Таблица 3.14 – Зависимость параметров решетки $LaMnO_3$ для некоторых давлений при комнатной температуре в симметрии $Pnma$ [138]

| | 0 ГПа | 1,470 ГПа | 4,547 ГПа | 6,614 ГПа |
|-------|-----------|------------|------------|-----------|
| a | 5,7488(4) | 5,7032(3) | 5,6363(6) | 5,605(1) |
| b | 7,6946(4) | 7,6858(4) | 7,6351(7) | 7,5961(1) |
| c | 5,5398(3) | 5,5290(3) | 5,5038(5) | 5,4876(8) |
| v_x | -0,024(7) | -0,0234(6) | -0,0224(9) | -0,02(1) |
| v_z | 0,0552(6) | 0,0536(5) | 0,0487(7) | 0,0482(8) |

Поскольку подробные экспериментальные работы с описанием положения ионов при высоких давлениях отсутствуют, а сведения о кристаллической структуре при промежуточных давлениях противоречивы, настоящая работа описывает орбитальную и магнитную структуры до давлений 10 ГПа.

Температура Нееля рассчитана в приближении молекулярного поля (2.10)–(2.19) и скорректирована в связи с завышением, которое дает это приближение. Барическая зависимость температуры Нееля демонстрирует практически линейный рост (см. рисунок 3.22). В настоящей работе этот рост объясняется не только зависимостью от расстояний Mn–O, но и наличием орбитальной зависимости обменного взаимодействия.

Рассмотрим суммарные характеристики барической зависимости температуры Нееля. В работе [138] указывалось, что производная $dT_N/dp = 3,2 \pm 0,3$ К/ГПа.

Используя измерения Д.П. Козленко (работа [A10]), этот показатель имеет большую величину, чем в работе [138]: $dT_N/dp = 5,1$ К/ГПа по расчетам

исходя из измерений кристаллической структуры [A10] и $dT_N/dp = 5,8$ К/ГПа по расчетам исходя из кристаллической структуре работы [138]. Полученные в данной работе величины ближе к работе [142] $dT_N/dp = 4,5$ К/ГПа.

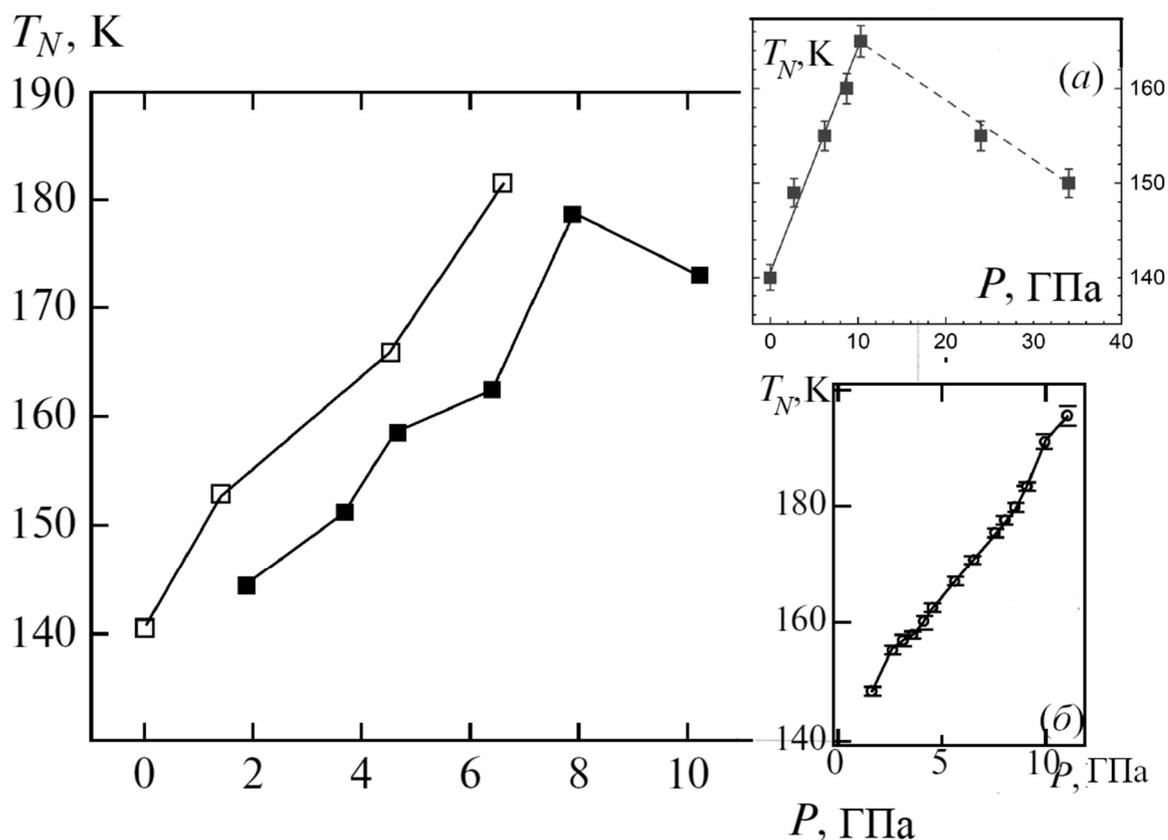


Рисунок 3.22 – Зависимость температуры Нееля от внешнего давления. Для расчета использованы экспериментальные данные кристаллической структуры из работ [A10](пустые квадраты) и [138] (сплошные квадраты). На вставке a для сравнения приведен график оценки из работы [140], на вставке b – экспериментальный график из работы [142].

В работе [140] значение проведена оценка коэффициента давления $dT_N/dp = 2,5-3,0$ К/ГПа [140], однако авторы используют модель другой зависимости от расстояния ($J \sim r^7$), поэтому получено более низкое значение, чем в данной работе.

В работе [142] были рассмотрены показатели барической зависимости температуры Нееля $d(\ln T_N)/dp = 0,039$ ГПа $^{-1}$ и $\alpha_B = -d(\ln T_N)/d(\ln V) = 5,5$. Результаты нашего моделирования хорошо согласуются с этими

экспериментальными данными: $d(\ln T_N)/dp = 0,036 \text{ ГПа}^{-1}$ и $\alpha_B = -d(\ln T_N)/d(\ln V) = 5,9$.

В модели (1.47)–(1.49) используется зависимость обменного взаимодействия от расстояния Mn–O $J \sim r^{-10}$, которая является причиной значения $\alpha_B = 3,3$, как обсуждалось в работе [143]. В этой работе утверждалось, что аномально высокое значение этой величины не обусловлено орбитальной структурой. Модель, предлагаемая в настоящей работе, объясняет превышение $\alpha_B > 3,3$ за счет орбитально-зависимой, части выражения для обменного взаимодействия (3.9). Изменения ян-теллеровских искажений, благодаря которым описывается орбитальная структура LaMnO_3 , тоже связаны с уменьшением расстояний Mn–O при приложении внешнего давления. Поэтому ян-теллеровские искажения через орбитальную зависимость обмена дают дополнительный вклад в увеличение температуры Нееля.

Исчезновение магнитного порядка при давлениях выше 10 ГПа описано в [138, 140, 142]. Это связывается с новым типом кристаллической структуры и новым, разупорядоченным орбитальным состоянием, что показано в работе [140] с помощью рамановских спектров ян-теллеровских мод.

3.7 Влияние замещения Mn^{3+} немагнитным ионом Ga^{3+} в LaMnO_3

Рассмотрим влияние замещения немагнитным ионом галлия магнитного ян-теллеровского иона трехвалентного марганца. Кристаллическая структура LaMnO_3 , допированного ионами Ga^{3+} , обладает орторомбической симметрией и описывается пространственной группой $Pnma$ [143–145] [145]. Искажения кристаллической структуры относительно кубической симметрии аналогичны чистому манганиту. Используя модифицированную оболочечную модель [68], можно предсказать изменения в кристаллической структуре. Это позволяет учесть изменения в орбитальной структуре за счет «разбавления» подрешетки ян-теллеровских ионов.

Электронно-колебательное взаимодействие в этом случае имеет форму, аналогичную формулам (1.3), (1.9), (1.10):

$$\hat{H}_{JT} = \tilde{V}_e \sum_i (Q_{0i} X_0^i + Q_{ei} X_\varepsilon^i). \quad (3.19)$$

Константа \tilde{V}_e найдена в модели виртуального кристалла, где влияние не-ян-теллеровского иона Ga учтено как ослабление электронно-колебательного взаимодействия (1.3) пропорционально проценту примеси x .

$$\tilde{V}_e = (1 - x)V_e. \quad (3.20)$$

Такая модель подразумевает уменьшение различий расстояний Mn–O в октаэдре с увеличением x . Однако только при $x = 1$ данная модель подразумевает идеальное октаэдрическое окружение ионов Mn^{3+} , а экспериментальные работы [143–145] подтверждают равенство расстояний Mn–O уже при $x = 0,6$.

Чтобы объяснить это противоречие, в работе [A15] С.Э. Поповым проведены следующие расчеты. В основном 5E -состоянии каждый октаэдр MnO_6 в кристалле имеет два возможных стабильных орбитальных состояния, разделенных небольшим энергетическим барьером, который значительно ниже, чем разница между двумя листами адиабатического потенциала для той же конфигурации (см. рисунок 1.8). Высота барьера оценена с помощью компьютерного моделирования (рисунок 3.23) А.А. Фирсиным [A15], тепловые флуктуации помогают преодолеть этот барьер.

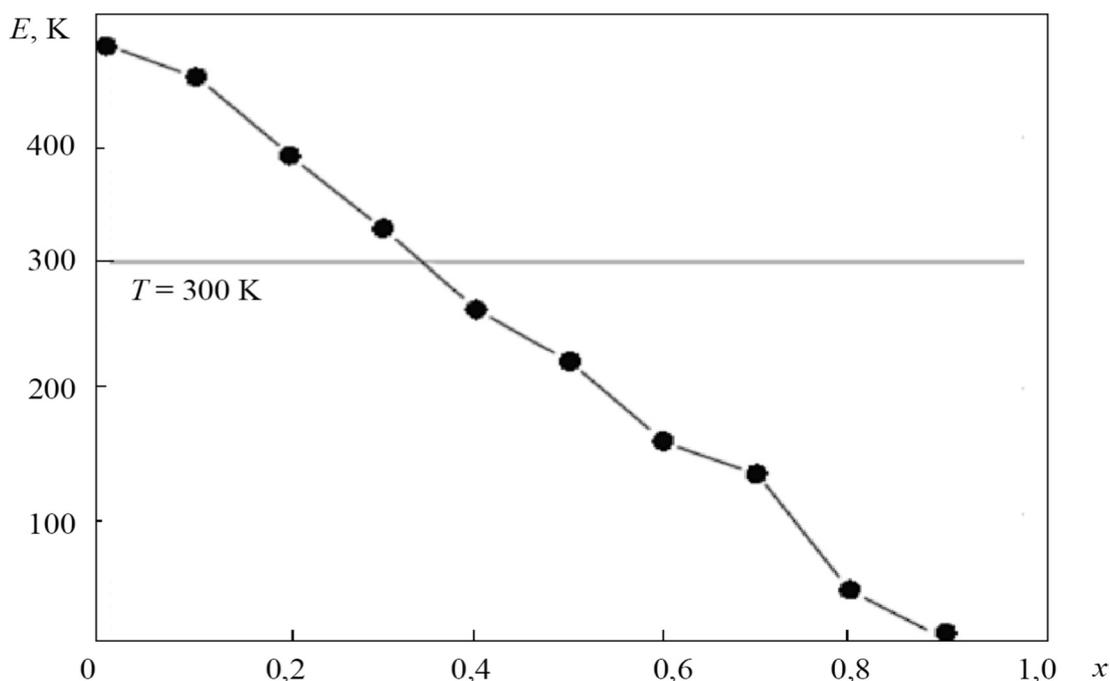


Рисунок 3.23 – Зависимость энергетического барьера между двумя основными орбитальными состояниями от концентрации примеси галлия x

Таким образом, происходит переход от статического орбитального упорядочения к динамическому орбитальному состоянию вследствие динамического эффекта Яна – Теллера. Можно сказать, что переход осуществляется от состояния орбитального упорядочения к состоянию так называемой орбитальной жидкости [146]. При этом расчет кристаллической структуры в оболочечной модели с учетом (3.19) А.А. Фирсиным [А15], результаты которого приведены в таблице 3.15, показывает убывание усредненных искажений локального октаэдрического окружения ионов Mn^{3+} даже при небольших величинах x (рисунок 3.24), что согласуется с экспериментальной работой [144].

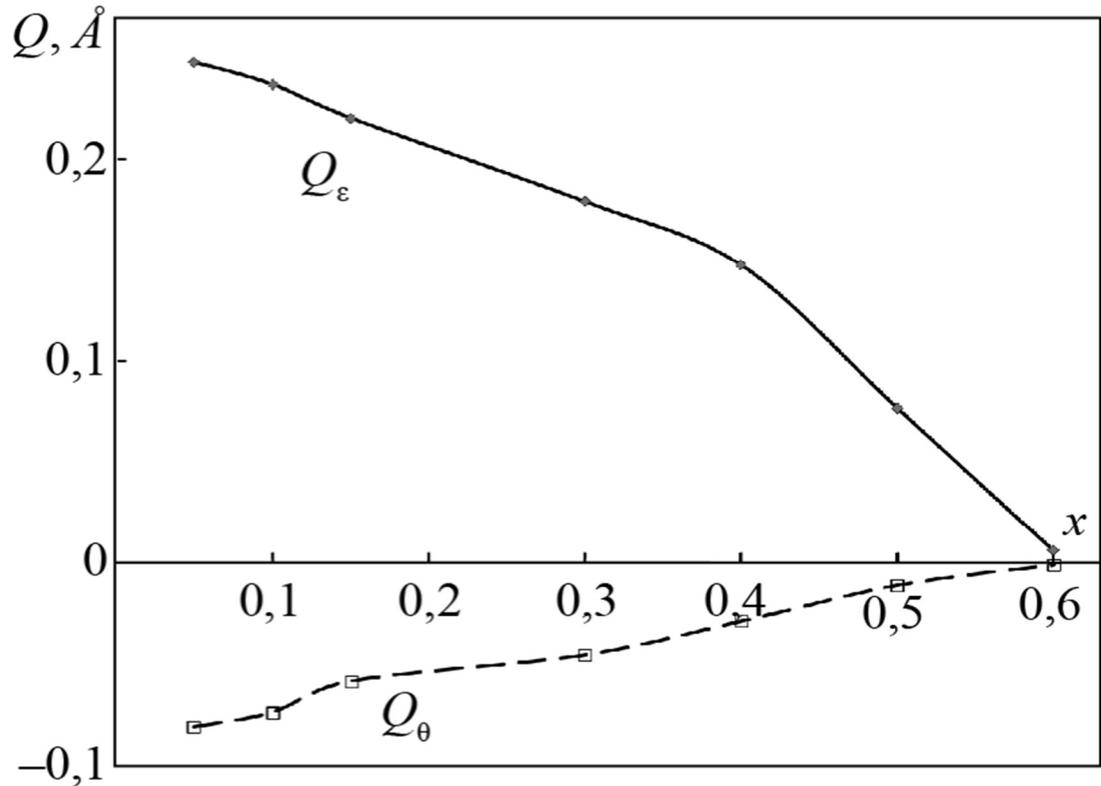


Рисунок 3.24 – Зависимость величины симметризованных искажений кислородного октаэдра от концентрации примеси галлия x

Таблица 3.15 – Параметры кристаллической структуры в симметрии $R\bar{3}m$ для разной концентрации примеси.

| x | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| a | 5,7158 | 5,6974 | 5,681 | 5,6245 | 5,5899 | 5,5411 | 5,4911 |
| b | 7,6671 | 7,6808 | 7,7237 | 7,7246 | 7,7581 | 7,7816 | 7,781 |
| c | 5,5255 | 5,5271 | 5,5285 | 5,5226 | 5,5232 | 5,5174 | 5,5172 |
| v_X | 0,0538 | 0,0527 | 0,0505 | 0,0457 | 0,0413 | 0,0336 | 0,0244 |
| v_Y | -0,0379 | -0,0381 | -0,0379 | -0,0378 | -0,0376 | -0,0369 | -0,03858 |
| v_Z | -0,0239 | -0,024 | -0,0237 | -0,0236 | -0,0229 | -0,0239 | -0,0235 |
| E_{JT} | -0,04876 | -0,03704 | -0,02828 | -0,02117 | -0,01531 | -0,01051 | -0,00667 |
| Q_ε | 0,248125 | 0,237026 | 0,220426 | 0,17919 | 0,147618 | 0,076813 | 0,006122 |
| Q_θ | -0,08132 | -0,07394 | -0,05849 | -0,04549 | -0,02888 | -0,01095 | -0,00088 |
| \tilde{V}_e | -0,2375 | -0,225 | -0,2125 | -0,175 | -0,15 | -0,125 | -0,1 |

Модель виртуального кристалла, использованная для описания орбитальной структуры, не позволяет таким же способом описать магнитную структуру для манганита, допированного ионами галлия, поскольку обменное взаимодействие имеет короткодействующий характер. Сверхобменное

взаимодействие в LaMnO_3 описывается закономерностями (3.9). В случае динамических орбитальных состояний на ионах Mn^{3+} сверхобменное взаимодействие может быть получено усреднением орбитально-зависимых слагаемых в сверхобменных параметрах (3.9) по всем возможным значениям Θ :

$$J_F = J_{0,1} \frac{\cos^2 \Phi_F}{r_F^{10}} [1 - \beta / 2], \quad (3.21)$$

где Φ_F – угол связи Mn–O–Mn, а r_F – среднее расстояние Mn–O для пар с динамическим орбитальным состоянием.

Динамическая орбитальная структура, качественно объясняющая ферромагнитное сверхобменное взаимодействие в $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, предложена в работе [147] и использована в работах [143, 145]. В настоящей работе модель (3.21) является количественной. В ее рамках можно оценить величину обменного взаимодействия за счет динамической орбитальной структуры и параметры магнитной структуры.

Одноионная анизотропия на ионах Mn^{3+} , вовлеченных в динамическое орбитальное состояние, практически отсутствует, потому что средние значения $\sin\Theta$ и $\cos\Theta$, от которых зависят коэффициенты анизотропии (1.64), равны нулю.

В кристалле $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ для низких концентраций галлия большая часть обменных пар характеризуется статическими ян-теллеровскими искажениями и постоянным орбитальным состоянием. С ростом концентрации увеличивается количество обменных пар без ян-теллеровских искажений и с динамическим орбитальным состоянием растет. Чтобы описать скошенную антиферромагнитную структуру, возникающую в связи с немагнитным допированием, предлагается следующая модель сверхобменных и анизотропных параметров:

$$\begin{aligned} \tilde{J}^b &= (1 - y)J^b + yJ_F, \quad \tilde{J}^{ac} = (1 - y)J^{ac} + yJ_F, \\ \tilde{D} &= (1 - 2y)D, \quad \tilde{E} = (1 - 2y)E \quad (y < 0,5), \end{aligned} \quad (3.22)$$

где y – это число обменных пар, вовлеченных в динамическое орбитальное состояние, зависящее от концентрации ионов Ga и температуры. При $y > 0,5$ одноионная анизотропия отсутствует.

При расчетах использованы значения параметров: $J^b = 13,4$ К (1,56 мЭВ), $J^{ac} = -19,2$ К (-1,66 мЭВ), $E = -1,9$ К (-0,16 мЭВ), $D = 1,0$ К (0,09 мЭВ) (см. таблицу 3.4), $J_F = -15$ К (1,29 мЭВ).

Магнитная структура переходит из антиферромагнитного упорядочения в ферромагнитное с возрастанием параметра y . Значение $y \sim 0,5$ можно считать границей этого перехода. Экспериментальные данные работы [144] показывают возрастание компоненты F_Y магнитной структуры ($A_X F_Y G_Z$). Простой модели (3.20)–(3.22) достаточно для описания этого эффекта. Для больших значений y невозможно уточнить направление магнитного момента в связи с исчезновением одноионной анизотропии. Модель также предсказывает уменьшение температуры Нееля в антиферромагнитной фазе из-за уменьшения параметра \tilde{J}^b за счет растущей ферромагнитной составляющей в (3.22).

При низких концентрациях Ga спектр магнитного резонанса при низких температурах имеет в основном антиферромагнитный вид, как и в чистом манганите. Если значение параметра y возрастает, а это примерно пропорционально росту концентрации примеси x , то магнитная структура становится ближе к ферромагнитной (см. рисунок 3.25). Щель в спектре магнитного резонанса (ΔE на рисунке 3.13) при $H = 0$ убывает с увеличением ферромагнитной составляющей структуры (см. рисунок 3.26). Таким образом, щель в спектре стремится к нулю (рисунке 3.26). Величина поля спин-флопа также становится меньше с возрастанием y .

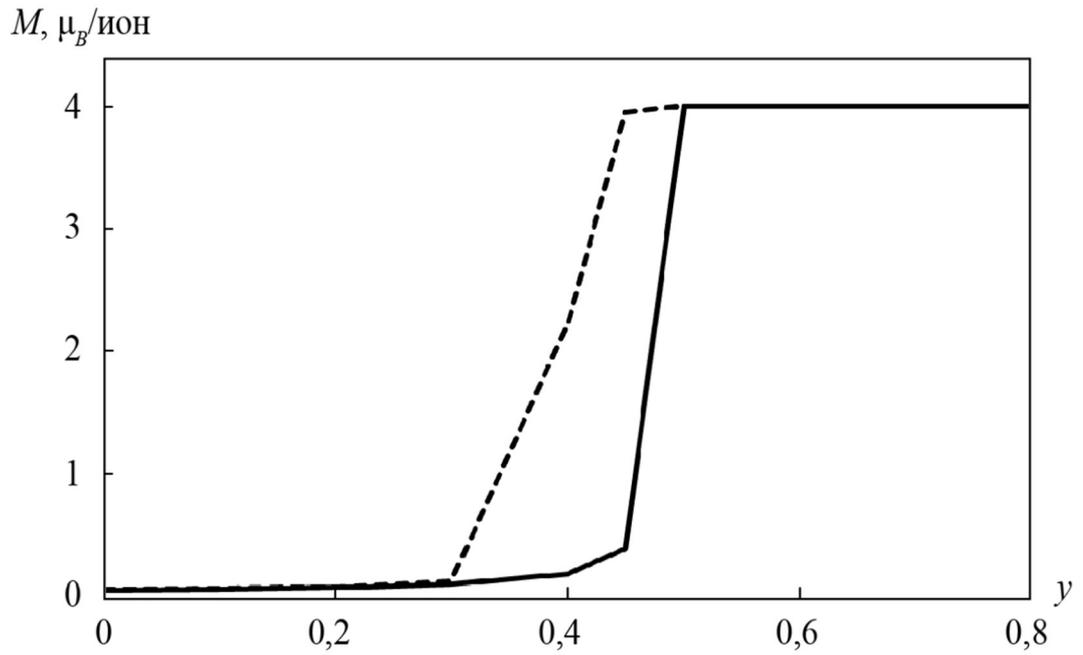


Рисунок 3.25 – Магнитный момент марганца в зависимости от числа пар с динамическим орбитальным состоянием; расчет настоящей работы – сплошная линия; пунктиром обозначены экспериментальные данные работы [144]

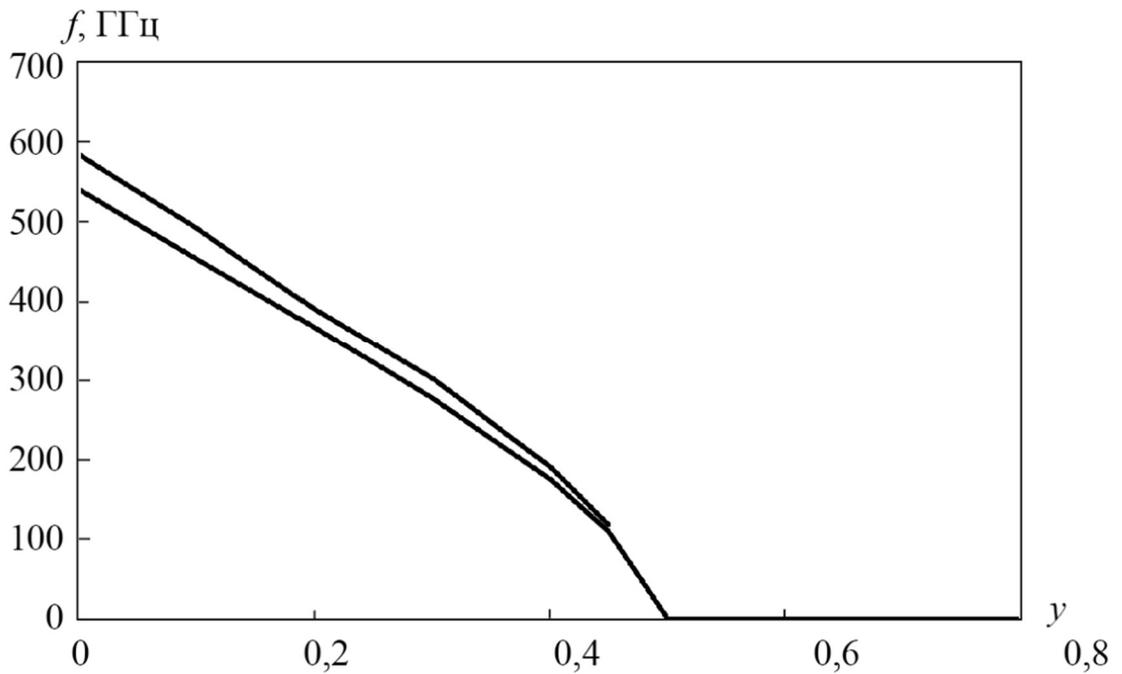


Рисунок 3.26 – Частоты магнитного резонанса в зависимости от числа пар с динамическим орбитальным состоянием

Выводы главы 3

Орбитально-зависимые магнитные взаимодействия – это способ учесть изменения кристаллической структуры в связи с замещением ионов редкоземельной подрешетки или магнитной подрешетки. Магнитная структура зависит от кристаллических искажений через орбитальную структуру и орбитально-зависимые магнитные взаимодействия.

Тип орбитального (ян-теллеровского) упорядочения в орторомбических редкоземельных манганитах $R\text{MnO}_3$ устанавливает тип магнитной структуры ($A_X F_Y G_Z$) и легкие оси тетрагональной анизотропии (X и Z). Поворотные искажения кислородных октаэдров, окружающих Mn^{3+} , позволяют выделить из двух легких осей одну (X) и определяют слабый ферромагнетизм (F_Y).

Влияние орбитальной структуры на спектр антиферромагнитного резонанса LaMnO_3 обуславливает характерные особенности поведения во внешнем магнитном поле (отсутствие вырождения нижней моды при нулевом поле, отсутствие полного размягчения нижней моды при спин-флоп переходе). Анизотропный обмен Дзялошинского – Мория качественно не меняет магнитную структуру и зависимости частот антиферромагнитного резонанса от величины и направления магнитного поля.

Исходя из орбитальной зависимости обменного взаимодействия можно сделать вывод о снижении температуры Нееля с увеличением ян-теллеровского угла (которое, как правило, появляется с уменьшением радиуса редкоземельного иона в подрешетке) при неизменной симметрии кристаллической решетки.

Для ViMnO_3 с моноклинной кристаллической решеткой орбитальная структура существенно отличается от редкоземельных манганитов. Обменные взаимодействия для различных пар конкурируют, антиферромагнитная и ферромагнитные структуры допустимы при близких орбитальных структурах. Учет нелинейных и нелокальных электронно-колебательных вкладов в орбитальную структуру дает выигрыш ферромагнитного упорядочения.

Влияние редкоземельной подрешетки $R\text{MnO}_3$ на спектры антиферромагнитного резонанса и спиновых волн происходит двумя способами: через изменение кристаллической (и орбитальной) структуры и через влияние электронной структуры самих редкоземельных ионов.

Внешнее давление в LaMnO_3 приводит к нелинейной барической зависимости симметризованного искажения Q_θ и к линейному убыванию искажения Q_ε . Рост сверхобменного взаимодействия и температуры Нееля с давлением связан, главным образом, с уменьшением расстояний Mn-O . Тем не менее, изменение орбитальной структуры с давлением дает существенный вклад в скорость роста температуры Нееля, характеризуемую параметром α_B .

Немагнитное замещение ионов Mn^{3+} ионами Ga^{3+} в LaMnO_3 приводит к исчезновению кооперативных ян-теллеровских искажений и ферромагнитному упорядочению. Эти эффекты объяснены с точки зрения динамического эффекта Яна – Теллера. Рассчитана величина взаимодействия ферромагнитного сверхобмена между динамически связанными ионами марганца. Сочетая обменное взаимодействие между двумя видами пар с динамическим и статическим ян-теллеровским искажением, в модели орбитально-зависимого обмена оценен возрастающий с концентрацией Ga ферромагнитный момент.

Таким образом, к главе показано, что орбитальная зависимость обменного взаимодействия позволяет описать особенности магнитной структуры и спектров магнитных возбуждений в большинстве псевдоперовскитных манганитов, в которых магнитная подсистема представлена ионами Mn^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении.

Исследования, приведенные в данной главе, опубликованы в работах A1–A3, A5, A10–A18, A22, A24, A25, A26.

4 Сверхобменное взаимодействие в кристаллах с чередующимися подрешетками ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Зарядово-упорядоченные манганиты с половинным допированием

В этой главе рассматриваются допированные манганиты составов $R_{1-x}A_xMnO_3$, $R_{1-x}A_{1+x}MnO_4$, $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$ при $x = 1/2$ в зарядово-упорядоченной фазе. В современных исследованиях на наличие зарядово-упорядоченных фаз в кристаллах обращается особое внимание, поскольку ионы R^{3+} и A^{2+} в редкоземельной подрешетке играют большую роль в формировании зарядовой, орбитальной и магнитной структур марганцевой подрешетки. Некоторые характеристики из экспериментальных данных по свойствам манганитов с половинным неизоэлектронным замещением редкоземельного иона помещены в таблицу 4.1.

Возникающие в зарядово-упорядоченной фазе при допировании свободные носители заряда при некоторой температуре локализуются и образуют сверхструктуру – чередование магнитных ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} . Экспериментально зарядовые состояния ионов могут отличаться слабо, однако данная модель позволяет объяснить разницу искажений вблизи ионов различной валентности [13, 18, 19, 77].

Наибольшее внимание обычно уделяется взаимному влиянию магнитных и транспортных свойств, реже исследуется взаимосвязь структурных и магнитных характеристик. Феномен зарядового упорядочения представляет интерес, так как здесь возникает необходимость учитывать все аспекты физики манганитов (локализация дополнительных носителей заряда, структурные искажения, орбитальное упорядочение, магнитные взаимодействия).

Таблица 4.1 – Свойства манганитов с половинным допированием (экспериментальные данные). Для объемных манганитов направления приведены в осях $Pnma$, для слоистых—в псевдоперовскитных осях.

| Соединение | ЗУФ | Тип магнит, структуры | Легкая ось (в обозн. $Pnma$) | Температура перехода в ЗУФ, К | Температура Нееля, К | Источник |
|---|-----|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------|
| $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ | + | CE | – | 225 | 155 | [44] |
| | + | $CE + G$ | [0,34 0 0,94] | 225 | 155–180 | [13] |
| | + | CE | – | 140 | – | [148] |
| | + | АФМ (без уточнения) | – | 220 | 130 | [149] |
| | + | CE | [0,23 0 0,971] | 240 | 160 | [150] |
| $Pr_{0,5}Sr_{0,41}Ca_{0,09}MnO_3$ | + | CE | [0 0 1] | 180 | 180 | [151] |
| $Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ | + | CE | [1, 0, 0] ($Pbnm$) | 250 | 165–175 | [14, 152] |
| | + | АФМ | – | 260 | 180 | [153] |
| $Tb_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ | + | CE | – | 300 | 120–140 | [12] |
| | + | CE | – | 289 | – | [148] |
| $Tb_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ | – | F | – | – | – | [148] |
| $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ | + | CE | – | 150 | – | [148] |
| | + | CE | – | – | 160 | [154] |
| $(Nd_{0,5}Tb_{0,5})Sr_{0,5}MnO_3$ | – | – | – | – | – | [148] |
| $(Nd_{0,5}Tb_{0,5})Ca_{0,5}MnO_3$ | + | CE | – | – | 240 | [148] |
| $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ | + | CE | – | – | 223 | [148] |
| $Pr_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ | + | A | – | – | 140 | [154] |
| | + | CE | – | 140 | 140 | [155] |
| | – | A | b_1 | – | 135 | [156] |
| $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ | – | F | – | – | – | [148] |
| $(La_{0,5}Nd_{0,5})Sr_{0,5}MnO_3$ | – | A | – | – | 305 | [148] |
| $Bi_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ | + | A, CE, CE' | – | 525 | 150 | [157] |
| $Bi_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ | | A | – | 300 | 160 | [115] |
| $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ | + | CE (в одной плоскости) | [2 1 0] | 217 | 110 | [158] |
| | + | – | – | 230 | 110 | [159] |
| $(La_{0,5}Nd_{0,5})_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ | + | – | – | 160 | – | [159] |
| $(La_{0,25}Nd_{0,75})_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ | + | – | – | 120 | – | [159] |
| $Nd_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ | – | – | – | – | – | [159] |
| $Sm_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ | – | – | – | – | – | [159] |
| $LaSr_2Mn_2O_7$ | + | A | – | 210 | – | [160] |
| | + | – | – | 210 | 190 | [161] |
| | ? | A | $\perp(0 0 c)$ | – | 200 | [162] |
| $La(Sr_{0,8}Ca_{0,2})_2Mn_2O_7$ | ? | $F+A$ | – | – | 150 | [163] |
| $NdSr_2Mn_2O_7$ | ? | A | – | – | 110 | [139] |

Разнообразие магнитных структур допированных манганитов исследовано экспериментально, например в работе С. Martin с соавторами [15]. В зависимости от уровня допирования и типа редкоземельных и щелочноземельных ионов возможны разные магнитные упорядочения. Возможность зарядово-упорядоченной фазы при $x = 1/2$ реализуется не для всех составов. Так, манганиты, допированные ионами Sr^{2+} , реже наблюдались в зарядово-упорядоченной фазе.

Подтверждением зарядового порядка обычно считается наличие рефлексов от сверхструктуры в спектре нейтронного рассеяния (см. таблицу 4.1). Исследования методами ядерного магнитного резонанса [164] и рентгеновского рассеяния [51–53, 165] также подтверждают разделение в упорядоченные подрешетки ионов марганца различной валентности. Кроме регулярной структуры, при $x = 1/2$ возможна незначительная доля несоизмерных структур [13, 165].

О так называемом *СЕ*-упорядочении для магнитной структуры зарядово-упорядоченных соединений (см. рисунок 1.1) сообщается во многих работах (см. таблицу 4.1). Качественное объяснение было дано еще в ранних работах [6, 44], однако причины возникновения орбитальной и магнитной структур не были количественно объяснены. В работе [166] установление различных типов магнитных структур связывается с углом Mn–O–Mn и двойным обменом. Но в списке магнитных структур, объясняемых в [166], нет *СЕ*-структуры. Учет ян-теллеровских искажений и орбитального упорядочения в этой работе в явном виде также не сделан.

Предполагается, что специфическое магнитное упорядочение в таких соединениях является следствием упорядочения e_g -орбиталей, но определяющим фактором для типа магнитного упорядочения считается угол связи Mn–O–Mn [6].

Для однослойного соединения $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ произведено качественное описание *СЕ*-структуры как зависящей от ян-теллеровских искажений с учетом электронно-колебательных взаимодействий, зарядового состояния

взаимодействующих ионов и упругих взаимодействий в кристалле. Авторами предложены механизмы формирования орбитально-зарядовой структуры, но без подробного описания магнитной структуры [22].

Как и для LaMnO_3 , для описания манганитов в зарядово-упорядоченной фазе есть много методов различной степени сложности. Усложнением тех моделей, которые используют для регулярных манганитов, является учет двойного обмена в ряде работ [31, 56, 167], однако при этом возникает противоречие с представлениями о локализованных дополнительных носителях заряда.

В данной главе зарядово-упорядоченная фаза манганитов с $x = 1/2$ будет рассмотрена с точки зрения орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия без привлечения двойного обмена или обменного взаимодействия между вторыми соседями. Модели орбитально-зависимого сверхобмена будет применена к манганитам с половинным допированием и зарядовым упорядочением для описания магнитных структур таблицы 4.1 и спектров магнитных возбуждений.

4.1 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры в зарядово-упорядоченной фазе

При переходе в зарядово-упорядоченную фазу свободные носители допированного кристалла локализуются на ионах кристаллической решетки, образуя упорядоченную структуру. Особенность соединений $R_{0,5}A_{0,5}\text{MnO}_3$, $R_{0,5}A_{1,5}\text{MnO}_4$, $RA_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ – локализация дырок на магнитных ионах марганца и образование в каждом слое «шахматного» упорядочения ионов марганца различной валентности (Mn^{3+} и Mn^{4+}), которые присутствуют в равных долях (зарядовая структура *C*-типа). При этом в октаэдрическом окружении Mn^{3+} является ян-теллеровским ионом (основное состояние 5E), а Mn^{4+} не имеет вырождения основного состояния (4A_2).

4.1.1 Орбитальная структура зарядово-упорядоченных кристаллов $R_{0,5}A_{0,5}MnO_3$

Для перовскитных манганитов с половинным допированием в литературе опубликованы эксперименты (например, [13, 12]), в которых подробно определена кристаллическая структура, что позволяет количественно описать орбитальную структуру этой группы соединений. Кроме того, имеются экспериментальные работы по определению орбитальной структуры в зарядово-упорядоченной фазе [52, 53]. Орбитально-зарядовая структура таких соединений приведена на рисунке 4.1.

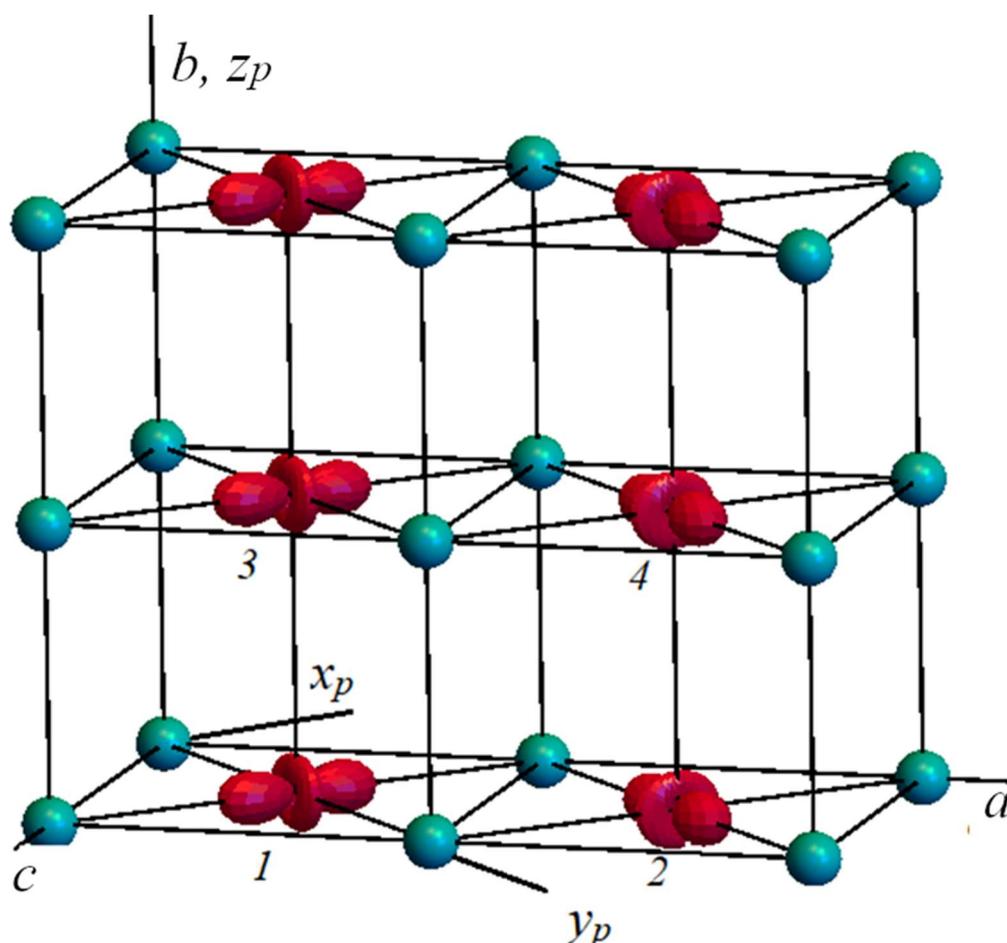


Рисунок 4.1 – Орбитальная структура $R_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ($R=La, Pr, Tb$) неизоэлектронно допированного манганита в зарядово-упорядоченной фазе. a, b, c – набор осей групп $Pm\bar{3}n$ и $P2_1/m$, соответствуют осям $Pnma$; x_p, y_p, z_p – набор псевдоперовскитных осей

Здесь и далее в рисунках: ионы редкоземельных и щелочноземельных элементов, а также ионы кислорода не изображены; ионы Mn^{3+} изображены в виде распределения электронных плотностей красного цвета, ионы Mn^{4+} изображены голубыми сферами. Числа нумеруют подрешетки Mn^{3+}

Исследователи предлагают две близкие кристаллические структуры орторомбической и моноклинной симметрии.

1. Для соединения $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$ предлагается кристаллическая структура, описываемая группой симметрии $Pm\bar{m}n$ [151]. Координаты позиций для этой структуры приведены в таблице 4.2.

При такой кристаллической структуре можно найти ян-теллеровские искажения кислородных октаэдров вокруг ионов Mn^{3+} :

$$\begin{aligned} Q_0 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left(b - \frac{\frac{1}{2}a+c}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(v_{X1} - v_{X2})a - (v_{Z1} - v_{Z2})c \right], \\ Q_\varepsilon &= \sqrt{2} \left[\frac{v_{X1} + v_{X2}}{2} a - \frac{v_{Z1} + v_{Z2}}{2} c \right] \end{aligned} \quad (4.1)$$

и найти ян-теллеровский угол по формулам (1.18), (1.26).

Искажения локального окружения Mn^{3+} в формулах (4.1) с точностью до разницы локальных сдвигов ионов кислорода в плоскости ac совпадают с искажением в чистом манганите (3.2).

Распределение локальных ян-теллеровских искажений по кристаллу подчиняется следующему соотношению (см. рисунок 4.1):

$$\Theta_1 = 2\pi - \Theta_2 = \Theta_3 = 2\pi - \Theta_4 = \Theta. \quad (4.2)$$

Таблица 4.2 – Координаты атомов в примитивной ячейке для зарядово-упорядоченной фазы (группа симметрии $Pm\bar{m}n$).

| Ион (позиция) | $X(a)$ | $Y(b)$ | $Z(c)$ |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $R_1, A_1 (4f)$ | $\frac{1}{4} + V_{XR1}$ | 0 | $\frac{1}{2} + V_{ZR1}$ |
| $R_2, A_2 (2b)$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | V_{ZR2} |
| $R_3, A_3 (2a)$ | 0 | 0 | V_{ZR3} |
| $\text{Mn}^{3+} (4c)$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 |
| $\text{Mn}^{4+} (4e)$ | 0 | $\frac{1}{4} + V_{YMn}$ | $\frac{1}{2} + V_{ZMn}$ |
| $O_{1a} (4f)$ | $\frac{1}{4} + u_{X1}$ | 0 | u_{Z1} |
| $O_{2a} (2b)$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2} + u_{Z2}$ |
| $O_{3a} (2a)$ | 0 | 0 | $\frac{1}{2} + u_{Z3}$ |
| $O_{4p} (8g)$ | $\frac{1}{8} + v_{X1}$ | $\frac{1}{4} + v_{Y1}$ | $\frac{1}{4} + v_{Z1}$ |
| $O_{5p} (8g)$ | $\frac{1}{8} - v_{X2}$ | $-\frac{1}{4} + v_{Y2}$ | $-\frac{1}{4} + v_{Z2}$ |

Кроме искажений e_g -типа в кристалле присутствуют поворотные искажения, сходные с искажениями чистого манганита, и сдвиги ионов, наиболее важными из которых мы считаем следующие:

- поворот октаэдров $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ вокруг оси b на угол α_1 ,
- поворот октаэдров $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ вокруг оси a на угол α_2 ,
- поворот октаэдров $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$ вокруг оси a на угол α_3 ,
- сдвиг иона Mn^{4+} вдоль оси c .

Соотношение знаков и величин этих искажений в кристалле приведено в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Распределение искажений окружения ионов Mn^{3+} в примитивной ячейке кристалла $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$ с группой симметрии $R\bar{3}m$ (см. рисунок 4.1)

| Номер иона Mn^{3+} | | | |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| α_1 | $-\alpha_1$ | $-\alpha_1$ | α_1 |
| α_2 | α_2 | $-\alpha_2$ | $-\alpha_2$ |

Величины параметров кристаллической структуры и результаты расчетов углов, характеризующих орбитальную и кристаллическую структуры, приведены для $T = 10$ К в таблицах 4.4. и 4.5.

Таблица 4.4 – Величина структурных параметров $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$ [151] в соответствии с таблицей 4.2 (параметры, связанные с редкоземельным ионом, пропущены)

| $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | V_{YMn} | V_{ZMn} | u_{X1} | u_{Z1} | u_{Z2} |
|---------------|---------------|---------------|------------------|------------------|----------|----------|----------|
| 10,889 | 7,515 | 5,513 | 0,005 | -0,018 | 0,009 | 0,052 | -0,08 |
| u_{Z3} | v_{X1} | v_{Y1} | v_{Z1} | v_{X2} | v_{Y2} | v_{Z2} | |
| 0,043 | 0,0033 | -0,033 | -0,023 | 0,0025 | -0,026 | -0,024 | |

Таблица 4.5 – Рассчитанные характеристики октаэдрического окружения ионов Mn в $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$ [151]

| $\Theta, ^\circ$ | $\alpha_1, ^\circ$ | $\alpha_2, ^\circ$ | $\alpha_3, ^\circ$ | $r(\text{Mn}^{3+})$ Å | $\varphi(\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}), ^\circ$ | $r(\text{Mn}^{4+})$ Å | $\varphi(\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}), ^\circ$ | $\varphi(\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}), ^\circ$ |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|--|--|--|--|
| 298 | 2,5 | 8 | 10 | 1,90(b) 1,89 2,06 | 161,6 | 1,87(b) 1,95(b) 1,90 1,95 | 158,9 160,3 | 163,2 169,5 |

2. Для соединений $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{Tb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ предложена структура, которая получается из структуры чистого манганита ($Pnma$) при наложении низкосимметричных искажений [12, 13]. Эти искажения возникают из-за зарядово-неэквивалентных упорядоченных ионов марганца. Эта структура принадлежит к моноклинной сингонии и обозначается $P2_1/m$. Координаты позиций в структуре отображены в таблице 4.6. Параметры искажений для соединений $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ и $\text{Tb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, в соответствии с экспериментальными данными [12, 13], а также неопубликованные экспериментальные данные для $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, предоставленные Z. Jirak (Чехия, см. благодарность в работе [A5]), приведены в таблицах 4.7. и 4.8.

Таблица 4.6 – Координаты атомов в примитивной ячейке для зарядово-упорядоченной фазы (группа симметрии $P2_1/m$)

| Ион (позиция) | $X(a)$ | $Y(b)$ | $Z(c)$ |
|-----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| $R_1, A_1 (2e)$ | $\frac{1}{4} + V_{XR1}$ | 0 | V_{ZR1} |
| $R_2, A_2 (2e)$ | $\frac{3}{4} + V_{XR1}$ | 0 | V_{ZR2} |
| $R_3, A_3 (2e)$ | V_{XR3} | 0 | V_{ZR3} |
| $R_4, A_4 (2e)$ | $\frac{1}{2} + V_{XR3}$ | 0 | V_{ZR3} |
| $\text{Mn}^{3+} (2a)$ | 0 | $\frac{1}{4}$ | 0 |
| $\text{Mn}^{3+} (2b)$ | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{4}$ | 0 |
| $\text{Mn}^{4+} (4f)$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2} - V_{ZMn}$ |
| $\text{O}_{1a} (2e)$ | u_{X1} | 0 | u_{Z1} |
| $\text{O}_{2a} (2e)$ | $\frac{1}{2} + u_{X1}$ | 0 | u_{Z1} |
| $\text{O}_{3a} (2e)$ | $\frac{1}{4} + u_{X1}$ | 0 | $\frac{1}{2} + u_{Z2}$ |
| $\text{O}_{4a} (2e)$ | $\frac{3}{4} + u_{X1}$ | 0 | $\frac{1}{2} + u_{Z3}$ |
| $\text{O}_{5p} (4f)$ | $\frac{1}{8} + v_{X1}$ | $-\frac{1}{4} + v_Y$ | $\frac{1}{4} + v_{Z1}$ |
| $\text{O}_{6p} (4f)$ | $\frac{5}{8} + v_{X1}$ | $-\frac{1}{4} + v_Y$ | $\frac{1}{4} + v_{Z2}$ |
| $\text{O}_{7p} (4f)$ | $\frac{1}{8} - v_{X3}$ | $-\frac{1}{4} - v_Y$ | $\frac{3}{4} + v_{Z3}$ |
| $\text{O}_{8p} (4f)$ | $\frac{5}{8} - v_{X3}$ | $-\frac{1}{4} - v_Y$ | $\frac{3}{4} + v_{Z4}$ |

Таблица 4.7 – Величина структурных параметров $R_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ [12, 13] и данные J. Jirak (Чехия), в соответствии с Таблицей 4.6 (параметры, связанные с редкоземельным ионом, пропущены)

| R | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | V_{ZMn} | u_{X1} | u_{Z1} | u_{Z2} |
|-----------|---------------|---------------|---------------|-----------|----------|----------|----------|
| La | 10,8932 | 7,5247 | 5,4763 | 0,018 | -0,005 | -0,065 | 0,047 |
| Pr | 10,8714 | 7,4831 | 5,4335 | 0,018 | 0,0063 | 0,071 | 0,053 |
| Tb | 10,907 | 7,3972 | 5,3384 | 0,019 | -0,0113 | 0,0814 | -0,1055 |
| u_{X3} | v_{X1} | v_Y | v_{Z1} | v_{Z2} | v_{X3} | v_{Y4} | v_{Z3} |
| 0,083 | 0,0125 | 0,034 | -0,033 | 0,003 | 0,0075 | -0,007 | -0,043 |
| 0,089 | 0,019 | 0,0372 | 0,0486 | 0,0126 | 0,0125 | -0,0126 | -0,0486 |
| -0,0611 | -0,0224 | -0,0437 | 0,0226 | 0,0673 | -0,0224 | 0,0673 | 0,0226 |

Таблица 4.8 – Рассчитанные параметры искажений $R_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$

| R | La | Pr | Tb |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $\Theta_a, ^\circ$ | 54 | 56,4 | 68,9 |
| $\Theta_b, ^\circ$ | 306 | 300,6 | 292,5 |
| $\varphi_a, ^\circ$ | -9,1 | -9,9 | 11,6 |
| $\varphi_b, ^\circ$ | -9,1 | -9,9 | 11,6 |
| $\varphi_f, ^\circ$ | -9,3 | -10,1 | 11,7 |
| $\psi_a, ^\circ$ | 5,4 | 8,0 | -8,8 |
| $\psi_b, ^\circ$ | 3,5 | 4,6 | -11,6 |
| $\psi_f, ^\circ$ | 4,7 | 6,5 | 10,2 |
| $\varphi_{a-a}, ^\circ$ | 158,3 | 156,3 | 152,5 |
| $\varphi_{b-b}, ^\circ$ | 158,3 | 156,3 | 152,9 |
| $\varphi_{XZ}, ^\circ$ | 162,3 | 157,9 | 152,2 |
| $r_Y, \text{Å}$ | 1,92 | 1,91 | 1,90 |
| $r_{XZ}, \text{Å}$ | 1,96 | 1,94 | 1,97 |

В связи с тем, что в данной структуре есть две позиции с янтеллеровским искажением (в них подразумевается трехвалентный ион марганца), величины симметризованных координат e_g -моды также имеют два значения:

$$\begin{aligned}
 Q_{\theta a} &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left(b - \frac{\frac{1}{2}a+b}{\sqrt{2}} \right) - \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(v_{X1} - v_{X3})a - (v_{Z1} - v_{Z3})c \right], \\
 Q_{\varepsilon a} &= \sqrt{2} \left[\frac{v_{X1} + v_{X3}}{2} a - \frac{v_{Z1} + v_{Z3}}{2} c \right],
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}
Q_{0b} &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left(b - \frac{\frac{1}{2}a+b}{\sqrt{2}} \right) - \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(v_{x1} - v_{x3})a - (v_{z2} - v_{z4})c \right], \\
Q_{\varepsilon b} &= \sqrt{2} \left[\frac{v_{x1} + v_{x3}}{2} a - \frac{v_{z2} + v_{z4}}{2} c \right],
\end{aligned}
\tag{4.4}$$

и характеризуются двумя ян-теллеровскими углами, которые тоже находятся по формуле (1.26). Распределение локальных ян-теллеровских искажений по кристаллу подчиняется следующему соотношению (см. рисунок 4.1):

$$\begin{aligned}
\Theta_a &\approx 2\pi - \Theta_b, \\
\Theta_1 = \Theta_3 &= \Theta_a, \quad \Theta_2 = \Theta_4 = \Theta_b.
\end{aligned}
\tag{4.5}$$

Искажения локального окружения Mn^{3+} в формулах (4.3)–(4.4) аналогичны искажениям другой симметрии кристалла (4.1) и так же с точностью до разницы локальных сдвигов плоскостных ионов кислорода совпадают с искажением в чистом манганите (3.2) с учетом различия в обозначении осей системы координат.

Кроме ян-теллеровских искажений в данной структуре остаются поворотные искажения, присутствовавшие в $Rnma$, а в новой структуре, в связи с подстройкой решетки, есть различные величины для разных позиций марганца, а также характерный сдвиг четырехвалентного марганца. В таблице 4.8 для $T = 1,5$ К приведены следующие параметры: Θ_a, Θ_b – угловые характеристики искажений e_g -типа окружения ионов Mn^{3+} позиций a и b ; φ_a, φ_b – искажения R -типа окружения ионов Mn^{3+} позиций a и b ; φ_f – искажения R -типа окружения ионов Mn^{4+} ; ψ_a, ψ_b – искажения M -типа окружения ионов Mn^{3+} позиций a и b ; ψ_f – искажения M -типа окружения ионов Mn^{4+} ; $\varphi_{a-a}, \varphi_{b-b}$ – углы сверхобменной связи между ионами Mn^{3+} позиций a и b при ориентации пары вдоль оси b ; φ_{xz} – угол сверхобменной связи между ионами Mn^{3+} – Mn^{4+} при ориентации пары в плоскости ac ; r_Y – среднее расстояние между ионами Mn – O при ориентации пары вдоль оси b ; r_{xz} – среднее расстояние между ионами Mn – O при ориентации пары в плоскости ac .

Пространственное распределение искажений окружения ионов Mn^{3+} приведено в таблице 4.9. Распределение искажений окружения ионов Mn^{4+} не приведено, так как не используется в настоящем исследовании.

Таблица 4.9 – Углы поворотов кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+} , пространственное распределение в увеличенной ячейке группы $P2_1/m$. Ионы Mn^{3+} пронумерованы в соответствии с рисунком 4.1.

| Mn ₁ | Mn ₂ | Mn ₃ | Mn ₄ |
|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| φ_a, ψ_a | φ_b, ψ_b | $-\varphi_a, \psi_a$ | $-\varphi_b, \psi_b$ |

Легко видеть, что параметры для позиций ян-теллеровского иона марганца в обеих группах описывают экспериментально наблюдаемую орбитальную структуру [53]. При этом ян-теллеровские искажения оказываются определяющими для кристаллической структуры, а поворотные искажения имеют небольшую величину. Таким образом, для описания структуры зарядово-упорядоченной фазы в этих соединениях можно использовать обе группы симметрии.

4.1.2 Орбитальная структура слоистых манганитов $R_{0,5}A_{1,5}MnO_4$, $RA_2Mn_2O_7$

Экспериментальное изучение кристаллической структуры зарядово-упорядоченной фазы некоторых слоистых манганитов (1 и 2 слоя) не дало полного описания ян-теллеровских искажений в этих соединениях [158, 160]. Кристаллическая структура этих соединений описывается, как правило, пространственной группой симметрии для зарядово-однородной неискаженной структуры $I4/mmm$. Попытка полного описания симметрии для двухслойного зарядово-упорядоченного манганита в работе [160] привела к определению группы симметрии этой фазы – $P_{1\bar{1}0}^{Imma}$, которая имеет всего одну позицию – общую. Естественно, подгонка эксперимента к такой структуре затруднительна для публикации, и авторы работы не привели координат ионов в примитивной ячейке. Однако исследования орбитальной и зарядовой структур обнаружили в слоях точно такое же упорядочение, как и в объемном

зарядово-упорядоченном манганите $R_{0,5}A_{0,5}MnO_3$ (см. рис 4.1) [158, 160–162]. Поскольку из имеющихся экспериментальных данных невозможно определить точное значение ян-теллеровского угла, более близким к наблюдаемой орбитальной структуре может быть значение

$$\Theta \approx \pi/3, 5\pi/3, \quad (4.6)$$

которое при использовании соотношений (4.2) или (4.5) в рамках одного слоя отвечает чередованию $d_{3x^2-r^2} / d_{3y^2-r^2}$ одноэлектронных орбиталей в псевдоперовскитных осях. Учитывая, что данные о поворотных искажениях в слоистых манганитах отсутствуют, угол сверхобменной связи взят $\varphi = 180^\circ$. В качестве параметров кристаллической структуры для дальнейшего расчета выбраны значения, приведенные в таблице 4.10. Угловые параметры орбитальной структуры $LaSr_2Mn_2O_7$, $NdSr_2Mn_2O_7$ предположены исходя из экспериментально определенной магнитной структуры A -типа, с использованием зависимости (1.53), (1.55), изображенной на рисунке 1.16.

Таблица 4.10 – Примерные параметры ян-теллеровских искажений и расстояния до лигандов в слоистых зарядово-упорядоченных манганитах

| Соединение | $\Theta_a, ^\circ$ | $\Theta_b, ^\circ$ | $r_z, \text{Å}$ | $\langle r_{xy} \rangle, \text{Å}$ | Источник |
|--|--------------------|--------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|
| $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ | 300 | 54 | 1,93 | 2,00 | [158, 159] |
| $LaSr_2Mn_2O_7$ (CE) | 300 | 60 | 1,93 | 2,00 | [161] |
| $LaSr_2Mn_2O_7$, $NdSr_2Mn_2O_7$ (A) | 325, 0 | 35, 0 | 1,93 | 2,00 | [160, 162, 163] |

4.1.3 Предполагаемая орбитальная структура $Bi_{1/2}(Ca, Sr)_{1/2}MnO_3$

Экспериментальные данные по зарядово-орбитальной и магнитной структурам $Bi_{1/2}(Ca, Sr)_{1/2}MnO_3$ выделяют несколько типов низкотемпературных магнитных упорядочений. Сообщается о CE - и псевдо- CE - (CE' -) типах магнитных структур [76, 157, 168]. Для сильно скошенной магнитной структуры CE' -типа при шахматном зарядовом упорядочении [157] симметрия кристаллической и орбитальной структур, аналогичная рисунку 4.1 и определяемая формулой (4.5), не позволит добиться существенной величины

b -проекции магнитного момента, а также угла между магнитными моментами в соседних плоскостях $\sim 90^\circ$. Детального исследования кристаллической структуры этих соединений нет, поэтому невозможно определить параметры смешивания (1.18) орбитальных функций (1.15) и локальные оси октаэдров для применения модели (1.8)–(1.26) для определения орбитальной и магнитной структур. Кристаллы $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$ имеют кристаллическую структуру, сильно искаженную по сравнению с аналогичными кристаллами $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ (триклинная вместо моноклинной [168]). Если предположить, что орбитальные состояния Mn^{3+} в соседних плоскостях различаются и $\Theta_1 \neq \Theta_3$, $\Theta_2 \neq \Theta_4$ (возможно, соответствует одной из структур, предположенных в работе [157], но подробно не измеренных), поскольку орбитальные структуры LaMnO_3 и BiMnO_3 существенно различны [16, 109]. Для оценки различия угловых параметров орбитальной структуры вдоль оси b на рисунке 4.2 построена угловая зависимость орбитальной части сверхобменного взаимодействия для пары Mn^{3+} . На срезе $\Theta_1 \sim 5\pi/3$ зависимости имеются участки с противоположным знаком (рисунок 4.2, вставка), соответствующих ферромагнитному знаку обменного взаимодействия. Поэтому в настоящей работе выбрана орбитальная структура, изображенная на рисунке 4.3. Сверхобменное взаимодействие вдоль оси b становится ферромагнитным в половине пар ионов, поэтому появляется фрустрация, связанная с конкуренцией обменных взаимодействий в ячейке.

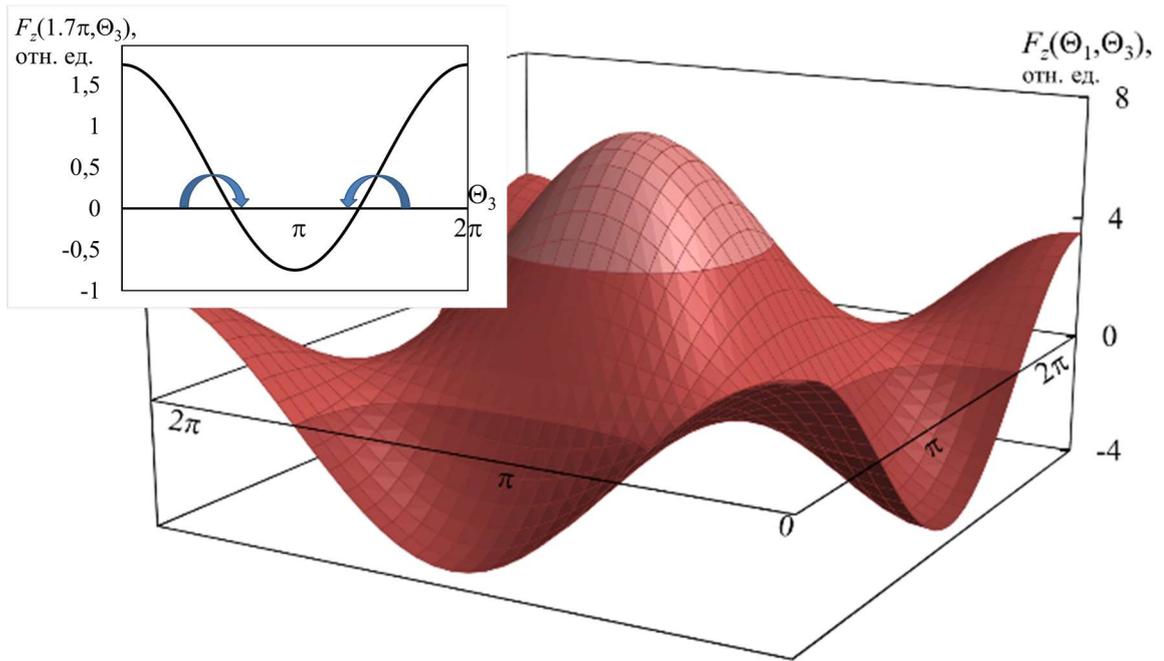


Рисунок 4.2 – Зависимость множителя $F_z(\Theta_i, \Theta_j)$ формул (1.48), (1.49) для пары ионов $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{3+}$, расположенной вдоль оси b . На вставке: зависимость множителя $F_z(1,7\pi, \Theta)$

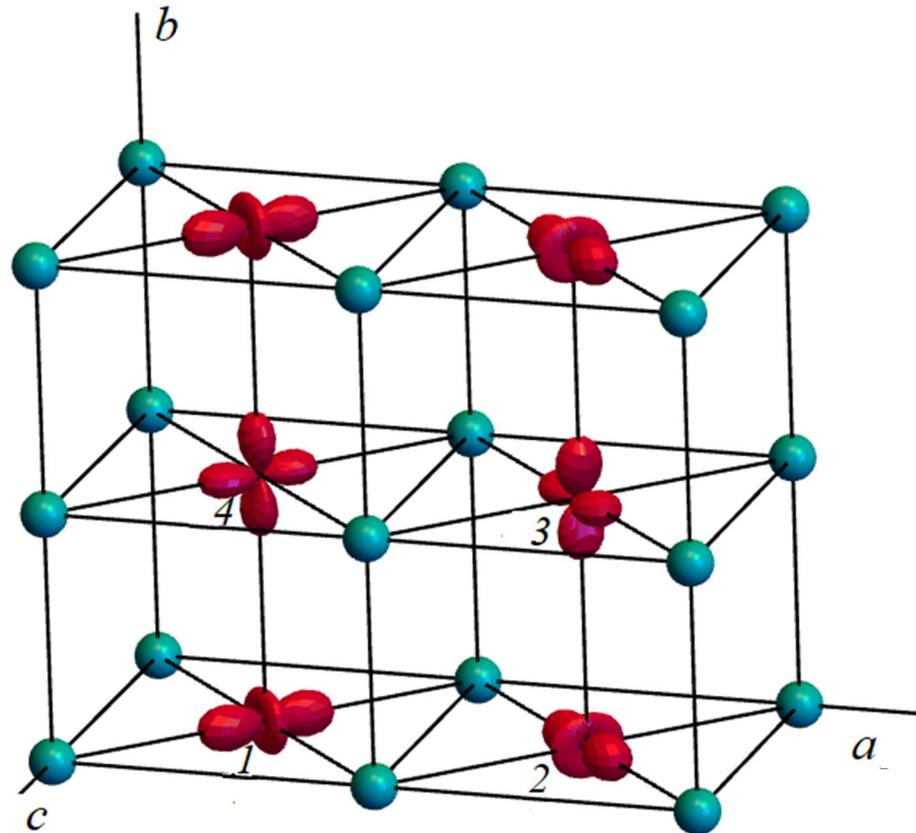


Рисунок 4.3 – Предполагаемые орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$; оси соответствуют осям группы $Pnma$

В узком диапазоне значений модель дает магнитную структуру, близкую к CE' , предложенную в работах [157, 169, 170]. Для моделирования были взяты следующие параметры:

$$\Theta_1 = 2\pi - \Theta_2 = 1,7\pi, \Theta_3 = 2\pi - \Theta_4 = 1,33\pi. \quad (4.7)$$

Для расчета параметров сверхобменной связи можно использовать следующие параметры структуры [169]: $\langle r \rangle = 1,935 \text{ \AA}$, $\langle \varphi \rangle = 158^\circ$.

4.1.3 Механизм формирования зигзагообразной орбитальной структуры при «шахматном» упорядочении дырок

Качественно пояснить «зигзагообразное» пространственное распределение ян-теллеровских искажений в кристалле можно, принимая во внимание сдвиг иона Mn^{4+} вдоль оси Z ($Pnma$), вызванный подстройкой решетки под полносимметричное искажение окружения ионов Mn^{4+} и ян-теллеровское искажение окружения ионов Mn^{3+} . Этот ион тянет за собой соседние связи, в результате чего две взаимно перпендикулярные связи с кислородом удлиняются, а две укорачиваются. Таким образом, линия сдвига четырехвалентного марганца является разделяющей линией трехвалентных марганцев с положительным и отрицательным Q_ϵ -искажениями, а знак этих искажений вдоль направления сдвига не меняется. С учетом того, что знак сдвига Mn^{4+} меняется вдоль оси a очевидно, что в этом направлении примитивная ячейка удваивается. Роль сдвига четырехвалентного марганца в формировании орбитальной структуры $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ обсуждается еще в работе Гуденафа [6], однако здесь предлагаются сдвиги по двум взаимно перпендикулярным псевдокубическим направлениям. В работах [12, 13, 151] предполагается смещение этого иона именно вдоль Z -оси ($Pnma$). Очевидно, что направления смещения четырехвалентных марганцев в слоистых перовскитах – вдоль псевдоперовскитных диагоналей в плоскости $x_p y_p$.

4.2 Обменное взаимодействие в зарядово-упорядоченной фазе, одноионная анизотропия

Учитывая зарядовое упорядочение и орбитальную структуру зарядово-упорядоченных манганитов соотношениями (4.2), (4.5), (4.7) или (4.9) и используя величины структурных параметров из таблиц 4.5, 4.7, 4.8 по формулам (1.53)–(1.55), найдем обменные параметры в рассматриваемых зарядово-упорядоченных манганитах.

Особенностью обменного взаимодействия в соединениях с зарядово-упорядоченной фазой с учетом экспериментов оказалось наличие пар с Mn^{3+} – Mn^{4+} с ферромагнитным обменным параметром, значительно превышающим остальные величины [171–175]. При учете изменений в зарядово-упорядоченной фазе манганитах можно отметить наличие низкоразмерных элементов в магнитных структурах, таких как зигзагообразные страйпы для $x = 1/2$.

Знаки обменных параметров зарядово-упорядоченной фазы трехмерного и слоистых манганитов (за исключением данных о двухслойном манганите) для $x = 1/2$ соответствуют так называемой магнитной *СЕ*-структуре, наблюдаемой на экспериментах (см. таблицу 4.1). Наша модель дает возможность описать не только эту магнитную структуру, но и структуру *A*-типа, не выходя за рамки приближения локализованных зарядов и не сильно отступая от экспериментальных данных об орбитальной структуре.

Возможные магнитные структуры в зарядово-упорядоченной фазы манганита с $x = 1/2$, допустимые с точки зрения орбитальной зависимости обменного взаимодействия, можно представить в виде фазовой диаграммы (рисунок 4.4).

Магнитные структуры C_1 , C_2 – это ферромагнитные цепочки вдоль псевдоперовскитных осей x_p и y_p , упорядоченные антиферромагнитно.

В фазовой диаграмме отсутствует случай $R = Vi^{3+}$, поскольку для описания взаимодействий потребовалось нарушить симметрию орбитальной

структуры, заданную формулами (4.2), (4.5) и предполагающую антиферромагнитный характер обменного взаимодействия вдоль оси b .

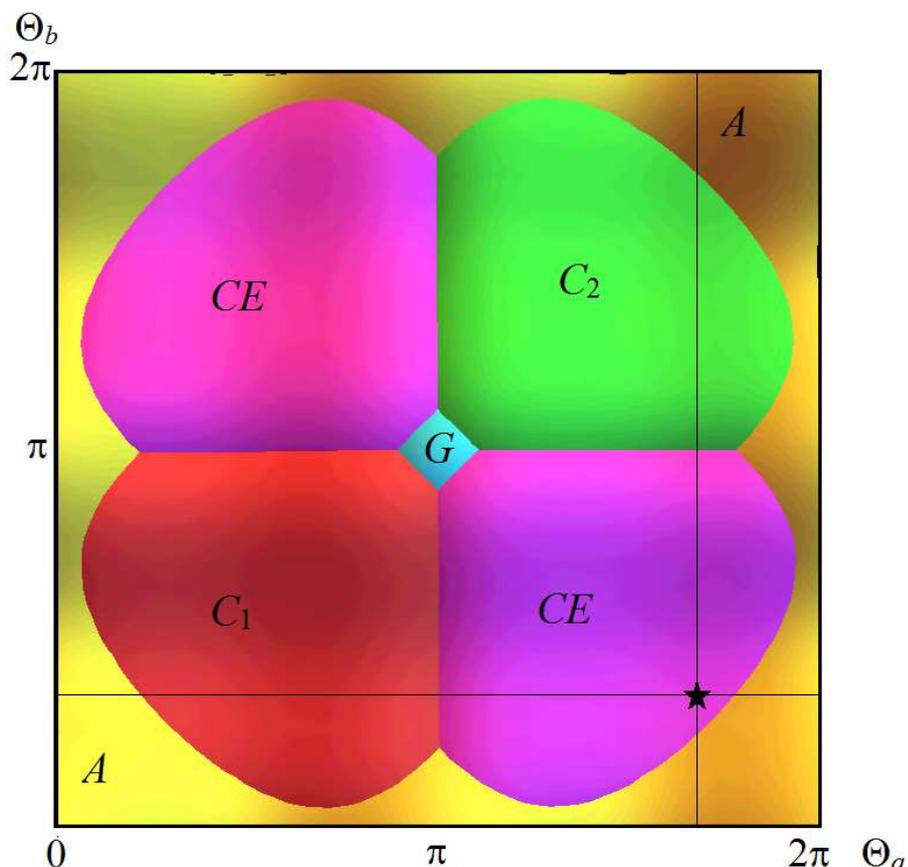


Рисунок 4.4 – Фазовая диаграмма возможных магнитных структур в зависимости от углов смешивания орбитальных функций для группы $P2_1/m$. Линии обозначают два состояния подрешетки Mn^{3+} в $R_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, звездочкой (\star) обозначено экспериментальное значение для $R = La$

С учетом экспериментально определенных параметров орбитальной и кристаллической структур, собранных в таблицах 4.5, 4.7, 4.8, можно рассчитать обменные параметры для различных зарядово-упорядоченных фаз соединений с концентрацией неэквивалентной примеси $x = 1/2$ (таблица 4.11).

Одноионная анизотропия подчиняется соотношениям (1.63), (1.64). Вследствие существующей в манганитах орбитальной структуры (4.2), (4.5), (4.7), (4.9) $D_i > 0$ одинаковы на всех ионах, E_i меняют свой знак на соседних ионах в плоскости ac (обозначения $Pnma$, $n = 2k - 1$). Это расположение также приводит к тетрагональной анизотропии внутри плоскости с двумя легкими осями (параллельно a и c). После учета поворотных искажений тетрагональная симметрия нарушается.

Таблица 4.11 – Обменные параметры некоторых зарядово-упорядоченных псевдоперовскитных манганитов ($x = 1/2$), рассчитанные по формулам (1.48), (1.49), (1.53), (1.55), (1.57) и по данным таблиц 4.5, 4.8, 4.10. *

| Соединение | J_{mn}, K | | | | | | | | | | |
|---|---|--|---|--|---|---|---|--|--------------------------|-----------------------------|---|
| | $J_{12}, J_{18},$ J_{45}, J_{56}^\dagger | $J_{9\ 10},$ $J_{9\ 16},$ $J_{12\ 13},$ $J_{13\ 14}^\ddagger$ | $J_{23}, J_{38},$ J_{67}, J_{47}^\dagger | $J_{10\ 11},$ $J_{11\ 16},$ $J_{14\ 15},$ $J_{12\ 15}^\ddagger$ | $J_{14},$ $J_{16},$ $J_{25},$ J_{58}^\dagger | $J_{9\ 12},$ $J_{9\ 14},$ $J_{10\ 13},$ $J_{13\ 1}^\ddagger$ | $J_{36},$ $J_{34},$ $J_{78},$ J_{27}^\dagger | $J_{11\ 12},$ $J_{11\ 10},$ $J_{10\ 15},$ $J_{15\ 16}^\ddagger$ | $J_{19},$ $J_{5\ 13}$ | $J_{3\ 11},$ $J_{7\ 15}$ | $J_{2\ 10},$ $J_{4\ 12},$ $J_{6\ 14},$ $J_{8\ 16}$ |
| $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ | -86 | | -100 | | 4,1 | | 4,3 | | 31 | 30 | 15 |
| $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ | -105 | | -108 | | 21 | | 28 | | 28 | 25 | 14 |
| $\text{Tb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ | -74 | | -69 | | 27 | | 19 | | 18 | 19 | 14 |
| $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$ | -90 | | -90 | | 19 | | 19 | | 26 | 26 | 15 |
| $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca},\text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$ | -107 | -68 | -107 | -68 | 3,3 | 51 | 3,3 | 51 | -6,4 | | 15 |
| $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ | -120 | | -120 | | 15 | | 15 | | – | – | – |
| $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (CE) | -120 | | -120 | | 15 | | 15 | | 27 | 27 | 16 |
| $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7,$ $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (A) | -88 | | -88 | | -18 | | -18 | | 55 | 55 | 16 |
| $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7,$ $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (A) | -60 | | | | | | | | 83 | 83 | 16 |

* Величины обменных параметров были пересчитаны по сравнению с работами А3–А9 в связи с уточнением модельных параметров обмена.

† Взаимодействие внутри зигзага $y = 0$.

‡ Взаимодействие внутри зигзага $y = 1/2b$.

4.3 Зигзагообразная магнитная структура зарядово-упорядоченных манганитов

Используя обменные параметры из таблицы 4.11 и формулы (1.63)–(1.64) и пренебрегая анизотропией четырехвалентного марганца, запишем гамильтониан для соответствующего количества подрешеток:

$$\hat{H}_{\text{mag}} = \sum_{m>n} J_{mn} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) + \sum_p \hat{H}_{\text{an}}^{(p)} + \sum_p \hat{H}_{\text{zeem}}^{(p)} + g\mu_B \sum_k (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_k), \quad (4.10)$$

где первое слагаемое соответствует обменному взаимодействию, второе слагаемое соответствует одноионной анизотропии в виде (1.63), (1.64) и суммирование идет по всем ионам Mn^{3+} (параметр P одноионной анизотропии в выражении (1.64) взят такой же, как для LaMnO_3), третье слагаемое отвечает за взаимодействие со внешним магнитным полем спинов ионов Mn^{3+} в виде (1.66)–(1.68) (параметры g_1, g_2 анизотропного g -тензора в выражении (1.67) взяты такие же, как для LaMnO_3), четвертое слагаемое отвечает за взаимодействие со внешним магнитным полем спинов ионов Mn^{4+} ($g=2$).

4.3.1 Магнитная структура зарядово-упорядоченных кристаллов $R_{0,5}A_{0,5}\text{MnO}_3$

Наблюдаемая магнитная структура для кристалла с пространственной группой симметрии $Pm\bar{m}n$ зарядово-упорядоченной фазы при $x = 1/2$ классифицируется как $(G_X A'_Y C'_Z)$ для Mn^{3+} и $(0 C_Y G_Z)$ для Mn^{4+} (или $(C'_X C_Y G_Z)$ для Mn^{3+} и $(G_X 0 0)$ для Mn^{4+}). Для описания этой структуры необходима модель десяти различных направлений магнитных моментов.

Для кристалла с пространственной группой симметрии $P2_1/m$ классификация магнитной структуры имеет вид $(G_X G_Y C_Z)$ для обеих подрешеток Mn^{3+} и для подрешетки Mn^{4+} . Она описывается двенадцатью различными направлениями спинов.

Обе магнитные структуры по основным направлениям можно описать так называемой CE -структурой. Для этих структур характерно отсутствие ферромагнитной составляющей (в отличие от LaMnO_3). При этом образуются

ферромагнитные зигзаги вдоль оси X ($Pnma$), которые расположены антиферромагнитно вдоль оси Z ($Pnma$).

В обеих структурах количество ионов марганца в примитивной магнитной ячейке удваивается по сравнению с кристаллической ячейкой. Таким образом, для описания этих магнитных структур требуется рассмотрение шестнадцати магнитных подрешеток (по восемь для Mn^{3+} и Mn^{4+}). Волновой вектор магнитной структуры в данной области янтеллеровских углов перпендикулярен волновому вектору орбитальной структуры.

Классификация магнитных структур в слоистых манганитах не представляется возможной в связи с отсутствием сведений о группе симметрии кристаллов в зарядово-упорядоченной фазе. Принимая во внимание рисунки 1.3, 1.4 и 4.5, а также таблицу 4.11, можно воспользоваться моделью восьми подрешеток для однослойного манганита и шестнадцати – для двухслойного, не учитывая слабый обмен между слоями.

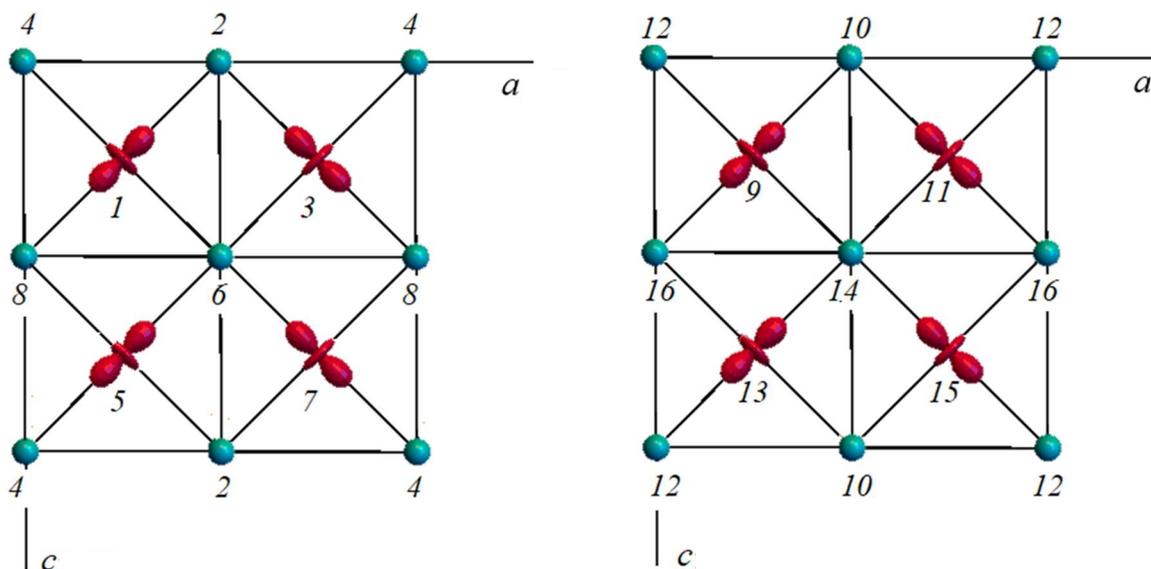


Рисунок 4.5 – Орбитальная структура и модель 16 подрешеток для определения магнитной структуры для $R_{1/2}A_{1/2}MnO_3$ ($R=La, Pr, Tb$; $A=Ca, Ca_{0,82}Sr_{0,18}$) в зарядово-упорядоченной фазе (две соседних плоскости вдоль оси b). Номера показывают магнитные подрешетки

Существование поворотов кислородных октаэдров в настоящей работе учитывается не только зависимостью от угла сверхобменной связи в обменном параметре (1.48), (1.53), (1.57), но и в остальных слагаемых. Для спиновых переменных в слагаемых одноионной анизотропии осуществляется переход из локальной системы координат, связанной с осями октаэдра, в общую систему координат. Значения углов поворота октаэдров приведены в таблицах 4.12–4.13. В соответствии с экспериментально наблюдаемой магнитной структурой *СЕ*-типа, обусловленной знаками обменных параметров (см. рисунок 4.5) в этих соединениях, магнитная ячейка должна быть удвоена относительно кристаллической вдоль оси *c*. Таким образом, магнитная ячейка содержит 16 ионов марганца: четыре – в позиции *a*, четыре – в позиции *b* и восемь – в позиции *f*. После соответствующих преобразований гамильтониан (4.10) можно переписать как энергию магнитной ячейки в терминах базисных векторов магнитной структуры для 16-ти подрешеток (в приближении ближайших соседей):

$$\begin{aligned}
E = & \frac{1}{16} \left\{ 4J_I [(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{A}_1) + (\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{C}_1) + (\mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{F}) + (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{G})] + \right. \\
& + 4J_{II} [(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{A}_1) + (\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{C}_1) + (\mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{F}) + (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{G})] + \\
& + 4J_{III} [(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{A}_1) - (\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{C}_1) + (\mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{F}) - (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{G})] + \\
& + 4J_{IV} [(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{A}_1) - (\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{C}_1) + (\mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{F}) - (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{G})] + \\
& + 2J_V [-\mathbf{a}_1^2 + \mathbf{c}_1^2 + \mathbf{f}_1^2 - \mathbf{g}_1^2] + 2J_{VI} [-\mathbf{a}_2^2 + \mathbf{c}_2^2 + \mathbf{f}_2^2 - \mathbf{g}_2^2] + \\
& + J_{VII} [-\mathbf{A}_1^2 + \mathbf{A}_2^2 + \mathbf{A}_3^2 + \mathbf{C}_1^2 - \mathbf{C}_2^2 - \mathbf{C}_3^2 + \mathbf{F}^2 - \mathbf{G}^2] \left. \right\} + \\
& + \sum_{i=1,2} \left\{ \lambda_i^1 (a_{iX}^2 + c_{iX}^2 + f_{iX}^2 + g_{iX}^2) + \lambda_i^2 (a_{iY}^2 + c_{iY}^2 + f_{iY}^2 + g_{iY}^2) \right. \\
& + \lambda_i^3 (a_{iZ}^2 + c_{iZ}^2 + f_{iZ}^2 + g_{iZ}^2) + \lambda_i^4 (a_{iX}a_{iZ} + c_{iX}c_{iZ} + f_{iX}f_{iZ} + g_{iX}g_{iZ}) + \\
& + \lambda_i^5 (a_{iX}f_{iY} + a_{iY}f_{iX} + c_{iX}g_{iY} + c_{iY}g_{iX}) + \\
& + \lambda_i^6 (a_{iY}f_{iZ} + a_{iZ}f_{iY} + c_{iY}g_{iZ} + c_{iZ}g_{iY}) \left. \right\} + \\
& + 2\mu_B (\mathbf{H} \cdot \{\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{F}\}), \tag{4.12}
\end{aligned}$$

где

$$\mathbf{f}_1 = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_5 + \mathbf{M}_9 + \mathbf{M}_{11},$$

$$\mathbf{g}_1 = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_5 - \mathbf{M}_9 + \mathbf{M}_{11},$$

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_5 - \mathbf{M}_9 - \mathbf{M}_{11},$$

$$\mathbf{c}_1 = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_5 + \mathbf{M}_9 - \mathbf{M}_{11}$$

– базисные векторы магнитной структуры для позиции a ;

$$\mathbf{f}_2 = \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_7 + \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{15},$$

$$\mathbf{g}_2 = \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_7 - \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{15},$$

$$\mathbf{a}_2 = \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_7 - \mathbf{M}_{13} - \mathbf{M}_{15},$$

$$\mathbf{c}_2 = \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_7 + \mathbf{M}_{13} - \mathbf{M}_{15}$$

– базисные векторы магнитной структуры для позиции b ;

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_4 + \mathbf{M}_6 + \mathbf{M}_8 + \mathbf{M}_{10} + \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{14} + \mathbf{M}_{16},$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_4 - \mathbf{M}_6 + \mathbf{M}_8 - \mathbf{M}_{10} + \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{14} - \mathbf{M}_{16},$$

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_4 + \mathbf{M}_6 + \mathbf{M}_8 - \mathbf{M}_{10} - \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{14} - \mathbf{M}_{16},$$

$$\mathbf{A}_2 = \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_4 - \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_8 + \mathbf{M}_{10} + \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{14} - \mathbf{M}_{16},$$

$$\mathbf{A}_3 = \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_4 + \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_8 + \mathbf{M}_{10} - \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{14} - \mathbf{M}_{16},$$

$$\mathbf{C}_1 = \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_4 - \mathbf{M}_6 + \mathbf{M}_8 + \mathbf{M}_{10} - \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{14} + \mathbf{M}_{16},$$

$$\mathbf{C}_2 = \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_4 - \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_8 - \mathbf{M}_{10} - \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{14} + \mathbf{M}_{16},$$

$$\mathbf{C}_3 = \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_4 + \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_8 - \mathbf{M}_{10} + \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{14} + \mathbf{M}_{16}$$

– базисные векторы магнитной структуры для позиции f .

Обменное взаимодействие между магнитными подрешетками связано соотношениями:

$$\begin{aligned} J_{\text{I}} &= J_{1-2} = J_{1-8} = J_{4-5} = J_{5-6} = J_{9-10} = J_{9-16} = J_{12-13} = J_{13-14} \approx J_2^{ac,2}, \\ J_{\text{II}} &= J_{2-3} = J_{3-8} = J_{4-7} = J_{6-7} = J_{10-11} = J_{11-16} = J_{12-15} = J_{14-15} \approx J_2^{ac,2}, \\ J_{\text{III}} &= J_{1-4} = J_{1-6} = J_{2-5} = J_{5-8} = J_{9-12} = J_{9-14} = J_{10-13} = J_{13-16} \approx J_2^{ac,1}, \\ J_{\text{IV}} &= J_{3-4} = J_{3-6} = J_{2-7} = J_{7-8} = J_{11-12} = J_{11-14} = J_{10-15} = J_{15-16} \approx J_2^{ac,1}, \\ J_{\text{V}} &= J_{1-9} = J_{5-13}, J_{\text{VI}} = J_{3-11} = J_{7-15} = J_1^b, \\ J_{\text{VII}} &= J_{2-10} = J_{4-12} = J_{6-14} = J_{8-16} = J_3^b. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Параметры, связанные с одноионной анизотропией, выражаются через ян-теллеровские углы и углы поворотов октаэдров как:

$$\begin{aligned}
\lambda_i^1 &= -\frac{\sqrt{3}}{4} P \sin \Theta_i \sin 2\psi_i, \\
\lambda_i^2 &= \frac{1}{4} P \left(-3 \cos \Theta_i \cos^2 \varphi_i + \sqrt{3} \sin \Theta_i \sin^2 \varphi_i \sin 2\psi_i \right), \\
\lambda_i^3 &= \frac{1}{4} P \left(-3 \cos \Theta_i \sin^2 \varphi_i + \sqrt{3} \sin \Theta_i \cos^2 \varphi_i \sin 2\psi_i \right), \\
\lambda_i^4 &= -\frac{\sqrt{3}}{2} P \sin \Theta_i \cos \varphi_i \cos 2\psi_i, \\
\lambda_i^5 &= -\frac{\sqrt{3}}{2} P \sin \Theta_i \sin \varphi_i \cos 2\psi_i, \\
\lambda_i^6 &= \frac{1}{4} P \sin 2\varphi_i \left(3 \cos \Theta_i + \sqrt{3} \sin \Theta_i \sin 2\psi_i \right); i = 1, 2.
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Для количественного описания свойств $R_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ($R=La, Pr, Tb$) в работе использованы значения параметров, собранные в таблицах 4.5–4.8.

Минимизация магнитной энергии в модели (4.12) приводит к многоподрешеточной магнитной структуре. В литературе [6, 12, 13, 157] основная коллинеарная составляющая названа CE -структурой (рисунок 4.6), состоящей из сильно связанных ферромагнитных зигзагов, упорядоченных антиферромагнитно. С учетом одноионной анизотропии и поворотных искажений магнитная структура имеет неколлинеарный вид и классифицируется для всех трех позиций иона марганца как $(g_{1x}, 0, g_{1z})$, $(g_{2x}, 0, g_{2z})$, $(G_x, 0, G_z)$ (рисунки 4.7–4.8, *a*) без учета поворотных искажений и как (g_{1x}, c_{1y}, g_{1z}) , (g_{2x}, c_{2y}, g_{2z}) , (G_x, C_{1y}, G_z) (рисунки 4.7–4.10, *a, б*) при учете поворотов, что соответствует представлениям $\Gamma_1 \mathbf{k}_{12}$ (*a, b*) и $\Gamma_2 \mathbf{k}_{12}$ (*f*) группы $P2_1/m$. Направления легких осей в подрешетках антиферромагнитной структуры слегка отклонены от оси c кристалла. В отличие от $LaMnO_3$ данная структура не обладает слабым ферромагнетизмом, что затрудняет экспериментальное определение ее деталей. Структура всей магнитной ячейки по основным направлениям подрешеточных магнитных моментов соответствует CE_Z -типу, что подтверждается экспериментом [12, 13, 157].

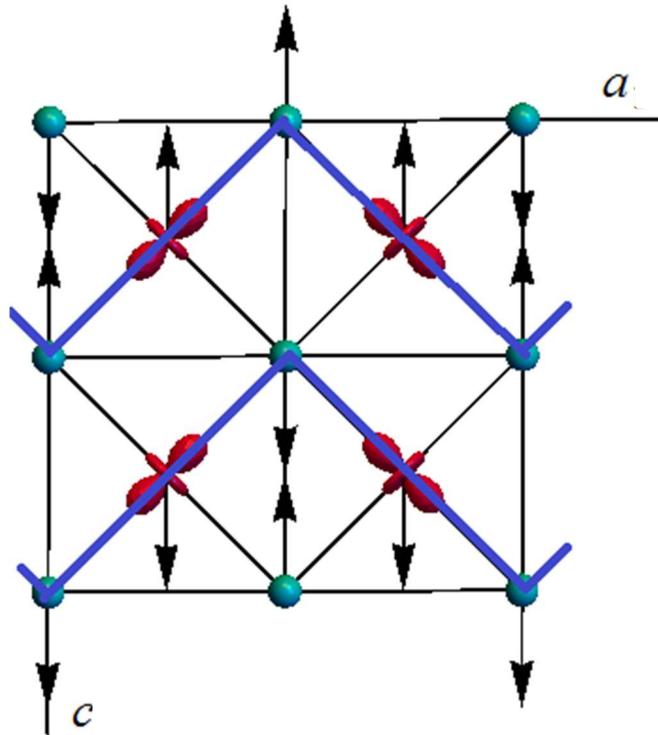


Рисунок 4.6 – Магнитная структура CE_Z -типа (коллинеарная составляющая) в ac -плоскости; в соседней плоскости вдоль оси b направления магнитных моментов противоположны. Синей линией выделен сильно связанный ферромагнитный зигзаг

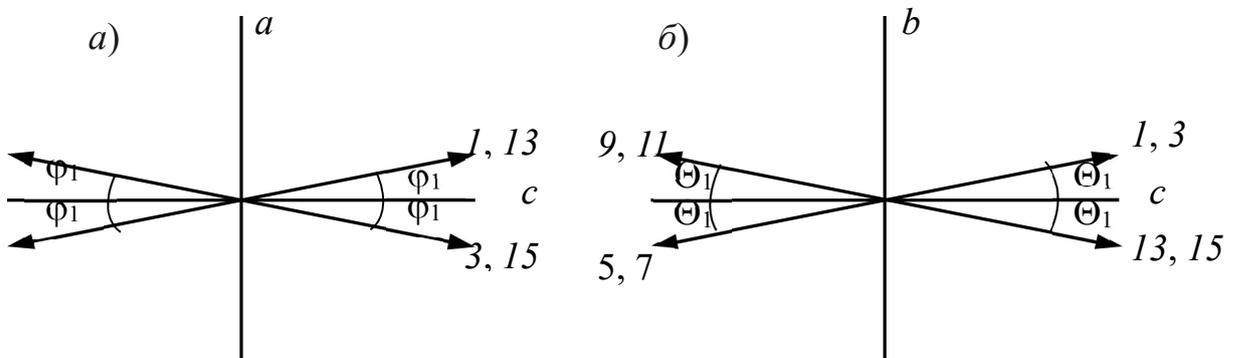


Рисунок 4.7 – Магнитная структура подрешетки Mn^{3+} в группе $Pm\bar{3}n$
 $a - G_x, C'_z$; $b - G_x, A'_y$; углы φ_1 и Θ_1 характеризуют отклонения магнитных моментов подрешеток от кристаллографических направлений

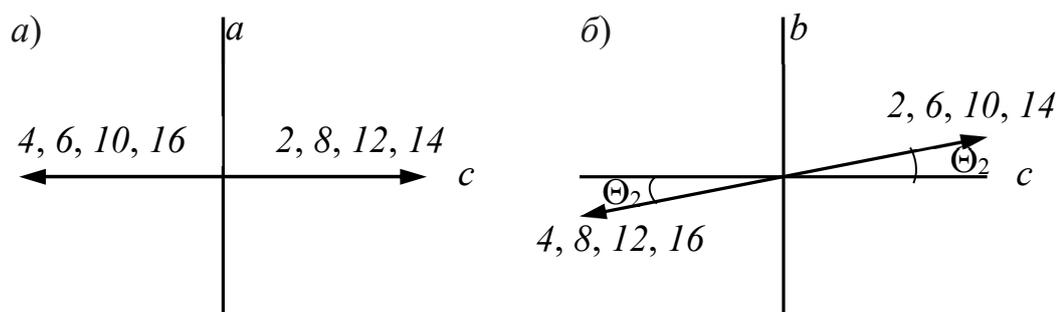


Рисунок 4.8 – Магнитная структура подрешетки Mn^{4+} в группе $Pmmn$;
 $a - G_Z$; $b - G_Z, C_Y$; угол Θ_2 характеризует отклонения магнитных
 моментов подрешеток от плоскости ac

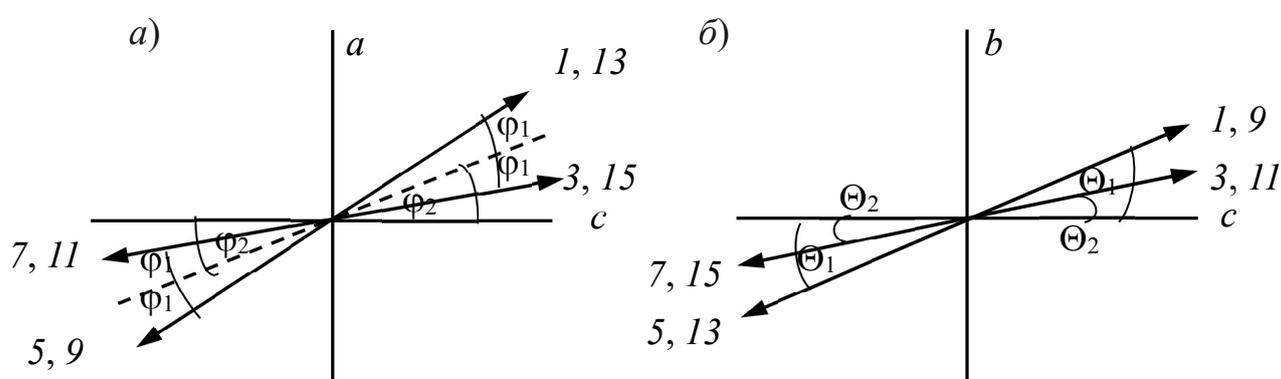


Рисунок 4.9 – Магнитная структура подрешетки Mn^{3+} в группе $P2_1/m$;
 $a - G_X, G_Z$; $b - C_Y$; углы $\varphi_{1,2}$ и $\Theta_{1,2}$ характеризуют отклонения магнитных
 моментов подрешеток от кристаллографических направлений

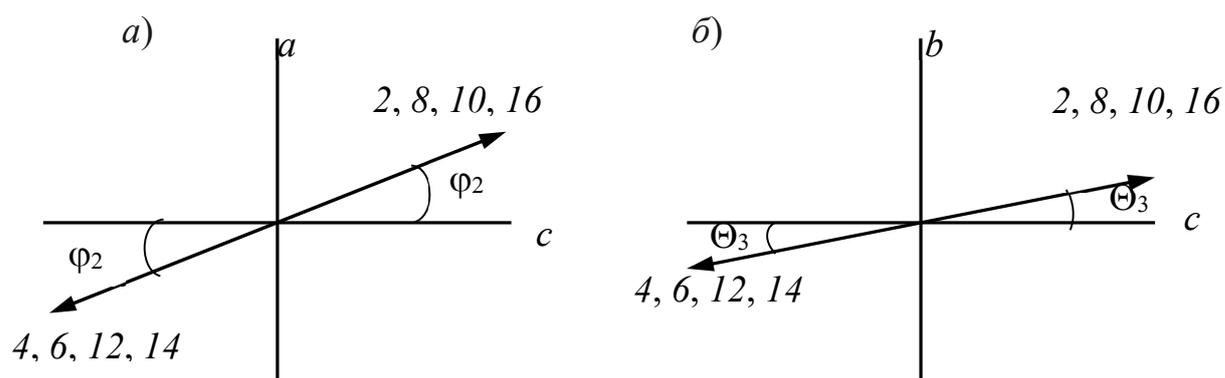


Рисунок 4.10 – Магнитная структура подрешетки Mn^{4+} в группе $P2_1/m$;
 $a - G_X, G_Z$; $b - C_Y$; углы φ_3 и Θ_3 характеризуют отклонения магнитных
 моментов подрешеток от кристаллографических направлений

Выражение (4.12) позволяет предположить основные оставляющие магнитной структуры. При сравнении коэффициентов при квадратах компонент базисных векторов магнитной структуры можно видеть, что наибольшие отрицательные коэффициенты имеются при квадратах компонент $a_{1X}^2, g_{1X}^2 (J_V/8 + \lambda_1^1)$ и $a_{1Z}^2, g_{1Z}^2 (-J_V/8 + \lambda_1^3)$, $a_{2X}^2, g_{2X}^2 (-J_{IV}/8 + \lambda_2^1)$ и $a_{2Z}^2, g_{2Z}^2 (-J_{IV}/8 + \lambda_2^3)$ подрешеток трехвалентного марганца. Кроме того, a_{1X} и a_{2X}, g_{1X} и g_{2X}, a_{1Z} и a_{2Z}, g_{1Z} и g_{2Z} связаны между собой через обменное взаимодействие с ионами Mn^{4+} , а a_{1X} и a_{1Z}, g_{1X} и g_{1Z}, a_{2X} и a_{2Z}, g_{2X} и g_{2Z} связаны в слагаемых анизотропии с коэффициентами $\lambda_{1,2}^1$. Из формулы (4.12) видно, что преобладание какой-либо из этих структур определяется обменными взаимодействиями с подрешеткой Mn^{4+} . Поскольку наибольшие по величине отрицательные коэффициенты позиций a, b выделяют разные проекции базисных векторов (X, Z соответственно) и $|\lambda_1^1| < |\lambda_2^3|$, можно определить, что ось Z будет примерной легкой осью магнитной структуры в целом за счет обменного взаимодействия. Тот же обмен (вклады в (4.12) с коэффициентами $J_I, J_{II} < 0$ и $J_{III}, J_{IV} > 0$) определяет основные компоненты магнитной структуры g_{1Z}, g_{2Z}, G_Z .

Легко видеть, что при отсутствии поворотных искажений в кристалле коэффициенты энергии (4.12) $\lambda_{1,2}^1 = \lambda_{1,2}^3 = \lambda_{1,2}^5 = \lambda_{1,2}^6 = 0$, из чего следует, что в этом случае структуры с компонентами g_{1X}, g_{2X}, G_X и g_{1Z}, g_{2Z}, G_Z становятся эквивалентными.

Благодаря наличию орбитальной структуры выделяется легкая магнитная ось кристалла и появляются неколлинеарные компоненты магнитной структуры. Наличие $c_{1,2Y}$ и C_{1Y} -составляющих обусловлено также учетом поворотных искажений кристалла. Без учета поворотов для соответствующих компонент магнитной структуры можно записать:

$$\begin{aligned}
\alpha_a &\approx \frac{S_1 \lambda_1^4 \sin(2\alpha_f)}{S_2 (J_I - J_{III}) + S_1 \lambda_1^4 \cos(2\alpha_f)} \rightarrow \varphi_2 + \varphi_1, \\
\alpha_b &\approx \frac{S_1 \lambda_2^4 \sin(2\alpha_f)}{S_2 (J_{II} - J_{IV}) + S_1 \lambda_2^4 \cos(2\alpha_f)} \rightarrow \varphi_2 - \varphi_1, \\
\cos(2\alpha_f) &= \frac{S_1 (\lambda_1^4 + \lambda_2^4) (J_I - J_{III}) (J_{II} - J_{IV})}{S_2 \lambda_1^4 \lambda_2^4 (J_I - J_{III} + J_{II} - J_{IV})}, \\
\alpha_f &\rightarrow \varphi_2,
\end{aligned} \tag{4.15}$$

где $S_1 = 2$ – спин Mn^{3+} ; $S_2 = 3/2$ – спин Mn^{4+} ; соответствие углов α углам φ на рисунки 4.9, 4.10 приведено стрелками, так как значения отличаются; углы Θ_i отклонения магнитных моментов от плоскости ac без учета поворотных искажений равны нулю.

При учете поворотов расчет заметно усложняется, поэтому выполнен численно. Величины соответствующих компонент магнитных моментов ионов марганца приведены в таблице 4.12. Согласно экспериментальным данным [12, 13, 157], в зарядово-упорядоченных манганитах моноклинной структуры магнитная структура имеет легкую ось, отклоненную от оси c , направление которой объясняется наличием небольшой несоразмерности кристаллической структуры (в нашей модели не учтена). В нашей модели такой отклонение качественно объяснимо. Так же, как в чистом орторомбическом манганите, направление легкой оси вдоль осей a или c обусловлено наличием магнитной анизотропии с меняющимся знаком коэффициента E_i . В случае моноклинной структуры для позиции a локальной осью магнитной анизотропии является ось y_p , а для позиции b – ось x_p . Однако коэффициенты E_i для этих позиций имеют не только разные знаки, но и отличаются по величине. Вследствие этого направление легкой магнитной оси отклонено от оси c . Величина X -составляющей магнитной структуры в нашей модели в среднем меньше наблюдаемой на эксперименте. Таким образом, орбитальная структура лишь частично обуславливает эту особенность. Зигзагообразная орбитальная структура в сочетании с поворотными искажениями в зависимости от знаков

обменного взаимодействия может быть причиной наличия или отсутствия слабого ферромагнетизма в кристалле. CE_{xz} -структура ($\Gamma_1 \mathbf{k}_{12} (a, b) \Gamma_2 \mathbf{k}_{12} (f)$ группы $P2_1/m$) соответствует полностью антиферромагнитной структуре, A_{xz} -структура ($\Gamma_1 \mathbf{k}_7 (a, b, f)$ группы $P2_1/m$) обладает слабым ферромагнитным моментом, аналогично LaMnO_3 . Переход от CE -структуры к A -структуре происходит через изменение орбитального угла Θ до величины, большей 320° . Можно предположить, что изменение орбитального угла может быть осуществлено, например, с помощью внешнего давления. Таким образом, имеется возможность получения слабого ферромагнетизма в кристалле с помощью немагнитных воздействий.

Особенностью формирования магнитной структуры зарядово-упорядоченных манганитов является наличие подрешетки Mn^{4+} , магнитная анизотропия которой в данной модели не учитывается. Тем не менее благодаря сильной одноионной анизотропии соседних ионов Mn^{3+} и обменному взаимодействию подрешетка четырехвалентных ионов марганца также обладает легкой магнитной осью, направленной примерно посередине между легкими осями Mn^{3+} позиции a и Mn^{3+} позиции b .

После численного расчета равновесных магнитных структур для объемных зарядово-упорядоченных манганитов получены структуры (см. рисунки 4.6–4.10), численные параметры которых приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Рассчитанные значения магнитных структур зарядово-упорядоченной фазы объемных манганитов

| Соединение | Тип структуры | Mn ³⁺ | | | Mn ⁴⁺ | | |
|--|--|------------------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|
| | | μ_x/μ | μ_y/μ | μ_z/μ | μ_x/μ | μ_y/μ | μ_z/μ |
| La _{0,5} Ca _{0,5} MnO ₃ | $(C'_X, C'_Y, G_Z) / (G_X, G_Y, C_Z) \approx CE_Z$ | 0,059 | 0,0045 | 0,998 | 0,082 | 0,0035 | 0,997 |
| | | 0,102 | 0,0041 | 0,994 | | | |
| Pr _{0,5} Ca _{0,5} MnO ₃ | $(C'_X, C'_Y, G_Z) / (G_X, G_Y, C_Z) \approx CE_Z$ | 0,152 | 0,001 | 0,988 | 0,169 | 0,0008 | 0,986 |
| | | 0,185 | 0,003 | 0,983 | | | |
| Tb _{0,5} Ca _{0,5} MnO ₃ | $(C'_X, C'_Y, G_Z) / (G_X, G_Y, C_Z) \approx CE_Z$ | 0,256 | 0,004 | 0,967 | 0,233 | 0,004 | 0,972 |
| | | 0,206 | 0,005 | 0,978 | | | |
| Pr _{0,5} Sr _{0,41} Ca _{0,09} MnO ₃ | $(C'_X, C'_Y, G_Z) / (G_X, G_Y, C_Z) \approx CE_Z$ | 0,023 | 0,004 | 0,9997 | 0 | 0,003 | 1 |

4.3.2 Магнитная структура $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$

Магнитная структура манганита висмута с половинным допированием кальцием и стронцием в рамках плоскости ac напоминает изображенную на рисунке 4.6, однако ориентация подрешеточных магнитных моментов в различных плоскостях заметно отличается (рисунок 4.11, *a*). Рисунок 4.11, *б* относится к другой границе диапазона орбитальных структур, предложенных в таблице 4.13. Угол между направлениями магнитных моментов в соседних плоскостях составляет примерно 145° . Учет поворотных искажений может видоизменить структуру и уменьшить ее отличие от экспериментальной магнитной структуры [157], приведенной на рисунке 4.11, *в*.

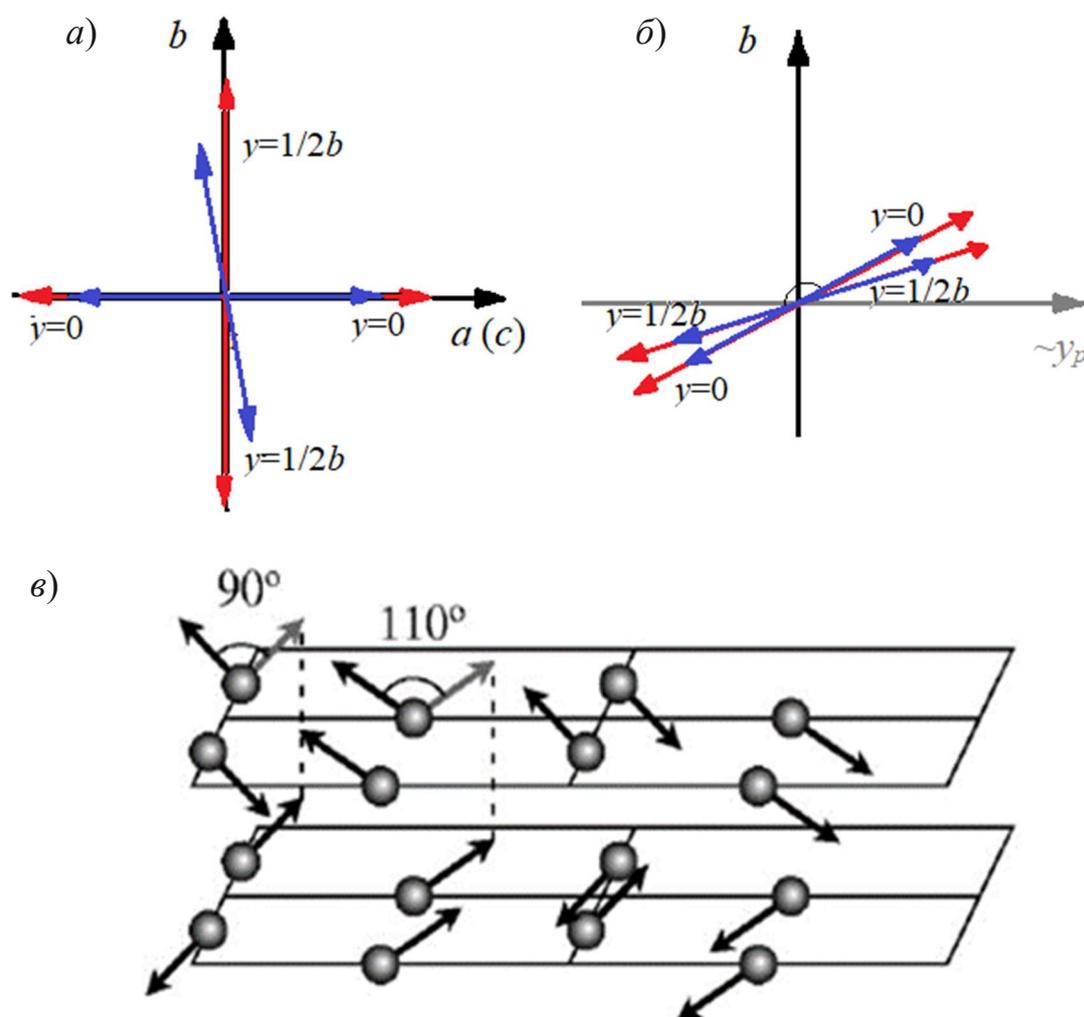


Рисунок 4.11 – Магнитные структуры $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$; *a*, *б* – возможные магнитные структуры в рамках CE' -упорядочения (длинные стрелки обозначают подрешетку Mn^{3+} , короткие – Mn^{4+}); *в* – экспериментальная магнитная структура из работы [157]

Таблица 4.13 – Возможные магнитные структуры $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$ при $\Theta_1=1,7\pi$

| Диапазон значений Θ_3 | Магнитная структура |
|------------------------------|---------------------------|
| 1,78 π –1,37 π | $CE_{X,Z}$ – коллинеарная |
| 1,36 π –1,33 π | CE – скошенная |
| 1,32 π –1,06 π | CE_Y – коллинеарная |

В работе [175] предлагается другая модель зарядовой структуры, так называемые двойные страйпы, которая не рассматривается в настоящей работе.

4.3.3 Формирование магнитной структуры половинно-допированных манганитов

Формирование магнитной структуры манганитов с половинным допированием происходит по тому же механизму, что и для LaMnO_3 . Данный случай отличается только тем, что в качестве промежуточного иона между трехвалентными марганцами в плоскости имеется ион Mn^{4+} без анизотропии. Он является как бы промежуточным связующим звеном ферромагнитной цепочки и, не имея легкой оси намагниченности за счет своих анизотропных свойств, приобретает ее за счет изотропного обмена и одноионной анизотропии своих ближайших соседей. Направление спина четырехвалентного марганца является как раз той серединой, от которой отклоняются спины трехвалентных марганцев из-за переменных локальных легких осей. Как можно видеть, направление спина четырехвалентного марганца совпадает с псевдоперовскитной диагональю не во всех случаях. Смещение среднего направления обусловлено неравенством ян-теллеровских углов для Mn^{3+} в неэквивалентных позициях. При этом получается, что одна из легких осей – x_p или y_p – оказывается сильнее, то есть обладает большим отрицательным коэффициентом при соответствующих слагаемых. В связи с этим для $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ в настоящей работе принята разница между ян-теллеровскими углами (см. таблицу 4.10) по сравнению с формулой (4.6) для

описания экспериментально наблюдаемого направления. Однако отличие этого направления от псевдоперовскитной диагонали может быть обусловлено и другой причиной. Для рассмотренных соединений объемных манганитов выделение легкой магнитной оси, как и для чистого манганита, происходило при учете поворотных искажений. Тем не менее две структуры с взаимно перпендикулярными в *ac*-плоскости моментами в нашей модели различаются по энергии на $\sim 0,1\%$, то есть являются практически эквивалентными, обладая одним преимущественным направлением.

Магнитная структура зарядово-упорядоченных соединений может быть исследована с помощью спектров магнитных возбуждений. Равновесные магнитные структуры, определенные в данном параграфе, используются для расчетов спектров спиновых волн и антиферромагнитного резонанса.

4.4. Расчет дисперсионных и полевых зависимостей спектров спиновых волн в зарядово-упорядоченной фазе

4.4.1 Дисперсионные зависимости спиновых волн для зарядово-упорядоченных манганитов с половинным допированием

В приближении спиновых волн найдены спектр гамильтониана (4.10) и дисперсионные зависимости для различных зарядово-упорядоченных фаз манганитов (см. рисунки 4.12–4.15). Спектры спиновых волн имеют сложную структуру в связи с использованием в большинстве случаев шестнадцатиподрешеточной модели. На эксперименте, однако, наблюдение большинства мод невозможно из-за их низкой интенсивности. Как правило, максимальной интенсивностью обладают две нижние моды, связанные с антиферромагнитной структурой, как, например, в LaMnO_3 .

Дисперсионные зависимости спектра спиновых волн для зарядово-упорядоченных манганитов изображены на рисунке 4.12 на примере $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. Для сравнения с экспериментом [172] рассмотрено направление $[k_a 0 0]$ вдоль «зигзага».

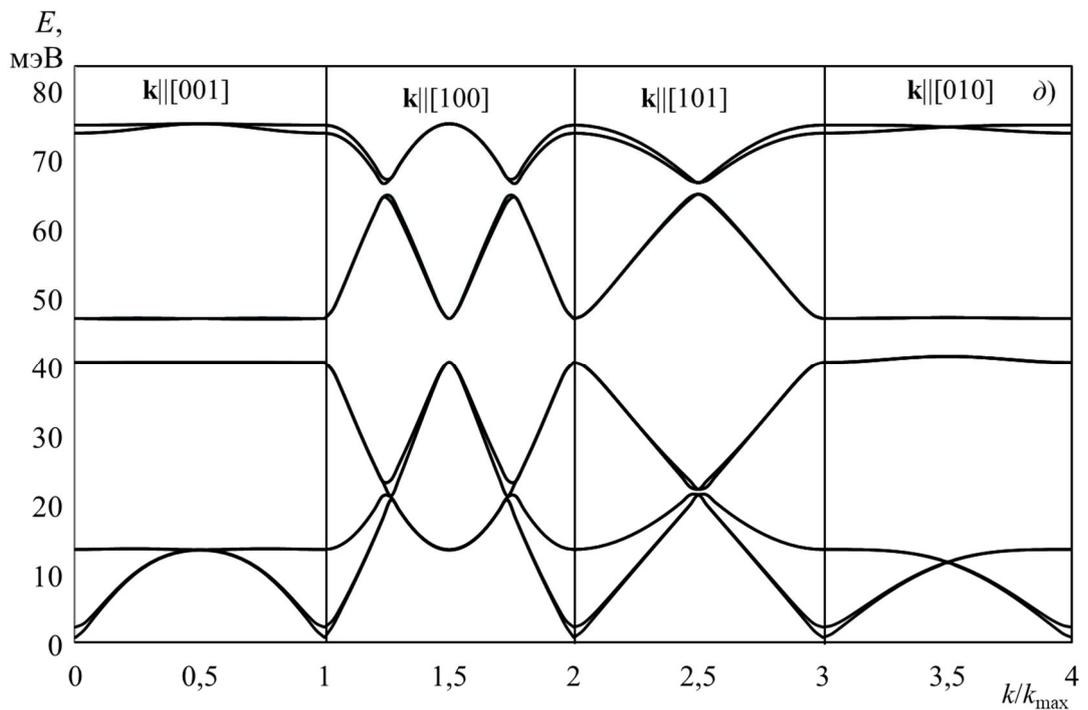
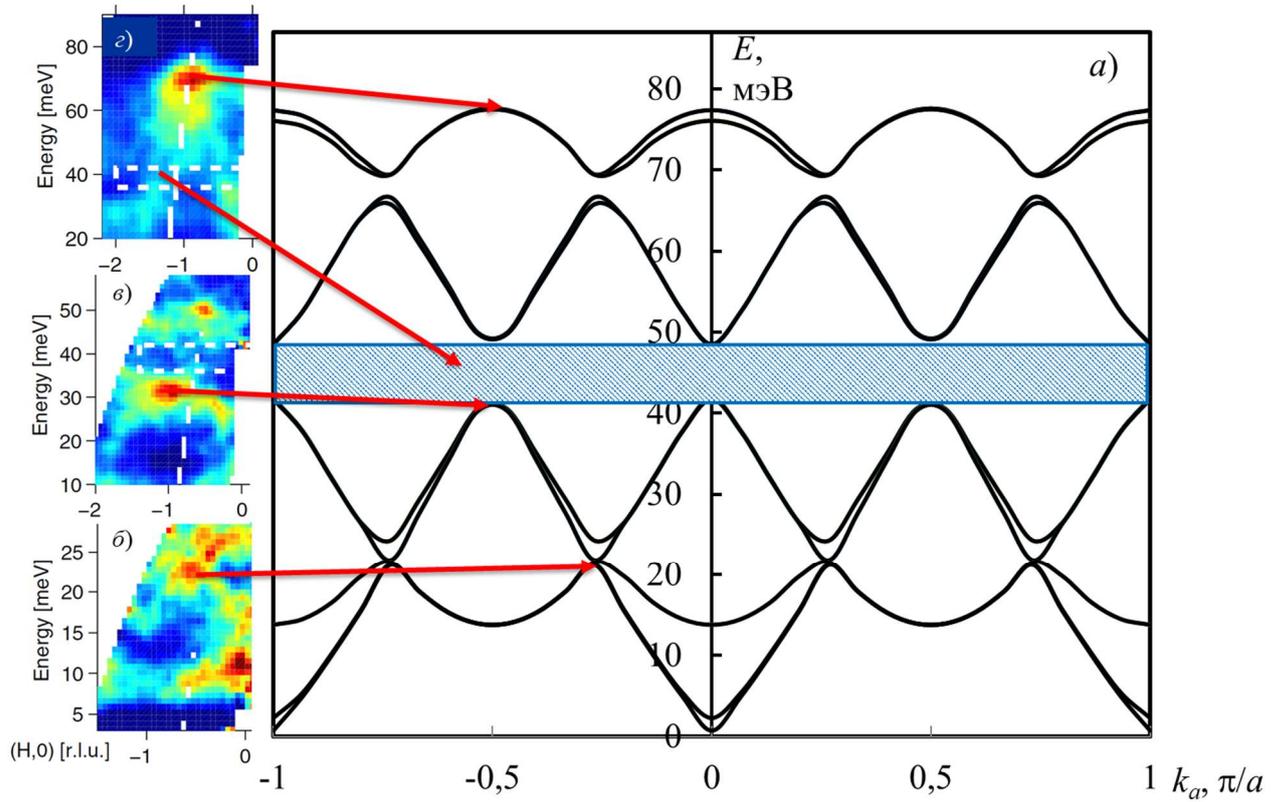


Рисунок 4.12 – Дисперсионные зависимости спиновых волн $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$: *a* – зависимости в направлении ферромагнитного зигзага ($\mathbf{k}||[1\ 0\ 0]$); *б–г* – фрагменты экспериментальных спектров [172]; стрелками отмечены характерные особенности экспериментального спектра, присутствующие в теоретической зависимости; *д* – дисперсионные зависимости в других направлениях.

Из рисунка 4.12 видно, что анизотропная орбитальная структура влечет за собой анизотропию дисперсионных зависимостей. Так, направление $[k_a 0 0]$ ($\mathbf{k} \parallel [1 0 0]$, рисунок 4.12, *a*, *д*) сонаправлено с волновым вектором орбитальной структуры и расположено вдоль ферромагнитного зигзага, а перпендикулярное ему направление $[0 0 k_c]$ ($\mathbf{k} \parallel [0 0 1]$, рисунок 4.12, *д*) сонаправлено с волновым вектором магнитной структуры. При этом ферромагнитный обменный параметр внутри зигзага на порядок больше антиферромагнитного взаимодействия между зигзагообразными полосами (см. таблицу 4.11), что и отражается на дисперсионных зависимостях в этих направлениях, так как максимальное значение частот нижних ветвей больше в направлении ферромагнитного зигзага. Дисперсионные зависимости заметно отличаются от дисперсии магнонов в LaMnO_3 , где в этих направлениях дисперсии одинаковы.

Спектр разделен на шесть зон по несколько близкорасположенных ветвей в каждой (две – в первой, второй, пятой, шестой, четыре – в третьей и четвертой). На рисунке 4.12, *a–г* приведено сравнение с экспериментальными данными работы [172]. Сравнение особенностей зависимости выделены стрелками.

Характерной особенностью дисперсионных зависимостей спектра является заметное различие кривых в направлениях $[k_a 0 0]$ и $[0 0 k_c]$, то есть вдоль орбитального зигзага и в перпендикулярном направлении внутри плоскости *ac*. Такое различие обусловлено не только сильным ферромагнитным взаимодействием внутри зигзага и слабой антиферромагнитной связью между зигзагами (то есть магнитной подсистемой), но и взаимным расположением орбитальной, зарядовой и магнитной подрешеток.

Уменьшение количества подрешеток до шести (по схеме $1' = 1, 13; 2' = 2, 8, 12, 14; 3' = 3, 15; 4' = 4, 6, 10, 16; 5' = 5, 9; 6' = 7, 11; 1'–6'$ новые подрешетки; 1–16 – подрешетки в обозначениях рисунка 4.5) не меняет дисперсионные зависимости в направлении $[0 k_b 0]$, однако в направлениях $[k_a 0 0]$ и $[0 0 k_c]$

такое упрощение приводит к совершенно идентичным дисперсионным зависимостям, то есть влияние орбитальной структуры на спектр спиновых волн теряется. Кроме того, модель шести подрешеток подразумевает пренебрежение поворотными искажениями в одноионной анизотропии, которые обуславливают выделение легкой магнитной оси кристалла, то есть не может описать спин-флоп переход.

Результаты моделирования спектров в других половинно-легированных манганитах с зарядовым упорядочением представлены на рисунке 4.13. Дисперсионные зависимости имеют такую же форму, как и для $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, поэтому на рисунке приведены только частоты при $k=0$.

На рисунках 4.14 и 4.15 приведены результаты расчета дисперсионных зависимостей слоистых манганитов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ и $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, обладающих магнитной структурой *CE*-типа, в направлении ферромагнитного зигзага. Их форма совпадает с формой дисперсионной зависимости спиновых волн в $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$.

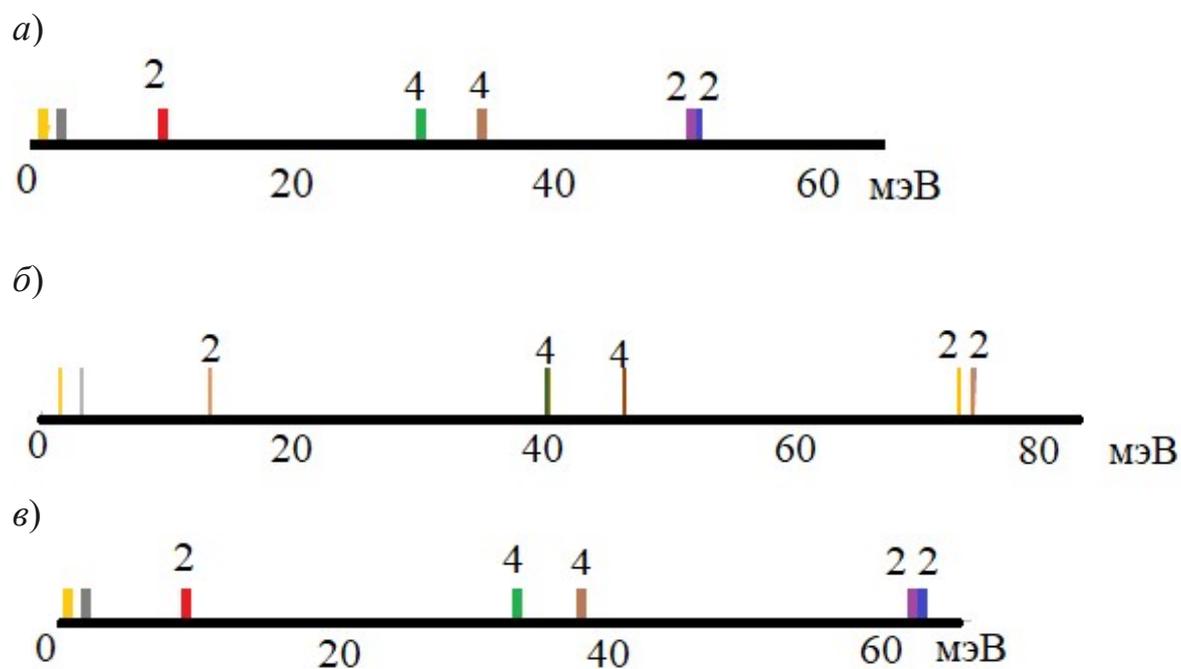


Рисунок 4.13 – Рассчитанные спектры в Γ -точке зарядово-упорядоченных соединений; *a* – $\text{Tb}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$; *б* – $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$; *в* – $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$.

Числа над диаграммой показывают количество ветвей спектра

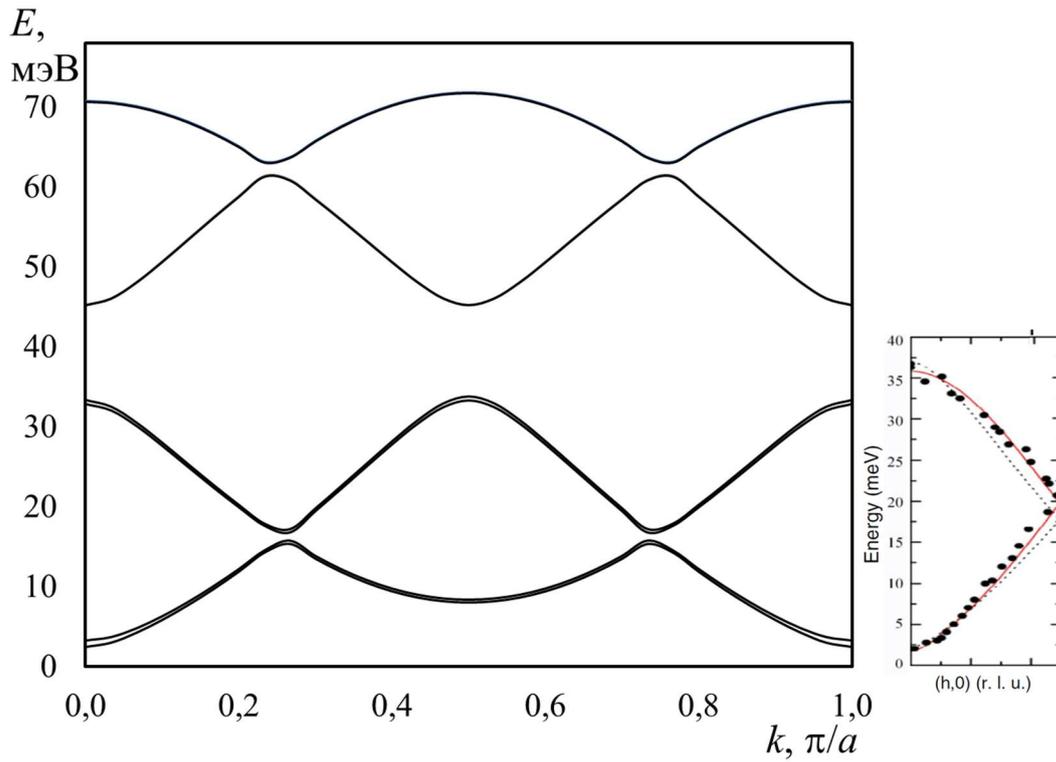


Рисунок 4.14. Дисперсионные зависимости спиновых волн $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$, в направлении ферромагнитного зигзага; на вставке – экспериментальные данные [171]

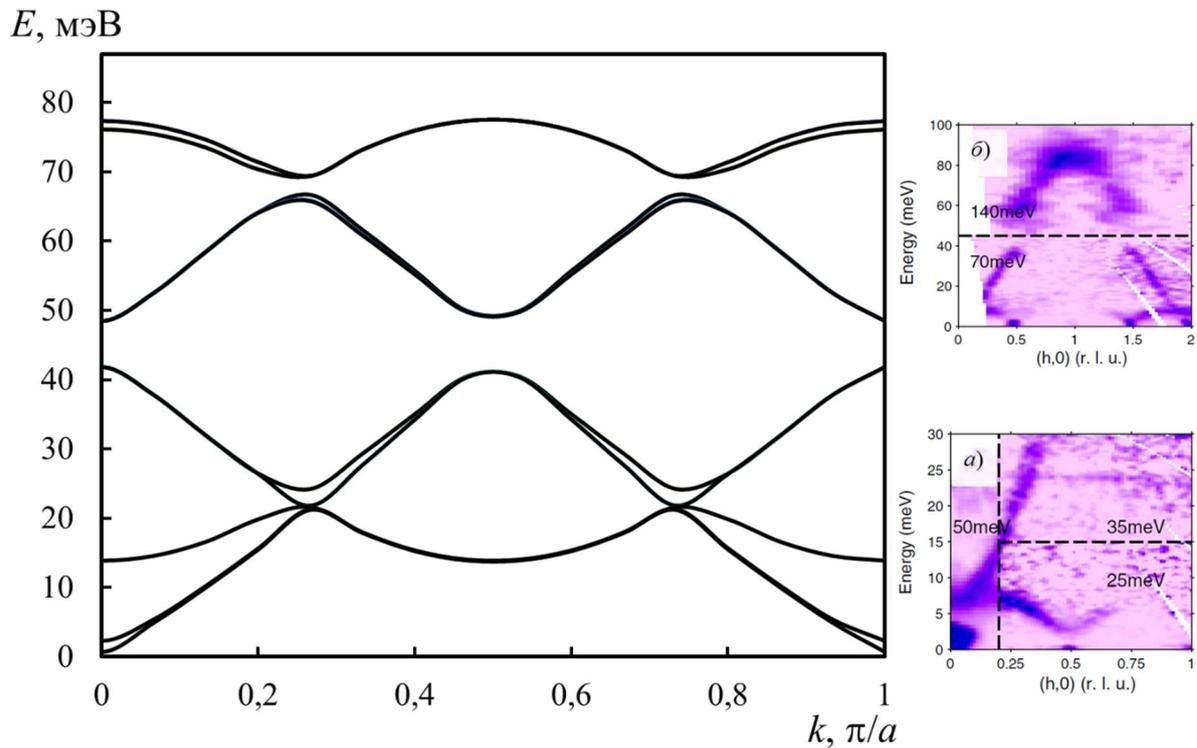


Рисунок 4.15. Дисперсионные зависимости спиновых волн $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (CE-структура) в направлении ферромагнитного зигзага; на вставках *a*, *б* – экспериментальные данные [173]

Если предположить, что $J^b \neq 0$ (рисунки 4.12 и 4.15 – трехмерный и двумерный двухслойный манганиты), без внешнего магнитного поля нижние ветви спектра в Γ -точке расщепляются на величину ~ 10 мэВ. Можно сравнить дисперсионные зависимости вблизи $k = 0$ на рисунке 4.12, 4.15 ($J^b \neq 0$) с рисунком 4.14 ($J^b \approx 0$). Расщепление приводит к появлению низкоэнергетических ветвей спектра вблизи Γ -точки магнитной зоны Бриллюэна, которые не зависят от сверхобменных взаимодействий J^{ac} . Таким образом, в этой области частот спектр антиферромагнитного резонанса зависит только от J^b и параметров одноионной анизотропии, для которой характерны локальные оси, которые меняются на ионах Mn^{3+} внутри плоскости ac . Низкоэнергетические спектры антиферромагнитного резонанса для слоистых манганитов невозможно предсказать корректно, так как нет сведений о поворотных искажениях. Дисперсионные зависимости находятся в качественном согласии с экспериментами [171–173]. Низкоэнергетические ветви в спектре антиферромагнитного резонанса обнаружены в экспериментальной работе [176].

Без внешнего магнитного поля нижние ветви спектра расщеплены и отделены энергетической щелью (см. рисунки 4.12–4.15). Образование такой щели характерно для легкоосного антиферромагнетика. Снятие вырождения нижних ветвей спектра обусловлено, так же как в $LaMnO_3$, наличием орбитально-зависимой одноионной анизотропии. Увеличение расщепления между вырожденными ветвями – это следствие наличия подрешетки ионов Mn^{4+} , которые в нашей модели не обладают магнитной анизотропией.

Величины щели $\Delta E = (E_1 + E_2)/2$ и расщепления $\delta E = (E_2 - E_1)/2$ для двух нижних ветвей спектра в рамках предложенной здесь модели составили для $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ – $\Delta E = 1,71$ мэВ, $\delta E = 0,89$ мэВ, $Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ – $\Delta E = 2,33$ мэВ, $\delta E = 0,91$ мэВ, $Tb_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ – $\Delta E = 1,85$ мэВ, $\delta E = 0,65$ мэВ*. Значения для $Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ качественно согласуются с найденным на эксперименте [176].

* Дисперсионные зависимости (рис 4.12–4.15) были пересчитаны по сравнению с работой [А3] в связи с уточнением модельных параметров обмена.

$\Delta E = 0,64$ мэВ, $\delta E = 0,12$ мэВ. Расхождение расчетов настоящей работы и экспериментальных данных можно объяснить наличием вакансий по кислороду в экспериментальном образце, что, как утверждают авторы, является причиной наличия свободных носителей заряда в небольшом количестве. Носители заряда приводят к появлению ферромагнитного двойного обмена, что даже при небольших концентрациях может вызвать заметные изменения в спектрах антиферромагнитного резонанса, как, например, в манганите, допированном стронцием [177].

В высокочастотной зоне главная особенность дисперсии спиновых волн в половинно-допированных зарядово-упорядоченных манганитах – это широкая щель в зоне 30–50 мэВ. Ее ширина зависит от сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии. Учет поворотных искажений октаэдров в одноионной анизотропии сужает эту щель.

В качестве дополнения к сверхобменному взаимодействию между ближайшими магнитными соседями вводятся параметры обменных взаимодействий для вторых и третьих соседей [171–173]. Эти параметры необходимы авторам указанных работ для улучшения количественного совпадения спектров с экспериментом. Однако микроскопические причины появления этих взаимодействий пока не представлены. В настоящей работе исследуется качественное влияние орбитальной структуры на спектры возбуждений, поэтому параметры обменного взаимодействия с дальними соседями в расчетах не учитываются.

Изменение орбитальной структуры вблизи значения $\Theta \approx 300^\circ$ не приводит к качественным изменениям дисперсионных зависимостей в рамках *СЕ*-структуры. Существенные изменения происходят при $\Theta \geq 320^\circ$, поскольку меняется знак одного из обменных взаимодействий в плоскости *ac*.

4.4.2 Влияние редкоземельно-щелочноземельной подрешетки на спектры возбуждений в зарядово-упорядоченной фазе

В зарядово-упорядоченных манганитах, как и в чистых манганитах, влияние редкоземельно-щелочноземельной подрешетки происходит двумя способами: изменение параметров кристаллической структуры за счет лантаноидного сжатия и, как следствие, изменение орбитальной структуры и магнитных взаимодействий, и непосредственное влияние на спектр электронной структуры редкоземельных ионов. Кроме них добавляется возможность образования зарядово-упорядоченной фазы в зависимости от состава. Следует также отдельно рассматривать влияние на орбитальную структуру такого иона, как Vi^{3+} вместо редкоземельного иона.

Влияние лантаноидного сжатия ведет к слабому сдвигу частот спиновых волн.

Влияние магнитных моментов редкоземельных ионов, скорее всего, будет давать более слабые эффекты, чем в RMnO_3 . Рассмотрим, как и в предыдущей главе, классификацию по группам редкоземельных элементов.

1. Влияние на спектры отсутствует (La^{3+} , Y^{3+} и Lu^{3+}).
2. Влияние на дисперсионные зависимости спиновых волн отсутствует, однако при сравнительно небольших внешних магнитных полях может появиться дополнительная линия в спектре антиферромагнитного резонанса (для спиновых волн в Γ -точке магнитной зоны Бриллюэна наблюдается сдвиг линии), связанная с экситонным расщеплением основного состояния редкоземельного иона в кристаллическом поле (Pr^{3+} , Pm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}); интенсивность этой линии ожидается слабее, чем в RMnO_3 за счет меньшей концентрации этих ионов.
3. Связанные спектры антиферромагнитного резонанса или спиновых волн подсистем Mn^{3+} и R^{3+} (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) для CE -структуры наблюдаться не будут в связи с отсутствием суммарной ферромагнитной составляющей в марганцевой подрешетке, низкой концентрации редкоземельных ионов и отсутствии упорядоченной

магнитной структуры для них. О наличии суммарного ферромагнитного момента для *A*-структуры в половинно-допированных слоистых манганитах экспериментальных данных нет.

Третий путь влияния редкоземельно-щелочноземельной подрешетки – это зависимость возможного образования зарядово-упорядоченных фаз от среднего радиуса ионов в этой подрешетке. Иначе говоря, при избыточном среднем ионном радиусе зарядово-упорядоченная фаза (и, следовательно, орбитальная структура) может вообще не образоваться. В этом случае спектры антиферромагнитного резонанса и спиновых волн будут принципиально отличны по своей структуре от спектров в зарядово-упорядоченной фазе (см., например, работу [178] для $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$). В случае отсутствия локализованных дополнительных носителей заряда большую роль играет двойной обмен. В случае отсутствия зарядовой сверхструктуры янтеллеровские искажения не могут иметь кооперативный характер, разные типы обменного взаимодействия распределены по кристаллу случайным образом.

Влияние ионов V^{3+} вместо редкоземельных ионов R^{3+} связано с электростатическими взаимодействиями, ведущими к изменению кристаллической, орбитальной или орбитально-зарядовой структур.

4.4.3 Влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру и спектр антиферромагнитного резонанса в зарядово-упорядоченной фазе

Для моделирования влияния внешнего магнитного поля на магнитную структуру и спектры магнитных возбуждений в зарядово-упорядоченной фазе примем в зеемановском взаимодействии *g*-тензоры (1.67) для марганцевой янтеллеровской подрешетки и изотропный *g*-фактор для подрешетки четырехвалентного марганца ($g = 2$).

Поведение магнитной структуры антиферромагнетика с легкой осью намагниченности во внешнем магнитном поле обычно рассматривается в простой модели с одним анизотропным вкладом, описывающим легкую ось (в

нашем случае это $D(g_{1Z}^2 + g_{2Z}^2 + G_Z^2)$. В этом случае при поле, направленном вдоль легкой оси намагниченности, магнитная структура до некоторой величины поля (H_{c1}) остается неизменной, после чего происходит «опрокидывание» магнитных подрешеток (спин-флоп переход) перпендикулярно направлению внешнего поля. В дальнейшем при усилении внешнего поля направление магнитных моментов постепенно приближается к направлению поля, пока не произойдет насыщение (спин-флип переход при H_{c2}). При таком подходе поведение неколлинеарных компонент не рассматривается.

В модели, предлагаемой в настоящей работе, влияние внешнего магнитного поля на поведение магнитной структуры более сложное. Это, в первую очередь, связано с учетом неколлинеарных компонент магнитной структуры. При увеличении магнитного поля вдоль оси Z к имеющимся компонентам магнитной структуры добавляются взаимодействующие с f_{1Z}, f_{2Z}, F_Z составляющими компоненты $(f_{1X}, a_{1Y}, f_{1Z}), (f_{2X}, a_{2Y}, f_{2Z}), (F_X, A_{1Y}, F_Z) - \Gamma_3 \mathbf{k}_7 (a, b, f)$, что приводит к усложнению поведения магнитной подсистемы во внешнем магнитном поле. Легко видеть, что любое направление магнитного поля внутри плоскости ac приводит к появлению тех же дополнительных компонент магнитной структуры. Спин-флоп переход, также наблюдающийся в этих соединениях [176], с точки зрения симметрии не приводит к качественному изменению магнитной структуры, в отличие от LaMnO_3 . Количественно после достижения критического значения внешнего магнитного поля появляется ферромагнитная составляющая структуры и смена направления магнитной легкой оси с Z на X . При дальнейшем увеличении поля происходит увеличение $\Gamma_3 \mathbf{k}_7$ компоненты структуры и уменьшение соответствующих компонент исходной структуры ($\Gamma_1 \mathbf{k}_{12} (a, b) \Gamma_2 \mathbf{k}_{12} (f)$). Таким образом, очевидно, что полное насыщение в данной системе недостижимо, так же, как и в чистом манганите.

При внешнем магнитном поле величиной ~ 10 Тл, направленном вдоль оси легкого намагничивания, магнитная структура испытывает спин-флоп переход. Однако состояние зарядового упорядочения, как показали экспериментальные исследования [155, 176], разрушается внешним магнитным полем величиной $\sim 5\text{--}10$ Тл. Таким образом, расчеты, проведенные в нашей модели (при фиксированной зарядовой и орбитальной структурах), не могут описать экспериментальных данных, но могут быть использованы в дальнейшем для объяснения причин разрушения зарядово-упорядоченной фазы магнитным полем в модели, включающей двойной обмен. Возможное объяснение факта разрушения зарядового порядка магнитным полем может заключаться в том, что появление намагниченности при наложении внешнего магнитного поля активизирует механизм двойного обмена, нарушающий периодическую локализацию дополнительных носителей заряда. Для разных направлений магнитного поля ферромагнитная составляющая появляется при разной пороговой величине поля (от нуля для направлений магнитного поля, перпендикулярных легкой оси, до величины H_c для направлений магнитного поля, параллельных легкой оси; см. рисунок 4.16). Максимальным пороговым полем для появления намагниченности является поле спин-флоп перехода H_c .

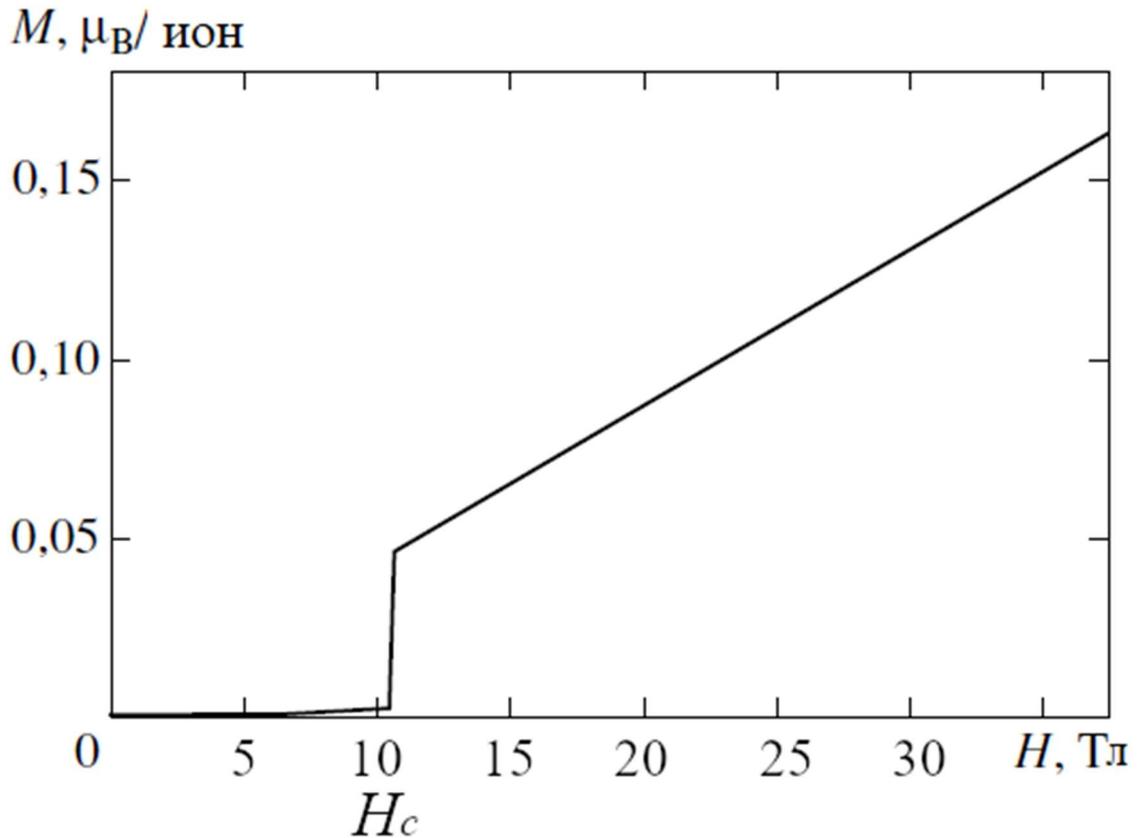


Рисунок 4.16 – Схематичная зависимость суммарного магнитного момента от внешнего магнитного поля, направленного вдоль легкой оси для CE -типа магнитной структуры в $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$

При $k = 0$ энергетический спектр магнитных возбуждений можно наблюдать с помощью антиферромагнитного резонанса.

Полевые зависимости спектра антиферромагнитного резонанса для зарядово-упорядоченного манганита $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ представлены на рисунке 4.17. Отсутствие вырождения ветвей при нулевом поле показывает, что упрощенные выражения для одноионной анизотропии Mn^{3+} (DS_{iz}^2) не могут быть использованы для манганитов.

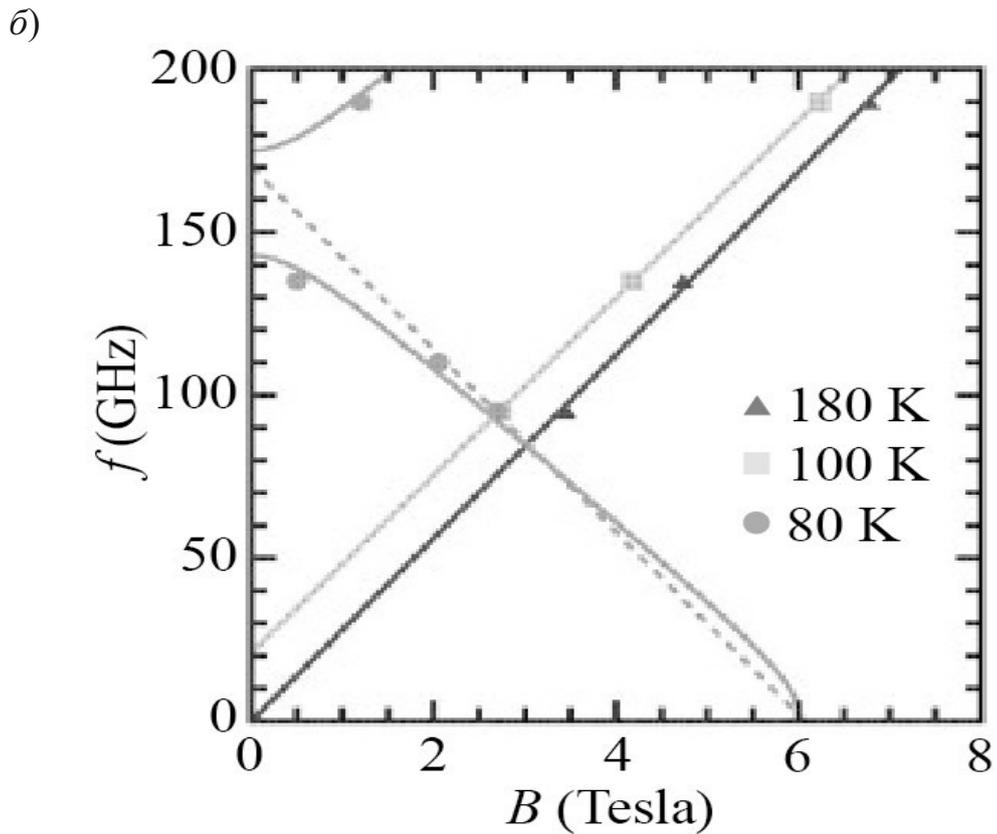
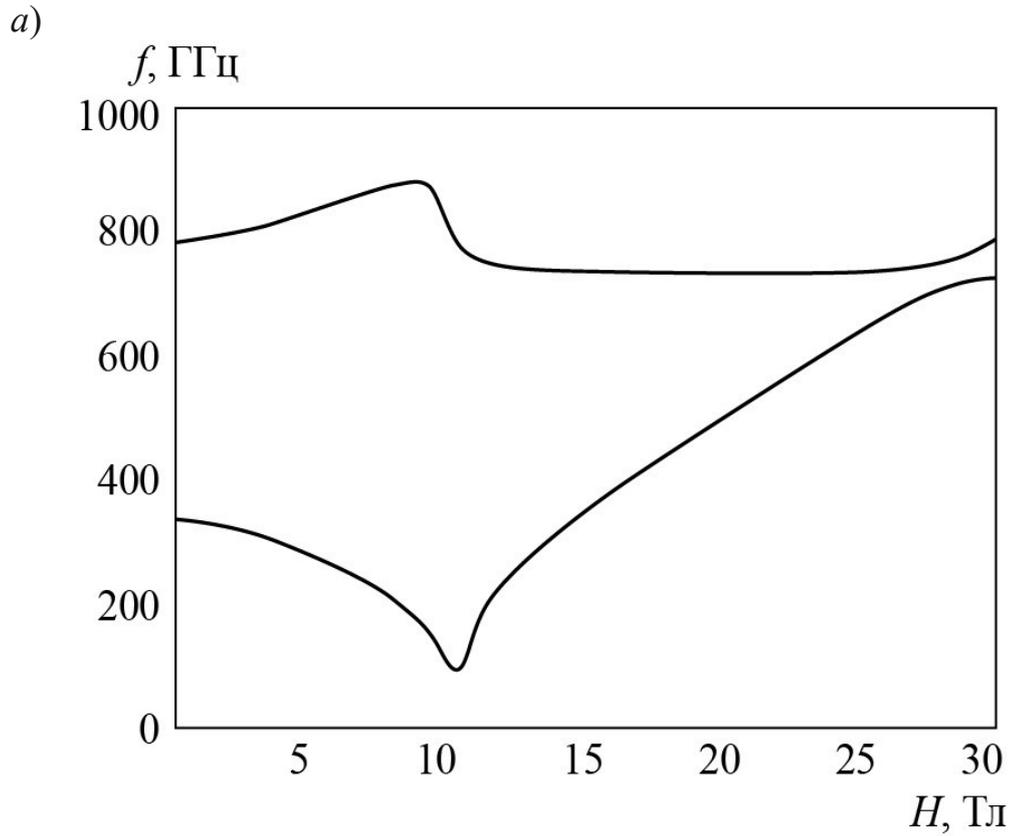


Рисунок 4.17 – Спектры антиферромагнитного резонанса для $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$; *a* – расчетная полевая зависимость спектра антиферромагнитного резонанса нижних ветвей; *б* – экспериментальная полевая зависимость спектра антиферромагнитного резонанса для $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ [176]

Обилие дополнительных компонент магнитной структуры, имеющих большое значение для понимания влияния внешнего магнитного поля, значительно затрудняет аналитические расчеты. Результаты численных расчетов полей спин-флопа H_c : для $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ – 1,2 Тл, $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ – 11 Тл, $\text{Tb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ – 6,5 Тл*. Значение поля H_c для $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ по порядку величины согласуется с найденным на эксперименте для $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ~6 Тл [176]. Значения других критических полей измерены или рассчитаны не были.

Полевая зависимость нижних частот спектра антиферромагнитного резонанса в направлении легкой оси качественно согласуется с экспериментом [176] (см. рисунок 4.17 *a, б*). Количественное расхождение может быть объяснено уменьшением величины одноионной анизотропии в связи с нестехиометричностью экспериментального образца. Кроме того, разрушение зарядово-упорядоченной фазы при полях порядка поля спин-флопа может приводить к фактическому уменьшению наблюдаемой величины поля спин-флоп перехода [176]. Например, для стехиометричного $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ поле разрушения зарядово-упорядоченной фазы при низких температурах составило более 20 Тл [2], что существенно превышает результат работы [176]. Расчет спектров спиновых волн и антиферромагнитного резонанса для зарядово-упорядоченных манганитов с другим редкоземельным ионом качественно не отличается от рисунка 4.17, *a*, однако отсутствуют экспериментальные данные для сравнения. Небольшие изменения угла смешивания орбитальной структуры Θ почти не сказываются на зависимостях.

Рассчитанные в настоящей работе зависимости сравниваются с экспериментом [176] по форме полевой зависимости спектра в направлении легкой оси ($\sim c$). Поведение полевой зависимости частот характерно для легкоосного антиферромагнетика. При увеличении поля в легком направлении две нижние ветви спектра еще более расходятся. При $H = H_c$ наблюдается

* Величины критических полей были пересчитаны по сравнению с [A7] в связи с уточнением модельных параметров обмена; $R = \text{La, Tb}$.

В работе [A19] согласие расчетных значений с экспериментальными [176] было достигнуто сокращением параметра анизотропии P вдвое; $R = \text{Pr}$.

небольшой скачок, связанный с явлением спин-флопа. В обычных антиферромагнетиках при этом поле нижняя ветвь имеет нулевую энергию. В нашей модели в области полей спин-флоп перехода ожидается лишь небольшой скачок резонансной частоты. Дальнейшее поведение полевой зависимости аналогично зависимости при направлении поля \mathbf{H} перпендикулярно легкой оси ($\sim a$), что объясняется ослаблением влияния легкой оси на спектр за счет взаимодействия влияний орбитальной и зарядовой структур, а именно, за счет наличия чередования подрешеток трехвалентных ионов марганца, обладающих сильной орбитально-зависимой одноионной анизотропией, и подрешеток четырехвалентных ионов марганца, магнитной анизотропией которых можно пренебречь; их искажение кислородного окружения не сказывается на формировании легкой магнитной оси кристалла. Таким образом, магнитные структуры с примерной легкой осью вблизи оси a и вблизи оси c гораздо слабее различаются по энергии, чем в чистом манганите, поэтому скачок частот антиферромагнитного резонанса становится слабым. Подобное поведение наблюдалось и на эксперименте [176] в пределах диапазона измерений, однако полевая зависимость выше поля спин-флоп перехода экстраполирована прямой, стремящейся к нулю в области малых полей.

Большой интерес вызывает не только поведение магнитной структуры во внешнем магнитном поле, но и возможность разрушения зарядового упорядочения магнитным порядком не CE -типа [161] или внешним магнитным полем [44, 152, 155, 176, 179, 180]. Величины внешних магнитных полей, при которых зарядово-упорядоченная фаза разрушается, приводятся разные. Так, для $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ в работе [176] эта величина составляет $\sim 5\text{--}8$ Тл (при $T \sim 80$ К); для $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ – $5\text{--}6$ Тл при $T \sim 0$ К [155]; для различных составов $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [152] переход предполагается при полях от $\sim 20\text{--}30$ Тл ($T < T_N$) для $x = 0$, а в эксперименте при полях до 5 Тл не наблюдался даже в образцах с высоким содержанием стронция; авторы работы [179], исследовавшие соединения $R_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), наблюдали

разрушение зарядово-упорядоченной фазы полями 0–15 Тл для $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, 16–25 Тл для $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, 5–23 Тл для $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ и 23–36 Тл для $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ при низких температурах (меньшая величина соответствует переходу при уменьшении поля, большая – при увеличении); в работе [180] для соединения $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ сообщается о полях 0,4–3 Тл, для которых начинается постепенное уничтожение антиферромагнитной фазы при различных температурах.

Несмотря на различные величины полей разрушения зарядово-упорядоченной фазы, можно обратить внимание на то, что по порядку величины они близки к полям спин-флоп перехода. Можно ли при этом говорить о полевых зависимостях магнитной структуры и самом спин-флоп переходе, рассматривая кристалл как зарядово-упорядоченный? Подобное приближение возможно по нескольким причинам. Во-первых, в модели предполагается наличие идеального монокристалла – без двойников и доменов. В работах [152, 179, 180] проводились исследования поликристаллов. Во-вторых, как сообщается в работах [14, 176], при достаточно низких температурах зарядово-упорядоченная фаза устойчива, таким образом, можно ограничиться низкотемпературным приближением. При этом можно предположить, что разрушения зарядово-упорядоченной фазы не будет в случае отсутствия ферромагнитной составляющей магнитной структуры, и механизм двойного обмена будет подавлен. При наличии даже небольшого ферромагнетизма в кристалле благодаря двойному обмену появляются области со свободными носителями заряда, то есть с разрушающимся зарядовым порядком. В случае образования *A*-структуры при неизменной симметрии кристаллической решетки появляется слабая ферромагнитная составляющая, инициирующая разрушение зарядово-упорядоченной фазы. При приложении внешнего магнитного поля заметная ферромагнитная составляющая структуры может появиться сразу (**H** направлено перпендикулярно легкой оси) или при $H > H_c$ (**H** направлено параллельно легкой оси, см. рисунок 4.17). Прочие направления представляют

промежуточный случай перехода. В поликристаллическом образце поле спин-флоп перехода является максимальным полем, при котором во всех зернах образца появляется ферромагнитный момент.

Таким образом, можно предположить, что спин-флоп переход может начать разрушение или полностью разрушить зарядовое упорядочение, поэтому предсказание поведения зарядово-упорядоченной системы во внешнем магнитном поле можно делать, если поле направлено вдоль легкой оси и незначительно превышает поле спин-флоп перехода.

Разрушение зарядового и орбитального упорядочений (имеется в виду дальний порядок) происходит также при повышении температур. Как уже упомянуто (см. таблицу 4.1), температура разрушения зарядово-упорядоченной фазы примерно одного порядка с температурой Нееля, в отличие от чистых манганитов. Поэтому описание зависимости магнитной структуры и спектров от температуры несовместимо с моделью статической орбитальной и зарядовой структур, а также требует учета появления двойного обмена. Настоящая работа не предполагает расширения модели, поэтому описание температурной зависимости магнитной структуры и спектров для зарядово-упорядоченной фазы не производится. Кроме того, в связи с квазинизкоразмерным характером магнитных сверхобменных взаимодействий (обменное взаимодействие внутри ферромагнитного зигзага значительно превышает по величине антиферромагнитный обмен между зигзагами) описание температурных зависимостей в модели среднего поля (2.17)–(2.19) дает завышение температур перехода в парамагнитную фазу на порядок больше экспериментальной.

Выводы главы 4

В зарядово-упорядоченной фазе псевдоперовскитных манганитов с $x=1/2$ зигзагообразная орбитальная структура возникает за счет «шахматной» сверхструктуры ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} и ян-теллеровских искажений около ионов Mn^{3+} .

Орбитально-зависимые магнитные взаимодействия – сверхобменное взаимодействие, одноионная анизотропия на ионах Mn^{3+} – дают возможность учесть изменения кристаллической структуры в связи с заменой ионов редкоземельной подрешетки.

Магнитная структура кристаллов $R_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ($R=La, Pr, Tb$) и $Pr_{0,5}Ca_{0,41}Sr_{0,09}MnO_3$ полностью определяется кристаллическими искажениями. Тип орбитального (ян-теллеровского) и зарядового упорядочений приводит к зигзагообразной магнитной структуре CE -типа с легкими осями X и Z , а поворотные искажения позволяют выделить из легких осей одну и определяют неколлинеарность. Слабый ферромагнетизм в зарядово-упорядоченной фазе отсутствует.

Спектры спиновых волн состоят из 16 ветвей. Дисперсионная зависимость в направлении орбитального и ферромагнитного «зигзага» (вдоль оси a) существенно отличается от зависимостей в других направлениях.

Редкоземельные и щелочноземельные ионы в составе половинно-допированных манганитов влияют на спектры антиферромагнитного резонанса и спиновых волн зарядово-упорядоченной фазы тремя путями. При изменении параметров кристаллической структуры без изменения симметрии происходит сдвиг положения резонансных мод. При наличии ненулевого полного момента самих редкоземельных ионов появляются дополнительные линии в спектре магнитных возбуждений. При образовании структур без зарядовой или орбитальной сверхструктур полностью меняется спектр возбуждений. В данной главе рассмотрен только сдвиг линий за счет

изменения параметров кристаллической структуры. Сдвиг линий по этой причине существенно заметен в области высоких энергий.

Подрешетка ионов Vi^{3+} вместо редкоземельных ионов R^{3+} приводит к изменениям в магнитной структуре половинно-допированного манганита. Магнитная структура становится существенно неколлинеарной. Зарядово-орбитальная структура, аналогичная $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, не может описать эти изменения. Неколлинеарную структуру с большим углом скоса магнитных моментов можно смоделировать чередованием различных орбитальных состояний Mn^{3+} вдоль оси b .

Влияние внешнего магнитного поля, при небольших полях, направленных вдоль оси c , на магнитную структуру и спектр антиферромагнитного резонанса описано на примере $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. Магнитное поле в направлении вдоль оси c , приводит к спин-флоп переходу. Полного смягчения нижней моды антиферромагнитного резонанса так же, как и в LaMnO_3 , не происходит.

Исследования, приведенные в данной главе, опубликованы в работах А3–А7, А12, А17–А20, А26.

5 Сверхобменное взаимодействие в кристаллах с подрешетками ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , упорядоченными по типу вигнеровского кристалла. Магнитная фрустрация в зарядово-упорядоченных манганитах с высокой концентрацией Mn^{4+}

Соединения с высокой концентрацией неизовалентной примеси ($x > 1/2$) с точки зрения кристаллической, зарядовой, орбитальной и магнитной структур изучены меньше, чем кристаллы с половинным допированием, рассмотренные в предыдущей главе. Со времени классических работ Гуденафа [6] и Воллана, Келера [44] магнитная структура высокодопированных соединений считалась надежно определенной и обладающей *C*-типом упорядочения. Наличие зарядового упорядочения подтверждалось для некоторых комбинаций редкоземельной подрешетки и щелочноземельной примеси. В манганитах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ при $x=2/3$ в работах [18, 19, 77] температура зарядового упорядочения определена в диапазоне $T_{CO}=140-300$ К. В зарядово-упорядоченном состоянии магнитная структура манганитов с $x=2/3$ антиферромагнитная. для $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($R^{3+}=La, Pr, Sm, Tb, Bi$; $A^{2+}=Ca, Sr$) с $x=3/4$ в работах [15, 20, 169, 181, 182] определена температура зарядового упорядочения в диапазоне $T_{CO}=140-300$ К и антиферромагнитная структура. Для соединений с $x=4/5$ о зарядово-упорядоченной фазе упоминается в работах [15, 76, 169, 181-183] при $T_{CO}=150-210$ К. В них также найдено антиферромагнитное упорядочение. Температура Нееля для этих соединений ниже или равна температуре зарядового упорядочения.

В работе Мори [75] была предложена модель орбитально-зарядовой структуры «бистрайп» (двойной страйп) для манганитов с $x=2/3$ и $3/4$ (см. рисунок 1.11, б), которая была опровергнута в работах [18-20]. В этих же работах для орбитально-зарядовой структуры высокодопированных

манганитов была предложена модель «вигнеровского кристалла» (см. рисунок 1.11, *a*), адаптированная для зарядовой сверхструктуры высокодопированных манганитов. Авторы работы [18] применили модель электронного (вигнеровского) кристалла к зарядовому упорядочению из соображений минимума кулоновского взаимодействия между e_g -электронами на ионах Mn^{3+} . Такая зарядовая структура определила другой тип орбитального упорядочения, чем в «бистайпе» или «зигзаге».

Антиферромагнитная структура *C*-типа [6, 14] несовместима с моделью вигнеровского кристалла для зарядового и орбитального упорядочений, поскольку правила Гуденафа-Канамори для определения знаков обменных параметров предполагают наличие конкуренции обменных взаимодействий. В работах [18–20] были предложены существенно-неколлинеарные магнитные структуры, которые не имеют микроскопического объяснения.

Особенностью зарядово-орбитального упорядочения «вигнеровский кристалл» является конкуренция обменного взаимодействия внутри плоскости *ac* в обозначениях *Pnma*. В связи с этим существенно увеличивается количество различных направлений магнитных моментов. В соответствии с данными моделями, магнитная структура перестает описываться базисным набором (см. рисунок 1.1; *A*, *C*, *G*, *F*), а принятая ранее модель магнитной структуры *C*-типа [6, 44] не сочетается с орбитальной структурой и противоречит более новым экспериментам [18, 19, 77].

Соединения псевдоперовскитных манганитов с $x=3/4$ и $x=4/5$, экспериментально исследованные в работах [20, 76] также описаны в рамках зарядово-орбитальной структуры «вигнеровский кристалл». При этом попытка определить магнитную структуру, приближенную к *C*-типу, с характерными волновыми векторами $\mathbf{k}=[1/4\ 0\ 1/2]$ и $\mathbf{k}=[1/2\ 0\ 1/2]$, не является однозначной с точки зрения авторов работы [20].

В экспериментальных работах, посвященных манганитам с $x=3/4$ и $x=4/5$, были определены разные магнитные структуры, например: скошенная антиферромагнитная структура или ферромагнитные капли в

антиферромагнитной матрице [182–184], $C+CE$ структура [181], $C+G$ структура [181, 169] или структура из 32 или 36 магнитных подрешеток [181], структуры типа спиновых стекол [169]. Определить или даже предположить магнитную структуру в увеличенной ячейке (по сравнению с ячейкой $Pnma$ для LaMnO_3) оказывается очень сложно, особенно с учетом конкуренции обменных взаимодействий.

Различные свойства высокодопированных манганитов, исследованные экспериментально, размещены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Свойства манганитов с высоким допированием (экспериментальные данные). Направления приведены в осях $Pnma$

| Соединение | ЗУФ | Тип магнит, структуры | Легкая ось | Температура перехода в ЗУФ, К | Температура Нееля, К | Источник |
|--|-----|--|---|-------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ | + | Неколлинеарный АФМ $\mathbf{k}=[1/3 \ 0 \ 1/2]$ | $[\pm 0,94 \ 0 \ \pm 0,23]$ $[\pm 0,76 \ 0 \ \pm 0,67]$ $[0,497 \ 0 \ 0,31]$ $[0,62 \ 0 \ 0,53]$ | 270 | 170 140 | [19, 18] [150] [77] |
| $\text{Tb}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ | + | АФМ | - | 260 | 140 | [182] |
| $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ | + | Неколлинеарный АФМ $\mathbf{k}=[1/4 \ 0 \ 1/2]$ $\mathbf{k}=[1/2 \ 0 \ 1/2]$ $C+CE$ | $[\pm 0,83 \ 0 \ \pm 0,56]$ $[0,7 \ 0 \ -0,7]$ $\parallel a$ | 220 | 165 | [20, 150] [181] |
| $\text{Tb}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ | + | АФМ | - | 130 | 130 | [182] |
| $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ | + | Неколлинеарный АФМ | - | | | [76] |
| $\text{La}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ | - | C $\mathbf{k}=[1/2, 0 \ 1/2]$ $C+G$ $C+F$ | $[0,7 \ 0 \ -0,7]$ | 200 | 200 210 | [185], [150, 181] [184] |

В данной главе рассмотрена модель магнитной структуры соединений $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$, имеющих орбитально-зарядовую структуру типа «вигнеровский кристалл», в рамках экспериментально определенных [18, 20, 76] кристаллических и зарядовых структур. Модель орбитально-зависимых сверхобменного взаимодействия и

одноионной анизотропии применена к данным кристаллам, в результате чего получена тримерно-стриповая магнитная структура. Также предложены методы для проверки особенностей полученной магнитной структуры.

5.1 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры в зарядово-упорядоченной фазе вигнеровского кристалла

5.1.1 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

Для сильно-допированного зарядово-упорядоченного манганита $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ зарядово-орбитальное упорядочение, называемое вигнеровским кристаллом, состоит из одного слоя Mn^{3+} , чередующегося с двумя слоями Mn^{4+} в рамках $Pnma$ симметрии с утроенной ячейкой по сравнению с LaMnO_3 [18, 19, 77] (рисунок 5.1). Ячейка содержит 12 формульных единиц.

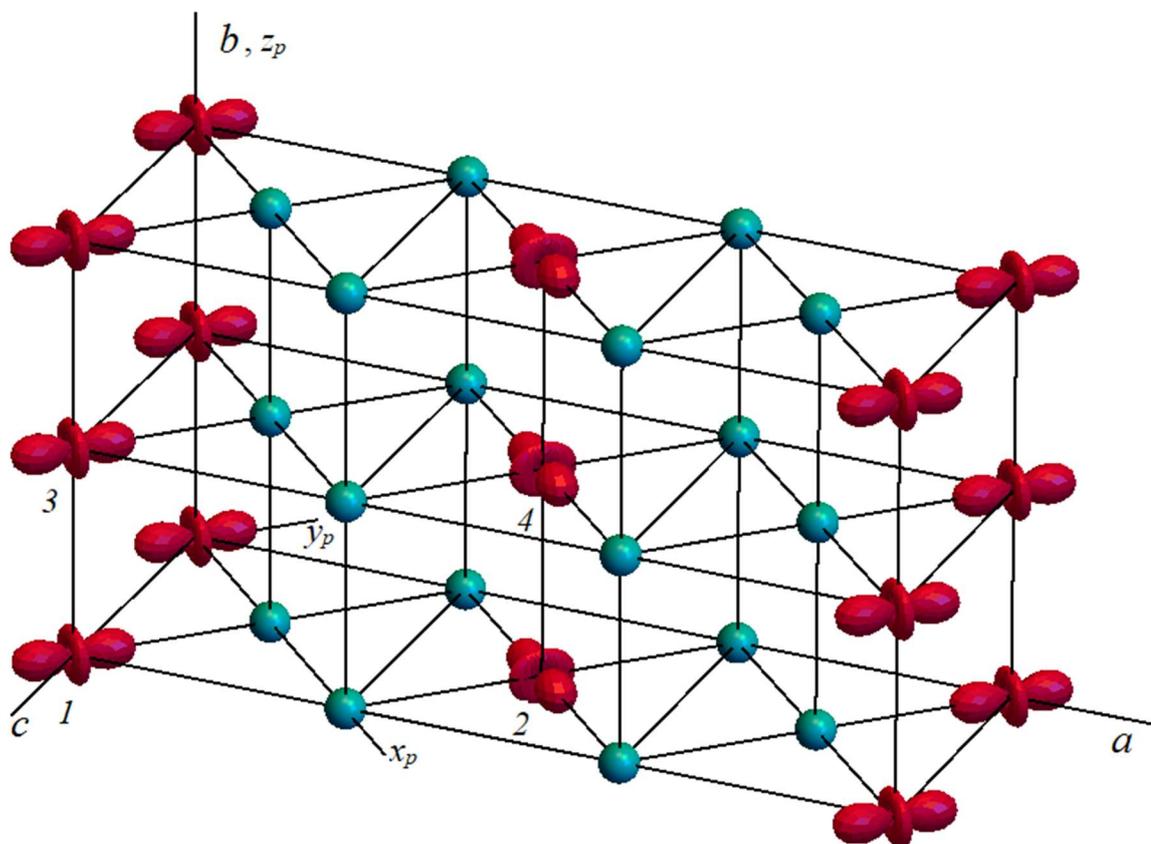


Рисунок 5.1 – Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$; оси a, b, c – оси группы $Pnma$; x_p, y_p, z_p – псевдоперовскитные оси

Кроме $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, в научной литературе имеются экспериментальные исследования $\text{Vi}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Предположительно, орбитально-зарядовая структура $\text{Vi}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ аналогична рисунку 5.1. В работе [76], посвященной в том числе магнитной структуре соединения, близкого по составу к $\text{Vi}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, не описывают подробности, ссылаясь на аналогии с работой [18] по $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. При этом незначительное замещение ионов марганца ионами хрома, а также нестехиометрия соединения, существенно сказываются на кристаллической и магнитной структурах [186], не позволяя провести сравнение.

Искажения кислородных октаэдров, окружающих ионы марганца, относительно кубического кристалла можно описать двумя типами. Первый тип – это сдвиг лигандов e_g -типа вследствие кооперативного эффекта Яна – Теллера, который приводит к разным длинам связей Mn–O в октаэдре. Второй тип искажений – это поворотные искажения t_{1g} -типа, которые приводят к отклонению лигандов от линии Mn–Mn. Окружение иона Mn^{3+} содержит искажения обоих типов, а окружение Mn^{4+} – только поворотные искажения [18, 19, 77].

Для расчета симметризованных искажений кислородного окружения ионов Mn были использованы формулы (1.29), (1.30) и результаты эксперимента по определению кристаллической структуры [18], собранные в таблице 5.2.

Симметризованные искажения e_g -типа в кислородном октаэдре, окружающем ион Mn^{3+} , использованные для расчета параметра Θ в формуле (1.18), зависят от сдвигов ионов кислорода $v_{x1,2}$, $v_{z1,2}$ и постоянных решетки a , b , c следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_{\theta} &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left(b - \frac{1/3 a + c}{\sqrt{2}} \right) - \frac{1}{\sqrt{6}} \left((v_{x1} - v_{x2}) a + (v_{z1} - v_{z2}) c \right), \\ Q_{\varepsilon} &= \sqrt{2} \left(\frac{(v_{x1} + v_{x2})}{2} a + \frac{(v_{z1} + v_{z2})}{2} c \right). \end{aligned} \quad (5.1)$$

Таблица 5.2 – Координаты ионов в примитивной ячейке $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ($x=2/3$, группа симметрии $R\bar{3}m$) в соответствии с экспериментальной работой [18]. Координаты ионов La/Ca не приведены

| Ионы и названия позиций | Координаты | Значение |
|-------------------------|--|---|
| $\text{Mn}^{3+} - 4a$ | $(1/2a, 0, 0); (0, 1/2b, 1/2c);$ $(1/2a, 1/2b, 0); (0, 0, 1/2c)$ | $a = 16,1847 \text{ \AA}$ $b = 7,4885 \text{ \AA}$ $c = 5,4075 \text{ \AA}$ |
| $\text{Mn}^{4+} - 8d$ | $(1/6+V_{\text{Mnx}}) a, V_{\text{Mny}}b, V_{\text{Mnz}}c$ $((-1/3+V_{\text{Mnx}})a, (1/2-V_{\text{Mny}})b, (1/2-V_{\text{Mnz}})c)$ $((-1/6-V_{\text{Mnx}})a, (1/2+V_{\text{Mny}})b, -V_{\text{Mnz}}c)$ $((-1/6-V_{\text{Mnx}})a, -V_{\text{Mny}}b, -V_{\text{Mnz}}c);$ $(1/3-V_{\text{Mnx}})a, (1/2+V_{\text{Mny}})b, (1/2+V_{\text{Mnz}})c$ $(1/6 + V_{\text{Mnx}})a, (1/2 - V_{\text{Mny}})b, V_{\text{Mnz}}c$ $(1/3 - V_{\text{Mnx}})a, -V_{\text{Mny}}b, (1/2+V_{\text{Mnz}})c$ $(-1/3 + V_{\text{Mnx}})a, V_{\text{Mny}}b, (1/2-V_{\text{Mnz}})c$ | $V_{\text{Mnx}} = -0,0013$ $V_{\text{Mny}} = 0$ $V_{\text{Mnz}} = 0,012$ |
| $\text{O}_a(1) - 4c$ | $((1/6 + u_{x1})a, 1/4b, u_{z1}c)$ $((-1/3 + u_{x1})a, 1/4b, (1/2 - u_{z1})c)$ $((-1/6 - u_{x1})a, -1/4b, -u_{z1}c)$ $((1/3 - u_{x1})a, -1/4b, (1/2 + u_{z1})c)$ | $u_{x1} = -0,003$ $u_{z1} = 0,079$ |
| $\text{O}_a(2) - 4c$ | $((1/2 + u_{x2})a, 1/4b, u_{z2}c), (u_{x2}a, 1/4b, (1/2 - u_{z2})c)$ $((1/2 - u_{x2})a, -1/4b, -u_{z2}c)$ $(-u_{x2}a, -1/4b, (1/2 + u_{z2})c)$ | $u_{x2} = 0,0012$ $u_{z2} = 0,062$ |
| $\text{O}_a(3) - 4c$ | $((-1/6 + u_{x3})a, 1/4b, u_{z3}c), ((1/6 - u_{x3})a, -1/4b, -u_{z3}c)$ $((1/3 + u_{x3})a, 1/4b, (1/2 - u_{z3})c)$ $((-1/3 - u_{x3})a, -1/4b, (1/2 + u_{z3})c)$ | $u_{x3} = -0,0065$ $u_{z3} = 0,047$ |
| $\text{O}_p(1) - 8d$ | $((1/12 + v_{x1})a, v_{y1}b, (-1/4 + v_{z1})c)$ $((7/12 + v_{x1})a, (1/2 - v_{y1})b, (-1/4 - v_{z1})c)$ $((-1/12 - v_{x1})a, (1/2 + v_{y1})b, (1/4 - v_{z1})c)$ $((5/12 - v_{x1})a, -v_{y1}b, (1/4 + v_{z1})c)$ $((-1/12 - v_{x1})a, -v_{y1}b, (1/4 - v_{z1})c)$ $((5/12 - v_{x1})a, (1/2 + v_{y1})b, (1/4 + v_{z1})c)$ $((1/12 + v_{x1})a, (1/2 - v_{y1})b, (-1/4 + v_{z1})c)$ $((7/12 + v_{x1})a, v_{y1}b, (-1/4 - v_{z1})c)$ | $v_{x1} = 0,0105$ $v_{y1} = 0,0293$ $v_{z1} = -0,0059$ |
| $\text{O}_p(2) - 8d$ | $((1/12 + v_{x2})a, v_{y2}b, (1/4 + v_{z2})c)$ $((7/12 + v_{x2})a, (1/2 - v_{y2})b, (1/4 - v_{z2})c)$ $((-1/12 - v_{x2})a, (1/2 + v_{y2})b, (-1/4 - v_{z2})c)$ $((5/12 - v_{x2})a, -v_{y2}b, (-1/4 + v_{z2})c)$ $((-1/12 - v_{x2})a, -v_{y2}b, (-1/4 - v_{z2})c)$ $((5/12 - v_{x2})a, (1/2 + v_{y2})b, (-1/4 + v_{z2})c)$ $((1/12 + v_{x2})a, (1/2 - v_{y2})b, (1/4 + v_{z2})c)$ $((7/12 + v_{x2})a, v_{y2}b, (1/4 - v_{z2})c)$ | $v_{x2} = 0,0074$ $v_{y2} = -0,0357$ $v_{z2} = -0,0173$ |
| $\text{O}_p(3) - 8d$ | $((1/4 + v_{x3})a, v_{y3}b, (1/4 + v_{z3})c)$ $((-1/4 + v_{x3})a, (1/2 - v_{y3})b, (1/4 - v_{z3})c)$ $((-1/4 - v_{x3})a, (1/2 + v_{y3})b, (-1/4 - v_{z3})c)$ $((1/4 - v_{x3})a, -v_{y3}b, (-1/4 + v_{z3})c)$ $((-1/4 - v_{x3})a, -v_{y3}b, (-1/4 - v_{z3})c)$ $((1/4 - v_{x3})a, (1/2 + v_{y3})b, (-1/4 + v_{z3})c)$ $((1/4 + v_{x3})a, (1/2 - v_{y3})b, (1/4 + v_{z3})c)$ $((-1/4 + v_{x3})a, v_{y3}b, (1/4 - v_{z3})c)$ | $v_{x3} = -0,0088$ $v_{y3} = -0,0326$ $v_{z3} = 0,0533$ |

Выражения для симметризованных искажений e_g -типа (5.1) соответствуют выражениям, полученным для LaMnO_3 в формуле (3.2) с учетом увеличения постоянной решетки в направлении a .

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением, полученным из формулы (1.18):

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 = \Theta \approx 5\pi/3. \quad (5.2)$$

Поворотные искажения могут быть описаны двумя углами: φ и ψ . Угол φ – это угол поворота октаэдра вокруг оси a , а угол ψ – это угол поворота вокруг оси b . Пространственное распределение искажений окружения ионов Mn^{3+} приведено в таблице 5.3. Искажение окружения ионов Mn^{4+} не рассчитано, так как не используется в исследовании.

Таблица 5.3 – пространственное распределение углов поворотов кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+} , в увеличенной ячейке группы $R\bar{3}m$. Ионы Mn^{3+} пронумерованы в соответствии с рисунком 5.1.

| Mn_1 | Mn_2 | Mn_3 | Mn_4 |
|------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| $-\varphi, \psi$ | $\varphi, -\psi$ | $-\varphi, -\psi$ | φ, ψ |

Значения углов поворотов октаэдров для экспериментальной структуры [18]: $\varphi = 5^\circ$, $\psi = 8^\circ$.

Параметры кристаллической структуры, которые необходимы для расчета сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии на подрешетке Mn^{3+} , собраны в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Данные из работы [18] о конфигурации сверхобменной связи в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ при $T = 160$ К

| $\langle r_b \rangle, \text{Å}$ | $\langle r_{ac} \rangle, \text{Å}$ | $\varphi_b, ^\circ$ | $\varphi_{ac}, ^\circ$ |
|---------------------------------|------------------------------------|---------------------|------------------------|
| 1,9065(3) | 1,938(2) 1,932(2) | 159,05 | 161,48 |

5.1.2 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$

$\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ является сильнолегированным зарядово-упорядоченным манганитом с зарядово-орбитальным упорядочением типа вигнеровского

кристалла. Симметрия кристаллической решетки в работе [20] описывается пространственной группой $P2_1/m$ с увеличенной в четыре раза ячейкой по сравнению с LaMnO_3 . Она приведена на рисунке 5.2. Ячейка содержит 16 формульных единиц.

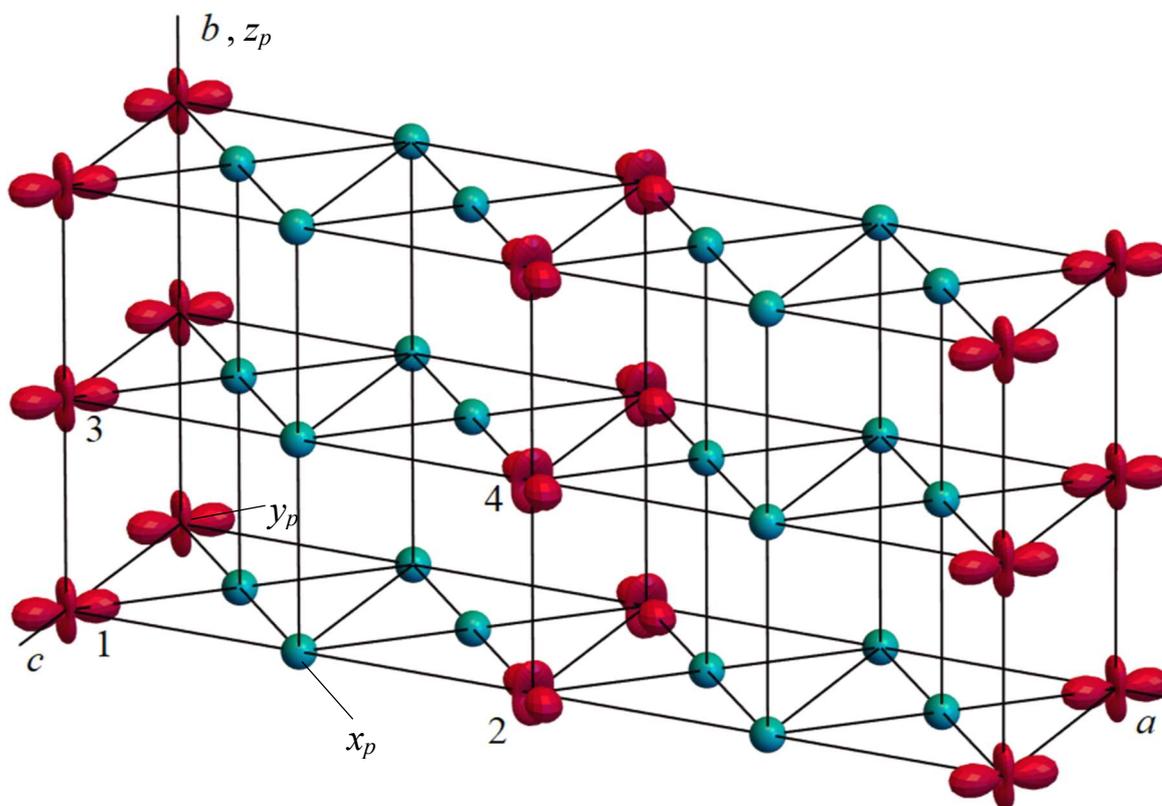


Рисунок 5.2 – Орбитально-зарядовая структура $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ [20]; оси a , b , c – оси группы $Pnma$; x_p , y_p , z_p – псевдоперовскитные оси

Искажения кислородных октаэдров, окружающих ионы марганца, относительно кубического кристалла можно описать двумя типами. Первый тип – это сдвиг лигандов e_g -типа вследствие кооперативного эффекта Яна – Теллера, который приводит к разным длинам связей Mn-O в октаэдре. Второй тип искажений – это поворотные искажения t_{1g} -типа, которые приводят к отклонению лигандов от линии Mn-Mn . Окружение иона Mn^{3+} содержит искажения обоих типов, а окружение Mn^{4+} – только поворотные искажения и подстройку решетки за счет сдвигов ионов Mn^{4+} [20].

Для расчета симметризованных искажений кислородного окружения ионов Mn^{3+} были использованы результаты эксперимента по определению кристаллической структуры [20], собранные в таблице 5.5.

Симметризованные искажения e_g -типа в кислородном октаэдре в ячейке $P2_1/m$ [20], использованные для расчета параметра $\Theta_{1,2}$ в формуле (1.18), зависят от сдвигов ионов кислорода $v_x, v_{z1,2}$ и постоянных решетки a, b, c следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_0 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left(b - \frac{1}{4} \frac{a+c}{\sqrt{2}} \right), \\ Q_{\varepsilon 1,2} &= \sqrt{2} \left[v_x a + v_{z1,2} c \right]. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Ионы Mn^{3+} в позиции $2c$ соответствуют подрешеткам 1 и 3 на рисунке 5.2, а в позиции $2d$ – подрешеткам 2 и 4.

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением:

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 \approx 1,25\pi. \quad (5.4)$$

Различие между углами смешивания орбитальных функций для позиций c и d ионов Mn^{3+} составляет не более 1%.

Выражения для симметризованных искажений e_g -типа (5.3) соответствуют выражениям, полученным для $LaMnO_3$, с учетом увеличения постоянной решетки в направлении a и с учетом различия искажений окружения разных позиций Mn^{3+} (см. формулу (3.2)).

Поворотные искажения могут быть описаны двумя углами: φ и ψ . Угол φ – это угол поворота октаэдра вокруг оси a , а угол ψ – это угол поворота вокруг оси b . Пространственное распределение этих искажений окружения ионов Mn^{3+} приведено в таблице 5.6. Искажение окружения ионов Mn^{4+} не рассчитано, так как не используется в исследовании.

Таблица 5.5 – Координаты ионов в примитивной ячейке $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ ($x=3/4$, группа симметрии $P2_1/m$) в соответствии с экспериментальной работой [20]. Координаты ионов La/Ca не приведены

| Ионы и названия позиций | Координаты | Значения параметров |
|-----------------------------|---|--|
| Mn^{3+} (1) – $2c$ | $(0, 0, 1/2c), (0, 1/2b, 1/2c)$ | $a=21,4732$ $b=7,4689$ $c=5,375$ |
| Mn^{3+} (2) – $2d$ | $(1/2a, 0, 1/2c), (1/2a, 1/2b, 1/2c)$ | |
| Mn^{4+} (3) – $4f$ | $(1/8a, 0, \Delta z_1c), (7/8a, 0, -\Delta z_1c), (7/8a, 1/2b, -\Delta z_1c), (1/8a, 1/2b, \Delta z_1c),$ | $\Delta z_1=-0,0181$ |
| Mn^{4+} (4) – $4f$ | $(1/4a, 0, 1/2c+\Delta z_1c), (3/4a, 0, 1/2c-\Delta z_1c), (3/4a, 1/2b, 1/2c-\Delta z_1c), (1/4a, 1/2b, 1/2c+\Delta z_1c)$ | |
| Mn^{4+} (5) – $4f$ | $(3/8a, 0, \Delta z_1c), (3/8a, 1/2b, -\Delta z_1c), (3/8a, 1/2b, \Delta z_1c), (3/8a, 0, -\Delta z_1c),$ | |
| O_a (1) – $2e$ | $((11/16+u_x)a, 0, (u_z+\Delta z_1)c), ((5/16-u_x)a, 1/2b, -(u_z+\Delta z_1)c)$ | $u_x=-0,0131$ $u_z=0,0656$ |
| O_a (2) – $2e$ | $((13/16+u_x)a, 0, (1/2-u_z+\Delta z_1)c), ((3/16-u_x)a, 1/2b, (1/2+u_z-\Delta z_1)c)$ | |
| O_a (3) – $2e$ | $((15/16+u_x)a, 0, (u_z+\Delta z_1)c), ((1/16-u_x)a, 1/2b, -(u_z+\Delta z_1)c)$ | |
| O_a (4) – $2e$ | $((1/16+u_x)a, 0, (1/2-u_z+\Delta z_1)c), ((15/16-u_x)a, 1/2b, (1/2+u_z-\Delta z_1)c)$ | |
| O_a (5) – $2e$ | $((3/16+u_x)a, 0, (u_z-\Delta z_1)c), ((13/16-u_x)a, 1/2b, -(u_z+\Delta z_1)c)$ | |
| O_a (6) – $2e$ | $((5/16+u_x)a, 0, (1/2-u_z-\Delta z_1)c), ((11/16-u_x)a, 1/2b, (1/2+u_z+\Delta z_1)c)$ | |
| O_a (7) – $2e$ | $((7/16+u_x)a, 0, (u_z-\Delta z_1)c), ((9/16-u_x)a, 1/2b, -(u_z+\Delta z_1)c)$ | |
| O_a (8) – $2e$ | $((9/16+u_x)a, 0, (1/2-u_z-\Delta z_1)c), ((7/16-u_x)a, 1/2b, (1/2+u_z+\Delta z_1)c)$ | |
| O_p (1) – $4f$ | $((7/16+v_x)a, v_yb, (3/4+v_z+\Delta z_1)c), ((7/16+v_x)a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_z+\Delta z_1)c), ((9/16-v_x)a, -v_yb, (1/4-v_z-\Delta z_1)c), ((9/16-v_x)a, (1/2+v_y)b, (1/4-v_z-\Delta z_1)c)$ | $v_x=0,0561$ $v_y=0,0325$ $v_z=-0,0242$ |
| O_p (2) – $4f$ | $((9/16+v_x)a, v_yb, (1/4-v_z+\Delta z_1)c), ((9/16+v_x)a, (1/2-v_y)b, (1/4-v_z+\Delta z_1)c), ((7/16-v_x)a, -v_yb, (3/4+v_z-\Delta z_1)c), ((7/16-v_x)a, (1/2+v_y)b, (3/4+v_z-\Delta z_1)c)$ | |
| O_p (3) – $4f$ | $((11/16+v_x)a, v_yb, (3/4+v_z+\Delta z_1)c), ((11/16+v_x)a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_z+\Delta z_1)c), ((5/16-v_x)a, -v_yb, (1/4-v_z-\Delta z_1)c), ((5/16-v_x)a, (1/2+v_y)b, (1/4-v_z-\Delta z_1)c)$ | $v_{z1}=v_z-\Delta z_1$ $v_{z2}=v_z+\Delta z_1$ |
| O_p (4) – $4f$ | $((13/16+v_x)a, v_yb, (1/4-v_z+\Delta z_1)c), ((13/16+v_x)a, (1/2-v_y)b, (1/4-v_z+\Delta z_1)c), ((3/16-v_x)a, -v_yb, (3/4+v_z-\Delta z_1)c), ((3/16-v_x)a, (1/2+v_y)b, (3/4+v_z-\Delta z_1)c)$ | |
| O_p (5) – $4f$ | $((15/16+v_x)a, v_yb, (3/4+v_z-\Delta z_1)c), ((15/16+v_x)a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_z-\Delta z_1)c), ((1/16-v_x)a, -v_yb, (1/4-v_z+\Delta z_1)c), ((1/16-v_x)a, (1/2+v_y)b, (1/4-v_z+\Delta z_1)c)$ | |
| O_p (6) – $4f$ | $((1/16+v_x)a, v_yb, (1/4-v_z-\Delta z_1)c), ((1/16+v_x)a, (1/2-v_y)b, (1/4-v_z-\Delta z_1)c), ((15/16-v_x)a, -v_yb, (3/4+v_z+\Delta z_1)c), ((15/16-v_x)a, (1/2+v_y)b, (3/4+v_z+\Delta z_1)c)$ | |
| O_p (7) – $4f$ | $((3/16+v_x)a, v_yb, (3/4+v_z-\Delta z_1)c), ((3/16+v_x)a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_z-\Delta z_1)c), ((13/16-v_x)a, -v_yb, (1/4-v_z+\Delta z_1)c), ((13/16-v_x)a, (1/2+v_y)b, (1/4-v_z+\Delta z_1)c)$ | |
| O_p (8) – $4f$ | $((5/16+v_x)a, v_yb, (1/4-v_z-\Delta z_1)c), ((5/16+v_x)a, (1/2-v_y)b, (1/4-v_z-\Delta z_1)c), ((11/16-v_x)a, -v_yb, (3/4+v_z+\Delta z_1)c), ((11/16-v_x)a, (1/2+v_y)b, (3/4+v_z+\Delta z_1)c)$ | |

Таблица 5.6 – Пространственное распределение углов поворотов кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+} , в ячейке группы $P2_1/m$. Ионы Mn^{3+} пронумерованы в соответствии с рисунком 5.2

| Mn_1 | Mn_2 | Mn_3 | Mn_4 |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $-\varphi, \psi_c$ | $\varphi, -\psi_d$ | $-\varphi, \psi_c$ | $\varphi, -\psi_d$ |

Значения углов для экспериментальной структуры [20]: $\varphi = 11^\circ$, $\psi_c = 11^\circ$, $\psi_d = 8^\circ$.

Параметры кристаллической структуры, которые необходимы для расчета сверхобменного взаимодействия на подрешетке Mn^{3+} , собраны в Таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Данные из работы [20] о конфигурации сверхобменной связи в $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ при $T = 5$ К

| Тип обменной пары | Расстояния Mn_i-O, Mn_j-O , Å | Углы $Mn_i-O-Mn_j^\circ$ |
|---|--|---------------------------------------|
| $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ (<i>ac</i> - плоскость) | 1,99, 1,91 (<i>d</i> , ФМ связь) 2,00, 1,93 (<i>c</i> , ФМ связь) 1,845, 1,93 (<i>d</i> , АФМ связь) 1,87, 1,92 (<i>c</i> , А ФМ связь) | 163,5° (ФМ связь) 160° (АФМ связь) |
| $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ (<i>ac</i> - плоскость) | 1,90, 1,91, 1,92, 1,93, 1,94, 1,95 | 160°, 161°, 162° |
| $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ (ось <i>b</i>) | 1,901 | 159° |
| $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ (ось <i>b</i>) | 1,901 | 158° |

5.1.3 Кристаллическая, зарядовая и орбитальная структуры $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$

$Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ является сильнолегированным зарядово-упорядоченным манганитом с зарядово-орбитальным упорядочением типа вигнеровского кристалла. Симметрия кристаллической решетки имеет пространственную группу $Pnma$ симметрии с увеличенной в пять раз ячейкой по сравнению с чистым манганитом [76]. Она приведена на рисунке 5.3. Ячейка содержит 20 формульных единиц.

В $La_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ авторы работы [185] не обнаружили орбитально-зарядового упорядочения подрешетки Mn кристалла, а магнитная структура в этом исследовании имеет *C*-тип аналогично классической работе [44]. При этом авторы отмечают отсутствие зарядовой структуры. В более ранней

работе [15] для этого соединения с той же концентрацией примеси зарядовое упорядочение было установлено без уточнения симметрии.

Так же, как и в других соединениях с зарядовым упорядочением, искажения кислородных октаэдров, окружающих ионы марганца, описываются двумя типами. Первый тип искажений – это сдвиг лигандов e_g -типа вследствие кооперативного эффекта Яна – Теллера, который приводит к разным длинам связей Mn–O в октаэдре. Второй тип искажений – это поворотные искажения t_{1g} -типа, которые приводят к отклонению лигандов от линии Mn–Mn. Окружение иона Mn^{3+} содержит искажения обоих типов, а окружение Mn^{4+} – только поворотные искажения и подстройку решетки за счет сдвигов ионов Mn^{4+} .

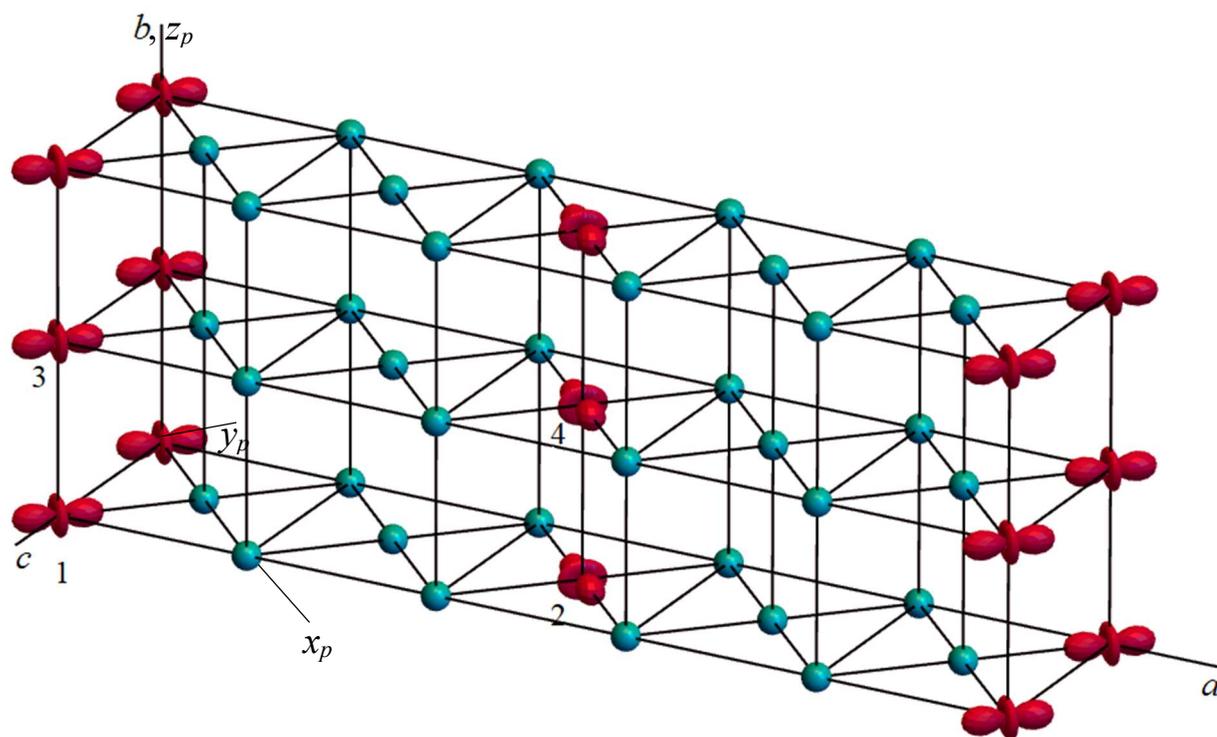


Рисунок 5.3 – Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ [76]; оси a , b , c – оси группы $P2_1/m$; x_p , y_p , z_p – псевдоперовскитные оси

Для расчета симметризованных искажений кислородного окружения ионов Mn были результаты эксперимента по определению кристаллической структуры [76], собранные в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Координаты ионов в примитивной ячейке $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ ($x=4/5$, группа симметрии $Pnma$) в соответствии с экспериментальной работой [76] для расчета симметризованных координат окружения Mn^{3+} . Координаты Bi/Ca не приведены

| Ионы и названия позиций | Координаты | Значения параметров |
|-------------------------|---|--|
| $\text{Mn}^{3+}(1)-4b$ | $(1/2a, 0, 0); (0, 0, 1/2c);$ $(1/2a, 1/2b, 0); (0, 1/2b, 1/2c)$ | $a=26,720 \text{ \AA},$ $b=7,449 \text{ \AA},$ $c=5,386 \text{ \AA}$ |
| $\text{Mn}^{4+}(2)-8d$ | $(1/10a, 0, V_{\text{Mnz}}c); (4/10a, 0, (1/2+V_{\text{Mnz}})c);$ $(-1/10a, 1/2b, -V_{\text{Mnz}}c); (6/10a, 1/2b, (1/2-V_{\text{Mnz}})c);$ $(-1/10a, 0, -V_{\text{Mnz}}c); (6/10a, 0, (1/2-V_{\text{Mnz}})c);$ $(1/10a, 1/2b, V_{\text{Mnz}}c); (4/10a, 1/2b, (1/2+V_{\text{Mnz}})c)$ | $V_{\text{Mnz}}=0,018$ |
| $\text{Mn}^{4+}(3)-8d$ | $(3/10a, 0, V_{\text{Mnz}}c); (2/10a, 1/2b, (1/2+V_{\text{Mnz}})c);$ $(-3/10a, 1/2b, -V_{\text{Mnz}}c); (8/10a, 1/2b, (1/2-V_{\text{Mnz}})c);$ $(-3/10a, 0, -V_{\text{Mnz}}c); (8/10a, 0, (1/2-V_{\text{Mnz}})c);$ $(3/10a, 1/2b, V_{\text{Mnz}}c); (2/10a, 1/2b, (1/2+V_{\text{Mnz}})c)$ | |
| $\text{O}_a(1)-4c$ | $(1/10a, 1/4b, u_zc); (4/10a, -1/4b, (1/2+u_z)c);$ $(9/10a, -1/4b, -u_zc); (6/10a, 1/4b, (1/2-u_z)c)$ | $u_z=-0,065$ |
| $\text{O}_a(2)-4c$ | $(1/2a, 1/4b, u_zc); (0, -1/4b, (1/2+u_z)c);$ $(1/2a, -1/4b, -u_zc); (0, 1/4b, (1/2-u_z)c)$ | |
| $\text{O}_a(3)-4c$ | $(9/10a, 1/4b, u_zc); (6/10a, -1/4b, (1/2+u_z)c);$ $(1/10a, -1/4b, u_zc); (4/10a, 1/4b, (1/2-u_z)c)$ | |
| $\text{O}_a(4)-4c$ | $(3/10a, 1/4b, u_zc); (2/10a, -1/4b, (1/2+u_z)c);$ $(7/10a, -1/4b, -u_zc); (8/10a, 1/4b, (1/2-u_z)c)$ | |
| $\text{O}_a(5)-4c$ | $(7/10a, 1/4b, u_zc); (8/10a, -1/4b, (1/2+u_z)c);$ $(3/10a, -1/4b, -u_zc); (2/10a, 1/4b, (1/2-u_z)c)$ | |
| $\text{O}_p(1)-8d$ | $((1/20+v_{x1})a, v_yb, (3/4 - v_{z1})c); ((9/20-v_{x1})a, -v_yb, (1/4 + v_{z1})c);$ $((-1/20-v_{x1})a, (1/2+v_y)b, (1/4 + v_{z1})c);$ $((11/20+v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (3/4 + v_{z1})c);$ $((-1/20-v_{x1})a, -v_yb, (1/4 + v_{z1})c); ((11/20+v_{x1})a, v_yb, (3/4 - v_{z1})c);$ $((1/20+v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (3/4 + v_{z1})c);$ $((9/20-v_{x1})a, (1/2+v_y)b, (3/4 - v_{z1})c)$ | $v_{x1}=0,004$ $v_y=0,035$ $v_{z1}=-0,005$ |
| $\text{O}_p(2)-8d$ | $((1/20-v_{x1})a, -v_yb, (1/4 - v_{z2})c); ((9/20+v_{x1})a, v_yb, (3/4 + v_{z2})c)$ $((-1/20+v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (3/4 + v_{z2})c);$ $((11/20-v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (1/4 + v_{z2})c);$ $((11/20-v_{x1})a, -v_yb, (1/4 - v_{z2})c); ((1/20-v_{x1})a, (1/2+v_y)b, (1/4 - v_{z1})c)$ $((9/20+v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (3/4 + v_{z2})c); ((-1/20+v_{x1})a, v_yb, (3/4 + v_{z2})c)$ | $v_{x1}=0,004$ $v_y=0,035$ $v_{z2}=-0,01$ |
| $\text{O}_p(3)-8d$ | $(v_{x3}a, -v_yb, (1/4 + v_{z3})c); ((1/2-v_{x3})a, v_yb, (3/4 + v_{z3})c);$ $(-v_{x3}a, (1/2+v_y)b, (1/4 - v_{z3})c); ((1/2+v_{x3})a, (1/2+v_y)b, (1/4 - v_{z3})c);$ $(-v_{x3}a, v_yb, (3/4 - v_{z3})c); ((1/2+v_{x3})a, -v_yb, (1/4 - v_{z3})c);$ $(v_{x3}a, (1/2+v_y)b, (1/4 + v_{z3})c); ((1/2-v_{x3})a, (1/2-v_y)b, (3/4 + v_{z3})c)$ | $v_{x3}=0,15$ $v_y=0,035$ $v_{z3}=0,015$ |
| $\text{O}_p(4)-8d$ | $(1/4a, v_yb, (1/4 + v_{z3})c); (1/4a, -v_yb, (3/4 + v_{z3})c);$ $(3/4a, (1/2+v_y)b, (3/4 - v_{z3})c); (3/4a, (1/2-v_y)b, (1/4 - v_{z3})c);$ $(3/4a, -v_yb, (3/4 - v_{z3})c); (3/4a, v_yb, (1/4 - v_{z3})c);$ $(1/4a, (1/2-v_y)b, (1/4 + v_{z3})c); (1/4a, (1/2+v_y)b, (3/4 + v_{z3})c)$ | $v_y=0,035$ $v_{z3}=0,015$ |
| $\text{O}_p(5)-8d$ | $((1/2-v_{x3})a, v_yb, (1/4 + v_{z3})c); (v_{x3}a, -v_yb, (3/4 + v_{z3})c);$ $((1/2+v_{x3})a, (1/2+v_y)b, (3/4 - v_{z3})c); (-v_{x3}a, (1/2-v_y)b, (1/4 - v_{z3})c);$ $(-v_{x3}a, -v_yb, (3/4 - v_{z3})c); (-v_{x3}a, v_yb, (1/4 - v_{z3})c);$ $(v_{x3}a, (1/2-v_y)b, (1/4 + v_{z3})c); (v_{x3}a, (1/2+v_y)b, (3/4 + v_{z3})c)$ | $v_{x3}=0,15$ $v_y=0,035$ $v_{z3}=0,015$ |

Симметризованные искажения e_g -типа в кислородном октаэдре в пятикратно увеличенной (по сравнению с чистым манганитом) ячейке $Pnma$ [76], использованные для расчета параметра Θ в формуле (1.18), зависят от сдвигов ионов кислорода v_{x1} , $v_{z1,2}$, и постоянных решетки a , b , c следующим образом:

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{12}} \left(b - \frac{1}{2} \frac{a+c}{\sqrt{2}} \right) - \frac{1}{\sqrt{6}} (v_{z1} - v_{z2}) c, \quad (5.5)$$

$$Q_\varepsilon = \sqrt{2} \left[v_{x1} a + \frac{(v_{z1} + v_{z2})}{2} c \right].$$

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением:

$$\Theta_1 = \Theta_3 = 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 \approx 1,66\pi. \quad (5.6)$$

Выражения для симметризованных искажений e_g -типа (5.5) соответствуют выражениям, полученным для LaMnO_3 с учетом увеличения постоянной решетки в направлении a (см. формулу (3.2)).

Поворотные искажения могут быть описаны двумя углами – φ и ψ . Угол φ – это угол поворота октаэдра вокруг оси a , а угол ψ – это угол поворота вокруг оси b . Пространственное распределение искажений окружения ионов Mn^{3+} приведено в таблице 5.9. Искажение окружения ионов Mn^{4+} не рассчитано, так как не используется в текущем исследовании.

Таблица 5.9 – Пространственное распределение углов поворотов кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+} , в ячейке группы $Pnma$. Ионы Mn^{3+} пронумерованы в соответствии с рисунком 5.3

| Mn_1 | Mn_2 | Mn_3 | Mn_4 |
|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| $\varphi, -\psi$ | φ, ψ | $-\varphi, -\psi$ | $-\varphi, \psi$ |

Значения углов для экспериментальной структуры [76]: $\varphi = 8^\circ$, $\psi = 11^\circ$.

Параметры кристаллической структуры, которые необходимы для расчета сверхобменного взаимодействия на подрешетке Mn^{3+} , собраны в Таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Структурные параметры сверхобменной связи Mn–O–Mn (из эксперимента [76]) в $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$

| Тип обменной пары | Расстояния Mn–O, Mn–O, Å | Углы Mn _i –O–Mn _j ° |
|--|---|---|
| Mn ³⁺ –Mn ⁴⁺ (<i>ac</i> –плоскость) | 2,024, 1,87 (ФМ связь) 1,916, 1,89 (АФМ связь) | 163,5 (ФМ связь) 160,8 (АФМ связь) |
| Mn ⁴⁺ –Mn ⁴⁺ (<i>ac</i> –плоскость) | 1,90, 2,010 | 159,1° |
| Mn ⁴⁺ –Mn ⁴⁺ (ось <i>b</i>) | 1,904, 1,907 | 158,1°, 158,9° |
| Mn ³⁺ –Mn ³⁺ (ось <i>b</i>) | 1,902 | 159,8° |
| Mn ³⁺ –Mn ³⁺ (ось <i>b</i>) | 1,902 | 159,8° |

5.2 Обменное взаимодействие и тримерно-страйповая фрустрированная магнитная структура

Для манганитов с высокой концентрацией неизовалентной примеси и орбитальной структурой типа вигнеровского кристалла магнитная структура формируется иначе, чем в половинно-допированных манганитах. Несмотря на то, что обменные взаимодействия в этих соединениях по-прежнему описываются формулами (1.48)–(1.49), (1.53)–(1.55), (1.57) с учетом орбитальной структуры (5.2), (5.4), (5.6) и соответствуют зависимостям рисунка 1.16, орбитально-зарядовая структура приводит к существенному увеличению количества магнитных подрешеток, а взаиморасположение связей с различными величинами и знаками обменных параметров – к конкуренции сверхобменного взаимодействия ближайших магнитных соседей.

Магнитная энергия возможных структур (на удвоенную относительно кристаллической ячейку) приведена на рисунке 5.4. Можно видеть, что для различных Θ магнитные структуры из области 1 (магнитная ячейка совпадает с кристаллической, вектор магнитной структуры $\mathbf{k}=[0\ 0\ 0]$), области 2 (магнитная ячейка удвоена по сравнению с кристаллической, вектор магнитной структуры $\mathbf{k}=[0\ 0\ 1]$) или *G*-типа (см. рисунок 1.1) имеют минимальные энергии. Области величин угла Θ вблизи значений,

определенных из экспериментальной структуры, показаны широкими стрелками на рисунке 5.4 с примерными граничными значениями $5\pi/3$ и $\pi/3$. Широкая стрелка означает, что граница в конкретных соединениях может быть слегка смещена в ту или иную сторону, в зависимости от величин множителей $\frac{\cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^2}$ в выражениях (1.48), (1.53), (1.57) для обменных параметров, которые могут различаться для взаимодействующих пар.

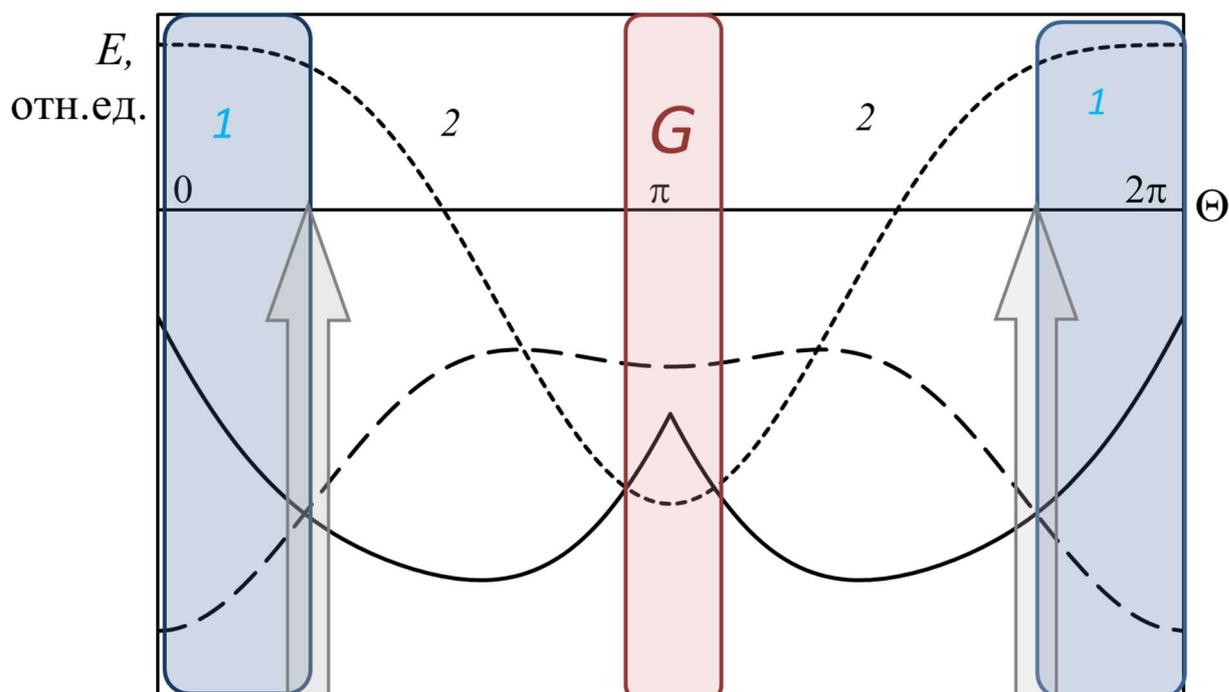


Рисунок 5.4 – Зависимость магнитной энергии различных структур от угла смешивания орбитальных функций Θ с пространственным распределением орбиталей (5.2), (5.4), (5.6); 1, 2 или G обозначают диапазоны углов Θ с разными типами магнитной структуры

Для структур 1 и 2 ферромагнитное взаимодействие в тройке $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, ориентированной вдоль удлиненной связи $\text{Mn}-\text{O}$, существенно более сильное, поэтому сильная конкуренция сверхобменных взаимодействий происходит благодаря антиферромагнитным связям внутри плоскости ac . Результат конкуренции зависит от соотношения параметров антиферромагнитного обмена между разными парами. Граничные значения

между структурами 1 и 2 достигаются при углах Θ , соответствующих соотношению

$$\eta_{AFM} = \frac{2J^{ac,1}S_1}{J^{ac,3}S_2} = 1, \quad (5.7)$$

где полный спин для Mn^{3+} $S_1=2$, а для Mn^{4+} – $S_2=3/2$; $J^{ac,1}$ – антиферромагнитный обменный параметр в паре $Mn^{3+}-Mn^{4+}$; $J^{ac,2}$ обменный параметр в паре $Mn^{4+}-Mn^{4+}$, также антиферромагнитного характера. При $\eta_{AFM} < 1$ реализуется магнитное упорядочение типа 1 без удвоения магнитной ячейки вдоль оси c ; при $\eta_{AFM} > 1$ реализуется магнитное упорядочение типа 2 с удвоением магнитной ячейки вдоль оси c относительно кристаллической ячейки.

Выбор между двумя структурами из области 2 можно сделать с учетом одноионной анизотропии. Локальные легкие оси каждого трехвалентного марганца, как и в чистом манганите или в SE -манганите, расположены вдоль вытянутых связей $Mn-O$. В связи со сменой направлений вытянутых связей (x_p, y_p) легкие магнитные оси различаются в соседних bc -плоскостях, содержащих подрешетки Mn^{3+} . Для незначительно различающихся углов Θ возможны как коллинеарная магнитная структура, так и структура со взаимно перпендикулярными направлениями подрешеточных намагниченностей.

В соответствии с орбитальными структурами рассматриваемых соединений, магнитные структуры состоят из двух блоков: страйпов, состоящих из тримеров $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$ с сильной ферромагнитной связью ($x=2/3, 3/4, 4/5$), и промежуточных страйпов, состоящих из ионов Mn^{4+} . В случае $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ промежуточного страйпа нет, в случае $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ промежуточный страйп состоит из одного слоя Mn^{4+} в плоскости bc , а в случае $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ – из двух слоев Mn^{4+} в плоскости bc .

Рассмотрим подробнее структуры в трех соединениях, в которых орбитально-зарядовая структура типа вигнеровского кристалла была зафиксирована экспериментально [18–20, 76].

Для того чтобы учесть все обменные взаимодействия между ближайшими магнитными соседями, одноионную анизотропию с преобразованием в общую систему координат, а также описать удвоение магнитной ячейки относительно кристаллической, в магнитной ячейке данных соединений необходимо выделить большое количество магнитных подрешеток. Чем больше степень допирования неизовалентной примесью, тем больше магнитных подрешеток требуется для описания структуры.

5.2.1 Магнитная структура $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

Орбитально-зарядовая структура в соединении с $x = 2/3$ такова (см. рисунок 5.1), что для учета всех взаимодействий требуется 24 магнитных подрешетки (рисунок 5.5).

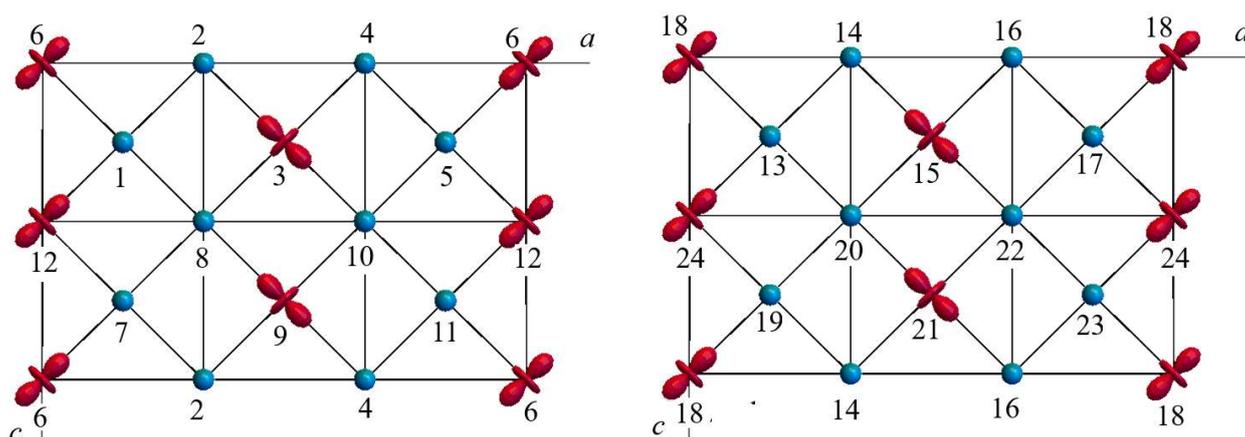


Рисунок 5.5 – Орбитальная структура и модель 24-х подрешеток для определения магнитной структуры для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ в зарядово-упорядоченной фазе. Нумерация магнитных подрешеток в двух соседних ac -плоскостях вдоль оси b

Расчет углов смешивания орбитальных функций (1.15) проведен с использованием экспериментальных данных о кристаллической структуре из работ [18, 19]: $\Theta = 1,71\pi \approx 5\pi/3$.

Кристаллическая и орбитальная структуры допускают три типа магнитных структур (рисунок 5.6).

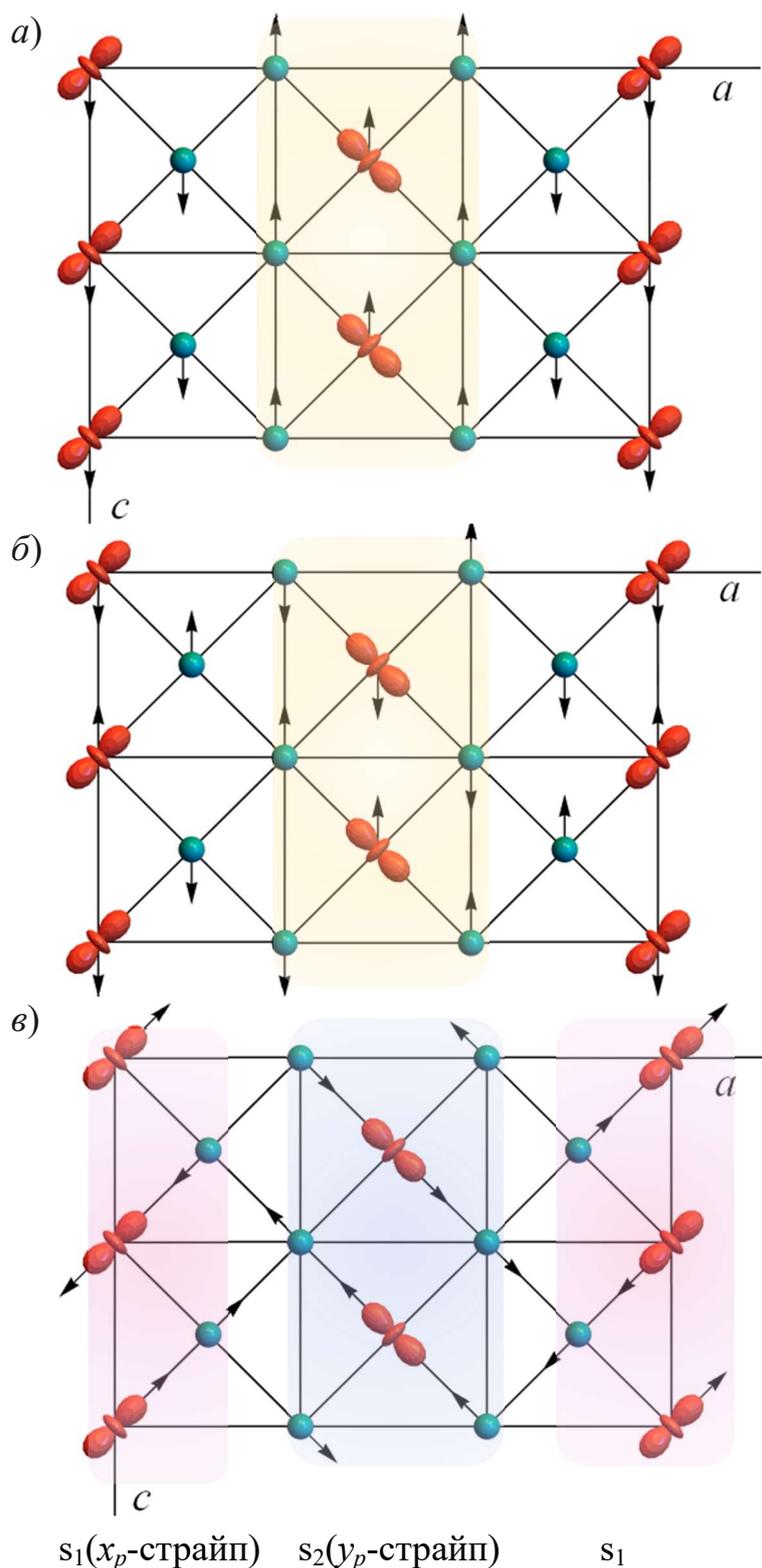


Рисунок 5.6 – Возможные равновесные магнитные структуры $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$.

В соседней плоскости ac направления магнитных моментов противоположны. Подробности для структур a , b , v описаны в тексте

Конкуренция сверхобменных взаимодействий происходит в плоскости ac . Поскольку ферромагнитное взаимодействие в тройке $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$, ориентированной вдоль удлиненной связи $Mn-O$, существенно более сильное, конкуренция сверхобменных взаимодействий происходит благодаря антиферромагнитным связям. В случае, изображенном на рисунке 5.6, *a*, фрустрированной является связь $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$ в направлении короткого расстояния $Mn-O$. В случаях (рисунок 5.6, *б* и *в*) фрустрированные связи расположены зигзагом между ионами Mn^{4+} на границе страйпа из ионов Mn^{4+} . Обменные взаимодействия, рассчитанные с учетом орбитальной структуры, приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Обменные взаимодействия в $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$, рассчитанные для структуры [18].

| Тип пары | Обменные параметры, мэВ |
|-------------------|---|
| $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ | $J_1^b=2,0$ |
| $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ | $J_2^{ac,1}=0,7, J_2^{ac,2}=-10,5$ (внутри тримера) |
| $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ | $J_3^b=1,3, J_3^{ac}=1,0$ |

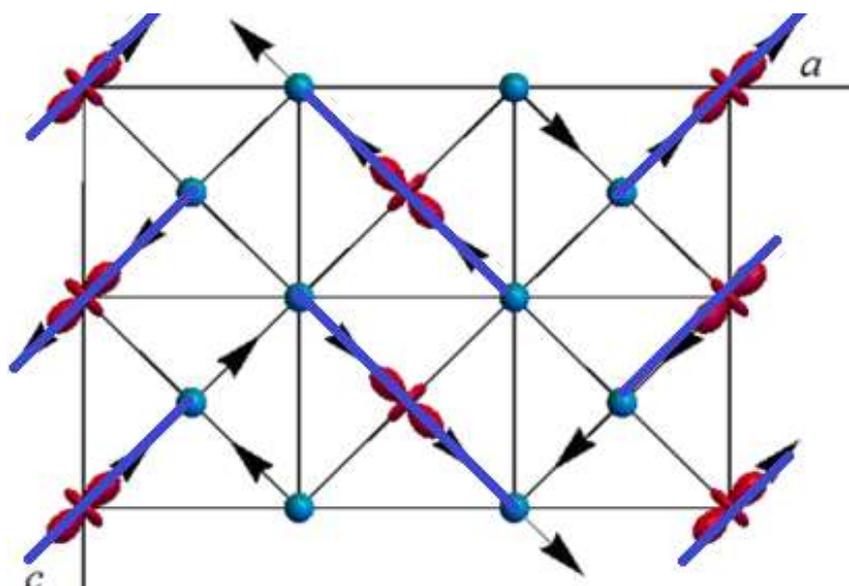
В магнитной структуре выделяются сильно связанные ферромагнитные тримеры, между которыми более слабое антиферромагнитное взаимодействие [186]. В случае, изображенном на рисунке 5.6, *a*, магнитная ячейка совпадает с кристаллической, а в случаях, изображенных на рисунке 5.6, *б* и *в*, магнитная ячейка удваивается вдоль оси c .

В результате поиска минимума магнитной энергии, соответствующей гамильтониану (4.10), смоделирована магнитная структура соединения. В случае $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ основной магнитной структурой является перпендикулярная двухосная структура (рисунок 5.7). Это основное упорядочение магнитных моментов при значениях $\Theta = 5\pi/3$.

Тримеры разделены на плоскости, параллельные bc , внутри которых они антиферромагнитно взаимодействуют вдоль одного из направлений, совпадающего с псевдоперовскитными осями, в связи с учетом одноионной анизотропии (1.63), (1.64).

Угол между тримерами слегка отличается от 90° . В данной работе величина угла между тримерами вычислена равной 80° . Острый угол между направлениями ориентирован симметрично относительно оси a . Экспериментальные данные подтверждают наличие такой магнитной структуры [18, 19], однако различны в конкретных значениях. В работе [19] угол между тримерами составляет 56° , а в [18] – 110° .

а)



б)

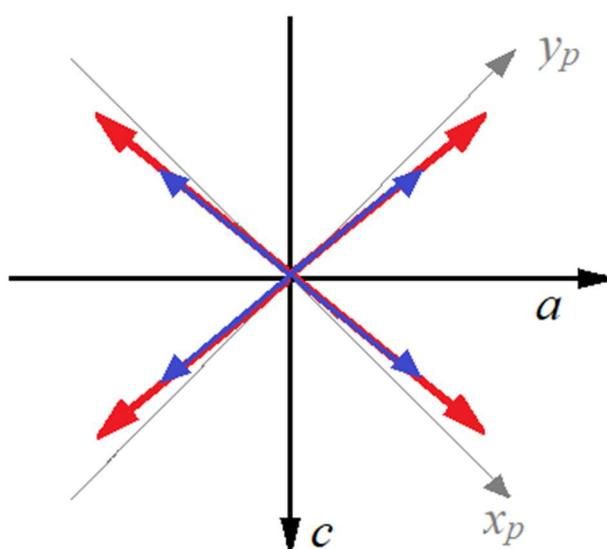


Рисунок 5.7 – Неколлинеарная магнитная структура $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ a – в плоскости ac ; в соседней плоскости подразумеваются противоположные направления моментов; жирные синие линии отмечают ферромагнитные тримеры; b – взаимное расположение скошенных моментов. Длинные красные стрелки обозначают подрешетку Mn^{3+} , короткие синие – Mn^{4+}

5.2.2 Магнитная структура $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$

Орбитально-зарядовая структура в $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ ($x = 3/4$) такова (см. рисунок 5.2), что для учета всех взаимодействий требуется 32 магнитных подрешетки (рисунок 5.8).

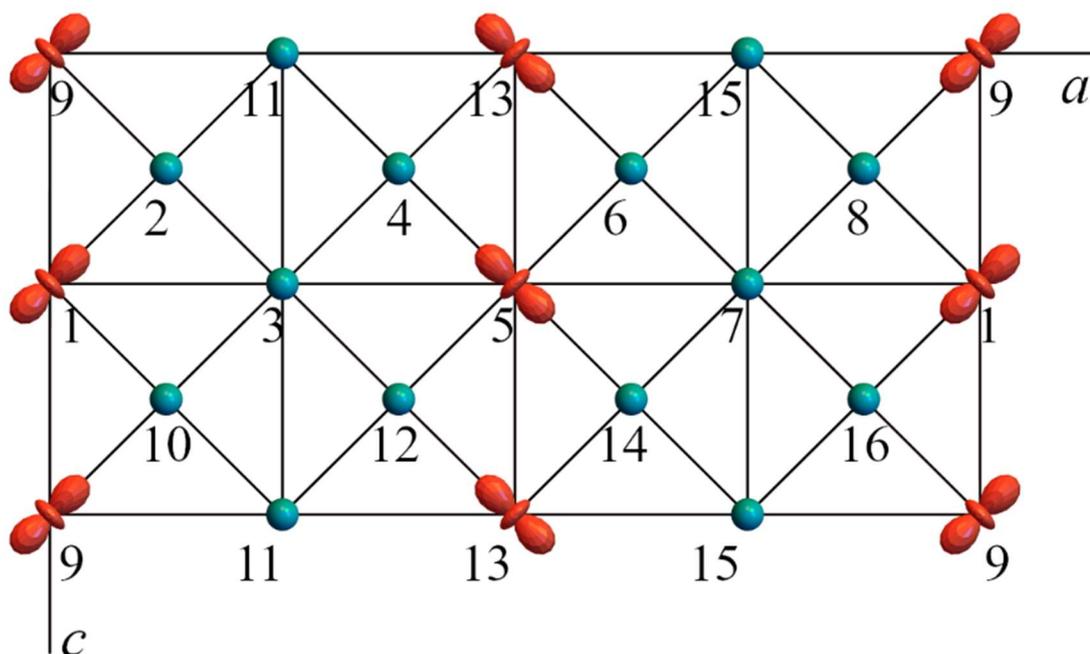


Рисунок 5.8 – Распределение магнитных подрешеток в одной плоскости ac для $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$, в соседней плоскости номер подрешетки увеличивается на 16

В соответствии с орбитальными структурами рассматриваемых соединений, магнитные структуры состоят из двух блоков: страйпов, состоящих из тримеров $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ с сильной ферромагнитной связью, аналогичных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, и промежуточных страйпов, состоящих из ионов Mn^{4+} . В случае $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ промежуточный страйп состоит из одного слоя Mn^{4+} в плоскости bc . Примеры различных магнитных структур для $x=3/4$ приведены на рисунке 5.9.

В случае рисунка 5.9, *a*, фрустрированной является связь $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ в направлении короткого расстояния $\text{Mn}\text{--O}$. В случаях рисунка 5.9, *б*, *в* фрустрированные связи расположены зигзагом между ионами Mn^{4+} по линии связи тримерного страйпа и промежуточного страйпа ионов Mn^{4+} .

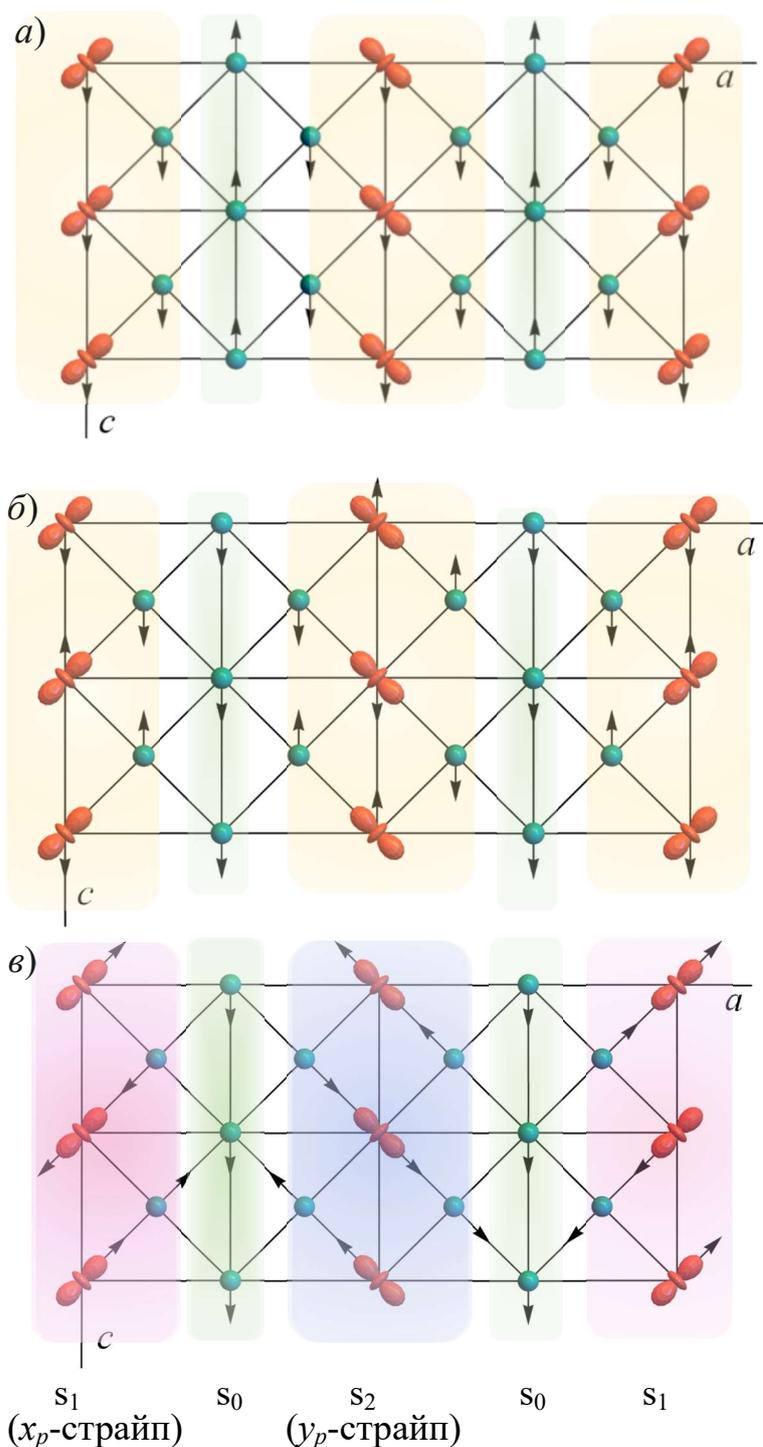


Рисунок 5.9 – Возможные равновесные магнитные структуры $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ с орбитально-зарядовой структурой «вигнеровский кристалл»; в соседней плоскости ac направления магнитных моментов противоположны; a – магнитная структура типа 1 без удвоения магнитной ячейки, b – магнитная структура типа 2 с упорядочением страйпов вдоль орторомбической оси (например, c), c – магнитная структура типа 2 со взаимно перпендикулярным упорядочением страйпов $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ (s_1 и s_2) и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа s_0

Для магнитной структуры типа 2 на рисунке 5.9 приведены две из нескольких возможных магнитных структур. Без строгого учета одноионной анизотропии направления спинов промежуточных страйпов в структурах со взаимно-перпендикулярными направлениями намагниченностей рисунка 5.9, в настолько сильно фрустрированы, что равную энергию имеет магнитное упорядочение со спинами, направленными вдоль любой из орторомбических осей a , b или c .

С учетом орбитальной структуры (5.4) и конфигурации сверхобменных связей (таблица 5.7) были рассчитаны параметры сверхобменных взаимодействий в $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$. Их величины для экспериментально определенных кристаллических структур [20] приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Величины сверхобменных взаимодействий $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$, рассчитанные для структуры [20]

| Тип пары | Величина, мэВ |
|---------------------------------|---|
| $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ | $J_1^b=1,4$ |
| $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ | $J_2^{ac, 1}=2,3/2,4, J_2^{ac, 2}=-12,6/-12,4^\dagger$ (для разных позиций Mn^{3+}) |
| $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ | $J_3^b=1,4, J_3^{ac}=1,2/1,3$ (для разных расстояний в связи со сдвигом) |

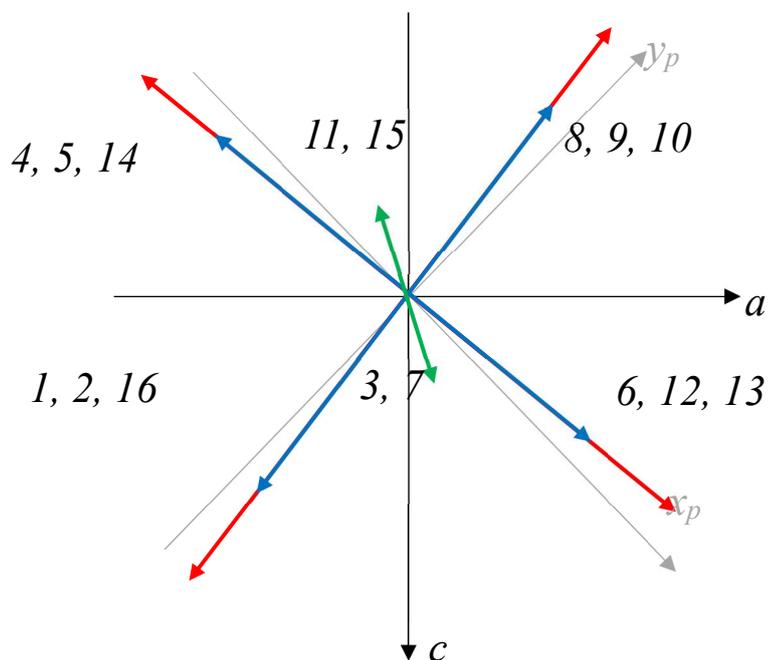
† взаимодействие внутри тримера

В результате поиска минимума магнитной энергии, соответствующей гамильтониану (4.10), смоделирована магнитная структура соединения, аналогичная $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ и состоящая из трех типов страйпов в плоскости bc . Два страйпа $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ имеют основное направление спинов примерно вдоль псевдоперовскитных осей x_p, y_p . Третий – промежуточный – страйп состоит из Mn^{4+} и обладает направлением спинов примерно вдоль оси b , совпадающей с псевдоперовскитной осью z_p . Направления с номерами подрешеток, соответствующих рисунку 5.8, приведены на рисунке 5.10.

Проекция магнитных моментов по отношению к псевдоперовскитным осям x_p, y_p в плоскости ac больше обусловлены экспериментально определенной симметрией кристалла (моноклинной или орторомбической).

Проекции моментов в тримерах $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ отклонены на один и тот же угол (16°) от псевдоперовскитных осей, образуя поворот на этот угол.

a)



b)

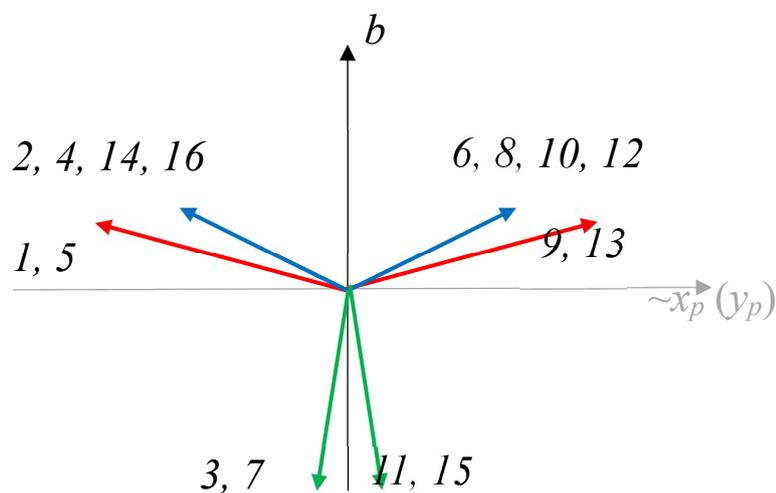


Рисунок 5.10 – Направления магнитных моментов в тримерно-страйповых структурах $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$. Направления магнитных моментов в соседней плоскости ac строго противоположны. Красные стрелки – проекции магнитных моментов Mn^{3+} ; синие стрелки – проекции магнитных моментов Mn^{4+} внутри страйпов $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$; зеленые стрелки – проекции магнитных моментов Mn^{4+} в промежуточных страйпах

В отличие от $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, магнитные моменты в тримерах не параллельны, а отклонены от плоскости ac на разные углы, причем отклонения моментов на трехвалентных марганцах меньше, чем на четырехвалентных. Для $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ в представленной модели угол отклонения магнитного момента Mn^{3+} от плоскости ac составляет 9° , Mn^{4+} внутри тримера – 13° , а в промежуточном страйпе – 81° (рисунок 5.10, *a, б*).

Эти структуры соответствуют волновому вектору $\mathbf{k}=[1/4 \ 0 \ 1/2]$ [20, 181] внутри плоскости ac по сравнению с ячейкой $Pnma$ для чистого манганита. Данный вектор связан только с выбором магнитной ячейки. Удвоение ячейки вдоль оси a и увеличение вдвое количества магнитных подрешеток не противоречит модели в связи со сложной конфигурацией магнитной подсистемы и наличием конкуренции обменных взаимодействий.

5.2.3 Магнитная структура $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$

Орбитально-зарядовая структура в $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ такова (см. рисунок 5.3), что для учета всех взаимодействий требуется 40 магнитных подрешеток (рисунок 5.11).

В соответствии с орбитальными структурами рассматриваемых соединений, магнитные структуры состоят из двух блоков: страйпов, состоящих из тримеров $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ с сильной ферромагнитной связью, аналогичных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, и промежуточных страйпов, состоящих из ионов Mn^{4+} . В случае $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ промежуточный страйп состоит из двух слоев Mn^{4+} в плоскости bc .

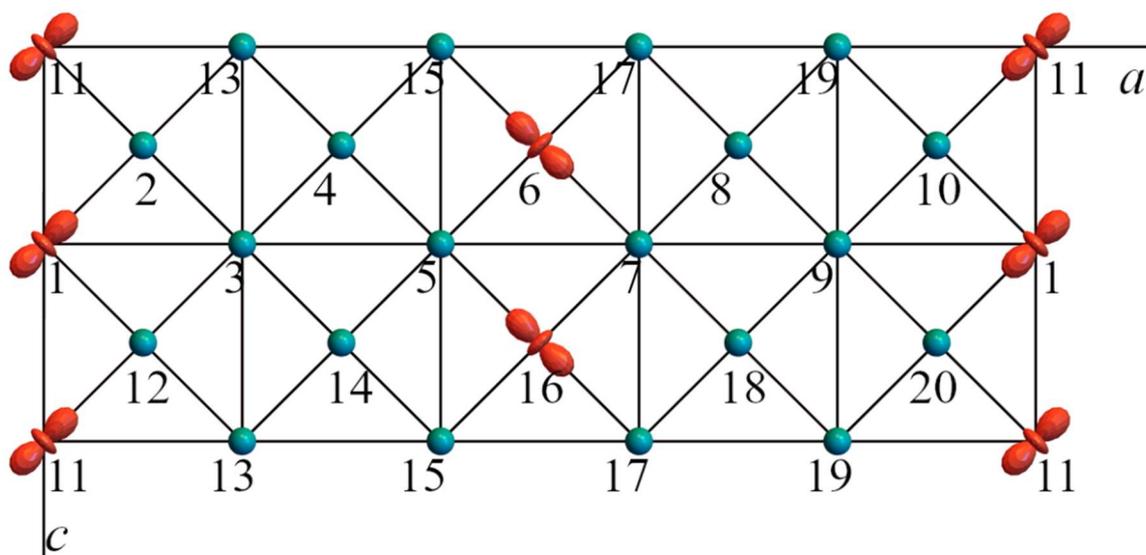


Рисунок 5.11 – Распределение магнитных подрешеток в плоскости ac для $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$, в соседней плоскости номер подрешетки увеличивается на 20

Примеры различных магнитных структур для соединений с зарядово-орбитальным порядком «вигнеровский кристалл» приведены на рисунке 5.12.

В случае рисунка 5.12, a фрустрированной является связь $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ в направлении короткого расстояния $\text{Mn}-\text{O}$. В случаях рисунка 5.12, b , v фрустрированные связи расположены зигзагом между ионами Mn^{4+} по линии связи тримерного страйпа и промежуточного страйпа ионов Mn^{4+} .

Для магнитной структуры типа 2 на рисунке 5.12 приведены по две из нескольких возможных магнитных структур. Без строгого учета одноионной анизотропии направления спинов промежуточных страйпов в перпендикулярных структурах рисунка 5.12, v настолько сильно фрустрированы, что равную энергию имеют спины, направленные вдоль любой из орторомбических осей a , b или c . Их упорядочение может быть как сонаправленным вдоль оси c , так и чередоваться. Для $x=4/5$ промежуточный страйп антиферромагнитен внутри.

С учетом орбитальной структуры (5.6) и конфигурации сверхобменных связей (таблицы 5.10) были рассчитаны параметры сверхобменных взаимодействий. Их величины для экспериментально определенных кристаллических структур [76] приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Величины сверхобменных взаимодействий в $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$, рассчитанные для структуры [76]

| Тип пары | Величина, мэВ |
|---------------------------------|---|
| $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ | $J_1^b=1,8$ |
| $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ | $J_2^{ac,1}=1,6, J_2^{ac,2}=-9,4$ (взаимодействие внутри тримера) |
| $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ | |

В результате поиска минимума магнитной энергии, соответствующей гамильтониану (4.10), смоделирована магнитная структура соединения, аналогичная $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ и состоящая из трех типов страйпов в плоскости bc . Два страйпа $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ имеют основное направление спинов примерно вдоль псевдоперовскитных осей x_p, y_p . Третий – промежуточный – страйп состоит из Mn^{4+} и обладает направлением спинов примерно вдоль оси b , совпадающей с псевдоперовскитной осью z_p . Направления с номерами подрешеток, соответствующих рисунку 5.11, приведены на рисунке 5.13. Проекция магнитных моментов по отношению к псевдоперовскитным осям x_p, y_p в плоскости ac больше обусловлены экспериментально определенной симметрией кристалла (моноклинной или орторомбической). Проекция моментов в тримерах $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ наклонены от псевдоперовскитных осей к оси a , аналогично $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, на угол $\sim 7^\circ$.

В отличие от $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, магнитные моменты в тримерах не параллельны, а отклонены от плоскости ac на разные углы, причем отклонения моментов на трехвалентных марганцах меньше, чем на четырехвалентных. Для $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ углы отклонения магнитного момента от плоскости ac больше: $\text{Mn}^{3+} - 14^\circ$, Mn^{4+} внутри тримера – 20° , а в промежуточном страйпе магнитные моменты Mn^{4+} упорядочены антиферромагнитно в направлении оси b (рисунок 5.13).

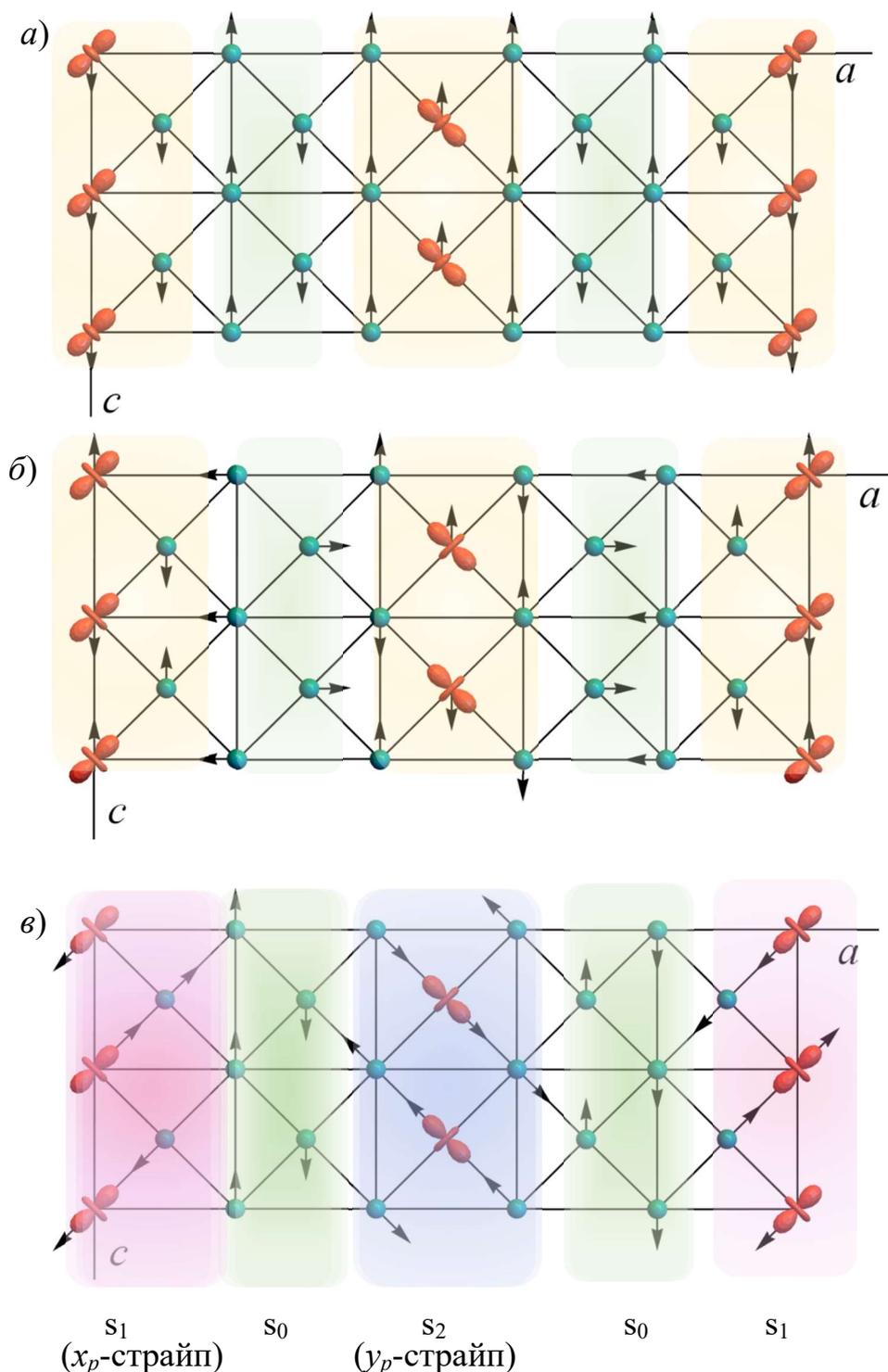
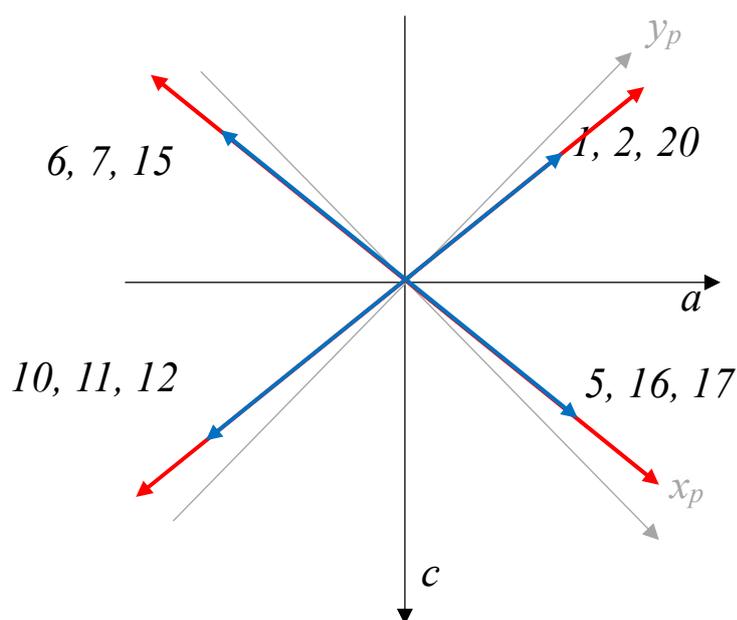


Рисунок 5.12. Возможные равновесные магнитные структуры манганитов с орбитально-зарядовой структурой «вигнеровский кристалл», для $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$. В соседней плоскости ac направления магнитных моментов противоположны. a – магнитная структура типа 1 без удвоения магнитной ячейки, b – магнитная структура типа 2 с упорядочением страйпов вдоль орторомбической оси (например, c), v – магнитная структура типа 2 со взаимно перпендикулярным упорядочением страйпов $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ (s_1 и s_2) и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа s_0

a)



б)

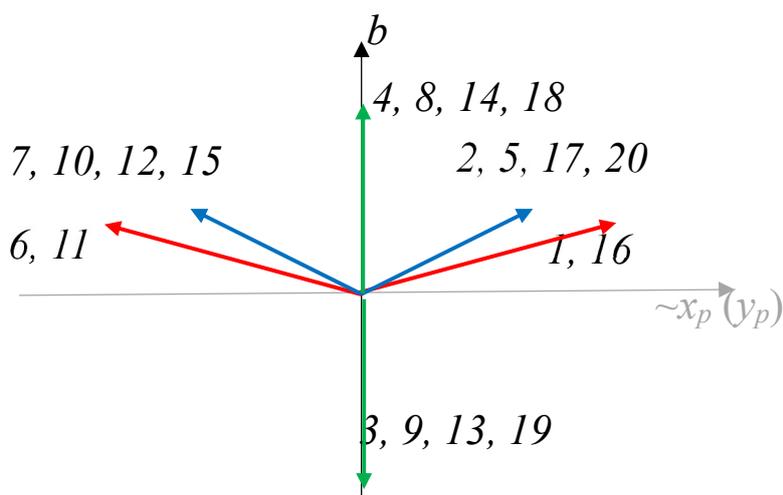


Рисунок 5.13 – Направления магнитных моментов в тримерно-стриповых структурах $\text{Vi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$. Направления магнитных моментов в соседней плоскости ac строго противоположны. Красные стрелки – проекции магнитных моментов Mn^{3+} ; синие стрелки – проекции магнитных моментов Mn^{4+} внутри стрипов $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$; зеленые стрелки – проекции магнитных моментов Mn^{4+} в промежуточных стрипах

Эти структуры соответствуют волновому вектору $\mathbf{k}=[1/5\ 0\ 1/2]$ для $x=4/5$ внутри плоскости ac по сравнению с ячейкой $Pnma$ для чистого манганита. Данный векторы связан только с выбором магнитной ячейки. Удвоение ячейки

вдоль оси a и увеличение вдвое количества магнитных подрешеток не противоречит модели в связи со сложной конфигурацией магнитной подсистемы и наличием конкуренции обменных взаимодействий.

Магнитные упорядочения, полученные в данной модели для $x=3/4$ и $4/5$, противоречат ранним экспериментам для похожих соединений [6, 14] и отличаются от более современных работ [15, 20, 76, 115, 150, 181, 182, 185, 187]. В работах [15, 20, 76, 115, 150, 181, 182, 185, 187] магнитная структура псевдоперовскитных манганитов с высокой концентрацией неизовалентной примеси предполагалась C -типа, $C+G$ -типа или локально-упорядоченная типа кластерного стекла (CG). Принимая во внимание зарядово-орбитальное упорядочение в модели вигнеровского кристалла в случаях рассматриваемых кристаллов $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ (см. рисунки 5.2 и 5.3), в представленной модели C -структура обладает значительно более высокой энергией, чем линии рисунка 5.4 и имеет большее число фрустрированных сверхобменных связей, чем упорядочения рисунков 5.10 и 5.13. Магнитное упорядочение, предсказанное в данной работе, похоже на упорядочения в другом зарядово-упорядоченном соединении $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ в связи с похожей зарядово-орбитальной структурой [18, 19]. Авторы экспериментальной работы [181] предложили описание в виде смешивания структур C -типа и вигнеровского кристалла, хотя и упомянули про то, что данные допускают и другие интерпретации. Магнитная структура вигнеровского кристалла из работы [181] отличается от предложенной в данной работе и изображенной на рисунках 5.10, 5.13. Авторы работ [15, 115] также предположили магнитное состояние типа кластерного стекла (CG). Это упорядочение не может быть описано в рамках модели регулярного кристалла, предлагаемой здесь. Зарядово-орбитальное упорядочение на рисунках 5.2, 5.3 допускает и более сложные структуры, построенные из страйпов вдоль оси c . В работе [181] предполагалось, что помимо предполагаемого C -типа как в классических работах [6, 14], возможно и большее количество магнитных подрешеток (32 или 36).

Направления спинов примерно вдоль оси b в промежуточных страйпах отличаются от основных направления экспериментальных структур в плоскости ac [20]. В представленной модели упорядочение магнитных моментов вдоль оси b получаются благодаря неколлинеарным компонентам магнитного упорядочения вдоль оси b в тримерах. Эти компоненты моделируются благодаря поворотным искажениям кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+} (см. таблицы 5.6, 5.9). При использовании альтернативных кристаллических структур при описании экспериментальных спектров искажения октаэдров вокруг ионов Mn^{3+} могут иметь другую пространственную симметрию, таким образом недиагональные компоненты одноионной анизотропии приведут к другой неколлинеарной структуре. Кроме того, не учтены анизотропные взаимодействия подрешеток Mn^{4+} . Так, например, в $CaMnO_3$ имеется легкая ось антиферромагнетизма [44], но ее направление и анизотропия в литературе не описаны. В соединении $Bi_{0,06}Ca_{0,96}MnO_3$, близком по составу к $CaMnO_3$, направление магнитных моментов определено как $\mathbf{M}=[0 \ 0,76 \ 2,26]$ [181], то есть имеет легкую ось близкую к направлению оси c , а значит, существуют анизотропные взаимодействия, связанные с ионами Mn^{4+} и не учтенные в настоящей работе. Уточнить наличие компонент магнитной структуры вдоль оси b могли бы полевые зависимости суммарной намагниченности или спектров антиферромагнитного резонанса.

5.3 Расчет дисперсионных и полевых зависимостей спектров спиновых волн

Рассчитанный спектр спиновых волн состоит для $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ из 24 ветвей (см. рисунок 5.14), так как использована модель 24 подрешеток.

Тримерно-страйповая квази-низкоразмерная структура $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ предполагает другой вид спин-волновой дисперсионной зависимости, чем зигзагообразный страйп в $R_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ($R=La, Pr, Tb$). Это связано с разной

организацией страйпа, его внутренней структурой и межстрайповым взаимодействием.

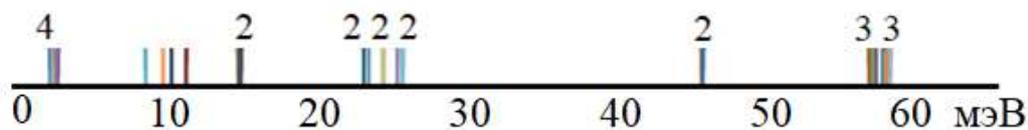


Рисунок 5.14 – Спектр спиновых волн в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Числа над диаграммой – это количество ветвей спектра

Соединения с высокой концентрацией примеси в зарядово-упорядоченной фазе обладают магнитной структурой, существенно отличающейся от соединений с $x = 1/2$. Тримерно-страйповая магнитная структура для манганита с концентрацией неизовалентной примеси $x = 2/3$ приводит полевой зависимости магнитного момента, характеризующейся двумя легким осями. Направления магнитных моментов подрешеток в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ имеют необычную зависимость от внешнего магнитного поля (рисунок 5.15 а, б).

Если внешнее поле направлено вдоль одной из псевдоперовскитных осей кристалла – x_p или y_p – его направление параллельно одному из страйпов, составленных из одинаково ориентированных тримеров $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ (s_1 или s_2) и перпендикулярно другому (s_2 или s_1).

Поскольку связь между страйпами фрустрирована, зависимости их магнитных моментов от внешнего магнитного поля похожи в двух различных направлениях (x_p и y_p). Магнитные подрешетки, перпендикулярные ко внешнему магнитному полю, стремятся выстроиться вдоль направления поля. Сонаправленные полю подрешетки демонстрируют переход типа спин-флоп. Спин-флоп переход не острый, потому что взаимодействие между страйпами слабое и фрустрированное, при этом в соседнем страйпе спин-флоп переход отсутствует. Оцененное значение поля спин-флоп перехода в рамках предложенной модели – $H_c = 27$ Тл.

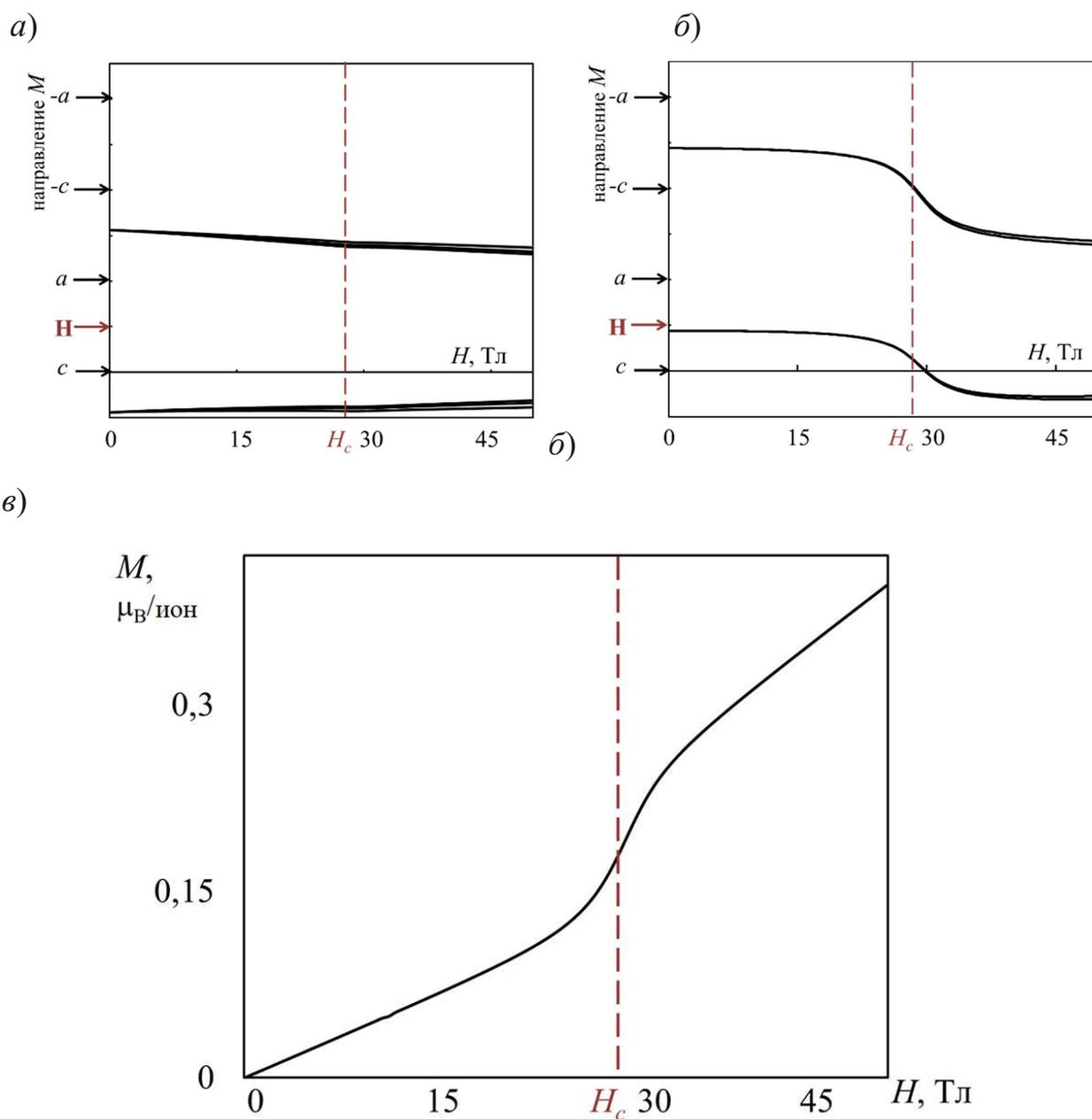


Рисунок 5.15 – Зависимость характеристик магнитной структуры $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ от внешнего магнитного поля, направленного вдоль любой из осей тримеров x_p и y_p ; a – зависимость подрешеточной намагниченности от направления поля для коллинеарных тримеров (например, для s_1 , если магнитное поле направлено вдоль x_p); $б$ – зависимость подрешеточной намагниченности от направления поля для ортогональных тримеров (например, для s_2 , магнитное поле направлено вдоль x_p); $в$ – суммарный магнитный момент на ион (магнитное поле направлено вдоль x_p или y_p)

Поле спин-флоп перехода сонаправленных страйпов предположительно больше, чем в половинно-допированных (поле $H_c \sim 6$ Тл [176] и 11 Тл на рисунке 4.24, a) и чистых манганитах ($H_{c1} \sim 20$ Тл в и на рисунке 3.10). Это можно объяснить преобладанием антиферромагнитных пар при увеличении

концентрации примеси. Среднее значение параметров одноионной анизотропии на каждый ион марганца при этом уменьшается, поскольку количество ионов Mn^{4+} без одноионной анизотропии растет в случаях $x = 1/2$ и $x = 2/3$.

Зависимость суммарной намагниченности от внешнего магнитного поля приведена на рисунке 5.15, *в* и имеет одинаковый вид в обоих направлениях. Зависимость выглядит похожей на аналогичную для LaMnO_3 (см. рисунок 3.13), то есть как в неколлинеарном антиферромагнетике вдоль направления легкой оси. Здесь, в отличие от чистого (см. рисунок 3.11) и половинно-допированного манганита (см. рисунок 4.16), нет резкого скачка полевой зависимости суммарной намагниченности. Кривая намагниченности испытывает мягкий перегиб вследствие вкладов от перпендикулярного страйпа. Точка перегиба кривой намагниченности соответствует частичному спин-флопу (для одного типа страйпов) при $H_c = 27$ Тл. Определяющим вкладом в зависимость на рисунке 5.15, *в* является компонента, параллельная направлению поля (при $H = 0$ Тл). Поле спин-флопа зависит от одноионной анизотропии и антиферромагнитных взаимодействий и менее – от ферромагнитного параметра.

Спин-флоп переход для $x = 3/4$ и $x = 4/5$ возможен как при направлении внешнего магнитного поля вдоль легкой оси одного из тримеров, аналогично $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, так и при направлении поля вдоль оси b . Величины этих полей в сравнении с полем для $x = 2/3$ приведены в таблице 5.14. Поля спин-флоп переходов уменьшаются с увеличением допирования, так как уменьшаются величины антиферромагнитного обмена между Mn^{4+} и увеличивается количества фрустрированных связей.

Таблица 5.14 – Предполагаемые величины полей спин-флоп переходов

| Соединение | Направление внешнего магнитного поля | Величина поля спин-флоп перехода, Тл |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ | x_p, y_p b | 27 – |
| $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ | x_p, y_p b | 12 9,4 |
| $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ | x_p, y_p b | 10 5,6 |

Зависимость энергии низкочастотных мод антиферромагнитного резонанса от внешнего магнитного поля в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости ac является характерной для спин-флоп перехода (рисунок 5.16). В связи с увеличением числа подрешеток предполагается, что в низкоэнергетической части спектра будут наблюдаться четыре моды (вместо двух), как в классическом антиферромагнетике [79] или в LaMnO_3 [116].

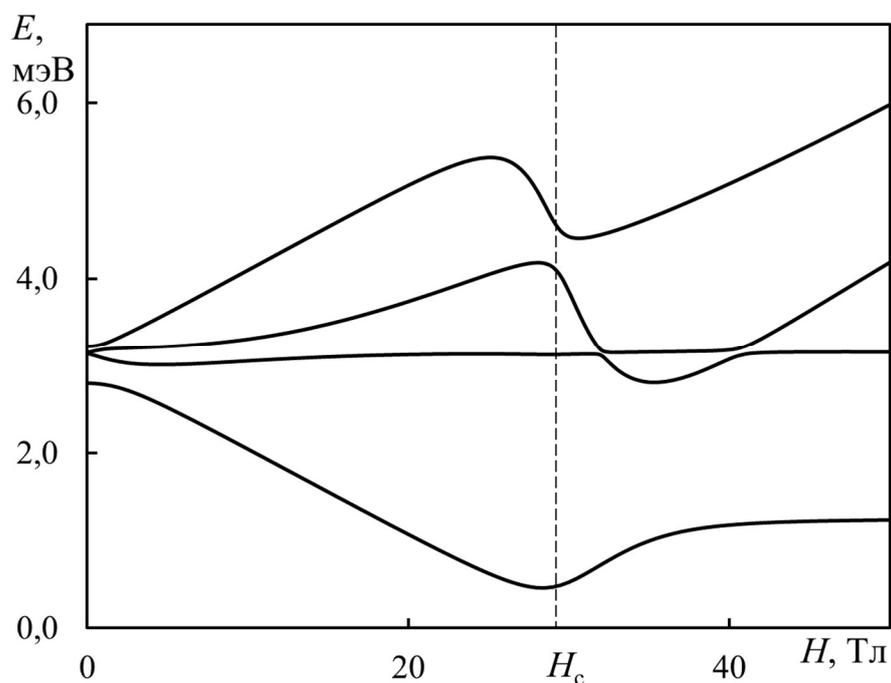


Рисунок 5.16 – Расчетная полевая зависимость спектра антиферромагнитного резонанса нижних ветвей для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ в направлении внешнего магнитного поля вдоль тримеров (см. рисунок 5.7, а)

Выводы главы 5

Рассмотрены кристаллы высокодопированных псевдоперовскитных манганитов с концентрацией неизовалентной примеси $x=2/3$, $3/4$, $4/5$ и зарядово-орбитальной структурой типа «вигнеровский кристалл».

Вследствие особого зарядово-орбитального упорядочения, в рассмотренных соединениях присутствует конкуренция сверхобменных взаимодействий между ближайшими соседями внутри псевдокубической магнитной ячейки. Конкуренция обменных взаимодействий описана количественно в модели орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия.

В зависимости от соотношения величин антиферромагнитных взаимодействий внутри плоскости ac возможны два типа магнитного упорядочения: с волновыми векторами $\mathbf{k}=[0\ 0\ 0]$ и $\mathbf{k}=[0\ 0\ 1/2]$.

Величины симметризованных e_g -искажений приводят к магнитному упорядочению с волновым вектором $\mathbf{k}=[0\ 0\ 1/2]$ относительно кристаллической ячейки. Уточнение магнитной структуры (направления спинов, легкие оси) выполнено при учете орбитально-зависимой одноионной анизотропии ионов Mn^{3+} . Анизотропия Mn^{3+} в сочетании с обменными взаимодействиями определяет легкие оси не только подрешетки трехвалентных марганцев, но и создает наведенную анизотропию в подрешетках четырехвалентных марганцев, не обладающих собственной одноионной анизотропией второго порядка по спинам.

В результате моделирования магнитная структура разделилась на три типа страйпов: два страйпа, состоящих из тримеров $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$, обладающих легкими осями направленными под небольшим углом к псевдоперовскитным осям x_p , y_p , при этом легкая ось одинакова в каждом страйпе ($x=2/3$, $3/4$ и $4/5$); промежуточный страйп, состоящий из ионов Mn^{4+} , с легкой осью, направленной вдоль псевдоперовскитной оси z_p , совпадающей с орторомбической осью b (для $x=3/4$ и $4/5$).

Компоненты магнитной структуры вдоль оси b не подтверждены на эксперименте, поэтому в работе предлагается проверить их наличие с помощью зависимости магнитных моментов или частот нижних ветвей антиферромагнитного резонанса от внешнего поля, направленного вдоль оси b . Такие зависимости могут проверить наличие спин-флоп перехода в полях <10 Тл.

Принятые до настоящего времени при описании высокодопированных псевдоперовскитных манганитов магнитные структуры C - и G -типов не совместимы с орбитально-зарядовым упорядочением типа «вигнеровский кристалл».

Исследования, приведенные в данной главе, опубликованы в работах А8, А9, А17–А26.

Заключение

В работе предложена полуфеноменологическая модель сверхобменного взаимодействия для диэлектрических псевдоперовскитных манганитов. Применение данной модели к ряду соединений позволяет сформулировать следующие **выводы**.

1. Модель орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия, обоснованная микроскопически, учитывает кристаллическую, зарядовую и орбитальную структуры. Установлена количественная связь между орбитальной и магнитной подсистемами в чистых и зарядово-упорядоченных манганитах с концентрацией щелочноземельной примеси $x=1/2, 2/3, 3/4, 4/5$. Получены параметры орбитальных зависимостей обменного взаимодействия для пар ионов $Mn^{3+}-Mn^{3+}$, $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ в кислородном окружении. Орбитальная зависимость сверхобменного взаимодействия использована для моделирования влияния внешних воздействий (магнитного поля, давления, немагнитного замещения Mn^{3+}) на магнитную структуру манганитов.
2. Установлено, что орбитально-зависимые магнитные взаимодействия являются причиной магнитной анизотропии (одноионной, индуцированной обменным полем), которая определяет детали магнитной структуры. Несмотря на определяющий характер орбитальной зависимости анизотропии, при рассмотрении такого вида взаимодействия следует учитывать небольшие по величине поворотные искажения, которые позволяют выделить магнитную легкую ось (или оси) в кристалле и сильно изменить зависимость частот магнитных возбуждений от величины и направления внешнего магнитного поля. Развита методика определения многоподрешеточных неколлинеарных

- магнитных структур в манганитах при наличии подрешетки янтеллеровских ионов.
3. Установлено, что орбитально-зависимые обменные взаимодействия ближайших магнитных соседей в орторомбических манганитах $R\text{MnO}_3$ приводят к магнитной структуре A -типа. Показано, что орбитальная зависимость сверхобменных параметров определяет барическую зависимость температуры Нееля в LaMnO_3 наряду с традиционной зависимостью от расстояния между магнитными ионами. Объяснены изменения магнитной структуры, происходящие при увеличении концентрации немагнитной примеси Ga^{3+} в $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, в модели зависимости сверхобменного взаимодействия от концентрации примеси, учитывающей динамические и статические составляющие орбитальных состояний магнитных ионов в кристалле.
 4. Показано, что орбитально-зависимые обменные взаимодействия в ряде соединений манганитов приводят к квази-низкоразмерной магнитной структуре, состоящей из ферромагнитных зигзагов, связанных антиферромагнитно ($R_{1/2}A_{1/2}\text{MnO}_3$). Установлено, что зависимость от орбитальной структуры приводит также к конкуренции сверхобменных взаимодействий между ближайшими соседями в псевдоперовскитной магнитной ячейке в соединениях ViMnO_3 , $\text{Vi}_{1/2}(\text{Ca},\text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$, $\text{Vi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$. Показано, что незначительные изменения в угловом параметре, характеризующем смешивание орбитальной части волновых функций основного состояния, приводят к изменению типа (ферромагнитная или антиферромагнитная) магнитной структуры, а также ее волнового вектора.
 5. Для зарядово-упорядоченных манганитов с высокой концентрацией неизовалентной примеси предложена тримерно-страйповая модель магнитной структуры, обусловленная зарядово-орбитальной структурой типа «вигнеровский кристалл». Такая магнитная структура описывает

экспериментальные данные для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ($x=2/3$) и может быть предложена для обсуждения для более высоких концентраций ($x=3/4$, $4/5$).

6. Рассчитаны дисперсионные зависимости спектров спиновых волн и зависимости от внешнего магнитного поля магнитной структуры и спектров спиновых волн и антиферромагнитного резонанса для диэлектрических манганитов. Данные зависимости позволяют уточнить магнитную структуру и микроскопические причины ее формирования, выделить основные и второстепенные механизмы формирования магнитной структуры. Показано, что характерные особенности зависимостей спектров определяются орбитальной структурой кристалла.

Полученные фундаментальные результаты описывают влияние орбитальных и зарядовых упорядочений на магнитные свойства диэлектрических кристаллов. Расчеты демонстрируют особенности спиновой динамики многоподрешеточных магнетиков. Результаты моделирования дисперсионных зависимостей спиновых волн и спектров магнитного резонанса могут дать возможность экспериментального изучения магнетиков со сложной структурой. Моделирование влияния внешних воздействий позволяет предположить использование данного класса соединений в качестве кристаллов с контролируемыми свойствами.

Благодарности

Диссертационная работа посвящена светлой памяти моего учителя, профессора Никифорова Анатолия Елеферьевича. Выражаю глубокую благодарность коллегам, работавшим со мной в разное время в УрФУ, а именно Попову Сергею Эдуардовичу, Чернышову Владимиру Артуровичу, Лесковой Юлии Владимировне, Можегорову Алексею Анатольевичу, Заяц (Агзамовой) Полине Александровне, Фирсину Антону Александровичу, Котоманову Сергею Владимировичу, Ларину Александру Вячеславовичу, Ефремову Андрею Викторовичу, Никитиной Татьяне Олеговне, а также Козленко Денису Петровичу из ОИЯИ (г. Дубна).

Огромную поддержку при написании работы оказала заведующая кафедрой «Естественнонаучные дисциплины» УрГУПС профессор Тимофеева Галина Адольфовна.

Также благодарю всех рецензентов моих публикаций. Ваши замечания внесли неоценимый вклад в мою работу.

Особая благодарность моей семье: супругу, детям и родителям, верившим в меня и помогавшим организовать процесс написания работы.

Приложение 1 Определение параметров зависимости сверхобменного взаимодействия от орбитального состояния пары ионов марганца в октаэдрическом кислородном окружении

Несмотря на наличие микроскопической теории сверхобменного взаимодействия (см., например, [54]), для манганитов накоплен достаточный объем экспериментальных данных, чтобы выполнить феноменологическую подгонку и найти параметры зависимости обменных интегралов от орбитального состояния для случая 180-градусной конфигурации пары. Кроме того, предположение, что микроскопические параметры не зависят от типа $3d$ -иона, а зависят только от лигандов, составляющих октаэдрическое окружение каждого магнитного иона, является достаточно спорным.

П1.1 Оценка параметров сверхобменной связи для пары $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ в кислородном окружении

Обменное взаимодействие в зависимости от угла смешивания орбитальных функций и параметров кристаллической структуры выражается с помощью формул (1.48), (1.49), (3.9) для соединений $RMnO_3$ ($R = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}$).

Температура Нееля вычисляется по формуле (3.10) по теории среднего поля с учетом завышения этого приближения для подгонки параметров используется величина T_N^{theor} / η ($\eta=1,48$). Для определения параметров зависимости (1.48), (1.49), (3.9) $J_{0,1}$, α , β составлена функция:

$$\begin{aligned}
 F(J_{0,1}; \alpha; \beta) = & \sum_{i=1,2} \left(\frac{(J_{\text{theor}}^b(\text{LaMnO}_3) - J_{i,\text{exp}}^b(\text{LaMnO}_3))^2}{(J_{i,\text{exp}}^b(\text{LaMnO}_3))^2} \right. \\
 & \left. + \frac{(J_{\text{theor}}^{ac}(\text{LaMnO}_3) - J_{i,\text{exp}}^{ac}(\text{LaMnO}_3))^2}{(J_{i,\text{exp}}^{ac}(\text{LaMnO}_3))^2} \right) + \\
 & + \sum_{\substack{R=\text{Pr}, \\ \text{Nd}}} \left(\frac{T_N^{\text{theor}}(\text{RMnO}_3) / \eta - T_N^{\text{exp}}(\text{RMnO}_3)}{T_N^{\text{exp}}(\text{RMnO}_3) / \eta} \right)^2
 \end{aligned} \tag{П1.1}$$

и определен ее минимум. Экспериментальные данные, использованные для подгонки, собраны в таблице П1.1.

Таблица П1.1 – Экспериментальные данные для оценки параметров зависимости сверхобменных интегралов в паре $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$

| Соединение | Экспериментальные данные |
|--------------------|--|
| LaMnO ₃ | $J^b = 13,4 \text{ К}, J^a = -19,2 \text{ К}$ [71] |
| | $J^b = 14,0 \text{ К}, J^{ac} = -19,4 \text{ К}$ [116] |
| | $\Theta = 187^\circ, 73^\circ, r_b = 1,964 \text{ \AA}, r_{ac} = 2,042 \text{ \AA}, \varphi_b = 155,2^\circ, \varphi_{ac} = 153,8^\circ$ [108] |
| PrMnO ₃ | $T_N = 91 \text{ К}$ [14] |
| | $\Theta = 301^\circ, 29^\circ, r_b = 1,944 \text{ \AA}, r_{ac} = 2,066 \text{ \AA}, \varphi_b = 154,4^\circ, \varphi_{ac} = 148,3^\circ$ [14] |
| NdMnO ₃ | $T_N = 85 \text{ К}$ [111] |
| | $\Theta = 290^\circ, 70^\circ, r_b = 1,931 \text{ \AA}, r_{ac} = 2,083 \text{ \AA}, \varphi_b = 156,2^\circ, \varphi_{ac} = 144,1^\circ$ [111] |

П1.2 Оценка параметров сверхобменной связи для пары $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ в кислородном окружении

Сверхобменное взаимодействие в такой паре не зависит от орбитальной структуры, т. к. ион Mn^{4+} не обладает орбитально-вырожденным состоянием; экспериментальных данных по обменному взаимодействию в этих парах недостаточно. Для оценки параметров использовались теория среднего поля для вычисления температуры Нееля и экспериментальные значения

температуры Нееля в CaMnO_3 . Обменное взаимодействие при этом определяется формулой (1.57), а температуры Нееля выражается из (2.19) как:

$$T_N^{\text{theor}} = 2S(J^b + 2J^{ac}), \quad \text{где } S=3/2. \quad (\text{П1.2})$$

Тогда параметр $J_{0,3}$ вычисляется как:

$$J_{0,3} = \frac{T_N}{2S \left(\frac{\cos^2 \varphi_b}{r_b^{10}} + 2 \frac{\cos^2 \varphi_{ac}}{r_{ac}^{10}} \right)}. \quad (\text{П1.3})$$

Экспериментальные данные, использованные в формулах (П1.2), (П1.3), собраны в таблицу П1.2.

Таблица П1.2 – Экспериментальные данные для оценки параметров зависимости сверхобменных интегралов в паре $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{4+}$

| Соединение | Экспериментальные данные |
|------------------|---|
| CaMnO_3 | $T_N = 110\text{--}130 \text{ К}$ [44] |
| | $r_b = 1,895 \text{ \AA}$, $r_{ac} = 1,9 \text{ \AA}$, $\varphi_b = 158,6^\circ$, $\varphi_{ac} = 157,2^\circ$ [123] |

П1.3 Оценка параметров сверхобменной связи для пары $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ в кислородном окружении

Параметры обменного взаимодействия именно в этих парах были пересмотрены по сравнению с работами [A3–A9] в связи появлением и обсуждением данных экспериментальных работ по спиновым волнам в зарядово-упорядоченной фазе половинно-допированных манганитов [171–171]. При наличии таких экспериментов подгонять микроскопические параметры для описания макроскопических свойств именно манганитов не имеет смысла.

Для определения параметров зависимости (1.53)–(1.55) $J_{0,2}$ и α' была минимизирована функция:

$$F(J_{0,2}; \alpha') = \sum_i \left(\frac{(J_{i,\text{theor}}^{ac,1} - J_{i,\text{exp}}^{ac,1})^2}{(J_{i,\text{theor}}^{ac,1})^2} + \frac{(J_{i,\text{theor}}^{ac,2} - J_{i,\text{exp}}^{ac,2})^2}{(J_{i,\text{theor}}^{ac,2})^2} \right). \quad (\text{П1.4})$$

Экспериментальные данные, использованные для нее, собраны в таблице П1.3.

Таблица П1.3 – Экспериментальные данные для оценки параметров зависимости сверхобменных интегралов в паре $Mn^{4+}-Mn^{3+}$.

| Соединение | Экспериментальные данные |
|---|--|
| $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3, x \approx 0,5$ | $J^{ac,1} = -6,76$ мэВ, $J^{ac,2} = 0,75$ мэВ [174] |
| $Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ | $J^{ac,1} = -9,1$ мэВ, $J^{ac,2} = 0,45$ мэВ [172] |
| $Pr_{0,5}Sr_{0,41}Ca_{0,09}MnO_3$ | $\varphi = 163,2^\circ, 169,5^\circ, r_{ac} = 1,90, 1,95, 1,89, 2,06(\text{Å}), \Theta = 298^\circ, 62^\circ$ [151] |
| $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ | $r_{ac} = 1,93, 2,07, 2,06, 1,92, 1,91(\text{Å}), \varphi = 161,0^\circ, 161,6^\circ, 163,1^\circ, 163,6^\circ, \Theta = 300^\circ, 54^\circ$ [13] |
| $La_{1/2}Sr_{3/2}MnO_4,$ $LaSr_2Mn_2O_7$ | $\Theta \approx 300^\circ, 60^\circ, \varphi \approx 180^\circ, r_{ij} \approx 1,93\text{Å}$ [159, 161] |
| $Pr(Ca_{0,9}Sr_{0,1})_2Mn_2O_7$ | $J^{ac,1} = -11,4$ мэВ, $J^{ac,2} = 1,35$ мэВ [173] |
| $La_{1/2}Sr_{3/2}MnO_4$ | $J^{ac,1} = -9,98$ мэВ, $J^{ac,2} = 1,83$ мэВ [171] |

В тех экспериментах, где для соединений отсутствует подробная кристаллическая структура и нет возможности рассчитать орбитальную структуру по формулам (1.15)–(1.18), (1.29), (1.31), принята примерная орбитальная структура, какой ее предлагают авторы экспериментальных работ.

При использовании примерных параметров кристаллической и орбитальной структур для всех зарядово-упорядоченных манганитов ($\Theta \approx 300^\circ, r \approx 1,95 \text{ Å}, \varphi \approx 160^\circ$) изменения в значениях параметров $J_{0,2}$ и α' составляют не более 10 %. Этой точности достаточно для описания рассматриваемых макроскопических магнитных характеристик и особенностей. При этом такая грубая оценка не меняет пограничных значений углов орбитальной структуры в зависимостях.

Приложение 2 Определение постоянной P одноионной анизотропии для трехвалентного иона марганца в кислородном октаэдрическом окружении

Для оценки параметра P рассчитаны частоты двух нижних ветвей антиферромагнитного резонанса с использованием гамильтониана (3.12). Параметр P анизотропии в виде (1.63), (1.64) варьировался от 1,0 К до 2,0 К.

Численно полученная величина средней энергии двух нижних ветвей в Γ -точке магнитной зоны Бриллюэна $(\Delta E_1 + \Delta E_2)/2$ сравнивалась с величиной щели в работах [116, 117, 119] и со средним от двух энергий, полученных в работе [71]. Иллюстрация процедуры подгонки помещена на рисунке П2.1, в работе были использованы данные, обозначенные цифрами 1, 2, 3, 4.

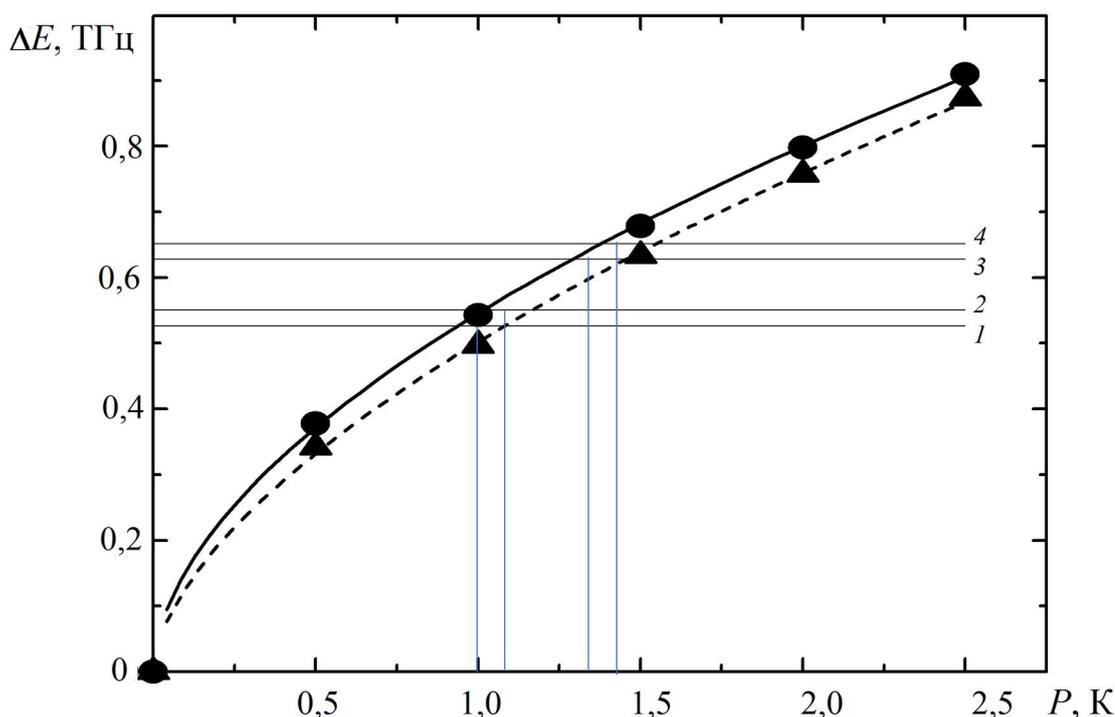


Рисунок П2.1 – Зависимость двух нижних частот спиновых волн в Γ -точке магнитной зоны Бриллюэна от величины постоянной P (обменные параметры и углы поворотных искажений считаются неизменными со значениями таблицы 3.2, LaMnO_3). Эксперимент: 1 – [117], 2 – [119], 3 – [116], 4 – [71].

Таким образом, оценка параметра одноионной анизотропии – это среднее арифметическое от всех значений, полученных при сравнении с экспериментальными данными:

$$P = (1,0 + 1,1 + 1,3 + 1,4)/4 = 1,19 \text{ К} \approx 0,1 \text{ мЭВ}. \quad (\text{П2.1})$$

Поскольку зависимость величины расщепления $\delta E = (\Delta E_1 - \Delta E_2)/2$ при $H = 0$ от параметров довольно сложна, подгонка P к этому расщеплению не проводилась. Структурные параметры, от которых зависит расщепление нижних ветвей спектра антиферромагнитного резонанса, считаются заданными.

Список публикаций по теме диссертации

- A1. Гончарь, Л. Э. Влияние орбитального упорядочения на формирование магнитной структуры в ян-теллеровском магнетике LaMnO_3 / Л. Э. Гончарь, А. Е. Никифоров. – Текст : непосредственный // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 1038–1042.
- A2. Гончарь, Л. Э. Спектр антиферромагнитного резонанса в LaMnO_3 : взаимосвязь орбитальной структуры и магнитных свойств / Л. Э. Гончарь, А. Е. Никифоров, С. Э. Попов. – Текст : непосредственный // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2000. – Т. 118, № 6. – С. 1411–1413.
- A3. Gontchar, L. E. Interplay between orbital, charge and magnetic orderings in $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.5$) / L. E. Gontchar, A. E. Nikiforov, S. E. Popov. – Текст : непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – Vol. 223, No. 2. – P. 175–191.
- A4. Gontchar, L. E. The crucial role of Jahn-Teller effect in forming of orbital and magnetic structures of charge ordered manganite $\text{R}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ / L. E. Gontchar, A. E. Nikiforov, S. E. Popov. – Текст : непосредственный // AIP Conference Proceedings. – 2001. – V. 554. – P.403-407.
- A5. Gontchar, L. E. Superexchange interaction in insulating manganites $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.5$) / L. E. Gontchar, A. E. Nikiforov. – Текст : непосредственный // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66, No. 1. – P. 014437
- A6. Gontchar, L. E. The formation of the magnetic structure of charge ordered 3D and layered manganites: The crucial role of the orbital structure / L. E. Gontchar, A. E. Nikiforov. – Текст : непосредственный // Czechoslovak Journal of Physics. – 2002. – Vol. 52, No. Suppl. A. – P. A245–A248.
- A7. Гончарь, Л. Э. Спектр антиферромагнитного резонанса в зарядово-упорядоченных манганитах $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}$): влияние орбитальной и зарядовой структур / Л. Э. Гончарь, А. Е. Никифоров. – Текст

- : непосредственный // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2003. – Т. 123. – С. 575–589.
- A8. Gontchar, L. E. The frustrated magnetic structure of charge-ordered manganite $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ / L. E. Gontchar, A. E. Nikiforov. – Текст : непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 300. – P. e167–e170.
- A9. Charge-ordering in $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ / A. E. Nikiforov, L. E. Gontchar, S. E. Popov, S. V. Kotomanov, A. V. Larin. – Текст : непосредственный // Physica Status Solidi (C). – 2007. – Vol. 4, No. 3. – P. 1222–1225.
- A10. Влияние давления на магнитные свойства манганита лантана / Л. Э. Гончарь, Ю. В. Лескова, А. Е. Никифоров, Д. П. Козленко. – Текст : непосредственный // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 138, № 2. – С. 221–225.
- A11. The effect of hydrostatic pressure on crystal and orbital structures of LaMnO_3 and $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ / L. E. Gonchar, A. E. Nikiforov, Y. V. Leskova, A. A. Firsin, D. P. Kozlenko. – Текст : непосредственный // Solid State Phenomena. – 2011. – Vol. 168–169. – P. 441–444.
- A12. Gonchar, L. E. Theoretical investigation of NMR spectra in rare-earth manganites / L. E. Gonchar, J. V. Leskova, A. E. Nikiforov. – Текст : непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – Vol. 324. – P. 012016.
- A13. Effects of non-magnetic doping upon orbital and magnetic structures of lanthanum manganite / L. E. Gonchar, A. A. Firsin, A. E. Nikiforov, S. E. Popov. – Текст : непосредственный // Solid State Phenomena. – 2012. – Vol. 190. – P. 671–674.
- A14. Gonchar, L. E. Crucial role of orbital structure in formation of frustrated magnetic structure in BiMnO_3 / L. E. Gonchar, A. E. Nikiforov. – Текст : непосредственный // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88, No. 9. – P. 094401.

- A15. Гончарь, Л. Э. Особенности формирования магнитной структуры в орбитально-вырожденном манганите ViMnO_3 / Л. Э. Гончарь, Т. О. Никитина, А. Е. Никифоров. – Текст : непосредственный // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 143, № 5. – С. 935–940.
- A16. Гончарь, Л. Э. Влияние нелинейного вибронного взаимодействия на орбитальную и магнитную структуры ViMnO_3 / Л. Э. Гончарь, А. Е. Никифоров. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – С. 897–902.
- A17. Gonchar, L. Vibronic interaction as main reason of magnetic ordering in insulating manganites $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ / L. Gonchar, A. Nikiforov. – Текст : непосредственный // EPJ Web of Conferences. – 2018. – Vol. 185. – P. 06005.
- A18. Gonchar, L. E. Orbital state dependence of insulating manganites' magnetic ordering / L. E. Gonchar. – Текст : непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 465. – P. 661–669.
- A19. Гончарь, Л. Э. Влияние орбитального упорядочения на спектры магнитного резонанса в зарядово-упорядоченных и фрустрированных манганитах / Л. Э. Гончарь. – Текст : непосредственный // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 5. – С. 841–847.
- A20. Gonchar, L. E. Orbital dependence of superexchange interaction in charge-ordered manganites / L. E. Gonchar. – Текст : непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1389. – P. 012138.
- A21. Gonchar, L. E. Theoretical study of frustrated magnetic ordering in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$: The role of charge-orbital ordering / L. E. Gonchar. – Текст : непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 513. – P. 167248.
- Gonchar, L. E. Corrigendum to “Theoretical study of frustrated magnetic ordering in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$: The role of charge-orbital ordering” [J. Magn. Magn. Mater.

- 513 (2020) 167248] / L. E. Gonchar. – Текст : непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Vol. 575. – P. 170749.
- A22. Gonchar, L. Magnetic frustration in insulating Jahn-Teller manganite crystals / L. Gonchar. – Текст : непосредственный // Low Temperature Physics. – 2022. – Vol. 48, No. 1. – P. 37–42.
- A23. Гончарь, Л. Э. Неколлинеарные магнитные структуры в зарядово-упорядоченных псевдоперовскитных манганитах / Л. Э. Гончарь. – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123, № 3. – С. 291–298.
- A24. Гончарь, Л. Э. Теоретическое исследование магнитно-резонансных спектров псевдоперовскитных фрустрированных манганитов / Л. Э. Гончарь. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131, № 4. – С. 502–509.
- A25. Gonchar, L. E. Spin Wave Spectra in Pseudoperovskite Manganites with Superexchange Interaction Competition / L. E. Gonchar. – Текст : непосредственный // Applied Magnetic Resonance. – 2023. – Vol. 54. – P. 503–511.
- A26. Гончарь, Л. Э. Модели сверхобменного взаимодействия в ян-теллеровских диэлектрических манганитах / Л. Э. Гончарь. – Екатеринбург : Уральский государственный университет путей сообщения, 2023. – 160 с. – ISBN 978-5-94614-526-8. – Текст : непосредственный.

Список цитированной литературы

1. Kaplan, M. Jahn-Teller crystals – new class of smart materials / M. Kaplan, G. Zimmerman. – Текст: непосредственный // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V. 833. – P. 012007.
2. Tokura, Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites / Y. Tokura. – Текст: непосредственный // Rep. Prog. Phys. – 2006. – V. 69. – P. 797–851.
3. Бебенин, Н. Г. Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением / Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, В. В. Устинов. – Текст: непосредственный // УФН. – 2018. – Т. 188. – С. 801–820.
4. Берсукер, И. Б. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах / И. Б. Берсукер, В. З. Полингер. – Москва : Наука, 1983. – 336 с. – Текст: непосредственный.
5. Bersuker, I. The Jahn-Teller Effect / I. Bersuker. – Cambridge University Press, 2006. – 616 p. – Текст: непосредственный.
6. Goodenough, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO₃ / J. B. Goodenough. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. – 1955. – V. 100. – P. 564–573.
7. Popović, Z. Origin of Charge-Orbital Order in the Half-Doped Manganites / Z. Popović, S. Satpathy. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88. – P. 197201.
8. Distorted perovskite with e_g configuration as a frustrated spin system / T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – P. 060403.

9. Polaron Ordering in Low-Doping $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 904–907.
10. Study of the incommensurate–commensurate magnetic transition in HoMnO_3 perovskite / A. Muñoz, J. Alonso, M. Casais, M. Martínez-Lope, J. Martínez, M. Fernández. – Текст: непосредственный // *J. Alloys and Compounds.* – 2001. – V. 323–324. – P. 486–489.
11. Mochizuki, M. Microscopic model and phase diagrams of the multiferroic perovskite manganites / M. Mochizuki, N. Furukawa. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 134416.
12. Charge ordering at room temperature in $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / J. Blasco, J. García, J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, J. Pérez, P. A. Algarabel, C. Marquina, C. Ritter. – Текст: непосредственный // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 1997. – V. 9. – P. 10321–10331.
13. Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 3015–3023.
14. Neutron diffraction study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites / Z. Jiráček, S. Krupička, Z. Šimša, M. Dlouhá, S. Vratislav. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1985. – V. 53. – P. 153–166.
15. Magnetic phase diagrams of $L_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ manganites ($L=\text{Pr,Sm}$; $A=\text{Ca,Sr}$) / C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60. – P. 12191–12199.
16. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in multiferroic BiMnO_3 at high pressures / D. P. Kozlenko, A. A. Belik, S. E. Kichanov, I. Mirebeau, D. V. Sheptyakov, T. Strässle, O. L. Makarova, A. V.

- Belushkin, B. N. Savenko. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. – P. 014404.
17. Solovyev, I. V. Spin dependence of ferroelectric polarization in the double exchange model for manganites / I. V. Solovyev, S. A. Nikolaev. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 90. – P. 184425.
18. Wigner-crystal and bi-stripe models for the magnetic and crystallographic superstructures of $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ / P. G. Radaelli, D. E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 14440–14450.
19. Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ oxide / M. T. Fernández-Díaz, J. L. Martínez, J. M. Alonso, E. Herrero. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 1277–1284.
20. Crystal and magnetic structural study of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compound ($x=3/4$) / M. Pissas, I. Margiolaki, K. Prassides, E. Suard. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 064426.
21. Кугель, К. И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский. – Текст: непосредственный // УФН. – 1982. – Т. 36, № 4. – С. 621–662.
22. Relationship between orbital structure and lattice distortions in Jahn-Teller systems / A. O. Sboychakov, K. I. Kugel, A. L. Rakhmanov, D. I. Khomskii. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 205123.
23. Snamina, M. Spin-orbital order in the undoped manganite LaMnO_3 at finite temperature / M. Snamina, A. M. Oleś. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 214426.

24. Pavarini, E. Origin of Jahn-Teller Distortion and Orbital Order in LaMnO_3 / E. Pavarini, E. Koch. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104. – P. 086402.
25. Solovyev, I. V. Charge Ordering due to Magnetic Symmetry Breaking / I. V. Solovyev. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 177201.
26. Resonant X-Ray Scattering in Correlated Systems / Ed. by Y. Murakami, S. Ishihara. – V. 269. – Springer Tracts in Modern Physics, 2017. – 248 p. – Текст: непосредственный
27. Direct observation of electronic-liquid-crystal phase transitions and their microscopic origin in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ / J. Tao, K. Sun, W.-G. Yin, L. Wu, H. Xin, J. G. Wen, W. Luo, S. J. Pennycook, J. M. Tranquada, Y. Zhu. – Текст: непосредственный // *Scientific Reports.* – 2016. – V. 6, – P. 37624.
28. Theory of magnetic resonance as an orbital state probe / A. A. Mozhegorov, A. V. Larin, A. E. Nikiforov, L. E. Gontchar, A. V. Efremov. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 054418.
29. Anomalous nanoclusters, anisotropy, and electronic nematicity in the doped manganite $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ / J. Tao, K. Sun, J. M. Tranquada, Y. Zhu. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V. 95. – P. 235113.
30. Solovyev, I. Crucial role of the lattice distortion in the magnetism of LaMnO_3 / I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76. – P. 4825–4828.
31. Solovyev, I. V. Magnetic spin origin of the charge ordered phase in manganites / I. V. Solovyev, K. Terakura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – V. 83. – P. 2825–2828.
32. Orbital and charge ordering in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ and $x = 0.5$) from the ab initio calculations / V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, M. A. Korotin, K. Terakura.

- Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 15494–15499.
33. Zhu, X. First principles investigation of electronic and magnetic structures of centrosymmetric BiMnO_3 using an improved approach / X. Zhu, X. Chen, B. Liu. – Текст: непосредственный // *Solid State Comm.* – 2016. – V. 243. – P. 65–70.
34. Solovyev, I. V. Combining DFT and many-body methods / I. V. Solovyev. – Текст: непосредственный // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 2008. – V. 20. – P. 293201.
35. Khaliullin, G. Spin and orbital spectrum in the Kugel-Khomskii model / G. Khaliullin, V. Oudovenko. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – P. R14243–R14246.
36. Khomskii, D. I. Elastic interactions and superstructures in manganites and other Jahn-Teller systems / D. I. Khomskii, K. I. Kugel. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 134401.
37. Polinger, V. The Cooperative JahnTeller Effect and Orbital Ordering / V. Polinger. – Текст: непосредственный / *The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry / Springer Series in Chemical Physics.* – ed. by H. Köppel, D. R. Yarkony, H. Barentzen, Berlin Heidelberg. – Springer-Verlag, 2009. – V. 97.– P. 652–808.
38. Канамори, J. Crystal Distortion in Magnetic Compounds / J. Канамори. – Текст: непосредственный // *J. Appl. Phys.* –1960. – V. 31. – P. S14–S23.
39. Гуденаф, Д. Б. Магнетизм и химическая связь / Д. Б. Гуденаф. – Москва : Металлургия, 1968. – 325 с. – Текст: непосредственный.
40. Role of local geometry in the spin and orbital structure of transition metal compounds / D. I. Khomskii, K. I. Kugel, A. O. Sboychakov, S. V. Streltsov. – Текст: непосредственный // *ЖЭТФ.* – 2016. – Т. 149. – С. 562–577.

41. Meskine, H. Orbital ordering and exchange interaction in the manganites / H. Meskine, H. König, S. Satpathy. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 094433.
42. Kim, B. H. Nearest and next-nearest superexchange interactions in orthorhombic perovskite manganites $RMnO_3$ (R =rare earth) / B. H. Kim и B. I. Min. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 8. – P. 064416.
43. Изюмов, Ю. А. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов / Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин. – Текст: непосредственный // УФН. – 2001. – Т. 171. – С. 121–148.
44. Wollan, E. O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)LaxCa]MnO_3$ / E. O. Wollan и W. C. Koehler. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. – 1955. – V. 100. – P. 545–563.
45. Стрельцов, С. В. Орбитальная физика в соединениях переходных металлов: новые тенденции / С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский. – Текст: непосредственный // УФН. – 2017. – Т. 187. – С. 1205–1235.
46. Khomskii, D. I. Review – Orbital Physics: Glorious Past, Bright Future / D. I. Khomskii. – Текст: непосредственный // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2022. – V. 11. – P. 054004.
47. Ruddlesden, S. N. New compounds of the K_2NiF_4 type // S. N. Ruddlesden, P. Popper. – Текст: непосредственный // Acta Crystallogr. – 1957. – V. 10. – P. 538–539.
48. Ruddlesden, S. N. The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure / S. N. Ruddlesden, P. Popper. – Текст: непосредственный // Acta Crystallogr. – 1958. – V. 11. – P. 54–55.
49. Нокс, Р. Симметрия в твердом теле / Р. Нокс, А. Голд. – Москва : Наука, 1970. – 424 с. – Текст: непосредственный.

50. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов : перевод с английского : в 2 т. / А. Абрагам и Б. Блини. – Москва : Мир, – Т. 2. – 1973. – 349 с. – Текст: непосредственный.
51. Murakami, Y. Resonant X-ray scattering from orbital ordering in LaMnO_3 / Y. Murakami, J. P. Hill, P. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota и Y. Endoh. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 81. – С. 583–585.
52. Direct observation of charge and orbital ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ / Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – P. 1932–1935..
53. Interplay between charge, orbital, and magnetic order in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / M. von Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, D. Casa, B. Keimer, Y. Murakami, Y. Tomioka, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 4872–4875.
54. Митрофанов, В. Я. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах / В. Я. Митрофанов, А. Е. Никифоров, В. И. Черепанов. – Москва : Наука, 1985. – 144 с. – Текст: непосредственный.
55. Feiner, L. F. Electronic origin of magnetic and orbital ordering in insulating LaMnO_3 / L. F. Feiner, A. M. Oles. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 3295–3298.
56. van den Brink, J. Charge and Orbital Order in Half-Doped Manganites / J. van den Brink, G. Khaliullin, D. Khomskii. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 5118–5121.
57. van den Brink, J. Orbital dynamics in ferromagnetic transition-metal oxides / J. van den Brink, P. Horsch, F. Mack, A. M. Oles. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 6795–6805.

58. Streltsov, S. V. Interplay of the Jahn-Teller effect and spin-orbit coupling: The case of trigonal vibrations / S. V. Streltsov, F. V. Temnikov, K. I. Kugel, D. I. Khomskii. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2022. – V. 105. – P. 205142.
59. Streltsov, S. V. Jahn-Teller Effect and Spin-Orbit Coupling: Friends or Foes? / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. X.* – 2020. – V. 10. – P. 031043.
60. Oleś, A. M. Orbital ordering and orbital fluctuations in transition metal oxides / A. M. Oleś. – Текст: непосредственный // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2003. – V. 236. – P. 0370–1972.
61. Гавричков, В. А. Роль орбитального упорядочения в формировании электронной структуры недопированных манганитов LaMnO_3 в режиме сильных электронных корреляций / В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, Л. Е. Якимов. – Текст: непосредственный // *ЖЭТФ.* – 2006. – Т. 129. – С. 1103–1117.
62. Solovyev, I. V. Magnetic-field control of the electric polarization in BiMnO_3 / I. V. Solovyev, Z. V. Pchelkina. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 094425.
63. Pavarini, E. The LDA + DMFT approach / The LDA + DMFT approach to strongly correlated materials : Autumn School organized by the DFG Research Unit 1346 Dynamical Mean-Field Approach with Predictive Power for Strongly Correlated Materials at Forschungszentrum Jülich on 4-7 October 2011. – Ed. by E. Pavarini, E. Koch, D. Vollhardt, A. Lichtenstein. – Forschungszentrum Jülich, 2011. – P. 6.1–6.38. – ISBN 978-3-89336-734-4. – Текст: непосредственный.
64. Millis, A. J. Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ / A. J. Millis. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 8434–8441.

65. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 / J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. R3189–R3192.
66. Mitrofanov, V. Y. The influence of pressure on crystal and magnetic structures of K_2CuF_4 / V. Y. Mitrofanov, A. E. Nikiforov, S. Y. Shashkin. – Текст: непосредственный // *Sol. State Comm.* – 1997. – V. 104. – P. 499–504.
67. Cooperative Jahn-Teller ordering in KCuF_3 and K_2CuF_4 crystals / A. E. Nikiforov, S. Y. Shashkin, M. L. Levitan, T. H. Agamalyan. – Текст: непосредственный // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1983. – V. 118. – P. 419–425
68. Никифоров, А. Е. Микроскопические расчеты структуры и свойств кристалла LaMnO_3 / А. Е. Никифоров, С. Э. Попов, С. Ю. Шашкин. – Текст: непосредственный // *ФММ.* – 1999. – Т. 87. – С. 16–22.
69. Nikiforov, A. The lattice dynamics of LaMnO_3 : the role of the orbital degrees of freedom / A. Nikiforov, S. Popov. – Текст: непосредственный // *Appl. Phys. A.* – 2002. – V. 74. – P. S1743-S1745.
70. Ham, F. S. Jahn-Teller effects in electron paramagnetic resonance spectra / F. S. Ham. – Текст: непосредственный / *Electron Paramagnetic Resonance.* – Ed. by S. Geschwind. – New-York : Plenum Press, 1972. – P. 1–119.
71. Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO_3 : A neutron-scattering study / F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 15149–15155.
72. Попов, С. Э. Структура и динамика решетки кристалла LaMnO_3 : дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Сергей Эдуардович Попов. – Текст: непосредственный – Екатеринбург, УрГУ, 2003. – 113 с.

73. Никифоров, А. Е. Динамика решетки LaMnO_3 : связь решеточных и орбитальных степеней свободы / А. Е. Никифоров, С. Э. Попов. – Текст: непосредственный // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – С. 1093–1100.
74. Магнитные, электрические и оптические свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3 (x \leq 0.12)$ / Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Н.И. Солин, Е.В. Мостовщикова, С. В. Наумов, Н. И. Костромитина, А.М. Балбашов. – Текст: непосредственный // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 135. – С. 98–107.,
75. Mori, S. Pairing of charge-ordered stripes in $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ / S. Mori, C. Y. Chen, S.-W. Cheong. – Текст: непосредственный // Nature. – 1998. – V. 392. – P. 473–476.
76. Observation of orbital ordering and Jahn-Teller distortions supporting the Wigner-crystal model in highly doped $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / S. Grenier, V. Kiryukhin, S. W. Cheong, B. G. Kim, J. P. Hill, K. J. Thomas, J. M. Tonnerre, Y. Joly, U. Staub, V. Scagnoli. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – P. 085101.
77. Pressure-induced suppression of Wigner-crystal antiferromagnetic state in $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ / D. P. Kozlenko, L. S. Dubrovinsky, B. N. Savenko, V. I. Voronin, E. A. Kiselev, N. V. Proskurnina. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77. – P. 104444.
78. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Москва : Наука, 1978. – 792 с. – Текст: непосредственный.
79. Гуревич, А. Г. Магнитные колебания и волны / А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков. – Москва : Физматлит ; ВО Наука, 1994. – 464 с. – Текст: непосредственный.
80. Suzuki, M. Superexchange interaction / M. Suzuki, I. S. Suzuki.–Текст: электронный – URL : https://bingweb.binghamton.edu/~suzuki/SolidStatePhysics/33_Superexchange_interaction.pdf (дата обращения: 10 октября 2022).

81. Anderson, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction / P. W. Anderson. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev.* – 1950. – V. 79. – P. 350–356.
82. de Gennes, P.-G. Effects of double exchange in magnetic crystals / P.-G. de Gennes. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 118. – P. 141–154.
83. Погорелов, Ю. Г. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов / Ю. Г. Погорелов, В. М. Локтев. – Текст: непосредственный // *ФНТ.* – 2000. – Т. 26. – С. 231–261.
84. Fuchikami, N. Interaction between magnetic ions in insulator-case of degenerate orbitals / N. Fuchikami, Y. Tanabe. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1978. – V. 45. – С. 1559–1564.
85. Nikiforov, A. E. On the theory of magnetic anisotropic exchange interactions / A. E. Nikiforov, V. Y. Mitrofanov, A. N. Men. – Текст: непосредственный // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1971. – V. 45. – P. 65–70.
86. Bloch, D. The 10/3 law for the volume dependence of superexchange / D. Bloch. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1966. – V. 27. – P. 881–885.
87. Crystal structure of solid solutions $\text{REFe}_{1-x}(\text{Al or Ga})_x\text{O}_3$ (RE=Tb, Er, Tm) and the correlation between superexchange interaction $\text{Fe}^{+3}-\text{O}^{-2}-\text{Fe}^{+3}$ linkage angles and Neel temperature / A. Bombik, B. Lesniewska, J. Mayer, A.W. Racina. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – V. 257. – P. 206-219.
88. Москвин А. С. Обменные и обменно-релятивистские эффекты в возбужденных состояниях $3d$ -ионов в кристаллах / А. С. Москвин. – Текст: непосредственный // *ФТТ.* – 2019. – Т. 61. – С. 980-986.

89. Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism / T. Moriya. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. – 1960. – V. 120. – P. 91–98.
90. Keffer, F. Moriya Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in beta-MnS / F. Keffer. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. – 1962. – V. 126. – С. 896–900.
91. Москвин, А. С. Обменно-релятивистская двуионная спиновая анизотропия. Тензорная форма, температурная зависимость, численная величина / А. С. Москвин, И. Г. Бострем, М. А. Сидоров. – Текст: непосредственный // ЖЭТФ. – 1993. – Т. 103. – С. 2499–2518.
92. Москвин, А. С. Взаимодействие дзюлошинского и обменно-релятивистские эффекты в ортоферритах / А. С. Москвин. – Текст: непосредственный // ЖЭТФ. – 2021. – Т. 159. – С. 607–643.
93. Matsumoto, G. Study of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. I. Magnetic structure of LaMnO_3 / G. Matsumoto. – Текст: непосредственный // J. Phys. Soc. Jap. – 1970. – V. 29. – P. 606–615.
94. Antiferromagnetic resonances and magnetization of a canted antiferromagnet / A. Mukhin, M. Viberacher, A. Pimenov, A. Loidl. – Текст: непосредственный // J. Magn. Res. – 2004. – V. 170. – P. 8–14.
95. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков / Е. А. Туров, А. А. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В. Николаев. – Москва : Физматлит, 2001. – 560 с. – Текст: непосредственный.
96. **Изюмов, Ю. А.** Нейтроны и твердое тело Т. 2 : Нейтронография магнетиков в 3 т. / Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров. – Москва : Атомиздат, 1981. – 311 с. – Текст: непосредственный.
97. **Смарт, Д. С.** Эффективное поле в теории магнетизма / Д. С. Смарт. – Москва : Мир, 1968. – 271 с. – Текст: непосредственный.

98. Туров, Е. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов / Е. Туров. – Москва: Издательство АН СССР, 1963. – 223 с. – Текст: непосредственный.
99. Катанин, А. А. Локализованный магнетизм в низкоразмерных системах / А. А. Катанин, В. Ю. Ирхин. – Текст: непосредственный / Физика магнитных материалов и наноструктур / под ред. В. В. Устинова, Н. В. Мушникова, В. Ю. Ирхина. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2020. – С. 456–499.
100. Neutron scattering study of spin waves in one-dimensional antiferromagnet KCuF_3 / S. K. Satija, J. D. Ahe, G. Shirane, H. Yoshizawa, K. Hirakawa. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B*. – 1980. – V. 21. – P. 2001–2007.
101. Birgeneau, R. J. Spin Waves and Magnetic Ordering in K_2CuF_4 / R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, G. Shirane. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B*. – 1973. – V. 8. – P. 304–311.
102. Еременко, В. В. Введение в оптическую спектроскопию / В. В. Еременко. – Киев : Наукова думка, 1975. – 472 с. – Текст: непосредственный.
103. Киттель, Ч. Квантовая теория твердых тел / Ч. Киттель. – Москва : Наука, 1967. – 492 с. – Текст: непосредственный.
104. Тябликов, С. В. Методы квантовой теории магнетизма / С. В. Тябликов. – Москва : Наука, 1975. – 528 с. – Текст: непосредственный.
105. Anisotropic-Exchange Magnets on a Triangular Lattice: Spin Waves, Accidental Degeneracies, and Dual Spin Liquid / P. A. Maksimov, Z. Zhu, S. R. White, A. L. Chernyshev. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. X*. – 2019. – V. 9. – P. 02101.
106. Magnon topology and thermal Hall effect in trimerized triangular lattice antiferromagnet / K.-S. Kim, K. H. Lee, S. B. Chung, J.-G. Park. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B*. – 2019. – V. 100. – P. 064412.

107. Wolfram Mathematica / разработчик Wolfram Research Inc. – Champaign, IL, 2021. – Загл. с титул. экрана. – Электронная программа : электронная.
108. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite / Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, R. L. Greene. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 14987–14999.
109. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in $RMnO_3$ perovskites ($R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y$): A neutron diffraction study / J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, M. T. Fernández-Díaz. – Текст: непосредственный // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 917–923.
110. International Tables for Crystallography, 9 Volumes, 6th Edition, Set, Volumes A–H / Ed. by C. P. Brock. – Wiley, 2019. – 7010 p. – Текст: непосредственный.
111. Magnetic structures determined by neutron diffraction / A. Oles, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sikora. – Panstwowe wydawnicтво naukowe : Warszawa, Krakow, 1976. – 727 p. – Текст: непосредственный.
112. Hexagonal frustrated $RMnO_3$ manganites ($R = Y, Lu$) under high pressure / D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov, S. Lee, J. -G. Park, V. P. Glazkov и B. N. Savenko. – Текст: непосредственный // *Crystallography Reports* – 2007. – V. 52. – P. 407-411.
113. Single-crystal neutron diffraction study of hexagonal multiferroic $YbMnO_3$ under a magnetic field / S. Chattopadhyay, E. Ressouche, V. Simonet, V. Skumryev, A. Mukhin, V. Ivanov, M. Aroyo, D. Dimitrov, M. Gospodinov. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2018. – V. 98. – P. 134413.
114. Origin of the monoclinic-to-monoclinic phase transition and evidence for the centrosymmetric crystal structure of $BiMnO_3$ / A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, T. Yokosawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. – Текст: непосредственный // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 971–977.

115. Троянчук, И. О. Магнитная фазовая диаграмма манганитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / И. О. Троянчук, О. С. Мантыцкая, А. Н. Чобот. – Текст: непосредственный // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – С. 2164–2168.
116. Two-Dimensional Planar Ferromagnetic Coupling in LaMnO_3 / K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, Y. Endoh. – Текст: непосредственный // J. Phys. Soc. Jap. – 1996. – V. 65. – P. 3736–3739.
117. Magnetic, dielectric, and transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ at submillimeter wavelengths / V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin, S. P. Lebedev, A. A. Volkov, A. Pimenov, A. Loidl, A. M. Balbashov, A. V. Mozhaev. – Текст: непосредственный // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83. – P. 7180–7182.
118. Магнитная анизотропия и спиновые возбуждения в редкоземельных манганитах RMnO_3 ($R=\text{Pr}, \text{Nd}$) / А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин, А.С. Прохоров, А.М. Балбашов. – Текст: непосредственный // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2002. – № 1. – С. 19–28.
119. Submillimeter wave ESR measurement of LaMnO_3 / S. Mitsudo, K. Hirano, H. Nojiri, M. Motokawa, K. Hirota, A. Nishizawa, N. Kaneko, Y. Endoh. – Текст: непосредственный // J. Magn. Magn. Mat. – 1998. – V. 177-181. – P. 877–878.
120. *A*-type antiferromagnetic and *C*-type orbital ordered states in LaMnO_3 using cooperative Jahn-Teller phonons / T. Hotta, S. Yunoki, M. Mayr, E. Dagotto. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – P. R15009–R15012.
121. Jahn-Teller distortion and magnetic structures in LaMnO_3 / H. Sawada, Y. Morikawa, N. Hamada, K. Terakura. – Текст: непосредственный // J. Magn. Magn. Mat. – 1998. – V. 177–181. – P. 879-880.
122. Li, M. Z. Magnetism and Jahn-Teller effect in LaMnO_3 / M. Z. Li, L.-J. Zou, Q. Q. Zheng. – Текст: непосредственный // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83. – P. 6596–6598.

123. Norby, P. The crystal structure of lanthanum manganate(III), LaMnO_3 , at room temperature and at 1273 K under N_2 / P. Norby, I. Andersen, E. Andersen, N. Andersen. – Текст: непосредственный // *J. Sol.St. Chem.* – 1995. – V. 119. – P. 191–196.
124. Ковалев, О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. – Москва : Наука, 1986. – 367 с. – Текст: непосредственный.
125. Александров, К. С. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 / К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева. – Новосибирск: Наука, 1981. – 264 с. – Текст: непосредственный.
126. Raman spectroscopy of orthorombic perovskitelike YMnO_3 and LaMnO_3 / M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H. G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, C. W. Chu. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. 2872–2874.
127. Hexagonal versus perovskite phase of manganite RMnO_3 ($R = \text{Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, R. Caudillo. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 014422.
128. Nikiforov, A. E. Calculation of Jahn-Teller Coupling Constants of 3d Transition Metal Ions in Crystals. II. RbMnF_3 / A. E. Nikiforov, S. Y. Shashkin, A. I. Krotkii. – Текст: непосредственный // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1980. – V. 98. – P. 289-296.
129. EPR linewidths in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: $0 \leq x \leq 1$ / D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, M. Tovar, S. B. Oseroff. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 61. – P. 12155–12161.
130. High-field ESR spectroscopy of the spin dynamics in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.175$) / D. Ivannikov, M. Biberacher, H.-A. Krug von Nidda, A. Pimenov, A. Loidl,

- A. A. Mukhin, A. M. Balbashov. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 214422.
131. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов. – Москва : Наука, 1985. – 296 с. – Текст: непосредственный.
132. Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic BiMnO_3 / A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba и C. N. R. Rao. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 064425.
133. Solovyev, I. V. Self-consistent linear response for the spin-orbit interaction related properties / I. V. Solovyev. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90. – P. 024417.
134. Можегоров, А. А. Антиферромагнитный резонанс в LaMnO_3 / А. А. Можегоров, Л. Э. Гончарь, А. Е. Никифоров. – Текст: непосредственный // *ФНТ.* – 2007. – Т. 33. – С. 308–313.
135. Mozhegorov, A. Antiferromagnetic resonance in LaMnO_3 / A. Mozhegorov, L. Gontchar, A. Nikiforov. – Текст: непосредственный // *Appl. Magn. Res.* – 2008. – V. 33. – P.167–176.
136. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов : перевод с английского : в 2 т. / А. Абрагам и Б. Блини. – Москва : Мир, – Т. 1. – 1972. – 651 с. – Текст: непосредственный.
137. Field-frequency mapping of the electron spin resonance in the paramagnetic and antiferromagnetic states of LaMnO_3 / L. Mihály, D. Talbayev, L. F. Kiss, J. Zhou, T. Fehér, A. Jánossy. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 024414.
138. Stability of the Jahn-Teller effect and magnetic study of LaMnO_3 under pressure / L. Pinsard-Gaudart, J. Rodríguez-Carvajal, A. Daoud-Aladine, I.

- Goncharenko, M. Medarde, R. I. Smith, A. Revcolevschi. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 064426.
139. Pressure-Induced Quenching of the Jahn-Teller Distortion and Insulator-to-Metal Transition in LaMnO_3 / I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G. K. Rozenberg, P. Gorodetsky, M. P. Pasternak. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – P. 125501.
140. High-pressure evolution of the magnetic order in LaMnO_3 / D. P. Kozlenko, E. V. Lukin, S. E. Kichanov, Z. Jiráček, N. O. Golosova, B. N. Savenko. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2023. – V. 107. – P. 144426.
141. Stability of Jahn-Teller distortion in LaMnO_3 under pressure: An X-ray absorption study / A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, N. M. Souza-Neto, J.-P. Itié, L. Morales, A. Caneiro. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 052103.
142. Breakdown of magnetic order in Mott insulators with frustrated superexchange interaction. – Текст: непосредственный / J.-S. Zhou, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi, J. B. Goodenough // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 220402.
143. Zhou, J.-S. Orbital mixing and ferromagnetism in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 172409.
144. Neutron diffraction study and magnetic properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ / J. Blasco, J. García, J. Campo, M. C. Sánchez, G. Subías. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 174431.
145. Zhou, J.-S. Vibronic superexchange in single-crystal $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / J.-S. Zhou, H. Q. Yin, J. B. Goodenough. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P. 184423.
146. Nikiforov, A. E. Cooperative Dynamical Effect in Rhombohedral LaMnO_3 / A. E. Nikiforov, S. E. Popov. – Текст: непосредственный // *Advances in Quantum Chemistry.* – 2003. – V. 44. – P. 587–598.

147. Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing / J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, N. Menyuk. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev.* – 1961. – V. 124. – P. 373–384.
148. Reconsideration of the lattice effect on the charge-ordering transition of doped manganites / A. Machida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, S. Ishihara, S. Maekawa, A. Nakamura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 80–83.
149. Bandwidth-controlled magnetic and electronic transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) distorted perovskite / A. Sundaresan, P. L. Paulose, R. Mallik, E. V. Sampathkumaran. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. 2690–2693.
150. Pissas, M. Phase diagram of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compound ($0.5 \leq x \leq 0.9$) / M. Pissas, G. Kallias. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 134414.
151. Charge ordering and structural transitions in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.41}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ / F. Damay, Z. Jiráček, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, G. André, F. Bourée. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1998. – V. 190. – P. 221–232.
152. Details of structural and magnetic transitions in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites / S. Krupička, M. Maryško, Z. Jiráček, J. Hejtmánek. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1999. – V. 206. – P. 45–67.
153. Microstructure related to charge and orbital ordering in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / S. Mori, T. Katsufuji, N. Yamamoto, C. H. Chen, S.-W. Cheong. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 13573–13576.
154. Magnetic ordering and relation to the metal-insulator transition in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \sim 1/2$ / H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuhawara, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78. – P. 2453–4256.

155. Collapse of a charge-ordered state under a magnetic field in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ / Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Morimoto, H. Kuhawara, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 74. – P. 5108–5111.
156. Structural transitions in the manganite $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ / F. Damay, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan, B. Raveau, G. Andre, F. Bouree. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1998. – V. 184. – P. 71–82.
157. Low-temperature charge and magnetic order of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ / C. Frontera, J. L. García-Muñoz, M. A. Aranda, C. Rittel, A. Llobet, M. Respaud, J. Vanacken. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 054415.
158. Charge and magnetic order in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ / B. J. Sterblieb, J. P. Hill, U. C. Wildgruber, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. Morimoto, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 72. – P. 2169–2172.
159. Lattice effects on the charge-ordering transition in $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ / Y. Moritomo, A. Nakamura, S. Mori, N. Yamamoto, K. Ohoyama, M. Ohashi. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – P. 14879–14882.
160. Interplay of spin and orbital ordering in the layered colossal magnetoresistance manganite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / C. Ling, J. Millburn, J. Mitchell, D. Argyriou, J. Linton, H. Bordallo. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 15096–15111.
161. Structural properties and charge-ordering transition in $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ / J. Q. Li, Y. Matsui, T. Kimura, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. R3205–R3208.
162. Optical study on the doping and temperature dependence of the anisotropic electronic structure in bilayered manganites: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) / K. Tobe, T. Kimura, T. Katsufuji, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 12354–12362.
163. Orbital stability in the spin-ordered phase of bilayer manganites as investigated by neutron-diffraction measurements / T. Akimoto, Y. Moritomo, K. Ohoyama,

- S. Okamoto, S. Ishihara, S. Maekawa, K. Hirota, A. Nakamura. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 11270–11273.
164. Electronic phase separation in lanthanum manganites: Evidence from ^{55}Mn NMR / G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, M. W. Pieper. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B – 1997. – V. 56. – P. 6036–6046.
165. Pissas, M. Mixed orbital states and modulated crystal structures in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ deduced from synchrotron X-ray diffraction / M. Pissas, D. Stamopoulos, K. Prassides. – Текст: непосредственный // Commun. Phys. – 2023. – V. 6. – P. 188.
166. van Veendaal, M. Influence of double occupancy and lattice distortions on the magnetic phase diagram of $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ / M. van Veendaal, A. J. Fedro. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 1285–1289.
167. Sheng, L. Theory of ferromagnetic metal to paramagnetic insulator transition in $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ / L. Sheng, D. N. Sheng, C. S. Ting. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 13550–13553.
168. Correlations between the magnetic and structural properties of Ca-doped BiMnO_3 / H. Woo, T. A. Tyson, M. Croft, S.-W. Cheong, J. C. Woicik. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63. – P. 134412.
169. Ade, R. Magnetic and Transport Properties of $\text{Bi}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.50$) Manganites / R. Ade, R. Singh. – Текст: непосредственный // J. Supercond. Nov. Magn. – 2018. – V. 31. – P. 1403–1409.
170. Trokiner, A. Charge-ordered state in half-doped Bi-based manganites studied by O^{17} and Bi^{209} NMR / A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, K. Kumagai, S.-W. Cheong, D. Khomskii, Y. Furukawa, J. S. Ahn, A. Pogudin, V. Ogloblichev, A. Gerashenko, K. Mikhalev и Y. Piskunov. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 054442.

171. Spin-wave dispersion in orbitally ordered $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ / D. Senff, F. Krüger, S. Scheidl, M. Benomar, Y. Sidis, F. Demmel, M. Braden. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 257201.
172. Spin excitations used to probe the nature of exchange coupling in the magnetically ordered ground state of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / R. A. Ewings, T. G. Perring, O. Sikora, D. L. Abernathy, Y. Tomioka, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94. – P. 014405.
173. Ground State in a Half-Doped Manganite Distinguished by Neutron Spectroscopy / G. E. Johnstone, T. G. Perring, O. Sikora, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 237202.
174. Spin-wave excitations in the ferromagnetic metallic and in the charge-, orbital-, and spin-ordered states in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \approx 0.5$ / H. Ulbrich, F. Krüger, A. A. Nugroho, D. Lamago, Y. Sidis, M. Braden. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 094453.
175. **Nagao, M.** Transverse modulation and uniform period in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / M. Nagao, K. Kimoto, Y. Matsui. – Текст: непосредственный // *Physica B.* – 2010. – V. 405. – P. 1686–1689.
176. Antiferromagnetic resonance in charge ordering state of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystal / S. Kawamata, S. Noguchi, K. Okuda, H. Nojiri, M. Motokawa. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mat.* – V. 226–230. – P. 854–856.
177. Effect of weak Sr doping on antiferromagnetic resonance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. Mukhin, V. Ivanov, V. Travkin, S. Lebedev, A. Pimenov, A. Loidl, A. Balbashov. – Текст: непосредственный // *Physica B.* – 2000. – V. 284–288. – P. 1414–1415.
178. Two-dimensional anisotropy in a layered metallic antiferromagnet $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \sim 1/2$ / H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, J. A.

- Fernandez-Baca, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura. – Текст: непосредственный // *Physica B*. – 1998. – V. 241–243. – P. 289–294.
179. Stability of charge-ordering and H–T diagrams of $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganites in pulsed magnetic field up to 50 T / M. Respaud, J. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, C. Frontera, J. Garcia Muñoz, J. Vanacken. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2000. – V. 211. – P. 128–132.
180. Magnetic relaxation and magnetization field dependence measurements in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / J. López, P. Lisboa-Filho, W. Passos, W. Ortiz, F. Araujo-Moreira. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2001. – V. 226–230. – P. 500–501.
181. Santhosh, P. N. Phase separation over an extended compositional range: Studies of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.25$) phase diagram / P. N. Santhosh, J. Goldberger, P. M. Woodward. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62. – P. 928–942.
182. Structural and magnetic study of $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites / J. Blasco, C. Ritter, J. Garcia, J. M. de Teresa, J. Perez-Cacho, M. R. Ibarra. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62. – P. 5609–5618.
183. Yadav, K. Magnetic and Charge-Ordering Properties of $\text{Bi}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.20$) Perovskite Manganite / K. Yadav, G. Varma. – Текст: непосредственный // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2012. – V. 12. – P. 1097–1104.
184. Likodimos, V. Magnetic heterogeneity in electron doped $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganites studied by means of electron spin resonance / V. Likodimos, M. Pissas. – Текст: непосредственный // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 2005. – V. 17. – P. 3903–3914.

185. Crystal and magnetic structure of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compound ($x=0.8,0.85$) / M. Pissas, G. Kallias, M. Hofmann, D. M. Tobbens. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 064413.
186. Interplay between the Crystalline and Magnetic Structures in Lightly Cr-Doped $\text{Bi}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2.99}$ / C.-C. Yang, W.-H. Li, C.-M. Wu, C. H. C. Li, J. Sun, J. W. Lynn. – Текст: непосредственный // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 3297–3304.
187. Disordered Jahn–Teller-Polaron States in the Simple Perovskite Manganite $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ with $0.15 \leq x \leq 0.28$ / T. Endo, T. Goto, Y. Inoue, Y. Koyama. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Soc. Jap.* – 2019. – V. 88. – P. 074708.