

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени доктора  
физико-математических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уральский государственный университет путей сообщения»

Официальные оппоненты:

**Еремина Рушана Михайловна**, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН (г. Казань);

**Митрофанов Валентин Яковлевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов ФГБУН Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург);

**Михалев Константин Николаевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией кинетических явлений ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург).

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН)

Защита состоится в 11:00 25 октября 2024 г. на заседании диссертационного 24.1.133.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН) по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте Института [www.imp.uran.ru](http://www.imp.uran.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 года

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Магнитные ян-теллеровские оксиды последние тридцать лет представляют интерес в теоретической и прикладной физике из-за эффектов сильной корреляции между кристаллическими, зарядовыми, орбитальными и магнитными подсистемами. Кристаллы редкоземельного манганита, допированного щелочноземельными элементами  $R_{1-x}A_xMnO_3$  ( $R^{3+}$  – ион редкоземельного металла или  $Vi^{3+}$ ,  $A^{2+}$  – щелочноземельный элемент,  $0 \leq x < 1$  – степень допирования) являются яркими примерами этого класса соединений. Магнитные структуры манганитов разнообразны и представляют все типы известных упорядочений, включая различные ферромагнитные, антиферромагнитные, скошенные, спиральные структуры, спиновые стекла. Особенности магнитной структуры в ян-теллеровских соединениях в основном объясняются орбитальным упорядочением. Основу для описания магнитных структур в диэлектрических манганитах составляет представление об упорядочении орбитальных состояний марганцевой подрешетки.

Теоретической проблемой описания орбитальной структуры является выбор механизма кооперативного упорядочения. Расчеты *ab initio*, используемые для описания манганита требуют больших вычислительных мощностей. Для описания орбитальной части модель Кугеля-Хомского [1] обычно используется в приближении сопоставимого вибронного и сверхобменного взаимодействия. Тем не менее, роль электронно-колебательного (или вибронного) взаимодействия (ЭКВ) и эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ) в формировании орбитальной структуры является решающей. Модель преобладающего ЭКВ далее используется в качестве основы для обобщения описания орбитальной структуры.

Богатый набор магнитных структур затрудняет создание общей модели. Основными правилами оценки знаков и относительных значений параметров сверхобмена ближайшего соседа являются правила Гуденафа-Канамори [2], показывающие роль орбитального состояния взаимодействующих ионов. Отсутствие точных значений обменных параметров приводит к трудностям в описании магнитной структуры для магнитно-фрустрированных соединений, таких как  $R_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 2/3, 3/4, 4/5$ ),  $ViMnO_3$ . Для определения величин параметров сверхобмена используются расчеты *ab initio*, и качественные оценки в модели Кугеля-Хомского, а также непосредственное определение величин параметров из экспериментальных спектров магнитных возбуждений. Расчеты *ab initio* требуют предварительного предположения о магнитной и кристаллической структуре, а также больших вычислительных мощностей. В случае с зарядовым упорядочением и конкуренцией обменных взаимодействий трудно предположить весь набор возможных магнитных структур. Этот метод не позволяет провести какую-либо зависимость магнитной структуры от параметров орбитального упорядочения. Определение параметров обмена непосредственно из эксперимента в случае сложных многоподрешеточных структур требует предварительной модельной оценки.

Таким образом, было бы логично представить единую аналитическую модель орбитальной зависимости магнитной структуры диэлектрических ян-теллеровских манганитов. Применение этой модели позволит предсказание сложных магнитных структур. Такой подход дает возможность описать или предсказать большинство магнитных структур диэлектрических манганитов даже при наличии магнитной фрустрации. Создание такой модели определяет **актуальность данной работы**.

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 ( $RMnO_3$ ) и зарядово-упорядоченных ( $R_{1-x}A_xMnO_3$  при  $x = 1/2, 2/3, 3/4, 4/5, R_{1/2}A_{3/2}MnO_4, RA_2Mn_2O_7$ ) манганитах и определить роль орбитальной структуры;
- Выяснить особенности формирования магнитной структуры в случаях конкурирующих обменных взаимодействий между ближайшими магнитными соседями.

Используемые методы и подходы. 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. Схема применения модели изображена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Модель расчета магнитной структуры, применяемая в диссертации

### 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  $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ ,  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  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  $\text{BiMnO}_3$ ) 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  $\text{BiMnO}_3$  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» HMMM (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); Сессии 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 [A1–A25] в журналах, включённых ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов и индексируемых в Российских и международных базах цитирования, и в монографии [A26].

#### 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение** посвящено краткому обзору состояния исследования зарядовой, орбитальной и магнитной подсистем псевдоперовскитных диэлектрических манганитов, из которого вытекает актуальность выбранной темы диссертационной работы. Во введении сформулирована цель и задачи работы и приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена описанию кристаллической структуры, модели орбитального упорядочения и микроскопических механизмов взаимосвязи орбитальных и магнитных степеней свободы, используемых для определения

орбитальных и магнитных структур псевдоперовскитных манганитов. Благодаря орбитально-вырожденному основному состоянию в неискаженной фазе магнитная подсистема ян-теллеровского кристалла сильно связана не только с зарядовой структурой, но и с орбитальным порядком, а через него – с кристаллической решеткой; все это благодаря орбитально-вырожденному основному состоянию в неискаженной фазе. В ян-теллеровских (ЯТ) магнетиках имеется сильная взаимосвязь зарядовых, решеточных, орбитальных и спиновых степеней свободы.

Для манганитов многоэлектронные конфигурации ЯТ-ионов  $Mn^{3+} - d^4$ , 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

$$H_{JT} = V_e \sum_n (Q_{\theta n} X_{\theta}^n + Q_{\varepsilon n} X_{\varepsilon}^n), \quad (1)$$

где  $n$  нумерует ЯТ-ионы,  $Q_{\theta n}(Q_{3n})$  и  $Q_{\varepsilon n}(Q_{2n})$  – симметризованные координаты лигандов  $n$ -го октаэдра  $[MnO_6]$   $e_g$ -типа, волновые функции состояний преобразуются как  $|\varepsilon\rangle \sim x^2 - y^2, |\theta\rangle \sim 2z^2 - x^2 - y^2$ , а  $X_{\theta}^n, X_{\varepsilon}^n$  орбитальные операторы в пространстве собственных функций  $|\theta\rangle_n, |\varepsilon\rangle_n$ .

Однако иногда необходим учет нелинейных и нелокальных вкладов в гамильтониан, поэтому данная модель была расширена:

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

Коэффициенты  $\alpha_{1,n}$  и  $\alpha_{2,n}$  – феноменологические параметры модели. Основное состояние иона  $Mn^{3+}$ :

$$\Psi_n = \begin{cases} \left| \cos \frac{\Theta_n}{2} \right| |\theta\rangle_n - \left| \sin \frac{\Theta_n}{2} \right| |\varepsilon\rangle_n, \alpha_{2,n} > 0, \\ \left| \cos \frac{\Theta_n}{2} \right| |\theta\rangle_n + \left| \sin \frac{\Theta_n}{2} \right| |\varepsilon\rangle_n, \alpha_{2,n} < 0. \end{cases} \quad (3)$$

Средние значения операторов на собственных функциях:

$$\langle X_{\theta} \rangle_n = -\cos \Theta_n; \langle X_{\varepsilon} \rangle_n = -\sin \Theta_n. \quad (4)$$

Угловые параметры в коэффициентах смешивания могут принимать значения из диапазона  $[0; 2\pi)$ . Углы  $\Theta_n$  во всех последующих вычислениях будут использоваться для описания орбитальной структуры. В приближении (1) они находятся как

$$\sin \Theta_n = -\frac{Q_{\varepsilon n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}}, \quad \cos \Theta_n = -\frac{Q_{\theta n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}}. \quad (5)$$

При неизовалентном допировании позиции  $A$  перовскитоподобного кристалла в соединении появляются нескомпенсированные (свободные) носители заряда. При выполнении ряда условий свободные носители заряда локализуются и образуют зарядово-упорядоченную (ЗУ) структуру. При этом в манганитах характерной

особенностью ЗУ фаз (ЗУФ) является то, что дополнительные носители заряда – дырки – локализируются на магнитных ЯТ-ионах марганца, что лишает ион его нетривиальных свойств за счет изменения основного состояния с вырожденного ( ${}^5E$ ) на невырожденное ( ${}^4A_2$ ) в симметричном октаэдрическом окружении.

Эффективный спиновый гамильтониан сверхобмена для пары в искаженном кристалле после установления орбитальной

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \sum_{(i>j)} J_{ij}(\Theta_i, \Theta_j)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (6)$$

Общий вид параметров  $J_{ij}$  сверхобменных 180-градусных взаимодействий, в зависимости от валентных состояний магнитных ионов в паре, делится на следующие типы.

Тип I.  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ .

$$J_{ij}(\Theta_i, \Theta_j) = \frac{J_{0,1} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} F_{ij}(\Theta_i, \Theta_j). \quad (7)$$

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

$$\begin{aligned} F_{1z,ij}(\Theta_i, \Theta_j) &= 1 - \alpha(\cos \Theta_i + \cos \Theta_j) + \beta \cos \Theta_i \cos \Theta_j, \\ F_{1x(y),ij}(\Theta_i, \Theta_j) &= 1 + \frac{\alpha}{2}(\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i + \cos \Theta_j \pm \sqrt{3} \sin \Theta_j) + \\ &+ \frac{\beta}{4}(\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i)(\cos \Theta_j \pm \sqrt{3} \sin \Theta_j). \end{aligned} \quad (8)$$

Параметры зависимостей  $J_{0,1} = 1,24 \cdot 10^3$  мЭВ  $\cdot \text{\AA}^{10}$ ,  $\alpha = 1,0$ ,  $\beta = 4,5$ .

Тип II.  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ . При установившейся орбитальной структуре обменное взаимодействие имеет вид

$$J_{ij}(\Theta_i) = \frac{J_{0,2} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} F_{ij}(\Theta_i). \quad (9)$$

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

$$F_{2,ij}(\Theta_i) = 1 - \alpha' \cos \Theta_i, \quad F_{2x(y),ij} = \left(1 + \frac{\alpha'}{2}(\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i)\right). \quad (10)$$

Параметры зависимостей  $J_{0,2} = -2,2 \cdot 10^3$  мЭВ  $\cdot \text{\AA}^{10}$ ,  $\alpha' = 2,8$ .

Тип III. Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  в октаэдрическом окружении не являются ян-теллеровскими. Их взаимодействие в паре выражается как

$$J_{ij} = \frac{J_{0,3} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} F_{ij}, \quad i = x_p, y_p, z_p, \quad J_{0,3} = 0,97 \cdot 10^3 \text{ мЭВ} \cdot \text{\AA}^{10}. \quad (11)$$

Эффективный гамильтониан одноионной анизотропии в локальных осях  $\text{Mn}^{3+}$  зависит от угла орбитального упорядочения:

$$H_{\text{an}}^{(i)} = D_i S_{iz_\ell}^2 + E_i (S_{ix_\ell}^2 - S_{iy_\ell}^2), \quad (12)$$

где  $D_i = -3P \cos \Theta_i$ ,  $E_i = -\sqrt{3}P \sin \Theta_i$ ,  $P = -0,1$  мЭВ.

Для учета поворотов октаэдров  $O^{2-}$  выражение (1.64) необходимо перевести из локальной системы координат для спиновых переменных в общую.

Эффективный спиновый гамильтониан зеемановского взаимодействия в локальных осях кислородных октаэдров

$$\hat{H}_{zeem} = \mu_B \sum_i (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}_{il} \cdot \mathbf{S}_{il}), \quad (13)$$

где  $\mathbf{g}_{il}$  на каждом магнитном ионе принимают значения

$$\mathbf{g}_{il} = \begin{pmatrix} g_1 + g_2 \cos(\Theta_i - 5\pi/3) & 0 & 0 \\ 0 & g_1 + g_2 \cos(\Theta_i - \pi/3) & 0 \\ 0 & 0 & g_1 - g_2 \cos(\Theta_i) \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Для иона  $Mn^{3+}$  величины параметров равны  $g_1 = 1,89$ ,  $g_2 = 0,047$ . Необходимо осуществить преобразование спиновых переменных на каждом ионе, переводящее из локальной системы координат в общую.

**Вторая глава** имеет обзорный характер и посвящена методикам нахождения магнитных структур и спектра спиновых возбуждений во многоподрешеточном магнетике на основании работ [3, 4, 5].

В начале главы рассмотрена методика классификации магнитных структур по волновым векторам исходя из симметрии кристаллической решетки.

Спиновый гамильтониан магнитной подсистемы:

$$\hat{H}_{mag} = \sum_{i,j} J_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \sum_{i,j,\alpha,\beta} D_{ij,\alpha\beta} S_{i\alpha} S_{j\beta} + \sum_{i \neq j} (\mathbf{d}_{ij} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]) + \mu_B \sum_{i,\alpha,\beta} H_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha\beta}^i S_{i\beta} \quad (15)$$

Используя этот гамильтониан, приближение ближайших соседей и приближение молекулярного поля, можно найти магнитную структуру кристалла и температуру Нееля. В главе подробно рассмотрено приближение молекулярного поля. Кроме того, подробно рассмотрена методика расчета спектра спиновых волн для гамильтониана (15) в линейном приближении. Эти методы легли в основу программы для расчета магнитной структуры и спектров спиновых волн и АФМР. Рассмотрена проблема отбора колебательных мод, количество которых увеличивается при рассмотрении многоподрешеточного магнетика.

На основании методов, рассмотренных в главе, созданы программы для расчета магнитных структур и спектров магнитных возбуждений для много подрешеточных магнетиков, в том числе в пакете Wolfram Mathematica\*.

**Третья глава** посвящена перовскитным манганитам с подрешеткой  $RMnO_3$  с подрешеткой ионов  $Mn^{3+}$ .

Локальные искажения кислородного октаэдра задаются симметризованными координатами  $e_g$ -типа  $Q_0, Q_\varepsilon (Q_3, Q_2)$ , которые выражаются через постоянные решетки

\* Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 13.0.0, Champaign, IL (2021)

$(a, b, c)$ , и параметры смещений подрешетки кислорода ( $v_x, v_z$ ) в примитивной ячейке  $O'$  фазы:

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( b - \frac{1}{2}(a + c) \right), Q_\varepsilon = \sqrt{2} (v_x a + v_z c). \quad (16)$$

При этом в плоскости  $ac$  знак искажения  $Q_\varepsilon$  у соседних ионов  $Mn^{3+}$  меняется (рисунок 2).

Из соображений симметрии, для группы  $R\bar{3}m$  углы  $e_g$ -искажений кислородных октаэдров, окружающих магнитные ионы, соотносятся следующим образом (см. рисунок 2):

$$\Theta_1 = 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_3 = \Theta_4 = \Theta. \quad (17)$$

Отдельного рассмотрения заслуживает соединение  $ViMnO_3$ . Несмотря на схожесть химической формулы, соединение обладает моноклинной структурой, описываемой группой симметрии  $C2/c$ .

Волновые функции подрешеток марганца для  $ViMnO_3$  определяются формулой (3).

$$\Theta_{1e} = \Theta_{2e} = \Theta_e, \quad (18)$$

$$\Theta_{1d} \approx 4\pi/3 - \Theta_{2d} = \Theta_d.$$

Углы смешивания орбитальной структуры за счет линейного вибронного вклада  $\Theta_e = 300^\circ = 5\pi/3$ ,  $\Theta_d = 67^\circ \approx 0,373\pi$  приводят к величинам обменных параметров, не соответствующим экспериментально определенной магнитной структуре  $F$ -типа [6]. Однако учет нелинейных и нелокальных вкладов в электронно-колебательное взаимодействие резко меняет орбитальные состояния позиции  $4d$  (см. рисунок 3).

С учетом орбитальной структуры (17) в соединениях  $RMnO_3$  ( $R \neq Vi$ ) можно выделить два типа обменных параметров –  $J^b(\Theta)$  и  $J^{ac}(\Theta)$ .

Знаки обменных параметров  $J^{ac}$

в этом случае могут меняться, а  $J^b$  демонстрирует антиферромагнитный характер

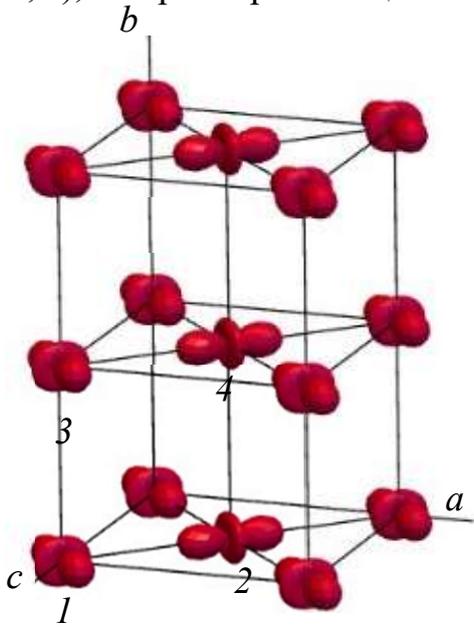


Рисунок 2 – Орбитальная структура чистого орторомбического манганита. Ионы РЗМ и кислорода опущены. Числа нумеруют подрешетки  $Mn^{3+}$

Орбитальное упорядочение:

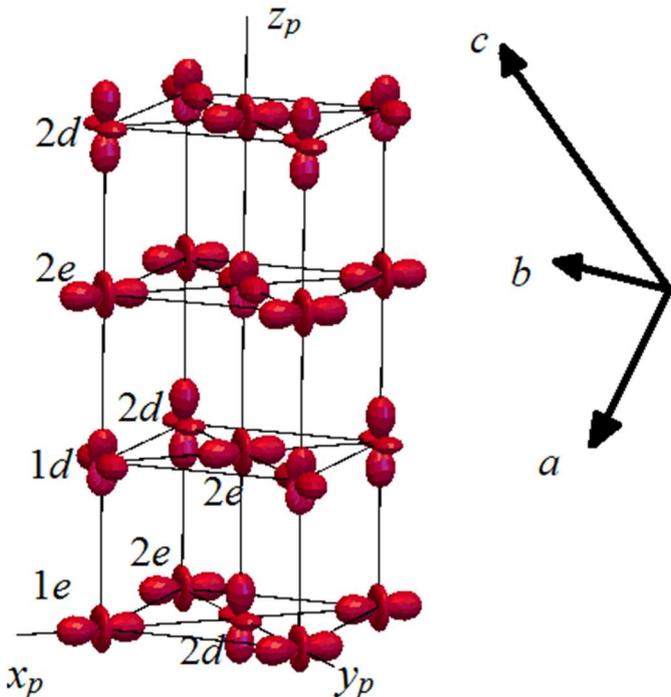


Рисунок 3 – Орбитальная структура  $ViMnO_3$ , обеспечивающая ферромагнитное упорядочение спинов

взаимодействия независимо от величины углового параметра. Параметры обменного взаимодействия  $\text{ViMnO}_3$  заметно различаются в разных направлениях. Наибольшие значения относятся к параметрам  $J^x$  ( $-27$  К), а взаимодействия внутри плоскости  $Oyz$  стали слабее ( $\approx 5$  К) в псевдоперовскитных направлениях.

В манганите висмута имеется шесть различных видов обменных параметров:  $J_1(\Theta_e, \Theta_d) = J^x(\Theta_e, \Theta_d)$ ;  $J_2(\Theta_e, \Theta_d) = J^y(\Theta_e, \Theta_d)$ ;  $J_3(\Theta_e, \Theta_d) = J^z(\Theta_e, \Theta_d)$ ;  $J_4(\Theta_e, \Theta_d) = J^x(\Theta_e, 4\pi/3 - \Theta_d)$ ;  $J_5(\Theta_e, \Theta_d) = J^y(\Theta_e, 4\pi/3 - \Theta_d)$ ;  $J_6(\Theta_e, \Theta_d) = J^z(\Theta_e, 4\pi/3 - \Theta_d)$ .

Для моделирования магнитной структуры  $\text{ViMnO}_3$  использована модель из 16-ти магнитных подрешеток. Соотношение обменных взаимодействий следующее:  $J_1(\Theta_e, \Theta_d) = J_4(\Theta_e, \Theta_d) = J^x$ ,  $J_2(\Theta_e, \Theta_d) = J^y$ ,  $J_5(\Theta_e, \Theta_d) = J^z$ ,  $J_3(\Theta_e, \Theta_d) = J^y$ ,  $J_6(\Theta_e, \Theta_d) = J^z$ . Благодаря тому, что сверхобменное взаимодействие имеет ферромагнитный характер и большую величину вдоль оси  $x_p$ , конкуренция обменных взаимодействий происходит в псевдоперовскитной плоскости  $y_pz_p$ .

Небольшая разница между абсолютными значениями параметров  $J^y$  или  $J^z$  дает энергетическое преимущество в конкуренции различных типов магнитного упорядочения:

$$E_{\text{ex}} = -16S^2 J^x + 8S^2 (\pm(|J^y| - |J^z|) \pm (|J^+| - |J^-|)), \quad (19)$$

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 (см. рисунок 4). Для расчетов использована величина  $(|J^+| - |J^-|) = (|J^y| - |J^z|) \approx -0,02$  К, соответствующая  $\Theta_d = \pi/2$ .

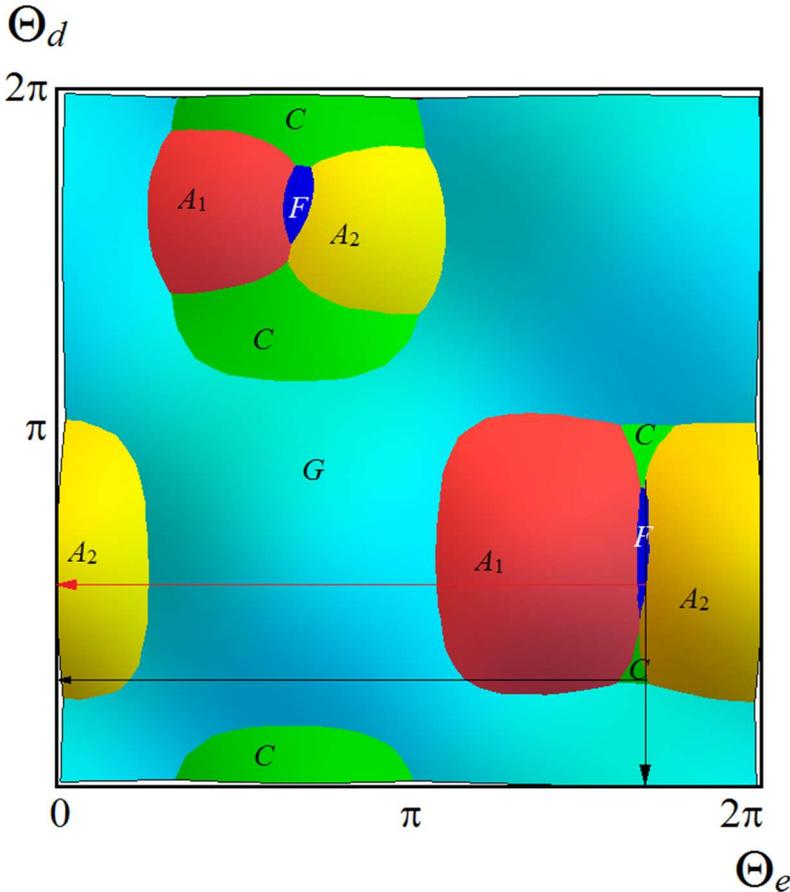


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма магнитных структур  $\text{ViMnO}_3$  в зависимости от угловых характеристик орбитальной структуры  $\Theta_e$  и  $\Theta_d$ . Черные стрелки показывают расчет для орбитальной структуры исходя из искажения ближайшего окружения, а красная стрелка – изменения в соответствии с рисунком 3

Поскольку ион лантана, являясь немагнитным, не влияет на спектры магнитных возбуждений марганцевой подсистемы, рассмотрим влияние магнитного поля только для манганита лантана.

Для орторомбических кристаллов  $R\text{MnO}_3$  использована модель четырех магнитных подрешеток с гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{mag}} = J^b \sum_{\substack{m>n \\ \text{interplane}}} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) + J^{ac} \sum_{\substack{m>n \\ \text{in plane}}} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) + \sum_n \hat{H}_{\text{an}}^{(n)} + \sum_n \hat{H}_{\text{zeem}}^{(n)}. \quad (20)$$

Рассмотрим внешнее магнитное поле, приложенное параллельно магнитной легкой оси. Величины критических полей:  $H_{c1} = 19$  Тл (спин-флоп переход),  $H'_{c2} \sim 100$  Тл (спин-флип переход). Значение поля  $H_{c1}$  согласуется с найденным на эксперименте 21 Тл [7]. Значения других критических полей измерены не были.

Для энергии (20) в линейном приближении спиновых волн исследованы дисперсионные зависимости магнонов (рисунок 5). При  $k = 0$  энергетический спектр магнитных возбуждений можно наблюдать с помощью АФМР (рисунок 6). Без внешнего магнитного поля нижние ветви спектра слабо расщеплены и отделены энергетической щелью. Образование такой щели характерно для легкоосного антиферромагнетика. Величина щели в спектре  $\text{LaMnO}_3$ , по нашим расчетам, составила  $\Delta E = 0,563$  ТГц, а величина расщепления нижних ветвей –  $\delta E = 0,043$  ТГц. Наши расчеты хорошо согласуются с экспериментальными значениями этих величин ( $\Delta E = 0,526$  ТГц,  $\delta E = 0,029$  ТГц [8]).

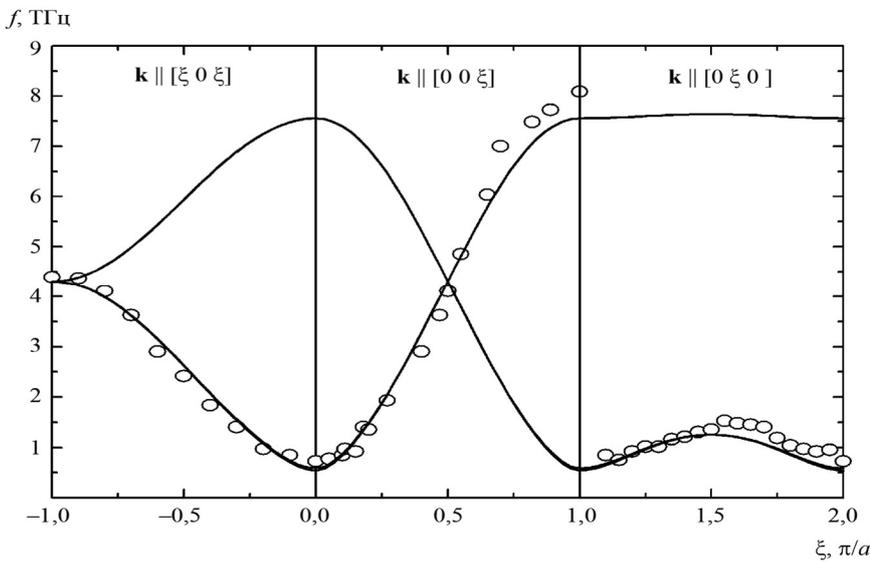


Рисунок 5 – Дисперсионная зависимость спектра спиновых волн в  $\text{LaMnO}_3$ . Точками обозначены данные эксперимента [9].

Поведение полевой  $\mathbf{H} \parallel a$  зависимости частот АФМР является характерным для легкоосного антиферромагнетика. При увеличении поля в легком направлении две нижние ветви спектра еще более расходятся.

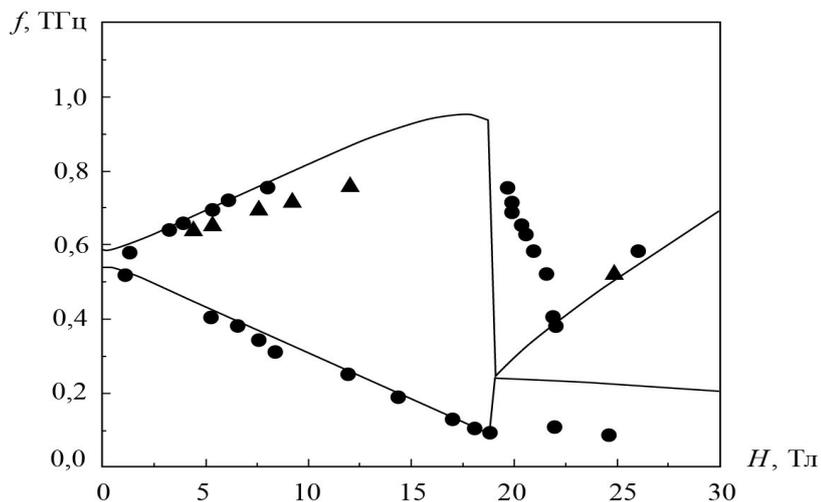


Рисунок 6 – Зависимость частот АФМР  $f$  от внешнего магнитного поля  $H$ ; линия – расчет, точки – эксперимент [7]

При  $H = H_{c1}$  наблюдается резкий скачок, связанный с явлением спин-флопа. В обычных антиферромагнетиках при этом поле нижняя ветвь имеет нулевую энергию.

В линейном приближении спиновых волн и взяв постоянную  $P$  неизменной для всех манганитов рассчитаны частоты спектра гамильтониана (20) без учета непосредственного влияния на спектр редкоземельного иона. Результаты расчета собраны в таблицу 1.

Случай манганита висмута должен быть рассмотрен особо из-за большого отличия его кристаллической и орбитальной структур от чистого манганита, так как в магнитной подсистеме существует конкуренция обменных взаимодействий.

Таблица 1 – Частоты энергетических переходов, наблюдаемые в спектре АФМР. Для редкоземельных ионов, помеченных  $\star$ , основным состоянием в кристаллическом поле является крамерсов дублет.

$R$	La	Pr		Nd $\star$		Tb	Dy $\star$	Ho	Er $\star$	Y
$E_1, E_2,$ 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. [8])	0,522 0,546	0,332 0,664		0,694 0,784		—	—	—	—	—
$\Delta E_R,$ ТГц (эксп. [10])	—	0,407		0,438		—	—	—	—	—

Магнитная структура  $\text{BiMnO}_3$  описывается 16-подрешеточной моделью, что при расчете дает спектр из 16 линий (рисунок 7).



Рисунок 7 – Рассчитанный спектр спиновых волн в  $\Gamma$ -точке для  $\text{BiMnO}_3$ , числа над диаграммой обозначают количество ветвей спектра

Величина щели в спектре составляет около 13 ГГц и, главным образом, пропорциональна константе  $P$  одноионной анизотропии.

Кристаллическая структура чистого манганита при приложении внешнего гидростатического давления демонстрирует анизотропную сжимаемость, уменьшение кооперативных ЯТ-искажений.

Барическая зависимость температуры Нееля демонстрирует практически линейный рост (см. рисунок 8). Используя измерения структуры Козленко Д.П. [A10], рассчитана величина коэффициента  $dT_N/dp = 5,1$  К/ГПа. По расчетам исходя из измерений кристаллической структуры работ [11, 12]  $dT_N/dp = 5,8$  К/ГПа и  $dT_N/dp = 4,5$  К/ГПа, что согласуется с экспериментальными работами. В данной работе используется зависимость обменного взаимодействия от расстояния  $Mn-O$   $J \sim r^{-10}$ , которая является причиной значения  $\alpha_B = 3,3$ . Показано, что это значение больше из-за орбитально-зависимой части выражения для обменного взаимодействия (8). Изменения ЯТ искажений, благодаря которым описывается орбитальная структура чистого манганита лантана, также связаны с уменьшением расстояний  $Mn-O$ , дающим увеличение температуры Нееля при приложении внешнего давления.

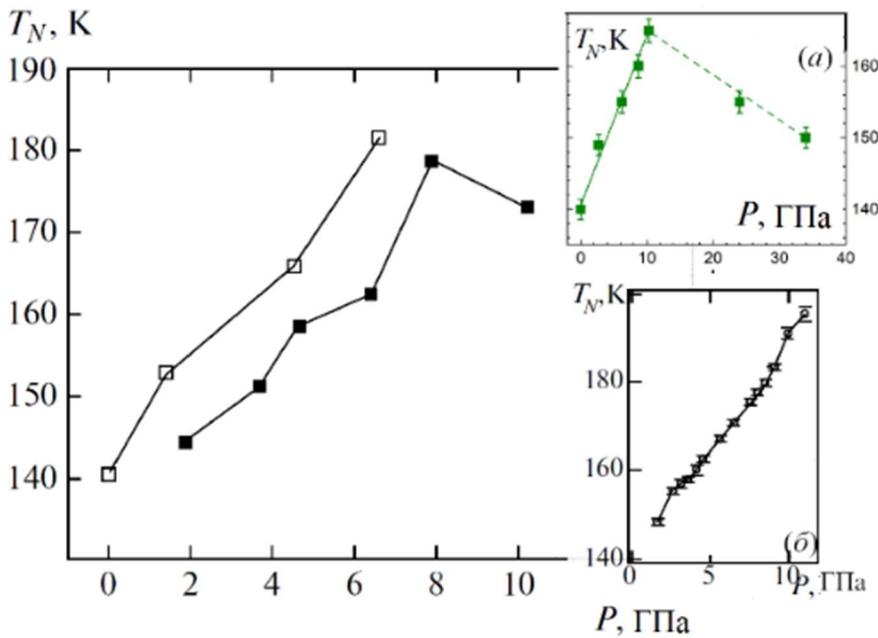


Рисунок 8 – Зависимость температуры Нееля от внешнего давления (Расчет по структуре из экспериментальных работ [11,12]. На вставке  $a$  – график оценки из работы [13], на вставке  $b$  – экспериментальный график [14])

Кристаллическая структура чистого манганита лантана, допированного ионами  $Ga^{3+}$ , описывается пространственной группой  $R\bar{3}m$ . В случае динамических орбитальных состояний на ионах  $Mn^{3+}$  сверхобменное взаимодействие получено усреднением (8) по всем возможным значениям  $\Theta$ :

$$J_F = J_{0,1} \frac{\cos^2 \varphi_F}{r_F^{10}} [1 - \beta / 2]. \quad (21)$$

Одноионная анизотропия на ионах  $Mn^{3+}$  в динамическом орбитальном состоянии отсутствует, так как  $\langle \sin \Theta \rangle = \langle \cos \Theta \rangle = 0$ . Чтобы описать скошенную антиферромагнитную структуру при немагнитном допировании, использована модель:

$$\begin{aligned} \tilde{J}^b &= (1-y)J^b + yJ_F, \quad \tilde{J}^{ac} = (1-y)J^{ac} + yJ_F, \\ \tilde{D} &= (1-2y)D, \quad \tilde{E} = (1-2y)E \quad (y < 0,5), \end{aligned} \quad (22)$$

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,  $J^{ac} = -19,2$  К,  $E = -1,9$  К,  $D = 1,0$  К,  $J_F = -15$  К.

Магнитная структура переходит из антиферромагнитного упорядочения в ферромагнитное с возрастанием параметра  $y$ . Модель также предсказывает уменьшение температуры Нееля в антиферромагнитной фазе из-за уменьшения параметра  $\tilde{J}^b$ . Щель в спектре АФМР при  $H = 0$  стремится к нулю. Величина поля спин-флопа становится меньше с возрастанием  $y$ .

В четвертой главе рассмотрены орбитальные и магнитные структуры, а так же спектры магнонов для зарядово-упорядоченных манганитов  $R_{1/2}A_{1/2}MnO_3$  ( $R = La, Pr, Tb, Bi, A = Ca, Sr$ ) и слоистых зарядово-упорядоченных манганитов  $La_{1/2}Sr_{3/2}MnO_3, LaSr_2Mn_2O_7$ . Возникающие в ЗУФ при допировании свободные носители заряда при некоторой температуре локализуются и образуют сверхструктуру – чередование магнитных ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (см. рисунок 9).

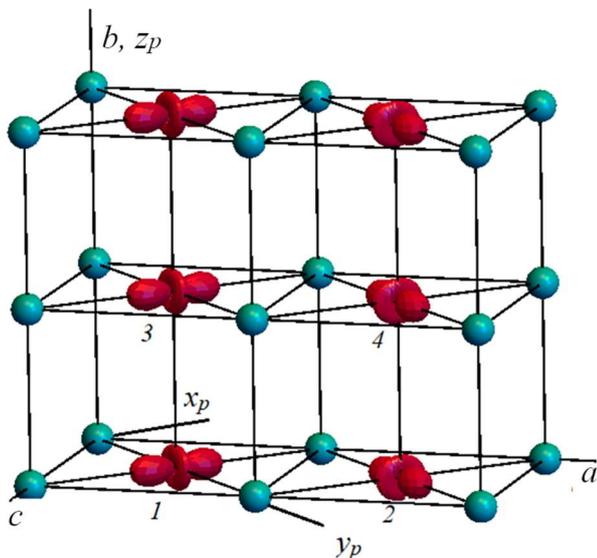


Рисунок 9 – Орбитальная структура  $R_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$  ( $R=La, Pr, Tb$ ) неизовалентно допированного манганита в зарядово-упорядоченной фазе.  $a, b, c$  – набор осей групп  $Pm\bar{3}n$  и  $P2_1/m$ , соответствуют осям  $Pnma$ ;  $x_p, y_p, z_p$  – набор псевдоперовскитных

структура описывается группой симметрии  $Pm\bar{3}n$  [15]. ЯТ искажения кислородных октаэдров вокруг ионов  $Mn^{3+}$ :

При переходе в ЗУФ свободные носители допированного кристалла локализуются на ионах кристаллической решетки, образуя упорядоченную структуру. Особенность соединений с  $x=1/2$  – локализация дырок на магнитных ионах марганца и образование в  $ac$ -плоскости «шахматного» упорядочения ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ .

$Mn^{3+}$  является ЯТ ионом (основное состояние  ${}^5E$ ), а  $Mn^{4+}$  не имеет вырождения основного состояния ( ${}^4A_2$ ).

Орбитально-зарядовая структура таких соединений приведена на рисунке 9. Существуют две близкие кристаллические структуры.

1. Для соединения  $Pr_{0,5}Sr_{0,41}Ca_{0,09}MnO_3$

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( b_1 - \frac{\frac{1}{2}a_1 + c_1}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{\sqrt{6}} \left( (v_{x1} - v_{x2})a_1 - (v_{z1} - v_{z2})c_1 \right),$$

$$Q_\varepsilon = \sqrt{2} \left( \frac{v_{x1} + v_{x2}}{2} a_1 - \frac{v_{z1} + v_{z2}}{2} c_1 \right).$$
(23)

Распределение локальных ЯТ-искажений по кристаллу подчиняется следующему соотношению (см. рисунок 8):

$$\Theta_1 = 2\pi - \Theta_2 = \Theta_3 = 2\pi - \Theta_4 = \Theta.$$
(23)

Кроме искажений  $e_g$ -типа в кристалле присутствуют поворотные искажения, сходные с искажениями чистого манганита, и сдвиги ионов.

2. Для соединений  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  и  $\text{Tb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  структура  $P2_1/m$ . ЯТ искажения кислородных октаэдров вокруг ионов  $\text{Mn}^{3+}$

$$Q_{\theta a(b)} = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( b - \frac{\frac{1}{2}a+b}{\sqrt{2}} \right) - \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ (v_{x1} - v_{x3})a - (v_{z1(2)} - v_{z3(4)})c \right],$$

$$Q_{\varepsilon a(b)} = \sqrt{2} \left[ \frac{v_{x1} + v_{x3}}{2} a - \frac{v_{z1(2)} + v_{z3(4)}}{2} c \right],$$
(24)

характеризуются двумя ЯТ-углами. Распределение локальных ЯТ-искажений по кристаллу подчиняется следующему соотношению (см. рисунок 9):

$$\Theta_a \approx 2\pi - \Theta_b, \Theta_1 = \Theta_3 = \Theta_a, \Theta_2 = \Theta_4 = \Theta_b.$$
(25)

Экспериментальные данные по зарядово-орбитальной и магнитной структурам  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$  сообщают о сильно скошенной магнитной структуры  $CE'$ -типа при шахматном зарядовом упорядочении [16].

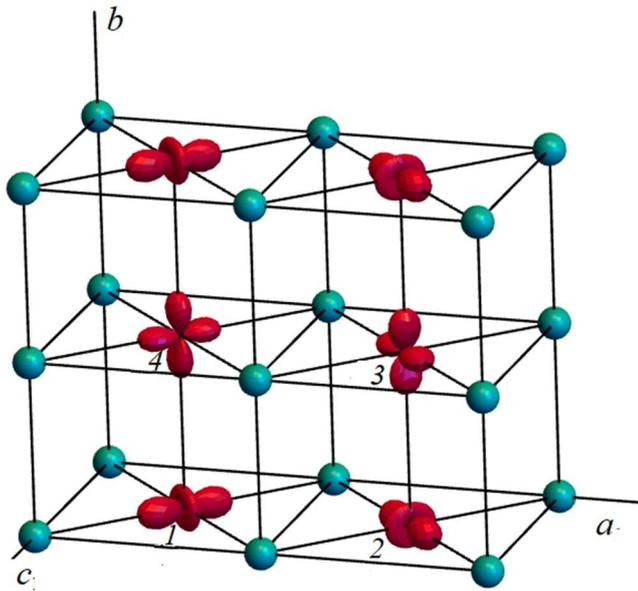


Рисунок 10 – Предполагаемые орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$ .

Если предположить, что орбитальные состояния  $\text{Mn}^{3+}$  в соседних плоскостях различаются и  $\Theta_1 \neq \Theta_4, \Theta_2 \neq \Theta$ , тогда предлагается орбитальная структура (рисунок 10).

Сверхобменное взаимодействие в парах  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$  вдоль оси  $b$  становится ФМ, поэтому появляется конкуренция сверхобменных взаимодействий между ближайшими соседями.

В узком диапазоне значений модель дает магнитную структуру, близкую к  $CE'$ , поэтому использованы следующие параметры:

$$\Theta_1 = 2\pi - \Theta_2 = 1,7\pi, \Theta_3 = 2\pi - \Theta_4 = 1,33\pi.$$
(26)

Знаки обменных параметров ЗУФ трехмерного и слоистых манганитов (за исключением данных о двухслойном манганите) для  $x = 1/2$  соответствуют  $CE$ -структуре.

Возможные магнитные структуры в ЗУФ манганита с  $x = 1/2$ , взаимодействия можно представить в виде фазовой диаграммы (рисунок 11).

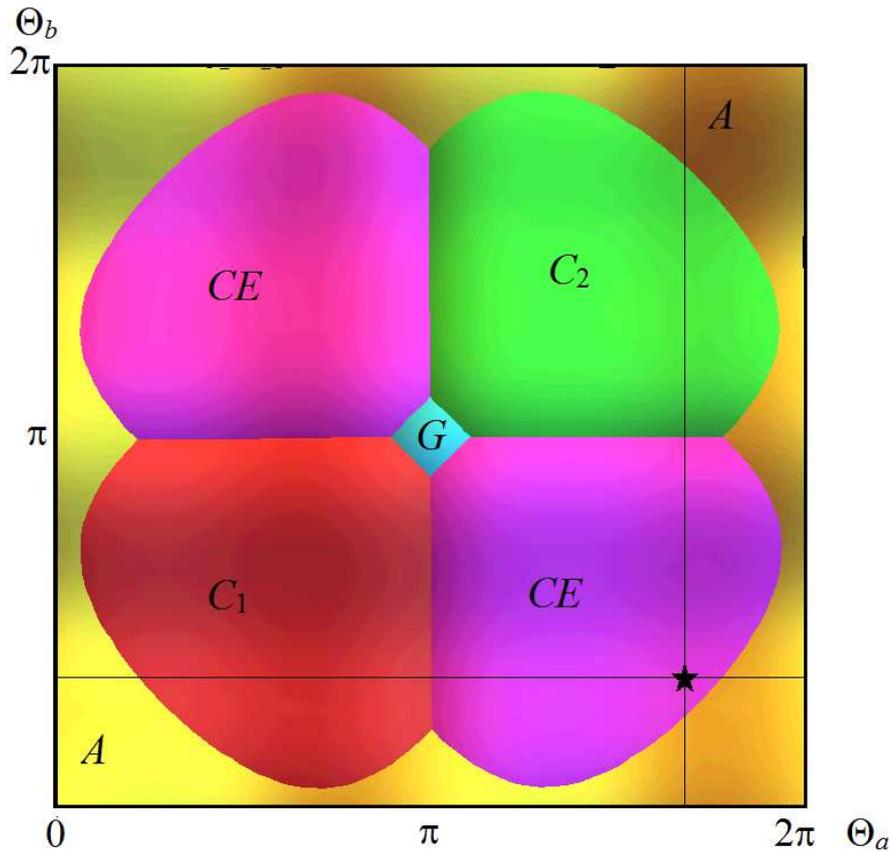


Рисунок 11 – Фазовая диаграмма возможных магнитных структур в зависимости от углов смешивания орбитальных функций для группы  $P2_1/m$ . Линии обозначают два состояния подрешетки  $Mn^{3+}$  в  $R_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ , звездочкой обозначено экспериментальное значение для  $R = La$ . Магнитные структуры  $C_1$ ,  $C_2$  – это ферромагнитные цепочки вдоль псевдоперовскитных осей  $x_p$  и  $y_p$ , упорядоченные антиферромагнитно

В фазовой диаграмме отсутствует случай  $R = Bi^{3+}$ , поскольку для описания взаимодействий потребовалось нарушить симметрию орбитальной структуры, заданную формулами (23), (25) и предполагающую антиферромагнитный характер обменного взаимодействия вдоль оси  $b$ .

С учетом экспериментально определенных параметров орбитальной и кристаллической структур рассчитаны обменные параметры для различных ЗУФ с  $x = 1/2$  (таблица 2).

Одноионная анизотропия подчиняется соотношениям (12).  $D_i > 0$  одинаковы на всех ионах,  $E_i$  меняют свой знак на соседних ионах в плоскости  $ac$ .

Используя обменные параметры из таблицы 2 и формулу (12), а также пренебрегая анизотропией четырехвалентного марганца, запишем гамильтониан для соответствующего количества подрешеток:

$$\hat{H}_{mag} = \sum_{m>n} J_{mn} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) + \sum_{n=2k-1} \hat{H}_{an}^{(n)} + \sum_m \hat{H}_{zeem}^{(m)}. \quad (27)$$

Вклад одноионной анизотропии для  $Mn^{3+}$  взят такой же, как для чистого манганита. Примерное направление легкой оси антиферромагнитной структуры

слегка отклонено от оси  $c$  кристалла, слабый ферромагнетизм отсутствует. Структура всей магнитной ячейки примерно соответствует  $CE_Z$ -типу (см. рисунок 12).

Таблица 2 – Обменные параметры некоторых 3У манганитов ( $x=1/2$ )

Соединение	$J_{mn}, \text{K}$										
	$J_{12},$ $J_{18},$ $J_{45},$ $J_{56}$	$J_{9\ 10},$ $J_{9\ 16},$ $J_{12\ 13},$ $J_{13\ 14}$	$J_{23},$ $J_{38},$ $J_{67},$ $J_{47}$	$J_{10\ 11},$ $J_{11\ 16},$ $J_{14\ 15},$ $J_{12\ 15}$	$J_{14},$ $J_{16},$ $J_{25},$ $J_{58}$	$J_{9\ 12},$ $J_{9\ 14},$ $J_{10\ 13},$ $J_{13\ 1}$	$J_{36},$ $J_{34},$ $J_{78},$ $J_{27}$	$J_{11\ 12},$ $J_{11\ 10},$ $J_{10\ 15},$ $J_{15\ 16}$	$J_{19},$ $J_{5\ 13}$	$J_{3\ 11},$ $J_{7\ 15}$	$J_{2\ 10},$ $J_{4\ 12},$ $J_{6\ 14},$ $J_{8\ 16}$
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	-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

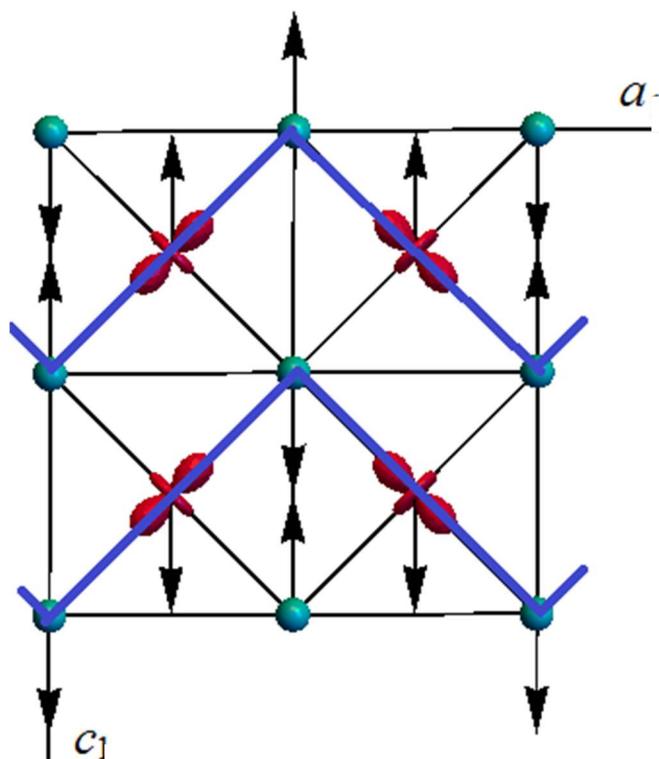


Рисунок 12 – Магнитная структура  $CE_Z$ -типа (коллинеарная составляющая) в  $ac$ -плоскости; в соседней плоскости вдоль оси  $b$  направления магнитных моментов противоположны. Синей линией выделен сильно связанный ферромагнитный зигзаг

Формирование магнитной структуры манганитов с половинным допированием происходит по тому же механизму, что и для чистого манганита. Данный случай отличается только тем, что в качестве промежуточного иона между  $\text{Mn}^{3+}$  в плоскости имеется ион  $\text{Mn}^{4+}$  без анизотропии. Он служит связующим звеном ферромагнитной

цепочки и приобретает легкую ось за счет изотропного обмена и одноионной анизотропии своих ближайших соседей.

Минимизация магнитной энергии в модели (27) приводит к многоподрешеточной магнитной структуре. С учетом одноионной анизотропии и поворотных искажений магнитная структура имеет неколлинеарный вид.

В приближении спиновых волн найдены спектр гамильтониана (27) и дисперсионные зависимости для различных ЗУФ манганитов (см. рисунок 13).

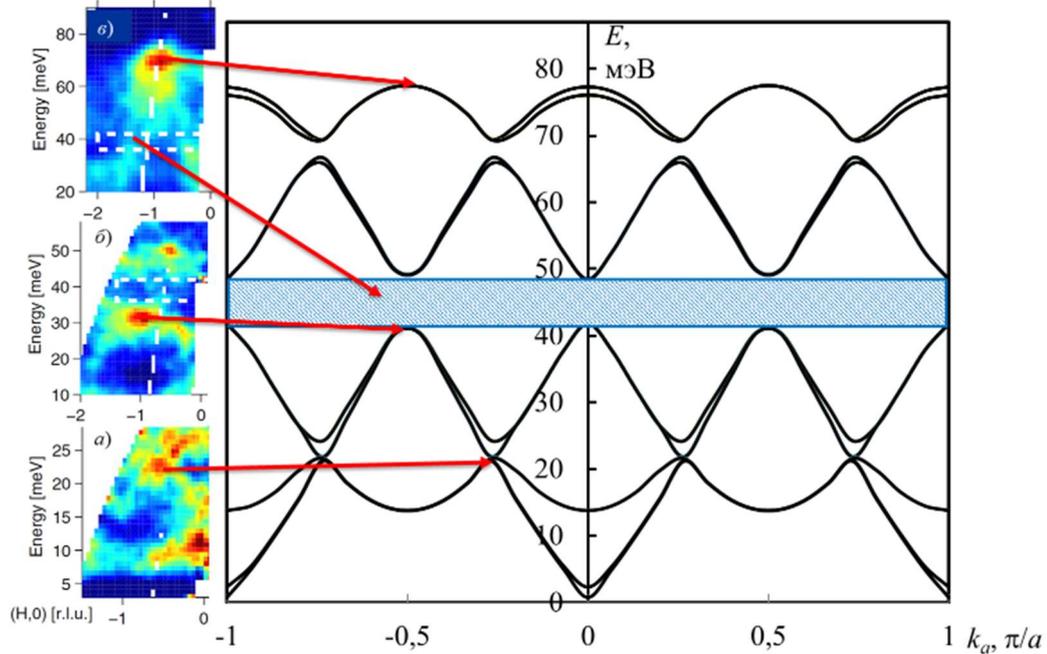


Рисунок 13 – Дисперсионные зависимости спиновых волн  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  в направлении ферромагнитного зигзага. На вставках: *a–в* фрагменты экспериментальных спектров [17].

Стрелками отмечены характерные особенности экспериментального спектра, присутствующие в теоретической зависимости

Спектры спиновых волн имеют сложную структуру в связи с использованием в большинстве случаев 16-подрешеточной модели. Дисперсионные зависимости спектра спиновых волн для ЗУ манганитов изображены на рисунке 13 на примере  $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ . Из рисунка 13 видно, что анизотропная орбитальная структура влечет за собой анизотропию дисперсионных зависимостей.

При  $k = 0$  энергетический спектр магнитных возбуждений можно наблюдать с помощью АФМР. Без внешнего магнитного поля нижние ветви спектра расщеплены и отделены энергетической щелью (см. рисунок 13). 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  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3 - \Delta E = 1,71$  мэВ,  $\delta E = 0,89$  мэВ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3 - \Delta E = 2,33$  мэВ,  $\delta E = 0,91$  мэВ,  $\text{Tb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3 - \Delta E = 1,85$  мэВ,  $\delta E = 0,65$  мэВ. Значения для  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  качественно согласуются с найденным на эксперименте [18].  $\Delta E = 0,64$  мэВ,  $\delta E = 0,12$  мэВ. Расхождение данных расчетов и эксперимента можно объяснить наличием вакансий по кислороду в экспериментальном образце.

При внешнем магнитном поле величиной  $\sim 10$  Тл, направленном вдоль оси легкого намагничивания, магнитная структура испытывает спин-флоп переход. Полевые зависимости спектра АФМР для ЗУ манганита  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  представлены на рисунке 14.

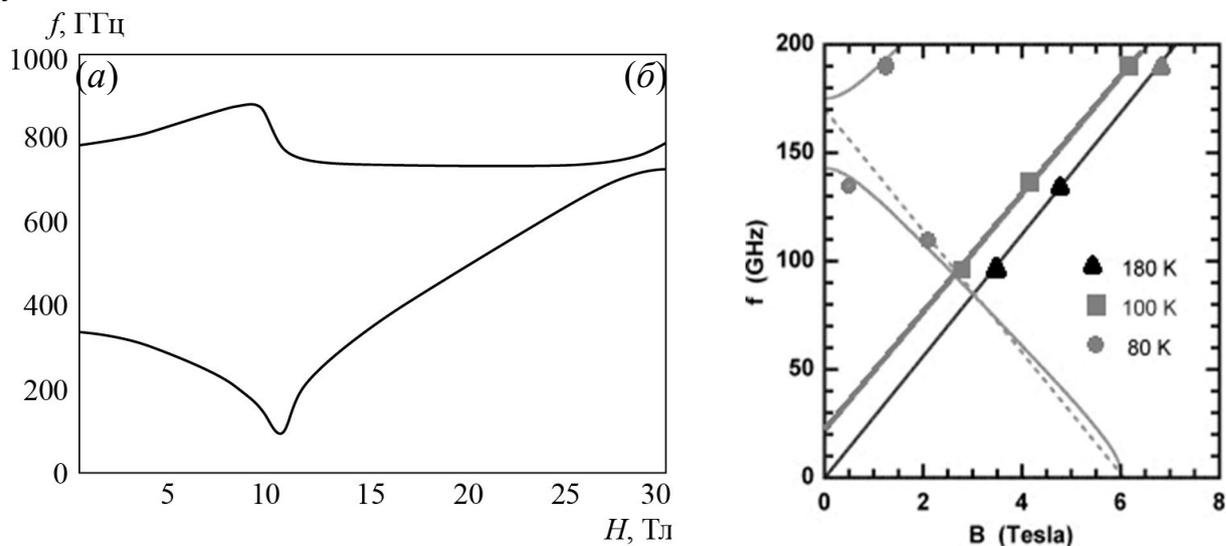


Рисунок 14 – Спектры АФМР для  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ;  $a$  – расчетная полевая зависимость спектра АФМР нижних ветвей;  $b$  – экспериментальная полевая зависимость спектра АФМР для  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$  [18]

Зависимости выглядят характерно для АФМ упорядочения типа «легкая ось». Тем не менее упрощенные модели типа  $DS_{iz}^2$  не могут быть использованы для манганитов.

Величины критических полей  $H_c$  составили 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  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$   $\sim 6$  Тл [18].

В пятой главе рассмотрены соединения с высокой степенью допирования ( $x > 1/2$ ) с точки зрения взаимосвязи кристаллической, зарядовой, орбитальной и магнитной структур. В данной главе предлагается 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 [19, 20, 21] кристаллических и зарядовых структур. Модель орбитально-зависимых сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии применена к данным кристаллам, в результате чего получена тримерно-стриповая магнитная структура, аналогичная  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Также предложены методы для проверки особенностей полученной магнитной структуры. При учете изменений в ЗУФ манганитах можно отметить наличие низкоразмерных элементов в магнитных структурах: и тримеры для  $x = 2/3, 3/4, 4/5$ .

Для  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  зарядово-орбитальное упорядочение, изображено на рисунке 15.

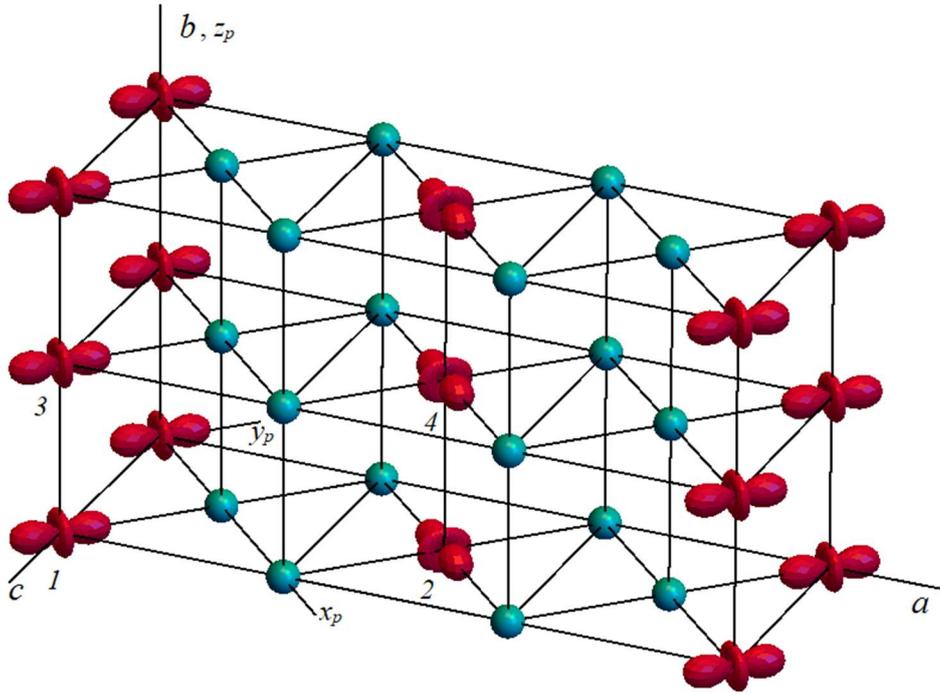


Рисунок 15 – Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Ионы РЗМ и кислорода не изображены; оси  $a, b, c$  – оси группы  $Pnma$ ;  $x_p, y_p, z_p$  – псевдоперовскитные оси

Симметризованное искажение  $e_g$ -типа ионов  $\text{Mn}^{3+}$  зависит от сдвигов ионов кислорода  $v_{x1,2}, v_{z1,2}$  и постоянных решетки  $a, b, c$  следующим образом:

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( b - \frac{1/3 a + c}{\sqrt{2}} \right) - \frac{1}{\sqrt{6}} \left( (v_{x1} - v_{x2}) a + (v_{z1} - v_{z2}) c \right), \quad (28)$$

$$Q_\varepsilon = \sqrt{2} \left( \frac{(v_{x1} + v_{x2})}{2} a + \frac{(v_{z1} + v_{z2})}{2} c \right).$$

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением:

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 = \Theta \approx 5\pi/3. \quad (29)$$

Поворотные искажения могут быть описаны двумя углами:  $\varphi$  и  $\psi$ . Угол  $\varphi$  – это угол поворота октаэдра вокруг оси  $a$ , а угол  $\psi$  – это угол поворота вокруг оси  $b$ . Значения углов для экспериментальной структуры [20]:  $\varphi = 5^\circ, \psi = 8^\circ$ .

Для  $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$  зарядово-орбитальное упорядочение, изображено на рисунке 16.

Симметризованное искажение  $\text{Mn}^{3+}$   $e_g$ -типа в кислородном октаэдре в  $P2_1/m$ , использованное для расчета параметра  $\Theta_{1,2}$ , зависит от сдвигов ионов кислорода  $v_x, v_{z1,2}$  и постоянных решетки  $a, b, c$  следующим образом:

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( b - \frac{1/4 a + c}{\sqrt{2}} \right), Q_{\varepsilon 1,2} = \sqrt{2} (v_x a + v_{z1,2} c). \quad (30)$$

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением:

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 \approx 1,25\pi. \quad (31)$$

Значения углов поворотных искажений для экспериментальной структуры [19]:  
 $\varphi = 11^\circ$ ,  $\psi_c = 11^\circ$ ,  $\psi_d = 8^\circ$ .

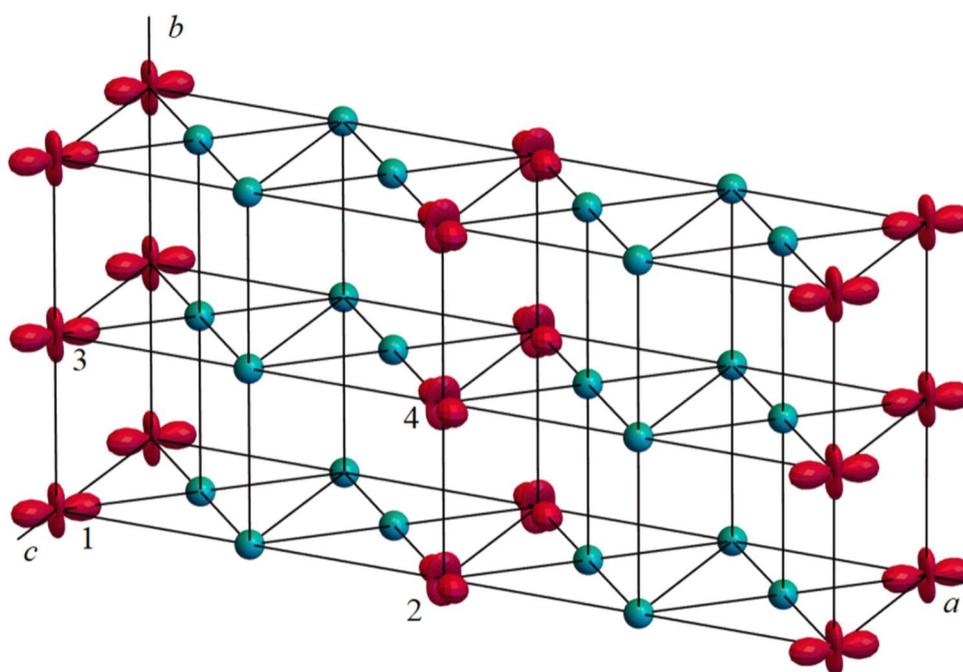


Рисунок 16 – Орбитально-зарядовая структура  $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$

Для  $\text{Vi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$  зарядово-орбитальное упорядочение, изображено на рисунке 17.

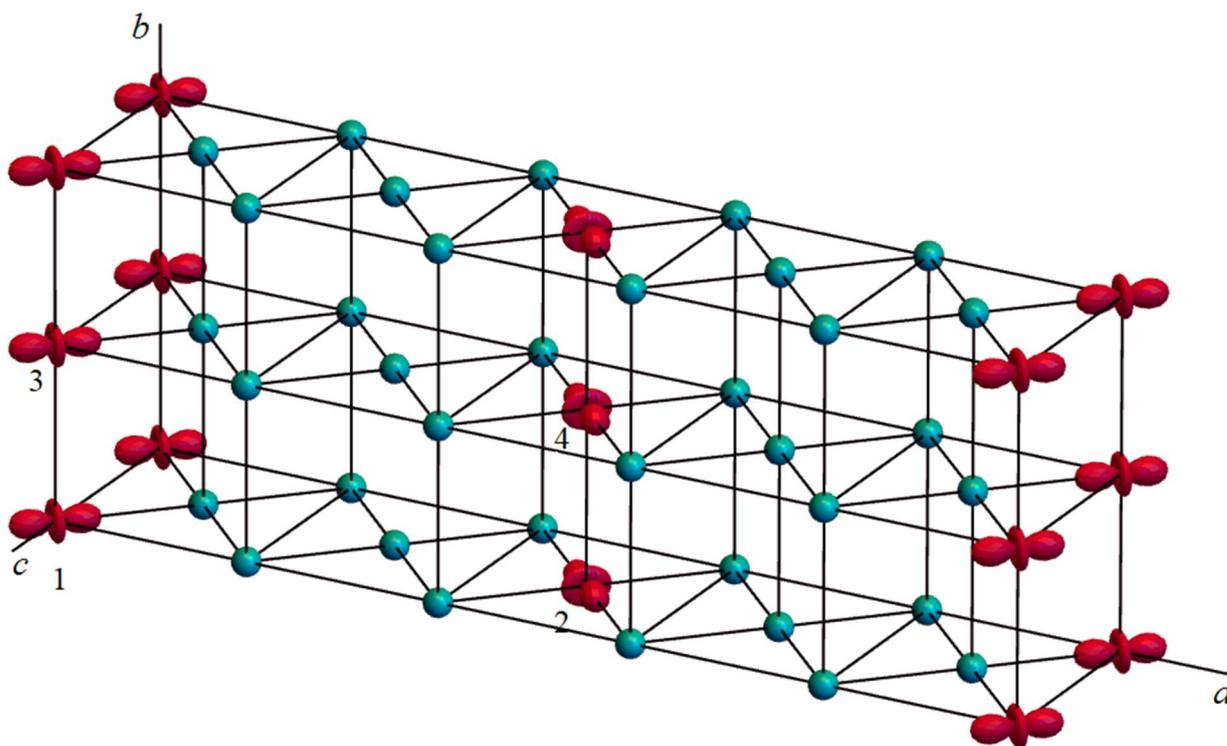


Рисунок 17 – Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в  $\text{Vi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением:

$$\Theta_1 = \Theta_3 = 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 \approx 1,66\pi. \quad (33)$$

Симметризованное искажение  $e_g$ -типа в кислородном октаэдре в  $RnTa$ , использованное для расчета параметра  $\Theta$ , зависит от сдвигов ионов кислорода  $v_{x1}, v_{z1,2}$ , и постоянных решетки  $a, b, c$  следующим образом:

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( b - \frac{1}{2} \frac{a+c}{\sqrt{2}} \right) - \frac{1}{\sqrt{6}} (v_{z1} - v_{z2}) c, \quad Q_\varepsilon = \sqrt{2} \left( v_{x1} a + \frac{(v_{z1} + v_{z2})}{2} c \right). \quad (32)$$

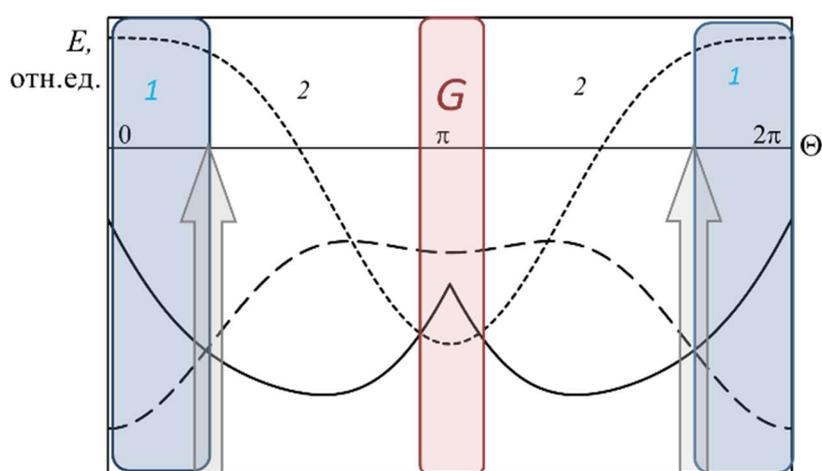
Значения углов поворотных искажений для экспериментальной структуры [21]:  $\varphi = 8^\circ, \psi = 11^\circ$ .

Несмотря на то, что обменные взаимодействия в этих соединениях по-прежнему описываются формулами (7)–(11), с учетом орбитальной структуры (29), (31), (33) существенно увеличивается количество 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 ячейку) приведена на рисунке 18.

Для различных  $\Theta$  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 имеют минимальные энергии.

Для структур 1 и 2 ФМ взаимодействие в тройке  $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$ ,



ориентированной вдоль удлинённой связи  $Mn-O$ , более сильное, поэтому конкуренция сверхобменных взаимодействий происходит благодаря АФМ связям внутри плоскости  $ac$ .

Выбор между двумя структурами из области 2 можно сделать с учетом одноионной анизотропии. Локальные легкие оси каждого трехвалентного марганца, как и в чистом марганците или в  $CE$ -марганците, расположены

Рисунок 18 – Зависимость магнитной энергии различных структур от угла смешивания орбитальных функций  $\Theta$  с пространственным распределением орбиталей в соответствии в формулой (4.8); 1, 2 или  $G$  обозначают диапазоны углов  $\Theta$  с разными типами магнитной структуры

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  $\Theta$  возможны как коллинеарная, так и перпендикулярная магнитные структуры.

Орбитально-зарядовая структура в соединении  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$  такова (см. рисунок 15), что для учета всех взаимодействий требуется 24 магнитных подрешетки. Конкуренция сверхобменных взаимодействий происходит в плоскости  $ac$ . Поскольку ферромагнитное взаимодействие в тройке  $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$ , ориентированной вдоль удлинённой связи  $Mn-O$  сильное, конкуренция сверхобменных взаимодействий происходит на АФМ связях. Рассчитаны обменные взаимодействия по данным [20]: для  $Mn^{3+}-Mn^{3+}$   $J_1^b=2,0$  мэВ; для  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$   $J_2^{ac,1}=0,7$  мэВ и  $J_2^{ac,2}=-10,5$  мэВ (внутри тримера); для  $Mn^{4+}-Mn^{4+}$   $J_3^b=1,3$  мэВ,  $J_3^{ac}=1,0$  мэВ.

В магнитной структуре выделяются сильно связанные ФМ тримеры, между которыми слабое АФМ взаимодействие. В структурах типа 1, магнитная ячейка совпадает с кристаллической, а в случаях типа 2 магнитная ячейка удваивается вдоль оси  $c$ .

Для  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$  равновесная магнитная структура – перпендикулярная и двухосная (рисунок 19) при  $\Theta = 5\pi/3$ .

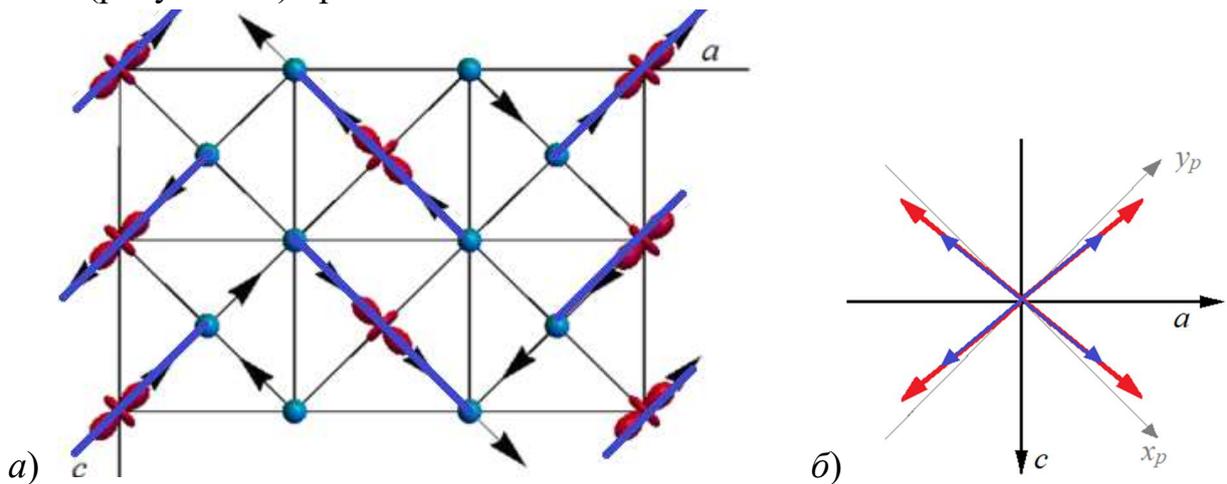


Рисунок 19 – Неколлинеарная магнитная структура  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$   $a$  – в плоскости  $ac$ ; в соседней плоскости подразумеваются противоположные направления моментов; жирные синие линии отмечают ФМ тримеры;  $b$  – взаимное расположение скошенных моментов. Длинные красные стрелки обозначают подрешетку  $Mn^{3+}$ , короткие синие –  $Mn^{4+}$

Тримеры разделены на плоскости, параллельные  $bc$ , внутри которых они АФМ вдоль одного из направлений, примерно совпадающего с псевдоперовскитными осями, в связи с учетом одноионной анизотропии (12). Угол между тримерами слегка отличается от  $90^\circ$  и составляет в представленной модели около  $80^\circ$ . Острый угол между направлениями ориентирован симметрично относительно оси  $a$ . Экспериментальные данные подтверждают наличие такой магнитной структуры [20, 22], однако различны в конкретных значениях. В работе [22] угол составляет  $56^\circ$ , а в [20] –  $110^\circ$ .

Орбитально-зарядовая структура в соединении  $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$  такова (см. рисунок 16), что для учета всех взаимодействий требуется 32 магнитных подрешетки.

Магнитные структуры состоят из двух блоков: страйпов, состоящих из тримеров  $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$  с сильной ферромагнитной связью, аналогичных  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ , и промежуточных страйпов, состоящих из ионов  $Mn^{4+}$ . В случае  $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$  промежуточный страйп состоит из одного слоя  $Mn^{4+}$  в плоскости  $bc$ .

С учетом орбитальной структуры (29) и конфигурации сверхобменных связей рассчитаны параметры сверхобменных взаимодействий для данных: для  $Mn^{3+}-Mn^{3+}$   $J_1^b=1,4$  мэВ; для  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$   $J_2^{ac,1}=2,3/2,4$  мэВ и  $J_2^{ac,2}=-12,6/-12,4$  мэВ (внутри тримера); для  $Mn^{4+}-Mn^{4+}$   $J_3^b=1,4$  мэВ,  $J_3^{ac}=1,2/1,3$  мэВ.

В результате поиска минимума магнитной энергии определена равновесная

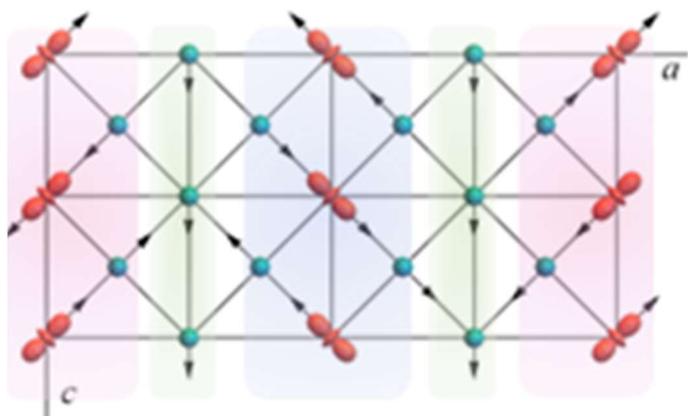


Рисунок 20 – Тримерно-стриповая магнитная структура  $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$  типа 2 со взаимно перпендикулярным упорядочением страйпов  $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$  и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа; в соседней плоскости  $ac$  направления магнитных моментов противоположны

магнитная структура, состоящая из трех типов страйпов в плоскости  $bc$  (см. рисунок 20). Два страйпа  $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$  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  $z_p$ .

Проекции моментов в тримерах  $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$  отклонены на один и тот же угол ( $16^\circ$ ) от псевдоперовскитных осей, образуя

поворот на этот угол, углы отклонения магнитного момента  $Mn^{3+}$  от плоскости  $ac$  составляет  $9^\circ$ ,  $Mn^{4+}$  внутри тримера –  $13^\circ$ , а в промежуточном страйпе –  $81^\circ$ . Структура не обладает суммарным ФМ моментом. Магнитная структура соответствует волновому вектору  $\mathbf{k}=[1/4\ 0\ 1/2]$  [19, 23] внутри плоскости  $ac$  по сравнению с ячейкой  $Pnma$  для чистого манганита.

Орбитально-зарядовая структура в соединении  $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$  такова (см. рисунок 17), что для учета всех взаимодействий требуется 40 магнитных подрешеток. Магнитные структуры также состоят из двух блоков: страйпов, состоящих из тримеров  $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$  с сильной ферромагнитной связью, аналогичных  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ , и промежуточных страйпов, состоящих из ионов  $Mn^{4+}$ . Для  $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$  промежуточный страйп состоит из двух слоев  $Mn^{4+}$  в плоскости  $bc$  (см. рисунок 21).

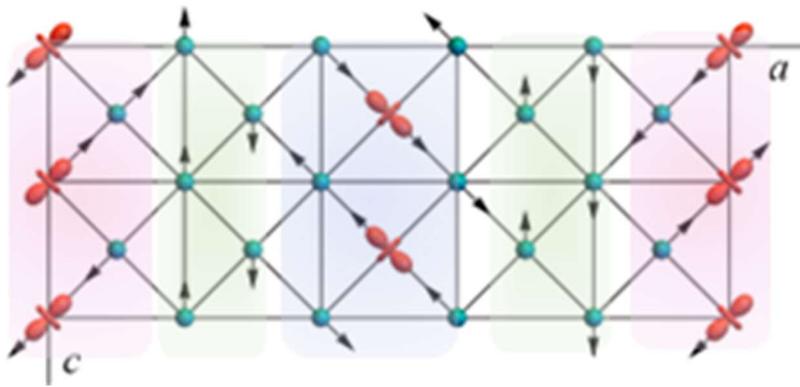


Рисунок 21 – Тримерно-стриповая магнитная структура  $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$  типа 2 со взаимно перпендикулярным упорядочением страйпов  $\text{Mn}^{4+}$ – $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{4+}$  и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа; в соседней плоскости  $ac$  направления магнитных моментов противоположны

С учетом орбитальной структуры (33) и конфигурации сверхобменных связей рассчитаны параметры сверхобменных взаимодействий. Их величины: для  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{3+}$   $J_1^b=1,8$  мэВ; для  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{4+}$   $J_2^{ac,1}=1,6$  мэВ и  $J_2^{ac,2}=-9,4$  мэВ (внутри тримера); для  $\text{Mn}^{4+}$ – $\text{Mn}^{4+}$   $J_3^b=1,3$  мэВ,  $J_3^{ac}=1,3$  мэВ.

В результате поиска минимума магнитной энергии определена

равновесная магнитная структура.

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  $\text{Mn}^{4+}$  и обладает направлением спинов примерно вдоль оси  $b$ , совпадающей с псевдоперовскитной осью  $z_p$ .

Проекции магнитных 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  $\sim 7^\circ$ ; углы отклонения магнитного момента от плоскости  $ac$   $\text{Mn}^{3+}$  –  $14^\circ$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  внутри тримера –  $20^\circ$ , а в промежуточном страйпе магнитные моменты  $\text{Mn}^{4+}$  упорядочены антиферромагнитно в направлении оси  $b$ . Структура не обладает суммарным ФМ моментом. 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.

Магнитные упорядочения, полученные в данной модели для  $x=3/4$  и  $4/5$ , противоречат ранним экспериментам для похожих соединений. Принимая во внимание зарядово-орбитальное упорядочение вигнеровского кристалла 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 16 и 17), в представленной модели  $S$ -структура обладает значительно более высокой энергией, чем линии рисунок 18 и имеет большее число фрустрированных. Направления спинов примерно вдоль оси  $b$  в промежуточных страйпах отличаются от экспериментальных структур в плоскости  $ac$ . Уточнить наличие компонент магнитной структуры вдоль оси  $b$  могли бы полевые зависимости суммарной намагниченности или спектров антиферромагнитного резонанса.

Проведено моделирование спектров магнитных возбуждений с целью определения влияния орбитально-зарядовой структуры и конкуренции

сверхобменных взаимодействий. Спектр спиновых волн для  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  состоит из 24 ветвей (см. рисунок 22), так как использована модель 24 подрешеток.

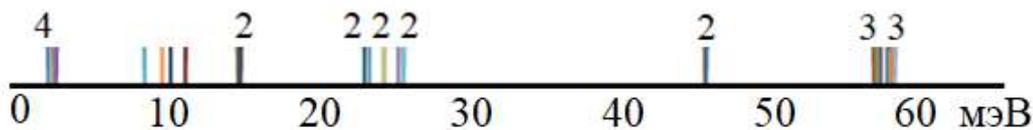


Рисунок 22 – Спектр спиновых волн в  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Числа над диаграммой – это количество ветвей спектра

Тримерно-страйповая магнитная структура для манганита с концентрацией неизоэлектронной примеси  $x = 2/3$  приводит полевой зависимости магнитного момента, характеризующейся двумя легкими осями. Сонаправленные полю подрешетки демонстрируют переход типа спин-флоп. В соседнем страйпе спин-флоп переход отсутствует. Спин-флоп переход для  $x = 3/4$  и  $x = 4/5$  возможен как при направлении внешнего магнитного поля вдоль одного из тримеров, аналогичный  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ,

Таблица 3 – Предполагаемые величины полей спин-флоп переходов

Соединение	Направление $\mathbf{H}$	$H_{sf}$ , Тл
$\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$	$x_p, y_p$	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

так и при направлении поля вдоль оси  $b$ . Величины критических полей приведены в таблице 3.

Поля спин-флоп переходов уменьшаются с увеличением допирования в связи с уменьшением величин АФМ обмена между  $\text{Mn}^{4+}$  и

увеличением количества фрустрированных связей.

Зависимость энергии низкочастотных мод АФМР от внешнего магнитного поля

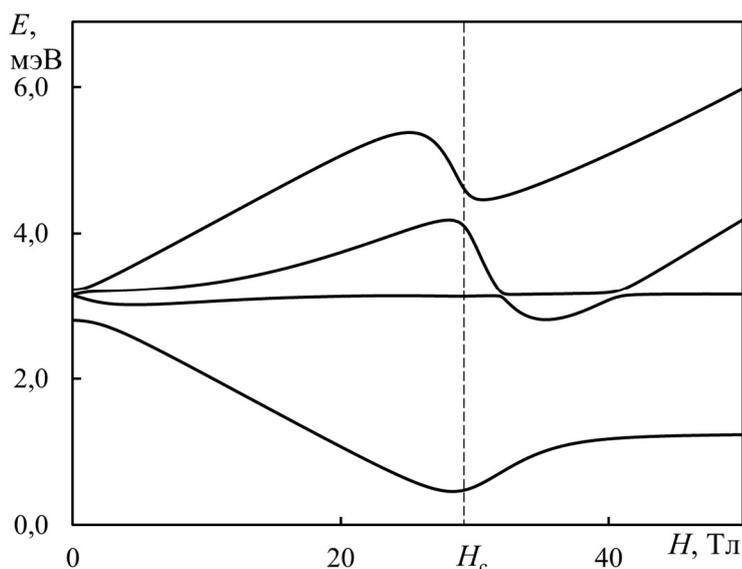


Рисунок 23 – Расчетная полевая зависимость спектра АФМР нижних ветвей для  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  в направлении внешнего магнитного поля вдоль тримеров (см. рисунок 19)

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 23).

Конкуренция обменных взаимодействий позволяет предположить два типа магнитных структур с разным волновым вектором.

Выигрыш той или иной структуры зависит от соотношения АФМ взаимодействий в плоскости  $ac$

$J_2^{ac,2}; J_3^{ac}$ . Модель вигнеровского кристалла исключает магнитную структуру  $C$ -типа.

## 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 ян-теллеровских ионов.
3. Установлено, что орбитально-зависимые обменные взаимодействия ближайших магнитных соседей в орторомбических манганитах  $R Mn O_3$  приводят к магнитной структуре *A*-типа. Показано, что орбитальная зависимость сверхобменных параметров определяет барическую зависимость температуры Нееля в  $La Mn O_3$  наряду с традиционной зависимостью от расстояния между магнитными ионами. Объяснены изменения магнитной структуры, происходящие при увеличении концентрации немагнитной примеси  $Ga^{3+}$  в  $La Mn_{1-x} Ga_x O_3$ , 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

( $R_{1/2}A_{1/2}MnO_3$ ). Установлено, что зависимость от орбитальной структуры приводит также к конкуренции сверхобменных взаимодействий между ближайшими соседями в псевдоперовскитной магнитной ячейке в соединениях  $BiMnO_3$ ,  $Bi_{1/2}(Ca,Sr)_{1/2}MnO_3$ ,  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ,  $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ ,  $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ . 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  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$  ( $x=2/3$ ) 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.

## Список публикаций основных результатов диссертации

- A1. Гончарь, Л. Э. Влияние орбитального упорядочения на формирование магнитной структуры в ян-теллеровском магнетике  $\text{LaMnO}_3$  / 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  $\text{LaMnO}_3$ : 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  $\text{LaMnO}_3$  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  $\text{BiMnO}_3$  / 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  $\text{BiMnO}_3$  / 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  $\text{BiMnO}_3$  / 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  $R_{1-x}A_xMnO_3$  / 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  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ : 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  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ : 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 использованной литературы

1. 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.
2. Гуденаф, Д. Б. Магнетизм и химическая связь / Д. Б. Гуденаф. – Москва : Металлургия, 1968. – 325 с. – Текст: непосредственный.
3. 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.
4. Смарт, Д. С. Эффективное поле в теории магнетизма / Д. С. Смарт. – Москва : Мир, 1968. – 271 с. – Текст: непосредственный.
5. Тябликов, С. В. Методы квантовой теории магнетизма / С. В. Тябликов. – Москва : Наука, 1975. – 528 с. – Текст: непосредственный.
6. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  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.
7. Submillimeter wave ESR measurement of  $\text{LaMnO}_3$  / 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.
8. 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.
9. Two-Dimensional Planar Ferromagnetic Coupling in  $\text{LaMnO}_3$  / K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, Y. Endoh. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1996. – V. 65. – P. 3736–3739.
10. Магнитная анизотропия и спиновые возбуждения в редкоземельных манганитах  $\text{RMnO}_3$  ( $R=\text{Pr}, \text{Nd}$ ) / 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.
11. Stability of the Jahn-Teller effect and magnetic study of  $\text{LaMnO}_3$  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.
12. Pressure-Induced Quenching of the Jahn-Teller Distortion and Insulator-to-Metal Transition in  $\text{LaMnO}_3$  / 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.
13. High-pressure evolution of the magnetic order in  $\text{LaMnO}_3$  / D. P. Kozlenko, E. V. Lukin, S. E. Kichanov, Z. Jirák, N. O. Golosova, B. N. Savenko. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2023. – V. 107. – P. 144426.
14. 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.
15. Charge ordering and structural transitions in  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.41}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$  / F. Damay, Z. Jirák, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, G. André, F. Bourée. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1998. – V. 190. – P. 221–232.
16. 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.
17. 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.
18. 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.

19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.

---

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 экз. Заказ № 15

Объем 1,77 печ. л. Формат 60x84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18