

# СПЕКТР АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ЗАРЯДОВО-УПОРЯДОЧЕННЫХ МАНГАНИТАХ $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ( $R = La, Pr, Tb$ ): ВЛИЯНИЕ ОРБИТАЛЬНОЙ И ЗАРЯДОВОЙ СТРУКТУР

*Л. Э. Гончарь\*, А. Е. Никифоров*

*Уральский государственный университет  
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 21 августа 2002 г.

Проведено теоретическое исследование влияния кристаллической, орбитальной и зарядовой структур на магнитную структуру и спектры спиновых волн и АФМР для кристаллов  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  моноклинной структуры. Модель предполагает фиксированные кристаллическую, зарядовую и орбитальную структуры и позволяет определить орбитально-зависимое обменное взаимодействие и одноионную анизотропию для различных  $R = La, Pr, Tb$ . Получена шестнадцатиподрешеточная слабонеколлинеарная магнитная  $SE$ -структура, не обладающая ферромагнитной составляющей. Проведено моделирование поведения магнитной структуры во внешнем магнитном поле, получены величины полей спин-флоп-перехода для различных  $R$ . Рассчитаны закон дисперсии спиновых волн и полевая зависимость спектра антиферромагнитного резонанса.

PACS: 75.25.+z, 71.70.Ej, 75.30.Et, 76.50.+g

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Внимание, уделяемое манганитам в настоящее время, объясняется наличием у них множества необычных свойств, не только широко известного эффекта колоссального магнитосопротивления. Диэлектрические фазы манганитов также становятся предметом подробных теоретических и экспериментальных исследований. Определенные сложности в изучении этих соединений связаны с описанием всех подсистем кристаллов, а именно, кристаллической решетки, зарядовой, орбитальной и спиновой подсистем с учетом их взаимосвязи. Данная работа посвящена магнитным свойствам диэлектрических манганитов  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  ( $R = La, Pr, Tb$ ), обладающих моноклинной структурой. Цель исследования — показать влияние кристаллической, зарядовой и орбитальной структур на магнитное упорядочение и спектры магнонов.

Исследование взаимосвязи между орбитальной и магнитной структурами манганитов началось до-

вольно давно. Начиная с работ Гуденафа [1] и Воллана с Келером [2], качественно определено наличие такой связи. Количественные характеристики взаимодействия всех четырех подсистем активно обсуждаются и в настоящее время. Существуют несколько моделей, которые применяются для описания манганитов. Влияние решеточных искажений на магнитную структуру признано сегодня в большинстве работ [3], но учет ян-теллеровских искажений решетки, являющихся основными в формировании необычных свойств манганитов, проведен по-разному. В зарядово-упорядоченных фазах манганитов предполагается упорядочение локализованных носителей зарядов, образовавшихся за счет неизовалентного легирования.

Для объяснения взаимосвязи кристаллической, орбитальной и магнитной структур в манганитах в настоящее время используются, в основном, две модели. Первая модель, называемая моделью Кугеля–Хомского [4], подразумевает формирование орбитальной структуры за счет орбитально-зависимого обменного взаимодействия, вызывающего в дальнейшем искажение кристаллической ре-

\*E-mail: lyudmila.gonchar@usu.ru

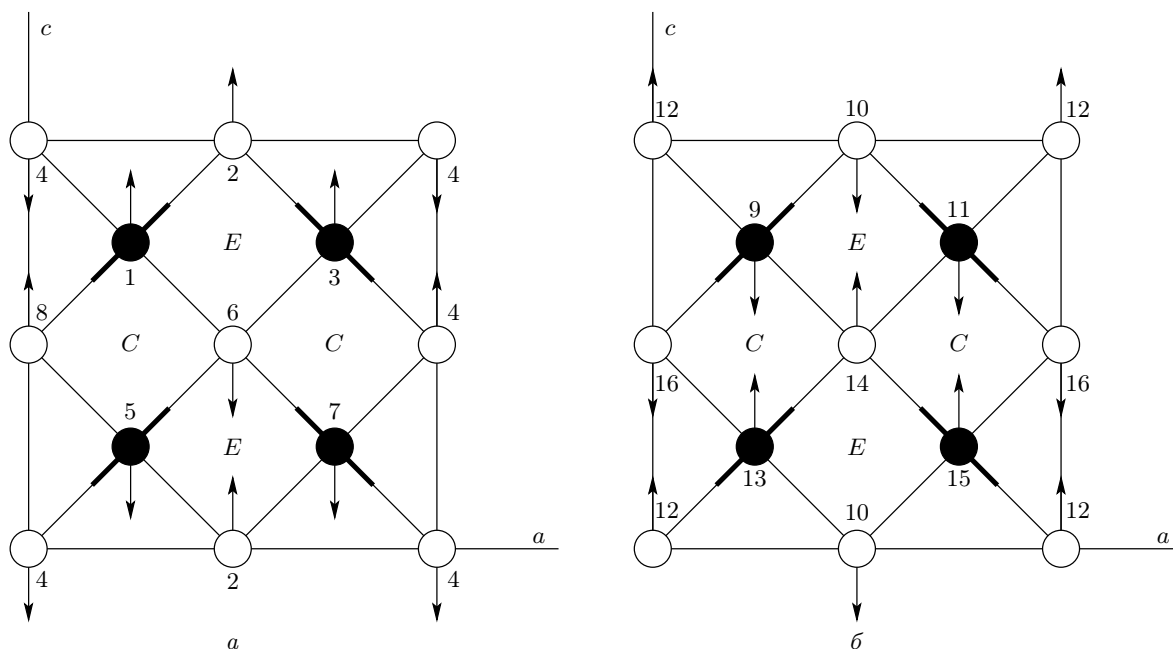
шетки. Различные модификации этой модели используются во многих работах [5–9]. Достаточно часто эта модель используется для предсказания и исследования орбитальных возбуждений (орбитонов) [6, 8–10]. Однако температура разрушения орбитально-упорядоченной фазы гораздо выше температуры Нееля [11, 12], что доказывает предположение о формировании орбитальной структуры взаимодействиями более сильными, чем обмен. Вторая модель, называемая моделью Канамори [13], предполагает наличие кооперативного эффекта Яна–Теллера. Эта модель также предполагает наличие орбитально-зависимого обмена, однако основная роль в ней отводится электронно-колебательному взаимодействию. Развитие модели Канамори для манганитов представлено в работах [14–17].

Описание сверхобменного взаимодействия в многоэлектронных системах — достаточно сложная задача. В некоторых соединениях знаки обменных параметров могут быть определены по правилам Гуденафа–Канамори [1]. Однако эти правила не определяют значения обменных интегралов. Обменные параметры рассчитывались из первых принципов [5] для чистого манганита, однако оказались завышенными по сравнению с экспериментом [18, 19]. Общий подход к описанию чистых и легированных манганитов — это модель Хаббарда с учетом взаимодействия Хунда, кулоновского взаимодействия (одноцентрового и межцентрового) и ян-теллеровского взаимодействия в различных моделях. Для описания дополнительных носителей заряда, появляющихся при допировании редкоземельной подрешетки щелочноземельными ионами, как правило, в гамильтониан добавляется вклад двойного обмена [6, 9, 15, 16, 20–22]. Этот подход характеризуется упрощенной моделью орбитальной структуры ( $d_{3z^2-r^2}$ - или  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  подразумеваются зависящими от позиции иона марганца). В некоторых работах пренебрегается  $t_{2g}$ -оболочкой. Магнитная структура (включая чистые и зарядово-упорядоченные манганиты) описывается в модели двойного обмена [5, 7, 16]. Некоторые модели [21, 23] не могут описать магнитную структуру зарядово-упорядоченных манганитов  $CE$ -типа, наблюдаемую экспериментально [2, 24–26]. Таким образом, не всегда удается описать экспериментальные данные, и необходимо проводить более точные расчеты. Большое количество экспериментальных работ по изучению кристаллической, зарядовой, орбитальной и магнитной структур позволяет использовать полуэмпирический подход к описанию механизма сверхобменного взаимодействия в диэлектрических ман-

ганитах, который был развит в предыдущих работах [17, 27].

Магнитная структура зарядово-упорядоченных манганитов с половинным допированием изучена достаточно подробно для различных составов редкоземельно-щелочноземельной подрешетки [2, 24–26, 28–30]. Эти соединения характеризуются наличием или отсутствием зарядового упорядочения, и эта особенность является основной для формирования той или иной магнитной структуры. В зарядово-упорядоченной фазе ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  присутствуют в равных долях и упорядочены в пространстве, орбитальная структура характерна для подрешетки ионов  $Mn^{3+}$ , магнитная структура отвечает  $CE$ -типу, основное направление магнитной легкой оси — вдоль оси  $c$  (в обозначениях  $Pnma$ ) [2, 24–26, 28, 29, 31]. Достаточно точная симметричная классификация магнитных структур была проведена для чистых манганитов [32], однако существует проблема проведения классификации самой  $CE$ -структуры зарядово-упорядоченной фазы и экспериментального определения неколлинеарных компонент [33]. Зарядовая, орбитальная и  $CE$ -магнитная структуры могут быть разрушены температурой или магнитным полем [3].

В данной работе использована модель [17, 27, 34] орбитальной и магнитной структур, основанная на фиксированных кристаллической и зарядовой структурах, сильном электронно-колебательном взаимодействии и орбитально-зависимом сверхобмене. Переход в зарядово-упорядоченную фазу ведет к локализации дырок на ионах марганца с образованием упорядоченной структуры. В соединениях ортоманганитов с половинным легированием ионы  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  чередуются в плоскости  $ac$  и не чередуются вдоль оси  $b$  ( $C$ -тип зарядовой структуры). При этом ионы  $Mn^{3+}$  являются ян-теллеровскими ионами, а ионы  $Mn^{4+}$  не имеют вырождения основного состояния в идеальном октаэдрическом окружении. С учетом этих особенностей в рамках нашей модели [17] можно количественно оценить параметры сверхобменного взаимодействия и температуры Нееля в диэлектрических манганитах. В данной работе рассчитаны особенности многоподрешечной магнитной структуры моноклинных зарядово-упорядоченных манганитов, спектры спиновых волн и полевая зависимость антиферромагнитного резонанса при направлении внешнего магнитного поля вдоль оси легкого намагничивания. Предложенная модель является полуэмпирической, однако позволяет получить магнитную структуру и спектры магнонов исходя из кристаллической структу-

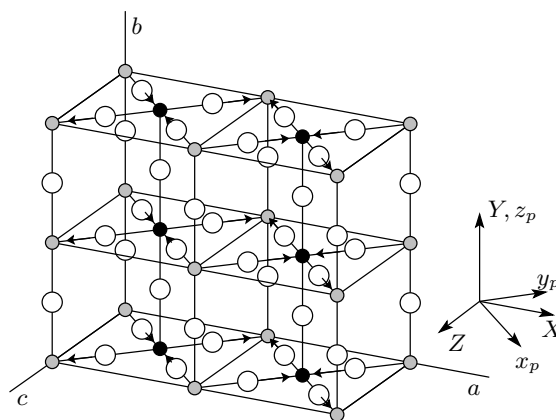


**Рис. 1.** Орбитальная и магнитная структуры зарядово-упорядоченной фазы манганита с половинным легированием в двух соседних плоскостях вдоль оси  $Y$  (части  $a$  и  $b$ ). Ионы кислорода и редкоземельно-щелочноземельной подрешетки опущены. Светлые символы обозначают ионы  $Mn^{4+}$ , темные символы обозначают ионы  $Mn^{3+}$ . Стрелками изображены основные направления магнитных подрешеток. Жирными линиями обозначены ориентации  $e_g$ -орбиталей. Числа нумеруют магнитные подрешетки

ры. Результаты работы могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных, где необходима точная магнитная структура.

## 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРЫ

Рассматриваемые кристаллы  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  при низких температурах обладают искаженной перовскитной структурой симметрии  $P2_1/m$  и зарядовым упорядочением [2, 24–26]. Эта группа является подгруппой  $Pnma$ , которой описывается пространственная симметрия кристалла чистого манганита. В связи с наличием ионов марганца в различных зарядовых состояниях, которые располагаются в шахматном порядке в базисной плоскости (см. рис. 1, рис. 2), в кристалле возникают дополнительные искажения. Подрешетка ионов марганца разделяется на три позиции (см. табл. 1). Ионы в позициях  $a$ ,  $b$  обладают искажениями кислородного окружения  $e$ -типа, а ионы в позиции  $f$  — нет. Орторомбическое искажение идеальной перовскитной решетки [35] меняется в соответствии с низкосимметричным искажением за счет зарядовой неэквивалентности ионов.



**Рис. 2.** Фрагмент ячейки  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  с  $\epsilon$ -типом искажения. Ионы  $R^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  опущены;  $X, Y, Z$  — система координат групп  $Pnma$  и  $P2_1/m$ ;  $x_p, y_p, z_p$  — квазикубическая система координат

1. Искажение  $R$ -типа представляет собой поворот кислородных октаэдров вокруг псевдокубической оси  $[110]_p$  с удвоением ячейки по всем трем осям ( $\{k_{13}\}_{\tau_9}(C_1C_10)$  в обозначениях Ковалева [36] или  $(\varphi\varphi 0)$  в обозначениях [37]). В моноклинной

**Таблица 1.** Координаты атомов в примитивной ячейке кристалла в зарядово-упорядоченной фазе (группа симметрии  $P2_1/m$ , по сравнению со справочником [36] оси повернуты для сравнения с обозначениями осей  $Pnma$ :  $xyz$  [36] =  $ZXY$ )

Ион (позиция)	$X$ ( $a$ )	$Y$ ( $b$ )	$Z$ ( $c$ )
R, A (1)-2e	$1/4 + V_{XR1}$	0	$V_{ZR1}$
R, A (2)-2e	$3/4 + V_{XR1}$	0	$V_{ZR2}$
R, A (3)-2e	$V_{XR3}$	0	$V_{ZR3}$
R, A (3)-2e	$1/2 + V_{XR3}$	0	$V_{ZR3}$
$Mn^{3+}$ (1)-2a	0	1/4	0
$Mn^{3+}$ (2)-2b	1/2	-1/4	0
$Mn^{4+}$ (3)-4f	1/4	1/4	$1/2 - V_{ZMn}$
O(1)-2e	$u_{X1}$	0	$u_{Z1}$
O(2)-2e	$1/2 + u_{X1}$	0	$u_{Z1}$
O(3)-2e	$1/4 + u_{X1}$	0	$1/2 + u_{Z2}$
O(4)-2e	$3/4 + u_{X1}$	0	$1/2 + u_{Z3}$
O(5)-4f	$+v_{X1}$	$-1/4 + v_Y$	$1/4 + v_{Z1}$
O(6)-4f	$5/8 + v_{X1}$	$-1/4 + v_Y$	$1/4 + v_{Z2}$
O(7)-4f	$1/8 + v_{X3}$	$-1/4 - v_Y$	$3/4 + v_{Z3}$
O(8)-4f	$5/8 + v_{X3}$	$-1/4 - v_Y$	$3/4 + v_{Z4}$

структуре различают три значения угла  $\varphi - \varphi_1$  ( $a$ ),  $\varphi_2$  ( $b$ ),  $\varphi_3$  ( $f$ ), которые по знаку соответствуют этому искажению, а по величине различаются.

2. Искажение  $M$ -типа представляет собой поворот кислородных октаэдров вокруг оси  $[001]_p$  с удвоением ячейки по двум осям ( $\{k_{11}\}\tau_3(00C_2)$  в обозначениях [36] или  $(00\psi)$  в обозначениях [37]). В моноклинной структуре различают три значения угла  $\psi - \psi_1$  ( $a$ ),  $\psi_2$  ( $b$ ),  $\psi_3$  ( $f$ ), которые по знаку соответствуют этому искажению, а по величине различаются.

3. Искажение  $Q_\varepsilon$  описывает деформацию кислородного октаэдра  $e$ -типа (см. рис. 2) с удвоением по двум осям ( $\{k_{11}\}\tau_5$  в обозначениях [36] и с выбором луча  $[1/2 \ 1/2 \ 0]_p$ ). В моноклинной структуре это искажение является характерным только для окружения трехвалентных ионов марганца. Удвоение происходит по одной оси  $[110]_p$ .

4. Для окружения четырехвалентного марганца характерно искажение  $a$ -типа (всестороннее сжатие) в связи с меньшим радиусом иона  $Mn^{4+}$  по сравнению с  $Mn^{3+}$ .

Соответствующие базовые искажения сопровождаются подстройкой решетки, в результате чего появляется  $Q_\theta$ -искажение,  $e$ -искажение двух позиций иона  $Mn^{3+}$  становится различным по вели-

чине. Вследствие взаимодействия  $e$ -искажений вокруг ионов  $Mn^{3+}$  и  $a$ -искажений вокруг ионов  $Mn^{4+}$  происходит сдвиг ионов  $Mn^{4+}$  вдоль оси  $[\bar{1}10]_p$ . Этот сдвиг определяет волновой вектор орбитальной структуры [17].

Благодаря кооперативному эффекту Яна–Теллера орбитально-вырожденное основное состояние ионов трехвалентного марганца  ${}^5E$  расщепляется. На каждом марганце устанавливается орбитальное состояние с волновой функцией

$$\psi_n = \varphi_{n\theta} \sin \frac{\phi_n}{2} + \varphi_{n\varepsilon} \cos \frac{\phi_n}{2}, \quad (1)$$

где  $(\varphi_{n\theta}, \varphi_{n\varepsilon})$  — базисные функции  $E$ -уровня, а углы  $\phi_n$  подчиняются соотношению (см. рис. 1) [27]

$$\begin{aligned} \phi_a \approx -\phi_b, \quad \phi_1 = \phi_5 = \phi_9 = \phi_{13} = \phi_a, \\ \phi_3 = \phi_7 = \phi_{11} = \phi_{15} = \phi_b. \end{aligned} \quad (2)$$

Величины этих углов выражаются через искажения в кристалле:

$$\sin \phi_n = \frac{Q_{\varepsilon n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}}, \quad \cos \phi_n = \frac{Q_{\theta n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}}. \quad (3)$$

Для рассматриваемых соединений величины углов орбитальной структуры приведены в табл. 2. В груп-

**Таблица 2.** Характерные параметры искажений кристаллической структуры в зарядово-упорядоченных фазах кристаллов манганитов  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  (рядом с названием соединения указана ссылка на экспериментальные данные, исходя из которых проводился расчет)

	La [24]	Pr [25]	Tb [26]
$\phi_a$ , град	-126.0°	-123.6°	-111.1°
$\phi_b$ , град	126.3°	120.6°	112.5°
$\varphi_1$ , град	-9.1°	-9.9°	11.6°
$\varphi_2$ , град	-9.1°	-9.9°	11.6°
$\varphi_3$ , град	-9.3°	-10.1°	11.7°
$\psi_1$ , град	5.4°	8.0°	-8.8°
$\psi_2$ , град	3.5°	4.6°	-11.6°
$\psi_3$ , град	4.7°	6.5°	10.2°
$\Theta_b$ , град	158.3°	156.3°	152.5°
$\Theta'_b$ , град	158.3°	156.3°	152.9°
$\Theta_{ac}$ , град	162.3°	157.9°	152.2°
$r_b$ , Å	1.92	1.91	1.90
$r'_b$ , Å	1.92	1.91	1.90
$r_{ac}$ , Å	1.96	1.94	1.97

пе  $P_{21}/m$   $e$ -искажения зависят от сдвигов ионов (см. табл. 1) как

$$\begin{aligned}
 Q_{\theta a} &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left[ b - \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{a}{2} + c \right) \right] + \\
 &+ \frac{1}{\sqrt{6}} [-(\nu_{X1} + \nu_{X3})a + (\nu_{Z1} - \nu_{Z3})b], \\
 Q_{\varepsilon a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\nu_{X1} - \nu_{X3})a - (\nu_{Z1} + \nu_{Z3})b], \\
 Q_{\theta b} &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left[ b - \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{a}{2} + c \right) \right] + \\
 &+ \frac{1}{\sqrt{6}} [-(\nu_{X1} + \nu_{X3})a + (\nu_{Z2} - \nu_{Z4})b], \\
 Q_{\varepsilon b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\nu_{X1} - \nu_{X3})a - (\nu_{Z2} + \nu_{Z4})b].
 \end{aligned} \tag{4}$$

Орбитальная структура зарядово-упорядоченного манганита изображена на рис. 1.

Качественно пояснить «зигзагообразное» пространственное распределение ян-теллеровских искажений в кристалле можно, принимая во внимание сдвиг иона  $Mn^{4+}$  вдоль оси  $Z$ , вызванный подстройкой решетки под полностью симметричное 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 положительными и отрицательными  $Q_e$ -искажениями, а знак этих искажений вдоль направления сдвига не меняется. Поскольку знак сдвига  $Mn^{4+}$  меняется вдоль оси  $X$ , 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 [1], однако в этой работе предлагаются сдвиги по двум взаимно перпендикулярным псевдокубическим направлениям. В работах [24–26] предполагается смещение этого иона именно вдоль оси  $Z$ .

### 3. ОРБИТАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

#### Изотропный обмен

Учитывая различие расстояний металл–лиганд  $r_b$  ( $Mn^{3+}-O$ ),  $r'_b$  ( $Mn^{4+}-O$ ),  $r_{ac}$  и углов сверхобменной связи  $\Theta_b$ ,  $\Theta'_b$ ,  $\Theta_{ac}$  для пар взаимодействующих ионов вдоль оси  $z_p$  и в базисной плоскости, авторы работы [17] получили зависимости для параметров изотропного обмена ионов марганца в кристалле зарядово-упорядоченного манганита от орбитального состояния взаимодействующих ионов марганца в кристалле:

$$J^i = \frac{J_0^i \cos^2 \Theta_i}{r_i^{10}} F_i(\phi), \tag{5}$$

где

$$\begin{aligned}
 F_1(\phi) &= 1 + 2\alpha \cos \phi + \beta \cos^2 \phi, \\
 &\quad \Theta_1 = \Theta_b, \quad r_1 = r_b, \\
 F_2(\phi) &= 1 - \frac{\alpha'}{2} (\cos \phi - \sqrt{3} \sin \phi), \\
 &\quad \Theta_2 = \Theta_{ac}, \quad r_2 = r_{ac}, \\
 F_3(\phi) &= 1 - \frac{\alpha'}{2} (\cos \phi + \sqrt{3} \sin \phi), \\
 &\quad \Theta_3 = \Theta_{ac}, \quad r_3 = r_{ac}, \\
 F_4(\phi) &= 1, \quad \Theta_4 = \Theta'_b, \quad r_4 = r'_b,
 \end{aligned} \tag{6}$$

а  $J_0^i$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  — параметры, которые зависят от сорта магнитных ионов в паре и от сорта промежуточного иона (их можно определить из экспериментальных данных),  $\phi$  — угол ян-теллеровского искажения в паре ионов (для пары  $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ ) или на

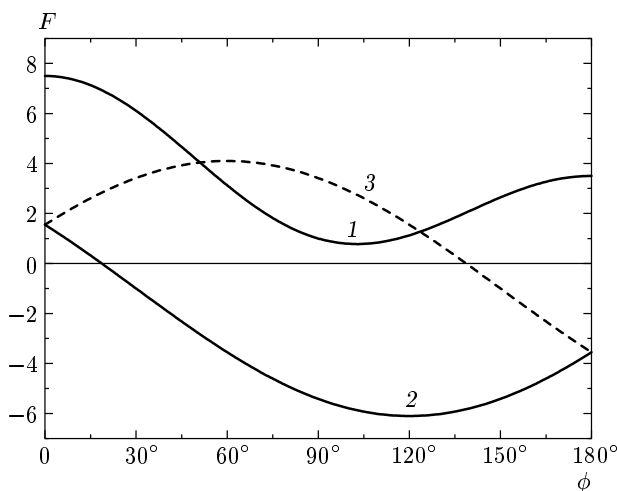


Рис. 3. Зависимость угловой части обменных интегралов (6) вдоль оси  $b$  ( $1 - F_1$ ) и в базисной плоскости ( $2 - F_{2,3}$ ) от угла ян-теллеровского искажения (угла орбитальной структуры)  $\phi$

одном ионе в паре ( $\text{Mn}^{3+}$  для пары  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ ). В работе [17] определены параметры зависимости (6):  $J_0^1 = 1.24 \cdot 10^3$  мэВ  $\cdot \text{\AA}^{10}$ ,  $\alpha = 1.0$ ,  $\beta = 4.5$ ;  $J_0^{2,3} = -4.22 \cdot 10^2$  мэВ  $\cdot \text{\AA}^{10}$ ,  $\alpha' = 5.1$ ,  $J_0^4 = 0.97 \cdot 10^3$  мэВ  $\cdot \text{\AA}^{10}$ . Зависимость обмена от ян-теллеровского угла представлена на рис. 3. Структурные параметры для  $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  взяты из работ [24–26] и приводятся в табл. 2, где  $r_b$  — расстояние между  $\text{Mn}^{3+}$  и кислородом вдоль оси  $b$ ;  $r'_b$  — расстояние между  $\text{Mn}^{4+}$  и кислородом вдоль оси  $b$ ;  $r_{ac}$  — среднее расстояние от  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  до кислорода в плоскости  $ac$ ;  $\Theta_b$  — угол сверхобменной связи  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  вдоль оси  $b$ ;  $\Theta'_b$  — угол сверхобменной связи  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  вдоль оси  $b$ ;  $\Theta_{ac}$  — средний угол сверхобменной связи в плоскости  $ac$ .

Обменное взаимодействие внутри базисной плоскости является следствием наличия орбитальной и зарядовой структур. Зарядовая структура определяет ферромагнитный характер взаимодействия ионов  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ , поскольку орбитально-независимая часть этого взаимодействия отрицательна, а наличие орбитально-зависимой части взаимодействия позволяет менять знак взаимодействия, так что появляется слабый антиферромагнитный обмен. Особенности кристаллической и зарядовой структур (такие как шахматное упорядочение ионов марганца различной валентности и сдвиг  $\text{Mn}^{4+}$  вдоль оси  $c$ ) формируют орбитальную структуру подрешетки  $\text{Mn}^{3+}$  [17]. Наличие этого комплекса факторов является причиной ферромагнитных

«зигзагов», связанных антиферромагнитным обменом — слабым внутри плоскости и сильным между плоскостями.

Характерной особенностью зависимости (6), так же как в чистом манганите [17, 34], является возможная смена величины и знака обменного параметра в  $ac$ -плоскости (знак « $-$ » обозначает ферромагнитное взаимодействие), что обусловит смену магнитной структуры при неизменной кристаллической структуре ( $P2_1/m$ ). Это отличает ян-теллеровские соединения от прочих магнитных диэлектриков. Возможным проявлением этой особенности может быть наличие магнитного упорядочения  $A$ -типа в двухслойном манганите [20, 27].

### Одноионная анизотропия и зеемановское взаимодействие

Одноионная анизотропия появляется во втором порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию. В работах [17, 34] получено выражение для одноионной анизотропии подрешетки трехвалентного марганца в локальных осях кислородных октаэдров, зависящее от угла орбитального упорядочения:

$$H_{an}^{(n)} = D_n S_{nz_i}^2 + E_n (S_{nx_i}^2 - S_{ny_i}^2), \quad (7)$$

$$D_n = 3P \cos \phi_n, \quad E_n = \sqrt{3}P \sin \phi_n. \quad (8)$$

Значения  $D_n$  оказываются положительными ( $\cos \phi_n < 0$ ,  $P < 0$ ) и одинаковыми для всех магнитных ионов в ячейке, а  $E_n$  обладает разным знаком и величиной для различных позиций ( $a$  и  $b$ ) ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

Величина  $P$  определена в работе [34] и равна  $P \approx -0.1$  мэВ. Там же определена и орбитальная зависимость  $g$ -тензоров зеемановского взаимодействия ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в локальных осях кислородного окружения. Поскольку для полевых зависимостей спектра влияние неэквивалентности и анизотропии  $g$ -тензоров незначительно, в данной работе  $g$ -тензоры ионов марганца считаются изотропными и равными 2. В этом случае зеемановское взаимодействие описывается гамильтонианом

$$\hat{H}_{Zem} = 2\mu_B \sum_n (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_n). \quad (9)$$

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета магнитных свойств зарядово-упорядоченной фазы манганитов был использован гамильтониан

$$\hat{H} = \sum_{m>n} J_{mn} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) + \sum_{n=2k-1} \hat{H}_{an}^{(n)} + \hat{H}_{Zeem}. \quad (10)$$

Существование поворотов кислородных октаэдров мы учитываем не только зависимостью от угла сверхобменной связи в обменном параметре (6), 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 с помощью матриц

$$M(\varphi, \psi) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \psi & 0 & -\sin \psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \psi & 0 & \cos \psi \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Соответствие углов поворота и орбитальной структуры в примитивной магнитной ячейке задается следующим образом:

$$\begin{aligned} & Mn_1(\varphi_1, \psi_1, \phi_a), Mn_5(\varphi_1, \psi_1, \phi_a), \\ & Mn_9(-\varphi_1, \psi_1, \phi_a), Mn_{11}(-\varphi_1, \psi_1, \phi_a), \\ & Mn_3(\varphi_2, \psi_2, \phi_b), Mn_7(\varphi_2, \psi_2, \phi_b), \\ & Mn_{13}(-\varphi_2, \psi_2, \phi_b), Mn_{15}(-\varphi_2, \psi_2, \phi_b), \\ & Mn_2(\varphi_3, \psi_3), Mn_4(\varphi_3, \psi_3), \\ & Mn_6(\varphi_3, \psi_3), Mn_8(\varphi_3, \psi_3), \\ & Mn_{10}(-\varphi_3, \psi_3), Mn_{12}(-\varphi_3, \psi_3), \\ & Mn_{14}(-\varphi_3, \psi_3), Mn_{16}(-\varphi_3, \psi_3). \end{aligned} \quad (12)$$

Значения углов поворота октаэдров приведены в табл. 2. В соответствии с экспериментально наблюдаемой магнитной структурой *CE*-типа, обусловленной знаками обменных параметров (см. табл. 3) в этих соединениях, магнитная ячейка должна быть удвоена по сравнению с кристаллической вдоль оси

*c*. Таким образом, магнитная ячейка содержит 16 ионов марганца: 4 — в позиции *a*, 4 — в позиции *b* и 8 — в позиции *f*. После соответствующих преобразований гамильтониан (10) можно переписать как энергию магнитной ячейки в терминах базисных векторов магнитной структуры для шестнадцати подрешеток (в приближении ближайших соседей):

$$\begin{aligned} E = \frac{1}{16} \{ & 4J_I [(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{A}_1) + (\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{C}_1) + \\ & + (\mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{F}) + (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{G})] + \\ & + 4J_{II} [(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{A}_1) + (\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{C}_1) + \\ & + (\mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{F}) + (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{G})] + \\ & + 4J_{III} [(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{A}_1) - (\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{C}_1) + \\ & + (\mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{F}) - (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{G})] + \\ & + 4J_{IV} [(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{A}_1) - (\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{C}_1) + \\ & + (\mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{F}) - (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{G})] + \\ & + 2J_V [-\mathbf{a}_1^2 + \mathbf{c}_1^2 + \mathbf{f}_1^2 - \mathbf{g}_1^2] + \\ & + 2J_{VI} [-\mathbf{a}_2^2 + \mathbf{c}_2^2 + \mathbf{f}_2^2 - \mathbf{g}_2^2] + \\ & + J_{VII} [-\mathbf{A}_1^2 + \mathbf{A}_2^2 + \mathbf{A}_3^2 + \mathbf{C}_1^2 - \mathbf{C}_2^2 - \mathbf{C}_3^2 + \mathbf{F}^2 - \mathbf{G}^2] \} + \\ & + \sum_{i=1,2} \{ \lambda_i^1 (a_{iX}^2 + c_{iX}^2 + f_{iX}^2 + g_{iX}^2) + \\ & + \lambda_i^2 (a_{iY}^2 + c_{iY}^2 + f_{iY}^2 + g_{iY}^2) + \\ & + \lambda_i^3 (a_{iZ}^2 + c_{iZ}^2 + f_{iZ}^2 + g_{iZ}^2) + \\ & + \lambda_i^4 (a_{iX} a_{iZ} + c_{iX} c_{iZ} + f_{iX} f_{iZ} + g_{iX} g_{iZ}) + \\ & + \lambda_i^5 (a_{iX} f_{iY} + a_{iY} f_{iX} + c_{iX} g_{iY} + c_{iY} g_{iX}) + \\ & + \lambda_i^6 (a_{iY} f_{iZ} + a_{iZ} f_{iY} + c_{iY} g_{iZ} + c_{iZ} g_{iY}) \} + \\ & + 2\mu_B (\mathbf{H} \cdot \{\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{F}\}), \quad (13) \end{aligned}$$

где  $\mathbf{f}_1 = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_9 + \mathbf{S}_{11}$ ,  $\mathbf{g}_1 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_5 - \mathbf{S}_9 + \mathbf{S}_{11}$ ,  $\mathbf{a}_1 = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_5 - \mathbf{S}_9 - \mathbf{S}_{11}$ ,  $\mathbf{c}_1 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_9 - \mathbf{S}_{11}$  — базисные векторы магнитной структуры для позиции *a*;  $\mathbf{f}_2 = \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_{13} + \mathbf{S}_{15}$ ,  $\mathbf{g}_2 = \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_7 - \mathbf{S}_{13} + \mathbf{S}_{15}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_7 - \mathbf{S}_{13} - \mathbf{S}_{15}$ ,  $\mathbf{c}_2 = \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_{13} - \mathbf{S}_{15}$  — базисные векторы магнитной структуры для позиции *b*;  $\mathbf{F} = \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_8 + \mathbf{S}_{10} + \mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{14} + \mathbf{S}_{16}$ ,  $\mathbf{G} = \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_4 - \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_8 - \mathbf{S}_{10} + \mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{14} - \mathbf{S}_{16}$ ,  $\mathbf{A}_1 = \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_8 - \mathbf{S}_{10} - \mathbf{S}_{12} - \mathbf{S}_{14} - \mathbf{S}_{16}$ ,  $\mathbf{A}_2 = \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_4 - \mathbf{S}_6 - \mathbf{S}_8 + \mathbf{S}_{10} + \mathbf{S}_{12} - \mathbf{S}_{14} - \mathbf{S}_{16}$ ,  $\mathbf{A}_3 = \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_6 - \mathbf{S}_8 + \mathbf{S}_{10} - \mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{14} - \mathbf{S}_{16}$ ,

**Таблица 3.** Параметры сверхобменного взаимодействия для зарядово-упорядоченных фаз манганитов  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  (рядом с названием соединения указана ссылка на экспериментальные данные, исходя из которых проводился расчет). Обозначения соответствуют формуле (14)

R	$J_I$ , мЭВ	$J_{II}$ , мЭВ	$J_{III}$ , мЭВ	$J_{IV}$ , мЭВ	$J_V$ , мЭВ	$J_{VI}$ , мЭВ	$J_{VII}$ , мЭВ
La [24]	-2.33	-2.41	0.58	0.59	2.67	2.59	1.29
Pr [25]	-2.16	-2.50	0.61	0.85	2.16	2.16	1.21
Tb [26]	-2.07	-1.81	1.03	0.86	1.55	1.64	1.21

$C_1 = S_2 - S_4 - S_6 + S_8 + S_{10} - S_{12} - S_{14} + S_{16}$ ,  
 $C_2 = S_2 + S_4 - S_6 - S_8 - S_{10} - S_{12} + S_{14} + S_{16}$ ,  
 $C_3 = S_2 - S_4 + S_6 - S_8 - S_{10} + S_{12} - S_{14} + S_{16}$  — базисные векторы магнитной структуры для позиции  $f$ ; обменное взаимодействие между магнитными подрешетками

$$\begin{aligned}
 J_I &= J_{1-2} = J_{1-8} = J_{4-5} = J_{5-6} = J_{9-10} = \\
 &= J_{9-16} = J_{12-13} = J_{13-14}, \\
 J_{II} &= J_{2-3} = J_{3-8} = J_{4-7} = J_{6-7} = J_{10-11} = \\
 &= J_{11-16} = J_{12-15} = J_{14-15}, \\
 J_{III} &= J_{1-4} = J_{1-6} = J_{2-5} = J_{5-8} = J_{9-12} = \\
 &= J_{9-14} = J_{10-13} = J_{13-16}, \\
 J_{IV} &= J_{3-4} = J_{3-6} = J_{2-7} = J_{7-8} = J_{11-12} = \\
 &= J_{11-14} = J_{10-15} = J_{15-16}, \\
 J_V &= J_{1-9} = J_{5-13}, \quad J_{VI} = J_{3-11} = J_{7-15}, \\
 J_{VII} &= J_{2-10} = J_{4-12} = J_{6-14} = J_{8-16},
 \end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
 \lambda_i^1 &= \frac{\sqrt{3}}{4} P \sin \phi_i \sin 2\psi_i, \\
 \lambda_i^2 &= \frac{1}{4} P \times \\
 &\times \left( 3 \cos \phi_i \cos^2 \varphi_i - \sqrt{3} \sin \phi_i \sin^2 \varphi_i \sin 2\psi_i \right), \\
 \lambda_i^3 &= \frac{1}{4} P \times \\
 &\times \left( 3 \cos \phi_i \cos^2 \varphi_i - \sqrt{3} \sin \phi_i \cos^2 \varphi_i \sin 2\psi_i \right), \tag{15} \\
 \lambda_i^4 &= \frac{\sqrt{3}}{2} P \sin \phi_i \cos \varphi_i \cos 2\psi_i, \\
 \lambda_i^5 &= \frac{\sqrt{3}}{2} P \sin \phi_i \sin \varphi_i \cos 2\psi_i, \\
 \lambda_i^6 &= -\frac{1}{4} P \sin 2\varphi_i \left( 3 \cos \phi_i + \sqrt{3} \sin \phi_i \sin 2\psi_i \right), \\
 &i = 1, 2.
 \end{aligned}$$

Для количественного описания свойств  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  мы использовали значения перечисленных выше параметров, собранные в табл. 3 и табл. 4.

### Магнитная структура во внешнем магнитном поле

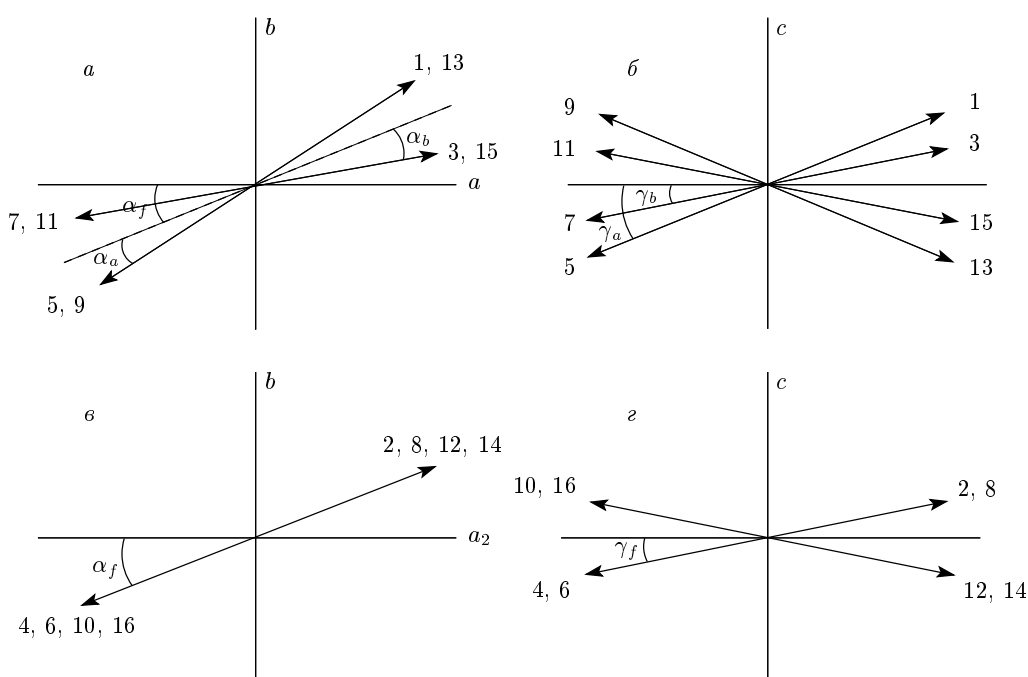
Минимизация магнитной энергии в модели (13) приводит к многоподрешеточной магнитной структуре, которая имеет неколлинеарный вид и классифицируется для всех трех позиций иона марганца как  $(g_{1X}, 0, g_{1Z})$ ,  $(g_{2X}, 0, g_{2Z})$ ,  $(G_X, 0, G_Z)$  (см. рис. 4а, в) без учета поворотных искажений и как  $(g_{1X}, c_{1Y}, g_{1Z})$ ,  $(g_{2X}, c_{2Y}, g_{2Z})$ ,  $(G_X, C_{1Y}, G_Z)$  (см. рис. 4а, з) при учете поворотов, что соответствует представлению  $\Gamma_1 \mathbf{k}_{12}$  (а, б) и  $\Gamma_2 \mathbf{k}_{12}$  (г) группы  $P2_1/m$ . Примерное направление оси легкого намагничивания антиферромагнитной структуры слегка отклонено от оси  $c$  кристалла. В отличие от чистого манганита, данная структура не обладает слабым ферромагнетизмом, что затрудняет экспериментальное определение ее деталей. Структура всей магнитной ячейки примерно соответствует  $CE_Z$ -типу, что подтверждается экспериментом [24, 25, 31].

Выражение (13) позволяет предположить основные составляющие магнитной структуры. Сравнивая коэффициенты 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  $a_{1Z}^2$ ,  $g_{1Z}^2$  ( $-J_V/8 + \lambda_1^3$ ),  $a_{2X}^2$ ,  $g_{2X}^2$  ( $-J_{VI}/8 + \lambda_2^1$ ) и  $a_{2Z}^2$ ,  $g_{2Z}^2$  ( $-J_{VI}/8 + \lambda_2^3$ ) 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 табл. 4 и формулы (13) следует, что преобладание какой-либо из этих структур определяется обменными



**Таблица 4.** Параметры одноионной анизотропии для зарядово-упорядоченных фаз манганитов  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  (рядом с названием соединения указана ссылка на экспериментальные данные, исходя из которых проводился расчет). Обозначения соответствуют формуле (15)

R	La [24]		Pr [25]		Tb [26]	
$i$	1	2	1	2	1	2
$\lambda_i^1$ , мЭВ	0.006	-0.004	0.009	-0.006	-0.012	0.016
$\lambda_i^2$ , мЭВ	0.042	0.043	0.040	0.037	0.026	0.027
$\lambda_i^3$ , мЭВ	-0.005	0.005	-0.009	0.007	0.013	-0.014
$\lambda_i^4$ , мЭВ	0.067	-0.068	0.085	-0.072	0.075	-0.071
$\lambda_i^5$ , мЭВ	-0.011	0.011	-0.012	0.013	0.016	-0.015
$\lambda_i^6$ , мЭВ	0.015	0.012	0.017	0.011	-0.006	-0.017



**Рис. 4.** Магнитная структура моноклинного кристалла  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ :  $a$  — подрешетки  $Mn_a^{3+}$ ,  $Mn_b^{3+}$ , составляющие  $g_{1X}$ ,  $g_{1Z}$ ,  $g_{2X}$ ,  $g_{2Z}$ ;  $б$  — подрешетки  $Mn_a^{3+}$ ,  $Mn_b^{3+}$ , составляющие  $c_{1Y}$ ,  $c_{2Y}$ ;  $в$  — подрешетка  $Mn_f^{4+}$ , составляющие  $G_X$ ,  $G_Z$ ;  $г$  — подрешетка  $Mn_f^{4+}$ , составляющая  $C_{1Y}$

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 заключить, что ось  $Z$  будет примерно совпадать с осью легкого намагничивания магнитной структуры в целом за счет обменного взаимодействия. Тот же обмен (вклады в (13) 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 в выражении (13)  $\lambda_{1,2}^1 = \lambda_{1,2}^3 = \lambda_{1,2}^5 = \lambda_{1,2}^6 = 0$ , из чего следует, что в этом случае структуры с компонентами  $g_{1X}$ ,  $g_{2X}$ ,  $G_X$  и  $g_{1Z}$ ,  $g_{2Z}$ ,  $G_Z$  становятся эквивалентны.

Благодаря наличию орбитальной структуры, выделяется ось легкого намагничивания кристалла и появляются неколлинеарные компоненты магнит-

ной 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

$$\begin{aligned}\alpha_a &= \frac{S_1 \lambda_1^4 \sin(2\alpha_f)}{S_2(J_I - J_{III}) + S_1 \lambda_1^4 \cos(2\alpha_f)}, \\ \alpha_b &= \frac{S_1 \lambda_2^4 \sin(2\alpha_f)}{S_2(J_{II} - J_{IV}) + S_1 \lambda_2^4 \cos(2\alpha_f)}, \\ \cos(2\alpha_f) &= \frac{S_1(\lambda_1^4 + \lambda_2^4)(J_I - J_{III})(J_{II} - J_{IV})}{S_2 \lambda_1^4 \lambda_2^4 (J_I - J_{III} + J_{II} - J_{IV})},\end{aligned}\quad (16)$$

где  $S_1 = 2$  — спин  $Mn^{3+}$ ,  $S_2 = 3/2$  — спин  $Mn^{4+}$ .

При учете поворотов расчет заметно усложняется, поэтому проведен в численной форме. Величины соответствующих углов неколлинеарности магнитных моментов ионов марганца приведены в табл. 5. Согласно экспериментальным данным [24, 25], в зарядово-упорядоченных манганитах моноклинной структуры магнитная структура имеет ось легкого намагничивания, отклоненную от оси  $c$ , направление последней объясняется наличием небольшой несоразмерности кристаллической структуры, которая в нашей модели не учтена. В нашей модели такое отклонение качественно объяснимо. Так же, как в чистом и зарядово-упорядоченном орторомбическом манганите [17], направление оси легкого намагничивания вдоль псевдоперовскитной диагонали (ось  $a$  или  $c$ ) обусловлено наличием магнитной анизотропии с меняющимся знаком коэффициента  $E_n$ . В случае моноклинной структуры для позиции  $a$  локальной легкой осью является ось  $y_p$ , а для позиции  $b$  — ось  $x_p$ . Однако коэффициенты  $E_n$  для этих позиций не только имеют разные знаки, но и различаются по величине. Вследствие этого направление оси легкого намагничивания слегка отличается от диагонали. Величина  $X$ -составляющей магнитной структуры в нашей модели, в среднем, меньше наблюдаемой в эксперименте (ср.  $\alpha_f$  и  $\alpha^{exp}$  в табл. 5). Таким образом, орбитальная структура лишь частично обуславливает эту особенность. Зигзагообразная орбитальная структура в сочетании с поворотными искажениями, зависящими от знаков обменного взаимодействия, может являться причиной наличия или отсутствия слабого ферромагнетизма в кристалле.  $CE_{X,Z}$ -структура ( $\Gamma_1 \mathbf{k}_{12}$  ( $a, b$ )  $\Gamma_2 \mathbf{k}_{12}$  ( $f$ ) группы  $P2_1/m$ ) соответствует полностью антиферромагнитной структуре,  $A_{X,Z}$ -структура ( $\Gamma_1 \mathbf{k}_7$  ( $a, b, f$ ) группы  $P2_1/m$ ) обладает слабым ферромагнитным моментом, аналогично чистому манганиту. Переход между этими

структурами может быть осуществлен изменением орбитального угла  $\phi$  до величины, большей  $140^\circ$ . Такой переход может быть осуществлен, например, с помощью внешнего давления. Таким образом, имеется возможность получения слабого ферромагнетизма в кристалле с помощью немагнитных воздействий.

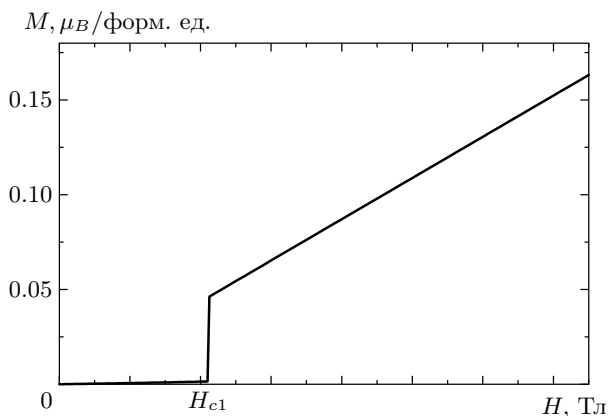
Особенностью формирования магнитной структуры зарядово-упорядоченных манганитов является наличие подрешетки  $Mn^{4+}$ , магнитная анизотропия которой невелика и в нашей модели не учитывается [17]. Тем не менее благодаря сильной одноионной анизотропии соседних ионов  $Mn^{3+}$  и обменному взаимодействию, подрешетка четырехвалентных ионов марганца также обладает осью легкого намагничивания, направленной примерно посередине между осями легкого намагничивания  $Mn^{3+}$  позиции  $a$  и  $Mn^{3+}$  позиции  $b$ .

Поведение магнитной структуры антиферромагнетика с осью легкого намагничивания во внешнем магнитном поле обычно рассматривается согласно простой модели с одним анизотропным вкладом, описывающим ось легкого намагничивания (в нашем случае это  $D(g_{1Z}^2 + g_{2Z}^2 + G_Z^2)$ ). В этом случае при поле, направленном вдоль оси легкого намагничивания, 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 нашей модели 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 [31], с точки зрения симметрии не приводит, в отличие от чистых манганитов [34], к качественному изменению магнит-

**Таблица 5.** Параметры магнитной структуры  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ . (рядом с названием соединения указана ссылка на экспериментальные данные, исходя из которых проводился расчет)

R	$\alpha_a$ , град	$\alpha_b$ , град	$\alpha_f$ , град	$\gamma_a$ , град	$\gamma_b$ , град	$\gamma_f$ , град	$\alpha^{exp}$ , град
La [24]	$-3.57^\circ$	$3.42^\circ$	$-4.62^\circ$	$-0.28^\circ$	$-0.25^\circ$	$-0.16^\circ$	$20^\circ$
Pr [25]	$-3.87^\circ$	$3.27^\circ$	$-9.91^\circ$	$0.32^\circ$	$0.29^\circ$	$0.19^\circ$	$35^\circ$
Tb [26]	$-3.73^\circ$	$4.45^\circ$	$12.05^\circ$	$-0.29^\circ$	$-0.21^\circ$	$-0.4^\circ$	—



**Рис. 5.** Зависимость суммарной намагниченности (на одну формульную единицу)  $M$  от внешнего магнитного поля  $H$

ной структуры: так, после достижения критического значения внешнего магнитного поля появляется ферромагнитная составляющая структуры и смена примерной оси легкого намагничивания с  $Z$  на  $X$ . При дальнейшем увеличении поля происходит увеличение  $G_3$   $k_7$ -компоненты структуры и уменьшение соответствующих компонент исходной структуры ( $G_1 k_{12}$  ( $a$ ),  $b$ )  $G_2 k_{12}$  ( $f$ )). Таким образом, очевидно, что полное насыщение в данной системе недостижимо, так же как и в чистом манганите [34].

Обилие дополнительных компонент магнитной структуры, имеющих большое значение для понимания влияния внешнего магнитного поля, значительно затрудняет аналитические расчеты. Поэтому ниже приведем результаты численных расчетов (см. рис. 5). Величины критических полей  $H_{c1}$  для  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  составили 4.2 Тл, для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  — 6.4 Тл, для  $Tb_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  — 5.8 Тл. Значение поля  $H_{c1}$  для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-\delta}$  согласуется с найденным в эксперименте для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-\delta}$  в работе [31] и равным примерно 2–5 Тл. Значения других критических полей измерены не были. Поле спин-флоп-перехода для за-

рядово-упорядоченных манганитов имеет значение на порядок меньше, чем для чистого манганита (21 Тл [38] — эксперимент, 19 Тл [34] — теория).

Большой интерес вызывает не только поведение магнитной структуры во внешнем магнитном поле, но и возможность разрушения зарядового упорядочения магнитным порядком не  $CE$ -типа [20] или внешним магнитным полем [3, 31, 39–42]. Величины внешних магнитных полей, при которых зарядово-упорядоченная фаза разрушается, приводятся разные. Так, для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-\delta}$  в работе [31] эта величина составляет примерно 5–8 Тл (при  $T \sim 80$  К); для  $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  — 5–6 Тл при  $T \approx 0$  [39]; для различных составов  $Pr_{0.5}Ca_{0.5-x}Sr_xMnO_3$  [40] переход предполагается при полях примерно от 20–30 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 [41], исследовавшие соединения  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm$ ), наблюдали разрушение зарядово-упорядоченной фазы полями, равными 0–15 Тл для  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ , 16–25 Тл для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ , 5–23 Тл для  $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  и 23–36 Тл для  $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  при низких температурах (меньшая величина соответствует переходу при уменьшении поля, большая — при увеличении); в работе [42] для соединения  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  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, мы предполагаем наличие идеального монокристалла — без двойников и доменов. В работах [40–42] проводились исследования поликристал-

лов. Во-вторых, как сообщается в работах [25, 31], при достаточно низких температурах зарядово-упорядоченная фаза устойчива, таким образом, мы можем 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 с делокализованными носителями заряда, т. е. с разрушающимся зарядовым порядком. В случае образования А-структуры при неизменной симметрии кристаллической решетки, как было сказано выше, появляется слабая ферромагнитная составляющая, инициирующая разрушение зарядово-упорядоченной фазы. При приложении внешнего магнитного поля заметная ферромагнитная составляющая структуры может появиться сразу ( $\mathbf{H}$  направлено перпендикулярно оси легкого намагничивания) или при  $H > H_{c1}$  ( $\mathbf{H}$  направлено параллельно оси легкого намагничивания, см. рис. 5). 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 оси легкого намагничивания и незначительно превышает поле спин-флоп-перехода.

### Спиновые волны и антиферромагнитный резонанс

Для энергии (12) в линейном приближении спиновых волн исследованы дисперсионные зависимости магновов (рис. 6). Вследствие шестнадцатиподрешеточной модели магнитной структуры спектр спиновых волн имеет шестнадцать ветвей. Спектр разделен на шесть зон по несколько близкорасположенных ветвей в каждой (две — в первой, второй, пятой, шестой, четыре — в третьей и четвертой). Характерной особенностью дисперсии спектра является заметное различие кривых в направлениях  $[\xi 0 0]$  и  $[0 0 \xi]$ , т. е. вдоль орбитального зигзага и в перпендикулярном направлении внутри плоскости  $ac$ . Необходимо отметить, что такое

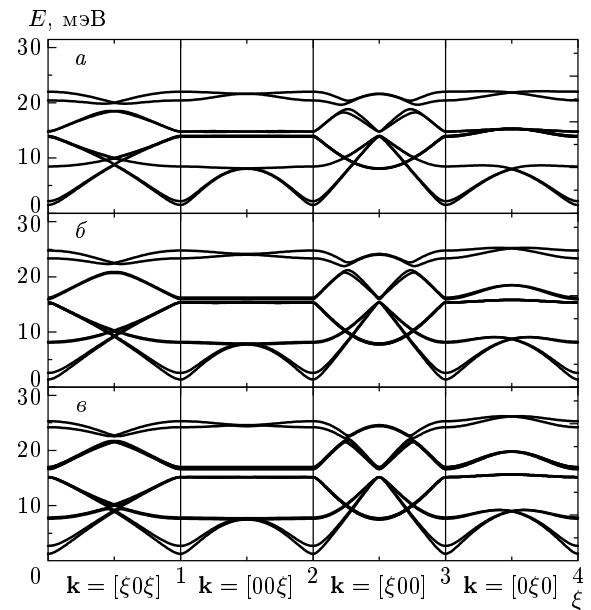


Рис. 6. Дисперсионные зависимости энергии  $E$  магновов  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  для различных направлений магнитной зоны Бриллюэна от волнового вектора  $\xi$ :  $a$  соответствует  $Tb_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ,  $b$  —  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ,  $c$  —  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

различие обусловлено не только сильным ферромагнитным взаимодействием внутри зигзага и слабой антиферромагнитной связью между зигзагами (т. е. магнитной подсистемой), но и взаимным расположением орбитальной, зарядовой и магнитной подрешеток. Так, 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 рис. 1) описывает дисперсионные зависимости в направлениях  $[\xi \xi 0]$  и  $[0 \xi 0]$ , однако в двух других исследуемых направлениях эта модель ведет к совершенно идентичным дисперсионным зависимостям, т. е. влияние орбитальной структуры на спектр спиновых волн теряется. Кроме того, модель шести подрешеток подразумевает пренебрежение поворотными искажениями в одноионной анизотропии, которые обуславливают выделение оси легкого намагничивания кристалла, т. е. не может описать спин-флоп-переход.

При  $k = 0$  энергетический спектр магнитных возбуждений можно наблюдать с помощью АФМР (см. рис. 7). Без внешнего магнитного поля нижние ветви спектра расщеплены и разделены энергетической щелью. Образование такой щели характерно для легкоосного антиферромагнетика. Снятие вы-

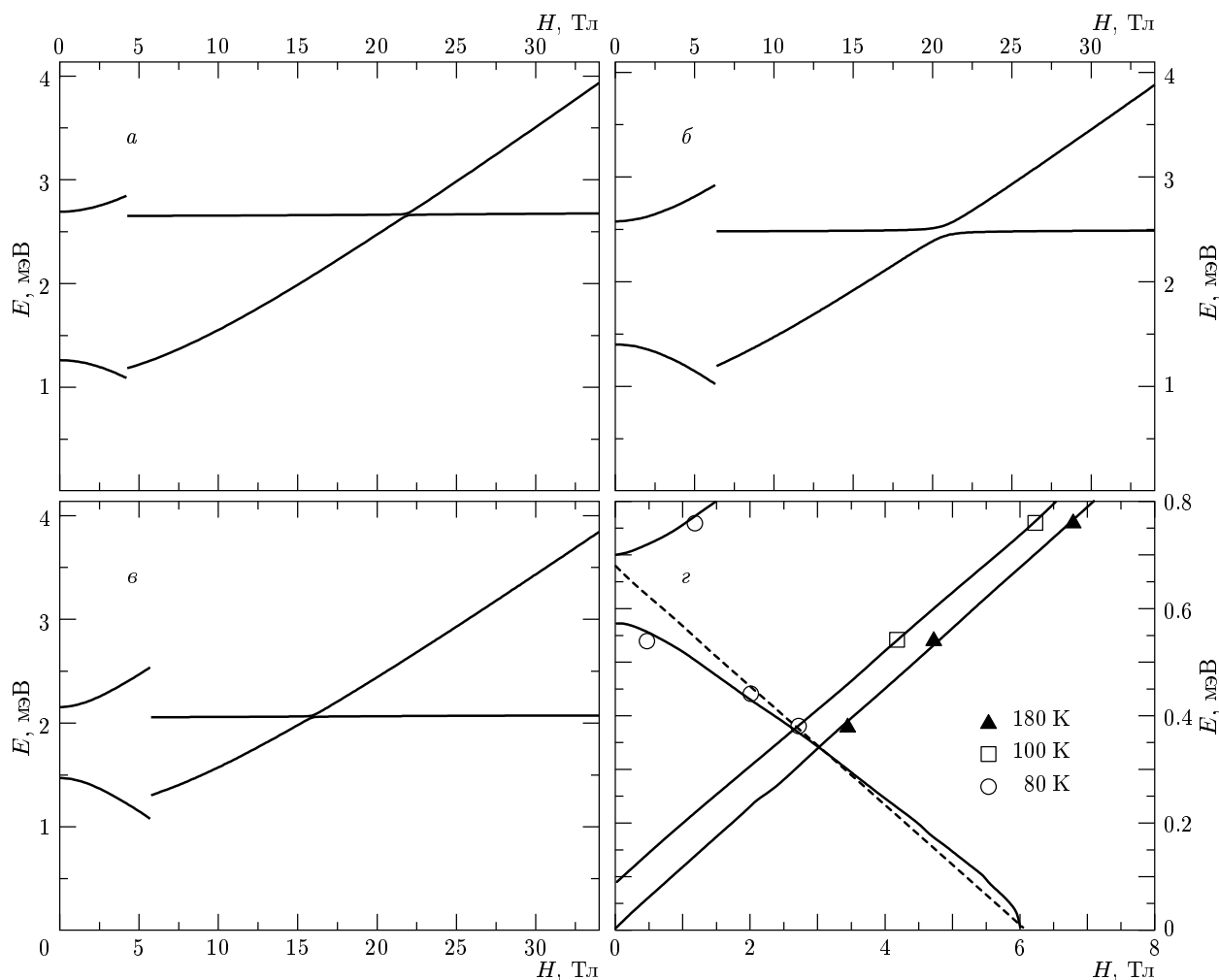


Рис. 7. Зависимость энергий  $E$  АФМР от внешнего магнитного поля  $H$ , направленного параллельно оси легкого намагничивания для  $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ :  $a$  —  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ;  $б$  —  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ;  $в$  —  $Tb_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ;  $г$  — экспериментальные данные для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-\delta}$  [31]

рождения нижних ветвей спектра обусловлено, так же как в чистом манганите [34], наличием орбитально-зависимой одноионной анизотропии, для которой характерны смена оси легкого намагничивания внутри плоскости  $ac$ . Увеличение расщепления между вырожденными ветвями — это следствие наличия подрешетки  $Mn^{4+}$ , которые в нашей модели не обладают магнитной анизотропией.

Величины щели  $\Delta E$  и расщепления  $\delta E$ , по нашим расчетам, для  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  составили  $\Delta E = 1.98$  мэВ,  $\delta E = 1.43$  мэВ, для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  —  $\Delta E = 1.81$  мэВ,  $\delta E = 0.68$  мэВ, для  $Tb_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  —  $\Delta E = 2.00$  мэВ,  $\delta E = 1.18$  мэВ. Значения для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  качественно согласуются с найденным в эксперименте в работе [31]:  $\Delta E = 0.64$  мэВ,  $\delta E = 0.12$  мэВ.

Расхождение наших расчетов и экспериментальных данных можно объяснить наличием вакансий по кислороду в исследованном образце, что, как утверждают авторы, является причиной наличия свободных носителей заряда в небольшом количестве. Носители заряда приводят к появлению двойного обмена, что даже при небольших концентрациях может вызвать заметные изменения в спектрах АФМР, как, например, в манганите, легированном стронцием [43].

Основным критерием качественного сравнения с данным экспериментом, на наш взгляд, может служить форма полевой зависимости спектра в направлении оси легкого намагничивания ( $\sim c$ ). Поведение полевой зависимости частот является характерным для легкоосного антиферромагнетика. При увеличе-

нии поля в направлении оси легкого намагничивания две нижние ветви спектра еще более расходятся. При  $H = H_{c1}$  наблюдается небольшой скачок, связанный с явлением спин-флоп-перехода. 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 оси легкого намагничивания ( $a$ ), что объясняется ослаблением влияния этой 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 и искажение кислородного окружения которых не сказывается на формировании оси легкого намагничивания 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 [34], поэтому скачок частот АФМР становится слабым. Подобное поведение наблюдалось и в эксперименте [31] в пределах диапазона измерений, однако полевая зависимость выше поля спин-флоп-перехода экстраполирована прямой, стремящейся к нулю в области малых полей.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в нашей работе представлена простая модель, которая описывает дисперсию и полевые зависимости [31] энергии спиновых волн, а также полевую зависимость суммарной намагниченности. В модель включены орбитально-зависимые взаимодействия: обмен, одноионная анизотропия; зеемановское взаимодействие; орбитальная и зарядовая структуры предполагаются фиксированными и не зависящими от магнитных взаимодействий. Анизотропный обмен в модели отсутствует, а все поворотные искажения учтены в других взаимодействиях.

Вследствие простоты модели в результатах работы ясно прослеживается зависимость магнитной структуры и спектров магнонов от орбитального, зарядового и кристаллического упорядочений. По этой же причине возможно качественно объяснить как формирование магнитной структуры, так и ее

поведение во внешнем магнитном поле.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы CRDF (REC-005), Министерства образования РФ (грант Е00-3.4-277) и РФФИ (грант 02-02-96412). Авторы благодарят З. Йирака (Чехия) за предоставление точных экспериментальных данных, включенных в доклад [25] на конференции ICNS2001 (13–16 сентября, г. Мюнхен, Германия).

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
2. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
3. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1040 (1998); E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
4. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
5. I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996).
6. G. Khaliullin and V. Oudovenko, *Phys. Rev. B* **56**, R14243 (1997).
7. I. V. Solovyev and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2825 (1999).
8. J. Van den Brink, P. Horsch, F. Mack, and A. M. Oles, *Phys. Rev. B* **59**, 6795 (1999).
9. J. Van den Brink, G. Khaliullin, and D. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5118 (1999).
10. Saitoh et al., *Nature* **410**, 180 (2001).
11. D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro et al., *Phys. Rev. B* **61**, 12155 (1999).
12. M. V. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4872 (1999); H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1999).
13. J. Kanamori, *J. Appl. Phys. (Suppl.)* **31**, 14S (1960).
14. A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **53**, 8434 (1996).
15. L. F. Feiner and A. M. Oles, *Phys. Rev. B* **59**, 3295 (1999); S. Fratini, M. Capone, M. Grilli, and D. Feinberg, in: *CP 554, Physics in Local Lattice Distortions*, ed. by H. Oyanagi and A. Bianconi, 371 (2000).

16. T. Hotta, S. Yunoki, M. Mayr, and E. Dagotto, Phys. Rev. B **60**, R15009 (1999); T. Hotta, Y. Takada, H. Koizumi, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **84**, 2477 (2000); S. Yunoki, T. Hotta, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **84**, 3714 (2000).
17. L. E. Gontchar, A. E. Nikiforov, and S. E. Popov, J. Magn. Magn. Mat. **223**, 175 (2001).
18. F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal et al., Phys. Rev. B **54**, 15149 (1996).
19. K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3736 (1996).
20. J. Q. Li, Y. Matsui, T. Kimura, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **57**, R3205 (1998).
21. R. Maezono, S. Ishihara, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **58**, 11583 (1998); R. Maezono and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **62**, 11576 (2000).
22. T. Mizokawa, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzki, Phys. Rev. B **61**, R3776 (2000); T. Mizokawa, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzki, Phys. Rev. B **63**, 024403 (2001).
23. M. Van Veendaal and A. J. Fedro, Phys. Rev. B **59**, 1285 (1999).
24. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **55**, 3015 (1997).
25. Z. Jirák, C. Martin, M. Hervieu, and J. Hejtmanek, *Reported at Int. Conf. on Neutron Scattering ICNS2001 13-16 September 2001, Munich* (see abstract in: *Conference Programme and Abstracts ICNS2001*, ed. by J. Neuhaus and A. Meyer, p. 146 (2001)).
26. J. Blasco, J. Garcia, J. M. de Teresa et al., J. Phys.: Condens. Matter **9**, 10321 (1997).
27. L. E. Gontchar and A. E. Nikiforov, Czechosl. J. Phys. **52**, Suppl. A, p. A245 (2002).
28. Z. Jirák, S. Krupička, Z. Šimša et al., J. Magn. Magn. Mat. **53**, 153 (1985).
29. F. Damay, Z. Jirák, M. Hervieu et al., J. Magn. Magn. Mat. **190**, 221 (1998).
30. A. Machida, Y. Moritomo, K. Ohoyama et al., Phys. Rev. B **62**, 80 (2000).
31. S. Kawamata, S. Noguchi, K. Okuda et al., J. Magn. Magn. Mat. **226-230**, 854 (2001).
32. В. Е. Найш, ФММ **92**, 5 (2001).
33. В. Е. Найш, ФММ **92**, 16 (2001).
34. Л. Э. Гончарь, А. Е. Никифоров, С. Э. Попов, ЖЭТФ **118**, 1411 (2000).
35. А. Е. Никифоров, С. Э. Попов, С. Ю. Шашкин, ФММ **87**, 16 (1999).
36. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
37. К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений*, Наука, Новосибирск (1981).
38. K. Hirota, A. Nishizawa, and Y. Endoh, J. Magn. Magn. Mat. **177-181**, 864 (1998).
39. Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Morimoto, H. Kuhawara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **74**, 5108 (1995).
40. S. Krupička, M. Maryško, Z. Jirák, and J. Hejtmanek, J. Magn. Magn. Mat. **206**, 45 (1999).
41. M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto et al., J. Magn. Magn. Mat. **211**, 128 (2000).
42. J. Lope, P. N. Lisboa-Filho, W. A. C. Passos et al., J. Magn. Magn. Mat. **226-230**, 500 (2001).
43. A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin et al., Physica B **284-288**, 1414 (2000).