

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 549.748:537.621

МНОГОПОДРЕШЕТОЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЗАРЯДОВО-УПОРЯДОЧЕННЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ МАНГАНИТАХ С ВЫСОКИМ УРОВНЕМ ДОПИРОВАНИЯ

© 2024 г. Л. Э. Гончарь^{a, b, *}

^aУральский государственный университет путей сообщения, ул. Колмогорова, 66, Екатеринбург, 620034 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: l.e.gonchar@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.08.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Работа посвящена теоретическому исследованию неколлинеарных магнитных структур зарядово-упорядоченных манганитов со степенью допирования $x=3/4$, $4/5$. Рассмотрены причины образования скошенных и перпендикулярных структур, связанных с конкуренцией орбитально-зависимого обмена в разных кристаллографических направлениях и влиянием одноионной анизотропии. Показан механизм образования существенно неколлинеарных магнитных структур. Предсказаны тримерно-страйповые магнитные структуры с упорядочением вдоль x_p , y_p , $z_p = b$ псевдоперовскитных осей. Предположено наличие компонент магнитной структуры вдоль оси b и предложены способы проверки наличия таких компонент с помощью полевых зависимостей намагниченности и частот антиферромагнитного резонанса.

Ключевые слова: эффект Яна–Теллера, орбитальное упорядочение, зарядовое упорядочение, многоподрешеточная магнитная структура

DOI: 10.31857/S0015323024050016, EDN: XXXRGQ

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы псевдоперовскитных манганитов $R_{1-x}A_xMnO_3$ с допированием позиции редкоземельного иона R^{3+} неизовалентной щелочно-земельной примесью A^{2+} хорошо изучены в настоящее время [1–9]. Эти материалы являются перспективными с точки зрения спинтроники для создания логических элементов квантовых компьютеров [10]. Более всего изучены соединения с $x=0.3$ в связи с явлением колоссально-го магнетосопротивления [11]. Чистые и половинно-легированные соединения также хорошо описаны в связи с хорошо определенными на эксперименте кристаллическими и магнитными структурами [1–3, 12]. Соединения с высокой степенью допирования ($x>1/2$) с точки зрения кристаллической, зарядовой, орбитальной и магнитной структур изучены меньше, хотя взаимосвязь этих подсистем проявляется в них более интересными эффектами. Со времени классических работ Гуденафа [1] и Воллана, Келера [2] магнитная структура высокодопированных соединений считалась надежно определенной и об-

ладающей C-типом упорядочения. Наличие зарядового упорядочения подтверждено в работах [4, 7, 13–15] для некоторых манганитов при $x=3/4$. Температура зарядового и антиферромагнитного упорядочения определена в этих экспериментах в диапазоне $T_{CO}=140–300$ К. При $x=4/5$ о зарядово-упорядоченной фазе при $T_{CO}=150–210$ К с антиферромагнитной структурой сообщается в работах [4, 7, 13, 15–16]. Зарядовое упорядочение в высокодопированных соединениях конкурирует с фазовым расслоением [19, 20].

Температура Нееля для этих соединений в экспериментах определена ниже или равной температуре зарядового упорядочения (ЗУ). В работе Мори [21] была предложена модель орбитально-зарядовой структуры “бистрайп” (двойной страйп) для $x=2/3$ и $3/4$, которая была опровергнута в работах [6, 5, 14]. В этих же работах для орбитально-зарядовой структуры высокодопированных манганитов была предложена модель “вигнеровского кристалла”. Антиферромагнитная (АФМ) структура C-типа [1, 3] несовместима с данной моделью, поскольку правила Гудена-

фа–Канамори для определения знаков обменных параметров предполагают наличие конкуренции обменных взаимодействий [22, 23]. В работах [6, 5, 14] были предложены существенно-неколлинеарные магнитные структуры. Для $x=2/3$ такую структуру [5, 6] можно объяснить в рамках модели орбитально-зависимых обменных взаимодействий и одноионной анизотропии [22]. Особенностью зарядово-орбитального упорядочения “вигнеровский кристалл” является конкуренция обменного взаимодействия внутри плоскости ac в обозначениях $Pnma$, и в связи с этим существенно увеличивается количество различных направлений магнитных моментов. Соединения с $x=3/4$ [14] и $x=4/5$ [17] также могут обладать зарядово-орбитальной структурой типа “вигнеровский кристалл”. При этом попытка определить магнитную структуру, приближенную к C -типу, с характерными волновыми векторами $\mathbf{k}=[1/4\ 0\ 1/2]$ и $\mathbf{k}=[1/2\ 0\ 1/2]$, не является однозначной с точки зрения авторов экспериментальной работы [14]. В этих соединениях также определяли скошенную антиферромагнитную структуру или ферромагнитные капли в антиферромагнитной матрице [7, 18, 24], $C+CE$ -структуру [13], $C+G$ -структуру [13, 15] или структуру из 32 или 36 магнитных подрешеток [13], структуры типа спиновых стекол [15]. Определить или даже предположить магнитную структуру в увеличенной ячейке (по сравнению с ячейкой чистого манганита) оказывается очень сложно, особенно с учетом конкуренции обменных взаимодействий.

В недавней работе [16] авторы исследовали изменение магнитных структур для манганитов с концентрацией $0.5 < x < 0.7$, однако более подробных экспериментальных исследований магнитной структуры в вигнеровских кристаллах манганитов с $x = 3/4, 4/5$ пока нет.

В данной работе предлагается модель магнитной структуры соединений $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$, имеющих орбитально-зарядовую структуру типа “вигнеровский кристалл”, в рамках экспериментально определенных кристаллических и зарядовых структур [14, 17]. Модель орбитально-зависимых сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии применена к данным кристаллам, в результате получена тримерно-страйповая магнитная структура, аналогичная $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [22]. Предложены экспериментальные методы для проверки особенностей полученной магнитной структуры.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ, ЗАРЯДОВАЯ И ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРЫ

Основную роль в формировании фрустрированной магнитной структуры играет подрешет-

ка ионов Mn^{3+} , которые обладают вырожденным орбитальным состоянием 5E в симметричном октаэдрическом окружении. Благодаря наличию зарядового порядка эта подрешетка взаимодействует с подрешеткой Mn^{4+} .

Орбитальное состояние ионов Mn^{3+} можно описать как [22, 23]

$$\Psi_n = \left| \cos \frac{\Theta_n}{2} \right| |\theta\rangle_n \pm \left| \sin \frac{\Theta_n}{2} \right| |\varepsilon\rangle_n, \quad (1)$$

где $|\theta\rangle_n, |\varepsilon\rangle_n$ – собственные функции основного состояния n -го иона Mn^{3+} . Углы смешивания орбитальных функций могут быть выражены через симметризованные искажения e_g -типа кислородного окружения [25, 22]:

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

где $Q_{\theta n} \sim 3r^2 - z^2$, $Q_{en} \sim x^2 - y^2$ – симметризованные искажения e_g -типа кислородных октаэдров вокруг Mn^{3+} .

$\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$

$\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ является сильнолегированным 3У-манганитом с зарядово-орбитальным упорядочением типа вигнеровского кристалла. Симметрия кристаллической решетки имеет пространственную группу $P2_1/m$ с ячейкой, четырехкратно увеличенной по сравнению с чистым манганитом и вдвое увеличенной по сравнению с половинно-допированным манганитом [14]. Орбитально-зарядовая структура изображена на рис. 1.

Искажения кислородных октаэдров, окружающих ионы марганца, имеют два типа. Пер-

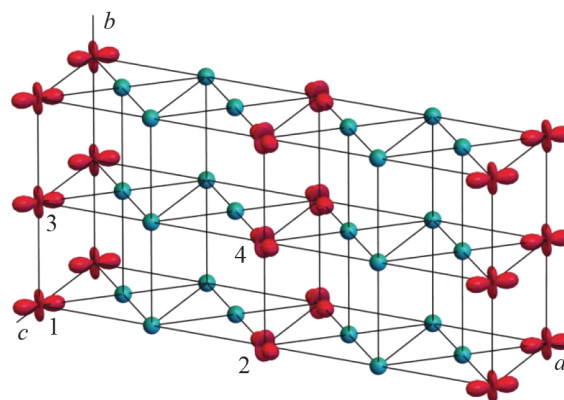


Рис. 1. Орбитально-зарядовая структура $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ [14]. Здесь и в последующих рисунках ионы Mn^{3+} изображены в виде распределения электронных плотностей, ионы Mn^{4+} обозначены сферами. Числа нумеруют подрешетки орбитальной структуры.

вый — это сдвиг лигандов e_g -типа вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера, который приводит к разным длинам связей Mn–O в октаэдре. Второй тип искажений — это поворотные искажения t_{1g} -типа, которые приводят к отклонению лигандов от линии Mn–Mn. Окружение иона Mn^{3+} содержит искажения обоих типов, а окружение Mn^{4+} — только поворотные искажения и подстройку решетки за счет сдвигов ионов Mn^{4+} [14].

Для расчета симметризованных искажений кислородного окружения ионов Mn^{3+} были использованы результаты эксперимента по определению кристаллической структуры [14], собранные в таблице 1.

Ионы Mn^{3+} в позиции 2c соответствуют подрешеткам 1 и 3 на рис. 1, в позиции 2d — подрешеткам 2 и 4.

Симметризованное искажение e_g -типа в кислородном октаэдре, использованное для расчета параметра $\Theta_{1,2}$ в формуле (2), зависит от сдвигов ионов кислорода $v_x, v_{z1,2}$ и постоянных решетки a, b, c следующим образом:

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{12}} \left(b - \frac{1}{4} \frac{a+c}{\sqrt{2}} \right); \quad (3)$$

$$Q_{\varepsilon 1,2} = \sqrt{2} [v_x a + v_{z1,2} c].$$

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением, рассчитанным из формул (2) и (3):

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 \approx 1.25\pi. \quad (4)$$

Различие между углами смешивания различных позиций Mn^{3+} составляет не более 1%. Орбитальная и зарядовая структуры на рис. 1 и последующих рисунках изображена для волновых

Таблица 1. Координаты атомов в примитивной ячейке для манганита $x=3/4$ в ЗУФ (группа симметрии $P2_1/m$) [14]

Ионы и названия позиций	Координаты	Значения параметров
Mn^{3+} (1) — 2c	(0, 0, 1/2c), (0, 1/2b, 1/2c)	$a=21.4732$ $b=7.4689$ $c=5.375$
Mn^{3+} (2) — 2d	(1/2a, 0, 1/2c), (1/2a, 1/2b, 1/2c)	
Mn^{4+} (3) — 4f	(1/8a, 0, $\Delta z_1 c$), (7/8a, 0, $-\Delta z_1 c$), (7/8a, 1/2b, $-\Delta z_1 c$), (1/8a, 1/2b, $\Delta z_1 c$),	
Mn^{4+} (4) — 4f	(1/4a, 0, 1/2c+ $\Delta z_1 c$), (3/4a, 0, 1/2c- $\Delta z_1 c$), (3/4a, 1/2b, 1/2c- $\Delta z_1 c$), (1/4a, 1/2b, 1/2c+ $\Delta z_1 c$)	
Mn^{4+} (5) — 4f	(3/8a, 0, $\Delta z_1 c$), (3/8a, 1/2b, $-\Delta z_1 c$), (3/8a, 1/2b, $\Delta z_1 c$), (3/8a, 0, $-\Delta z_1 c$)	$\Delta z_1 = -0.0181$
O_a (1) — 2e	((11/16+ u_x)a, 0, ($u_z + \Delta z_1$)c), ((5/16- u_x)a, 1/2b, $-(u_z + \Delta z_1)c$)	
O_a (2) — 2e	((13/16+ u_x)a, 0, (1/2- $u_z + \Delta z_1$)c), ((3/16- u_x)a, 1/2b, (1/2+ $u_z - \Delta z_1$)c)	$u_x = -0.0131$ $u_z = 0.0656$
O_a (3) — 2e	((15/16+ u_x)a, 0, ($u_z + \Delta z_1$)c), ((1/16- u_x)a, 1/2b, $-(u_z + \Delta z_1)c$)	
O_a (4) — 2e	((1/16+ u_x)a, 0, (1/2- $u_z + \Delta z_1$)c), ((15/16- u_x)a, 1/2b, (1/2+ $u_z - \Delta z_1$)c)	
O_a (5) — 2e	((3/16+ u_x)a, 0, ($u_z - \Delta z_1$)c), ((13/16- u_x)a, 1/2b, $-(u_z + \Delta z_1)c$)	
O_a (6) — 2e	((5/16+ u_x)a, 0, (1/2- $u_z - \Delta z_1$)c), ((11/16- u_x)a, 1/2b, (1/2+ $u_z + \Delta z_1$)c)	
O_a (7) — 2e	((7/16+ u_x)a, 0, ($u_z - \Delta z_1$)c), ((9/16- u_x)a, 1/2b, $-(u_z + \Delta z_1)c$)	
O_a (8) — 2e	((9/16+ u_x)a, 0, (1/2- $u_z - \Delta z_1$)c), ((7/16- u_x)a, 1/2b, (1/2+ $u_z + \Delta z_1$)c)	
O_p (1) — 4f	((7/16+ v_x)a, $v_y b$, (3/4+ $v_z + \Delta z_1$)c), ((7/16+ v_x)a, (1/2- v_y)b, (3/4+ $v_z + \Delta z_1$)c), ((9/16- v_x)a, $-v_y b$, (1/4- $v_z - \Delta z_1$)c), ((9/16- v_x)a, (1/2+ v_y)b, (1/4- $v_z - \Delta z_1$)c)	$v_x = 0.0561$ $v_y = 0.0325$ $v_z = -0.0242$
O_p (2) — 4f	((9/16+ v_x)a, $v_y b$, (1/4- $v_z + \Delta z_1$)c), ((9/16+ v_x)a, (1/2- v_y)b, (1/4- $v_z + \Delta z_1$)c), ((7/16- v_x)a, $-v_y b$, (3/4+ $v_z - \Delta z_1$)c), ((7/16- v_x)a, (1/2+ v_y)b, (3/4+ $v_z - \Delta z_1$)c)	
O_p (3) — 4f	((11/16+ v_x)a, $v_y b$, (3/4+ $v_z + \Delta z_1$)c), ((11/16+ v_x)a, (1/2- v_y)b, (3/4+ $v_z + \Delta z_1$)c), ((5/16- v_x)a, $-v_y b$, (1/4- $v_z - \Delta z_1$)c), ((5/16- v_x)a, (1/2+ v_y)b, (1/4- $v_z - \Delta z_1$)c)	
O_p (4) — 4f	((13/16+ v_x)a, $v_y b$, (1/4- $v_z + \Delta z_1$)c), ((13/16+ v_x)a, (1/2- v_y)b, (1/4- $v_z + \Delta z_1$)c), ((3/16- v_x)a, $-v_y b$, (3/4+ $v_z - \Delta z_1$)c), ((3/16- v_x)a, (1/2+ v_y)b, (3/4+ $v_z - \Delta z_1$)c)	
O_p (5) — 4f	((15/16+ v_x)a, $v_y b$, (3/4+ $v_z - \Delta z_1$)c), ((15/16+ v_x)a, (1/2- v_y)b, (3/4+ $v_z - \Delta z_1$)c), ((1/16- v_x)a, $-v_y b$, (1/4- $v_z + \Delta z_1$)c), ((1/16- v_x)a, (1/2+ v_y)b, (1/4- $v_z + \Delta z_1$)c)	
O_p (6) — 4f	((1/16+ v_x)a, $v_y b$, (1/4- $v_z - \Delta z_1$)c), ((1/16+ v_x)a, (1/2- v_y)b, (1/4- $v_z - \Delta z_1$)c), ((15/16- v_x)a, $-v_y b$, (3/4+ $v_z + \Delta z_1$)c), ((15/16- v_x)a, (1/2+ v_y)b, (3/4+ $v_z + \Delta z_1$)c)	
O_p (7) — 4f	((3/16+ v_x)a, $v_y b$, (3/4+ $v_z - \Delta z_1$)c), ((3/16+ v_x)a, (1/2- v_y)b, (3/4+ $v_z - \Delta z_1$)c), ((13/16- v_x)a, $-v_y b$, (1/4- $v_z + \Delta z_1$)c), ((13/16- v_x)a, (1/2+ v_y)b, (1/4- $v_z + \Delta z_1$)c)	
O_p (8) — 4f	((5/16+ v_x)a, $v_y b$, (1/4- $v_z - \Delta z_1$)c), ((5/16+ v_x)a, (1/2- v_y)b, (1/4- $v_z - \Delta z_1$)c), ((11/16- v_x)a, $-v_y b$, (3/4+ $v_z + \Delta z_1$)c), ((11/16- v_x)a, (1/2+ v_y)b, (3/4+ $v_z + \Delta z_1$)c)	

функций (1) с учетом углов (2) для симметризованных искажений, относящихся к экспериментальной кристаллической структуре. Для визуализации использован пакет Wolfram Mathematica¹.

Выражения для симметризованных искажений e_g -типа (3) соответствуют выражениям, полученным для чистого манганита [26] с учетом увеличения постоянной решетки в направлении a и с учетом различия искажений окружения разных позиций Mn^{3+} :

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} \left[b - \frac{1}{\sqrt{2}}(a + c) \right], Q_\epsilon = \sqrt{2}(v_x a + v_z c). \quad (5)$$

Поворотные искажения кислородных октаэдров могут быть описаны двумя углами: ϕ и ψ . Угол ϕ – угол поворота октаэдра вокруг оси a , угол ψ – угол поворота вокруг оси b . Пространственное распределение этих искажений приведено в табл. 2.

Искажение окружения ионов Mn^{4+} не рассчитано, так как не используется в исследовании. Значения углов для экспериментальной структуры [14]: $\phi = 11^\circ$, $\psi_c = 11^\circ$, $\psi_d = 8^\circ$.

Параметры кристаллической структуры, которые необходимы для расчета сверхобменного взаимодействия на подрешетке Mn^{3+} , собраны в табл. 3.

$Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$

$Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ является сильнолегированным 3У-манганитом с зарядово-орбитальным упорядочением типа вигнеровского кристалла. Сим-

метрия кристаллической решетки также имеет пространственную группу $Pnma$ симметрии с ячейкой, увеличенной в пять раз по сравнению с чистым манганитом [15]. Орбитально-зарядовая структура приведена на рис. 2.

В $La_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ авторы работы [27] не обнаружили орбитально-зарядового упорядочения подрешетки Mn кристалла, а магнитную структуру определили как C-тип аналогично классической работе [2]. Ранее в работе [4] для этого соединения с той же концентрацией примеси зарядовое упорядочение было установлено без уточнения симметрии.

Как и в других соединениях с зарядовым упорядочением, в $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ искажения кислородных октаэдров, окружающих ионы марганца, состоят из двух видов. Первый тип – это сдвиг лигандов e_g -типа вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера, который приводит к разным длинам связей Mn–O в октаэдре. Второй тип искажений – это поворотные искажения t_{1g} -типа, которые приводят к отклонению лигандов от линии Mn–Mn. Окружение иона Mn^{3+} содержит искажения обоих типов, окружение Mn^{4+} –

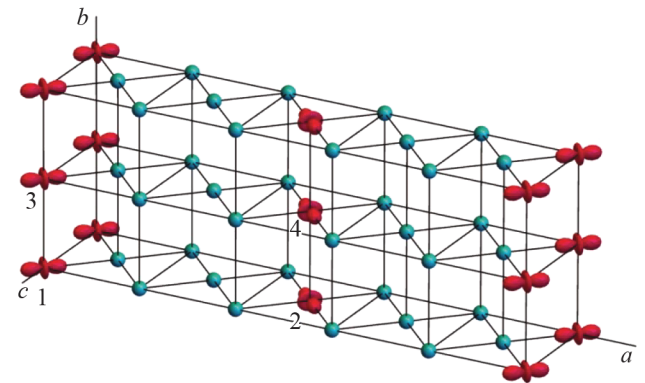


Рис. 2. Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ [15].

Таблица 2. Пространственное распределение углов поворотов кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+} , в ячейке группы $P2_1/m$. Ионы Mn^{3+} пронумерованы в соответствии с рис. 2

Mn_1	Mn_2	Mn_3	Mn_4
$-\phi, \psi_c$	$\phi, -\psi_d$	$-\phi, \psi_c$	$\phi, -\psi_d$

Таблица 3. Данные из работы [14] о конфигурации сверхобменной связи в $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ при $T = 5$ K

Тип обменной пары	Расстояния $Mn_i-O, Mn_j-O, \text{\AA}$	Углы $Mn_i-O-Mn_j, ^\circ$
$Mn^{3+}-Mn^{4+}(ac\text{-плоскость})$	1.99, 1.91(d, ФМ-связь) 2.00, 1.93 (с, ФМ-связь) 1.845, 1.93 (d, АФМ-связь) 1.87, 1.92 (с, АФМ-связь)	163.5° (ФМ-связь) 160° (АФМ-связь)
$Mn^{4+}-Mn^{4+} (ac\text{-плоскость})$	1.90, 1.91, 1.92, 1.93, 1.94, 1.95	160°, 161°, 162°
$Mn^{4+}-Mn^{4+} (\text{ось } b)$	1.901	159°
$Mn^{3+}-Mn^{3+} (\text{ось } b)$	1.901	158°

¹ Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 13.0.0, Champaign, IL (2021).

только поворотные искажения и подстройку решетки за счет сдвигов ионов Mn^{4+} .

Для расчета симметризованных искажений кислородного окружения ионов Mn^{3+} были использованы результаты эксперимента по опре-

делению кристаллической структуры [15], собранные в табл. 4.

Симметризованное искажение e_g -типа в кислородном октаэдре, использованное для расчета параметра Θ в формуле (2), зависит от сдвигов

Таблица 4. Параметры кристаллической структуры $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ (группа симметрии $Pnma$) в соответствии с экспериментальной работой [17] для расчета симметризованных координат окружения Mn^{3+} . Позиции Bi/Ca опущены

Ионы и названия позиций	Координаты	Значения параметров
$Mn^{3+}(1)-4b$	$(1/2a, 0, 0), (0, 0, 1/2c),$ $(1/2a, 1/2b, 0), (0, 1/2b, 1/2c)$	$a=26.720 \text{ \AA}$ $b=7.449 \text{ \AA}$ $c=5.386 \text{ \AA}$ $V_{Mnz}=0.018$
$Mn^{4+}(2)-8d$	$(1/10a, 0, V_{Mnz}c), (4/10a, 0, (1/2+V_{Mnz})c),$ $(-1/10a, 1/2b, -V_{Mnz}c), (6/10a, 1/2b, (1/2-V_{Mnz})c),$ $(-1/10a, 0, -V_{Mnz}c), (6/10a, 0, (1/2-V_{Mnz})c),$ $(1/10a, 1/2b, V_{Mnz}c), (4/10a, 1/2b, (1/2+V_{Mnz})c)$	
$Mn^{4+}(3)-8d$	$(3/10a, 0, V_{Mnz}c), (2/10a, 1/2b, (1/2+V_{Mnz})c),$ $(-3/10a, 1/2b, -V_{Mnz}c), (8/10a, 1/2b, (1/2-V_{Mnz})c),$ $(-3/10a, 0, -V_{Mnz}c), (8/10a, 0, (1/2-V_{Mnz})c),$ $(3/10a, 1/2b, V_{Mnz}c), (2/10a, 1/2b, (1/2+V_{Mnz})c)$	
$O_a(1)-4c$	$(1/10a, 1/4b, u_zc), (4/10a, -1/4b, (1/2+u_z)c),$ $(9/10a, -1/4b, -u_zc), (6/10a, 1/4b, (1/2-u_z)c)$	
$O_a(2)-4c$	$(1/2a, 1/4b, u_zc), (0, -1/4b, (1/2+u_z)c),$ $(1/2a, -1/4b, -u_zc), (0, 1/4b, (1/2-u_z)c)$	
$O_a(3)-4c$	$(9/10a, 1/4b, u_zc), (6/10a, -1/4b, (1/2+u_z)c),$ $(1/10a, -1/4b, u_zc), (4/10a, 1/4b, (1/2-u_z)c)$	$u_z=-0.065$
$O_a(4)-4c$	$(3/10a, 1/4b, u_zc), (2/10a, -1/4b, (1/2+u_z)c),$ $(7/10a, -1/4b, -u_zc), (8/10a, 1/4b, (1/2-u_z)c)$	
$O_a(5)-4c$	$(7/10a, 1/4b, u_zc), (8/10a, -1/4b, (1/2+u_z)c),$ $(3/10a, -1/4b, -u_zc), (2/10a, 1/4b, (1/2-u_z)c)$	
$O_p(1)-8d$	$((1/20+v_{x1})a, v_yb, (3/4-v_{z1})c), ((9/20-v_{x1})a, -v_yb, (1/4+v_{z1})c),$ $((-1/20-v_{x1})a, (1/2+v_y)b, (1/4+v_{z1})c),$ $((11/20+v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_{z1})c),$ $((-1/20-v_{x1})a, -v_yb, (1/4+v_{z1})c), ((11/20+v_{x1})a, v_yb, (3/4-v_{z1})c),$ $((1/20+v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_{z1})c),$ $((9/20-v_{x1})a, (1/2+v_y)b, (3/4-v_{z1})c)$	$v_{x1}=0.004$ $v_y=0.035$ $v_{z1}=-0.005$
$O_p(2)-8d$	$((1/20-v_{x1})a, -v_yb, (1/4-v_{z2})c), ((9/20+v_{x1})a, v_yb, (3/4+v_{z2})c)$ $((-1/20+v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_{z2})c),$ $((11/20-v_{x1})a, (1/2+v_y)b, (1/4+v_{z2})c),$ $((11/20-v_{x1})a, -v_yb, (1/4-v_{z2})c), ((1/20-v_{x1})a, (1/2+v_y)b, (1/4-v_{z1})c)$ $((9/20+v_{x1})a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_{z2})c), ((-1/20+v_{x1})a, v_yb, (3/4+v_{z2})c)$	$v_{x1}=0.004$ $v_y=0.035$ $v_{z2}=-0.01$
$O_p(3)-8d$	$(v_{x3}a, -v_yb, (1/4+v_{z3})c), ((1/2-v_{x3})a, v_yb, (3/4+v_{z3})c),$ $(-v_{x3}a, (1/2+v_y)b, (1/4-v_{z3})c), ((1/2+v_{x3})a, (1/2+v_y)b, (1/4-v_{z3})c),$ $(-v_{x3}a, v_yb, (3/4-v_{z3})c), ((1/2+v_{x3})a, -v_yb, (1/4-v_{z3})c),$ $(v_{x3}a, (1/2+v_y)b, (1/4+v_{z3})c), ((1/2-v_{x3})a, (1/2-v_y)b, (3/4+v_{z3})c)$	$v_{x3}=0.15$ $v_y=0.035$ $v_{z3}=0.015$
$O_p(4)-8d$	$(1/4a, v_yb, (1/4+v_{z3})c), (1/4a, -v_yb, (3/4+v_{z3})c),$ $(3/4a, (1/2+v_y)b, (3/4-v_{z3})c), (3/4a, (1/2-v_y)b, (1/4-v_{z3})c),$ $(3/4a, -v_yb, (3/4-v_{z3})c), (3/4a, v_yb, (1/4-v_{z3})c),$ $(1/4a, (1/2-v_y)b, (1/4+v_{z3})c), (1/4a, (1/2+v_y)b, (3/4+v_{z3})c)$	$v_y=0.035$ $v_{z3}=0.015$
$O_p(5)-8d$	$((1/2-v_{x3})a, v_yb, (1/4+v_{z3})c), (v_{x3}a, -v_yb, (3/4+v_{z3})c),$ $((1/2+v_{x3})a, (1/2+v_y)b, (3/4-v_{z3})c), (-v_{x3}a, (1/2-v_y)b, (1/4-v_{z3})c),$ $(-v_{x3}a, -v_yb, (3/4-v_{z3})c), (-v_{x3}a, v_yb, (1/4-v_{z3})c),$ $(v_{x3}a, (1/2-v_y)b, (1/4+v_{z3})c), (v_{x3}a, (1/2+v_y)b, (3/4+v_{z3})c)$	$v_{x3}=0.15$ $v_y=0.035$ $v_{z3}=0.015$

ионов кислорода v_{x1} , $v_{z1,2}$ и постоянных решетки a , b , c следующим образом:

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{12}} \left(b - \frac{\frac{1}{5}a+c}{\sqrt{2}} \right) - \frac{1}{\sqrt{6}} (v_{z1} - v_{z2})c;$$
$$Q_e = \sqrt{2} \left[v_{x1}a + \frac{(v_{z1} + v_{z2})}{2}c \right]. \tag{6}$$

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением, рассчитанным из формул (2) и (5):

$$\Theta_1 = \Theta_3 = 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 \approx 1.66\pi. \tag{7}$$

Уточненная методика расчета незначительно меняет угол смешивания орбитальных функций, но играет решающую роль в моделировании магнитной структуры и существенно изменяет ее по сравнению с работой [23]. Выражения для симметризованных искажений e_g -типа (6) соответствуют выражениям, полученным для чистого манганита [26] с учетом увеличения постоянной решетки в направлении a и с учетом различия искажений окружения разных позиций Mn^{3+} (см. формулу (4)).

Поворотные искажения кислородного октаэдра могут быть описаны двумя углами: φ и ψ . Угол φ — это угол поворота октаэдра вокруг оси a , а угол ψ — это угол поворота вокруг оси b . Пространственное распределение этих искажений приведено в табл. 5.

Искажение окружения ионов Mn^{4+} не рассчитано, так как не используется в исследовании. Значения углов для экспериментальной структуры [15]: $\varphi = 8^\circ$, $\psi = 11^\circ$.

Таблица 5. Углы поворотов кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+} , — пространственное распределение в увеличенной ячейке группы $Pnma$. Ионы Mn^{3+} пронумерованы в соответствии с рис. 2

Mn_1	Mn_2	Mn_3	Mn_4
$\varphi, -\psi$	φ, ψ	$-\varphi, -\psi$	$-\varphi, \psi$

Параметры кристаллической структуры, которые необходимы для расчета сверхобменного взаимодействия на подрешетке Mn^{3+} , собраны в табл. 6.

Обменное взаимодействие и тримерно-спин-повая магнитная структура

Магнитная структура зарядово-упорядоченных соединений рассчитывается с помощью гамильтониана для соответствующего количества подрешеток:

$$\hat{H}_{mag} = \sum_{i>j} J_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \sum_p \hat{H}_{an}^{(p)} + g\mu_B \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i. \tag{8}$$

Первое слагаемое отвечает за сверхобменное взаимодействие между различными парами ионов марганца, второе — за одноионную анизотропию подрешеток трехвалентного марганца, третье — за зеемановское взаимодействие со внешним магнитным полем $\mathbf{H}$. При небольших полях тензорной природой g -фактора ян-теллеровских ионов Mn^{3+} можно пренебречь и принять $g=2$.

Сверхобменное взаимодействие зависит от орбитального состояния каждого взаимодействующего иона в обменной паре. Орбитальное состояние Mn^{3+} описывается углом Θ смешивания многоэлектронных волновых функций основного состояния [22] (формула (1)).

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

где параметрами конфигурации взаимодействующей пары являются φ_{ij} (угол связи $Mn-O-Mn$) и r_{ij} (средняя длина связи $Mn-O$ в паре $i-j$). Другие параметры зависят от заряда или орбитальных состояний взаимодействующих ионов в паре: индекс k нумерует типы пар, для которых параметр обменного взаимодействия $J_{0,k}$ различается, $F_{ij}^k(\Theta_i, \Theta_j)$ является безразмерной орбитально-зависимой функцией, определяемой симметрией пары. Её зависимость от углов ор-

Таблица 6. Структурные параметры сверхобменной связи $Mn-O-Mn$ (из эксперимента [17])

Тип обменной пары	Расстояния $Mn_i-O, Mn_j-O, \text{\AA}$	Углы $Mn_i-O-Mn_j, ^\circ$
$Mn^{3+}-Mn^{4+}$ (ac -плоскость)	2.024, 1.87 (ФМ-связь) 1.916, 1.89 (АФМ-связь)	163.5 (ФМ-связь) 160.8 (АФМ-связь)
$Mn^{4+}-Mn^{4+}$ (ac -плоскость)	1.90, 2.010	159.1°
$Mn^{4+}-Mn^{4+}$ (ось b)	1.904 1.907	158.1° 158.9°

битального смешивания Θ_i, Θ_j , вызывающих необычные магнитные структуры, бывает трех типов:

1. Пара $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ ($k=1$)

$$F_{z,ij}^1(\Theta_i, \Theta_j) = 1 - \alpha(\cos\Theta_i + \cos\Theta_j) + \beta\cos\Theta_i\cos\Theta_j,$$

$$F_{x(y),ij}^1(\Theta_i, \Theta_j) = 1 + \frac{\alpha}{2}(\cos\Theta_i \pm \sqrt{3}\sin\Theta_i + \cos\Theta_j \pm \sqrt{3}\sin\Theta_j) + \frac{\beta}{4}(\cos\Theta_i \pm \sqrt{3}\sin\Theta_i) \times (\cos\Theta_j \pm \sqrt{3}\sin\Theta_j).$$

2. Пара $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ ($k=2$)

$$F_{z,ij}^1(\Theta_i) = 1 - \alpha'\cos\Theta_i,$$

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

3. Пара $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ ($k=3$) – обменное взаимодействие не зависит от орбитального состояния, поэтому $FZ \equiv 1$.

Параметры $J_{0,1} = 1.69 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{10}$, $J_{0,2} = -2.6 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{10}$, $J_{0,3} = 1.1 \times 10^4 \text{ мЭВ} \cdot \text{\AA}^{10}$, $\alpha=1.0$, $\beta=4.5$, $\alpha'=2.8$ являются полуэмпирическими [22].

Одноионная анизотропия для Mn^{3+} в подрешетке p в локальных осях кислородного октаэдра задается соотношением [22]:

$$H_{\text{ан}}^{(p)} = D_p S_{pz_\ell}^2 + E_p (S_{px_\ell}^2 - S_{py_\ell}^2); \quad (10)$$

где $D_p = -3P \cos\Theta_p$, $E_p = -\sqrt{3}P \sin\Theta_p$,

$$P = -0.1 \text{ мЭВ}.$$

Подрешетки ионов Mn^{4+} не обладают одноионной анизотропией второго порядка по спиновым компонентам.

Рассмотрим обменную часть гамильтониана (9). Магнитная энергия возможных равновесных структур (на удвоенную ячейку) приведена на рис. 3. С учетом средних расстояний и углов сверхобменной связи получается зависимость, аналогичная $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [22].

Можно видеть, что для различных диапазонов Θ магнитные структуры из области 1 (магнитная ячейка совпадает с кристаллической, вектор магнитной структуры $\mathbf{k}=[0\ 0\ 0]$), области 2 (магнитная ячейка удвоена по сравнению с кристаллической, вектор магнитной структуры $\mathbf{k}=[0\ 0\ 1/2]$) или G -типа имеют минимальные энергии. Значения угла Θ вблизи значений, определенных из экспериментальных структур, показаны широкими стрелками на рис. 3 с примерными граничными значениями $5\pi/3$ и $\pi/3$.

Широкая стрелка означает, что граница в конкретных соединениях может быть слегка смещена в ту или иную сторону, в зависимости от величин множителей $\cos^2\varphi_{ij}/r_{ij}^2$ в выражении

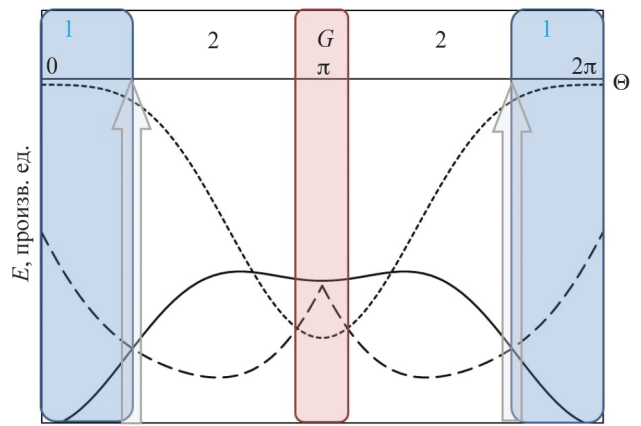


Рис. 3. Зависимость магнитной энергии различных структур от угла смешивания орбитальных функций Θ с пространственным распределением орбиталей в соответствии с формулами (4), (7). 1, 2 или G обозначают диапазоны углов Θ с разными типами магнитной структуры.

(9) или различия величин орбитальных углов для разных позиций Mn^{3+} в выражении (7), для обменных параметров, которые могут различаться для взаимодействующих пар. Возможные магнитные структуры типов 1 и 2 приведены на рис. 4.

Выбор между различными антиферромагнитными структурами из области 2 можно сделать с учетом одноионной анизотропии. Локальные легкие оси каждого трехвалентного марганца, как и в чистом марганците или в SE -марганците, расположены вдоль вытянутых связей $\text{Mn}-\text{O}$. В связи со сменой направлений вытянутых связей (x_p, y_p) легкие оси различаются в соседних bc -плоскостях, содержащих подрешетки Mn^{3+} . Для незначительно различающихся углов Θ возможны как коллинеарная антиферромагнитная структура, так и антиферромагнитная структура со взаимно перпендикулярными магнитными моментами. Для структур 1 и 2 ферромагнитное взаимодействие в тройке $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, ориентированной вдоль удлинённой связи $\text{Mn}-\text{O}$, существенно более сильное, поэтому сильная конкуренция сверхобменных взаимодействий происходит благодаря антиферромагнитным связям внутри плоскости ac . Результат конкуренции зависит от соотношения параметров антиферромагнитного обмена между разными парами. Граничные значения между структурами 1 и 2 достигаются при углах Θ , соответствующих соотношению

$$\eta_{AFM} = \frac{2J^{ac,1}S_1}{J^{ac,3}S_2} = 1, \quad (11)$$

где полный спин для Mn^{3+} $S_1=2$, для Mn^{4+} $S_2=3/2$; $J^{ac,1}$ – АФМ-обменный параметр в па-

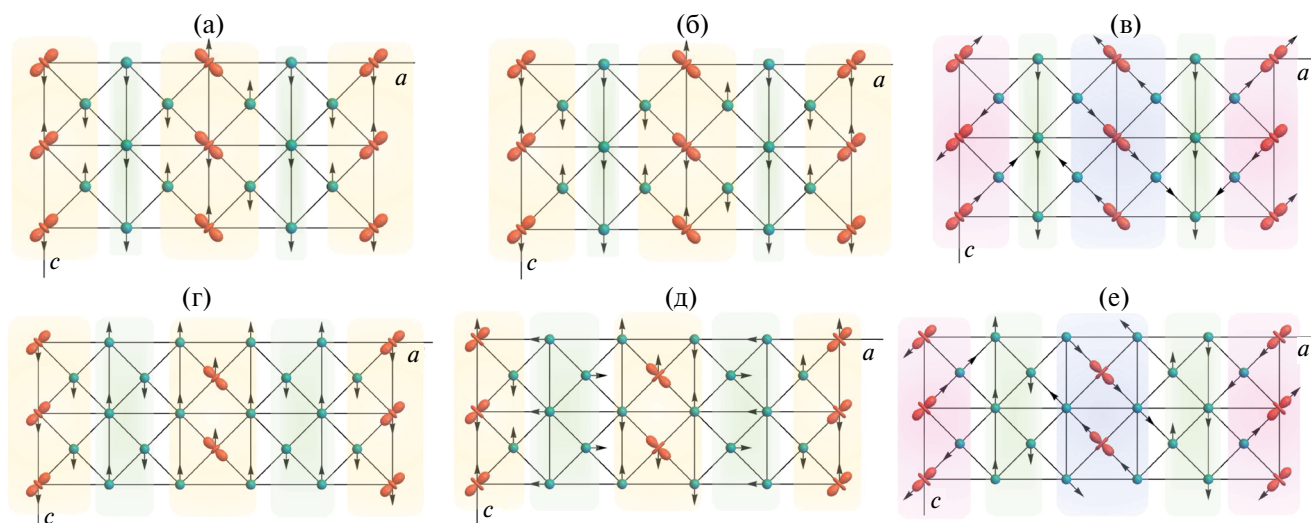


Рис. 4. Возможные равновесные магнитные структуры манганитов с орбитально-зарядовой структурой “вигнеровский кристалл”, $x = 3/4, 4/5$. В соседней плоскости ac направления магнитных моментов противоположны. (а–в) – магнитные структуры для $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$; а – магнитная структура типа 1 без удвоения магнитной ячейки, б – магнитная структура типа 2 с упорядочением страйпов вдоль орторомбической оси (например, c), в – магнитная структура типа 2 со взаимно перпендикулярным упорядочением страйпов $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа; (г–е) – магнитные структуры для $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$; г – магнитная структура типа 1 без удвоения магнитной ячейки, д – магнитная структура типа 2 с упорядочением страйпов $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ вдоль орторомбической оси (например, c) и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа, е – магнитная структура типа 2 со взаимно перпендикулярным упорядочением страйпов $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа.

ре $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$; J_{ac} – обменный параметр в паре $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$, также АФМ-характера. При $\eta_{AFM} < 1$ реализуется магнитное упорядочение типа 1 без удвоения магнитной ячейки вдоль оси c ; при $\eta_{AFM} > 1$ реализуется магнитное упорядочение типа 2 с удвоением магнитной ячейки вдоль оси c относительно кристаллической ячейки. Этот результат также получен и для вигнеровского кристалла $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [22].

Рассмотрим подробнее соединения с $x = 3/4$ и $4/5$, в которых орбитально-зарядовая структура типа вигнеровского кристалла была зафиксирована экспериментально [14, 15].

В соответствии с орбитальными структурами рассматриваемых соединений, магнитные структуры состоят из двух блоков: страйпов, состоящих из тримеров $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ с сильной ферромагнитной связью, аналогичных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [22], и промежуточных страйпов, состоящих из ионов Mn^{4+} . В случае $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ промежуточный страйп состоит из одного слоя Mn^{4+} в плоскости bc , а в случае $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ – из двух слоев Mn^{4+} в плоскости bc .

Для магнитной структуры типа 2 на рис. 4 приведены по две из нескольких возможных магнитных структур. Без строгого учета одноионной анизотропии направления спинов промежуточных страйпов в перпендикулярных структурах рис. 4в, е настолько сильно фрустрированы, что равную энергию имеют магнитные структу-

ры, в которых спины промежуточных страйпов направлены вдоль любой из орторомбических осей a , b или c . Их упорядочение для $x=3/4$ может быть как сонаправленным вдоль оси c , так и чередоваться. Для $x=4/5$ промежуточный страйп антиферромагнитен внутри.

С учетом орбитальных структур (4), (6) и конфигурации сверхобменных связей (табл. 3, 6) были рассчитаны параметры сверхобменных взаимодействий. Их величины для экспериментально определенных кристаллических структур [14, 15] приведены в табл. 7.

Для того чтобы учесть все обменные взаимодействия, одноионную анизотропию с преобразованием в общую систему координат, а также описать удвоение магнитной ячейки относительно кристаллической, в магнитной ячейке данных соединений необходимо выделить большое количество магнитных подрешеток.

Чем больше степень допирования неизо-валентной примесью, тем больше магнитных подрешеток требуется для описания структуры. Так, в работах [28, 22] для описания магнитной структуры $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ используется модель 24 магнитных подрешеток. В данной работе количество подрешеток для моделирования магнитной структуры 32 для $x=3/4$ и 40 для $x=4/5$. Распределение подрешеток в удвоенной вдоль оси c ячейке приведено на рис. 5.

Таблица 7. Величины сверхобменных взаимодействий в высокодопированных манганитах со зарядово-орбитальной структурой “вигнеровский кристалл”. Рядом с соединением указаны эксперименты, из которых взята кристаллическая структура для расчета по формулам (8)

Соединение	Тип пары	Величина, мЭВ
$\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ [14]	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_1^b=1.4$ $J_2^{ac,1}=2.3/2.4, J_2^{ac,2}=-12.6/-12.4^\dagger$ (для разных позиций Mn^{3+})
	$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_3^b=1.4, J_3^{ac}=1.2/1.3$ (для разных расстояний в связи со сдвигом)
$\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ [15]	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_1^b=1.8$ $J_2^{ac,1}=1.6, J_2^{ac,2}=-9.4^\dagger$
	$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_3^b=1.3, J_3^{ac}=1.3$

† взаимодействие внутри тримера

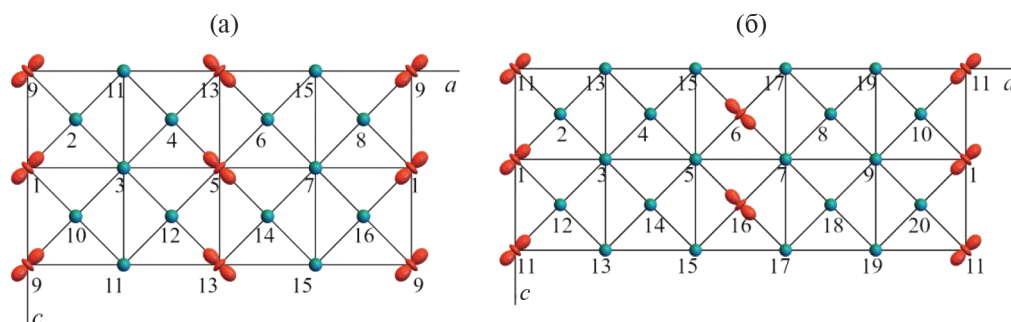


Рис. 5. Распределение магнитных подрешеток в плоскости ac ; а – $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$, в соседней плоскости номер подрешетки увеличивается на 16; б – $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$, в соседней плоскости номер подрешетки увеличивается на 20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате поиска минимума магнитной энергии, соответствующей гамильтониану (7), смоделирована магнитная структура обоих соединений, аналогичная $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [22] и состоящая из трех типов страйпов, расположенных в плоскости bc . Два страйпа $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ имеют основное направление спинов примерно вдоль псевдоперовскитных осей x_p, y_p . Третий – промежуточный – страйп состоит из ионов Mn^{4+} и обладает направлением спинов примерно вдоль оси b , совпадающей с псевдоперовскитной осью z_p . Направления с номерами подрешеток, соответствующих рис. 5, приведены на рис. 6а.

Оптимизация магнитной энергии и определение равновесной магнитной структуры были проведены для бесконечного периодического кристалла с магнитной ячейкой, соответствующей рис. 5, в пакете Wolphfam Mathematica при нулевом внешнем магнитном поле и в зависимости от величины поля, направленного вдоль псевдоперовскитных осей. Проекция магнит-

ных моментов по отношению к псевдоперовскитным осям x_p, y_p в плоскости ac больше обусловлены экспериментально определенной симметрией кристалла (моноклинной или орторомбической).

Проекция моментов в тримерах $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ отклонены на один и тот же угол (16°) от псевдоперовскитных осей, образуя поворот на этот угол. В $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ проекции моментов тримеров наклонены от псевдоперовскитных осей к оси a , аналогично $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [22], на угол $\sim 7^\circ$. В отличие от $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, магнитные моменты в тримерах не параллельны, а отклонены от плоскости ac на разные углы, причем отклонения моментов на трехвалентных марганцах меньше, чем на четырехвалентных.

Для $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ в представленной модели угол отклонения магнитного момента Mn^{3+} от плоскости ac составляет 9° , Mn^{4+} внутри тримера – 13° , в промежуточном страйпе – 81° (рис. 6а, б). В $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ углы отклонения магнитного момента от плоскости ac больше: для Mn^{3+} – 14° , для Mn^{4+} внутри тримера – 20° ,

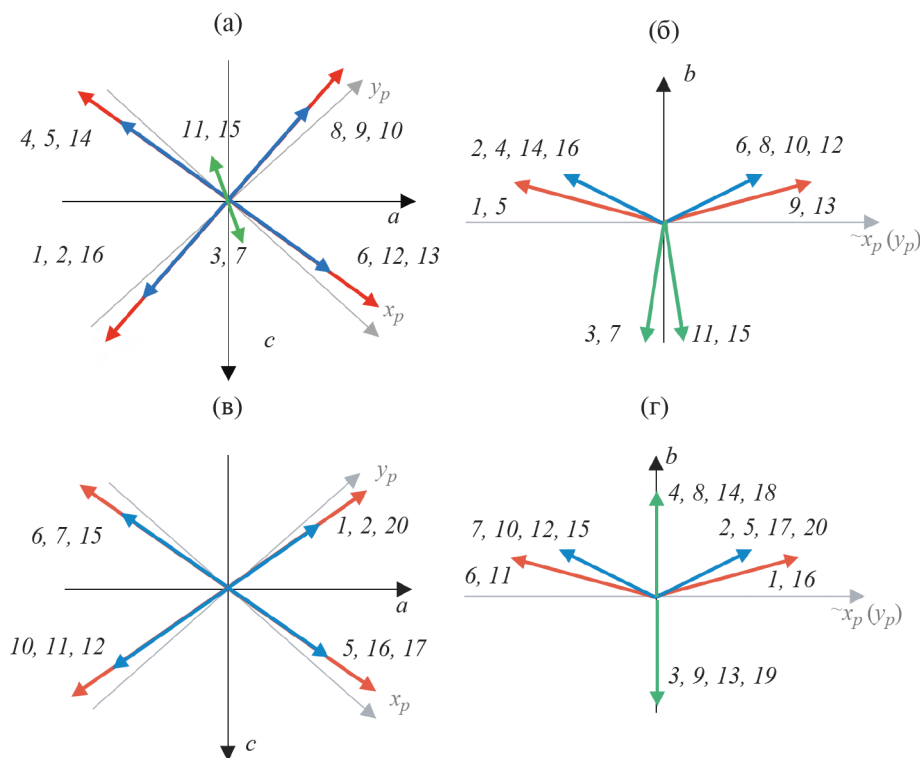


Рис. 6. Направления магнитных моментов в тримерно-стриповых структурах высокодопированных манганитов. Направления магнитных моментов в соседней плоскости ac строго противоположны. Красные стрелки — проекции магнитных моментов Mn^{3+} ; синие стрелки — проекции магнитных моментов Mn^{4+} внутри страйпов $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$; зеленые стрелки — проекции магнитных моментов Mn^{4+} в промежуточных страйпах; а, б — $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$; в, г — $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$.

в промежуточном страйпе магнитные моменты Mn^{4+} упорядочены антиферромагнитно в направлении оси b (рис. 6в, г). Эти структуры соответствуют волновым векторам, определенным в работах [13, 14], с волновыми векторами $k=[1/4 \ 0 \ 1/2]$ для $x=3/4$ и $k=[1/5 \ 0 \ 1/2]$ для $x=4/5$ внутри плоскости ac (по сравнению с ячейкой $Pnma$ для чистого манганита). Данные волновые векторы связаны только с выбором магнитной ячейки. Удвоение ячейки вдоль оси a и увеличение вдвое количества магнитных подрешеток также не противоречит модели в связи со сложной конфигурацией магнитной подсистемы и наличием конкуренции обменных взаимодействий.

Магнитные упорядочения, полученные в данной модели, противоречат ранним экспериментам для похожих соединений [1, 3] и отличаются от более современных работ [4, 7, 8, 13–15, 27, 29, 30]. В этих работах магнитную структуру манганитов с высокой концентрацией неизовалентной примеси определяют как C -тип, $C+G$ -тип или локально-упорядоченную типа кластерного стекла (CG). Принимая во внимание зарядово-орбитальное упорядочение вигнеровского кристалла для соединений $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ и $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$

(см. рис. 1, рис. 2), в представленной модели зависимость магнитной энергии от параметра Θ для C -структуры проходит на диаграмме значительно выше линий структур 1 и 2 (см. рис. 3). C -тип магнитной структуры для данных соединений имеет большее число фрустрированных сверхобменных связей, чем упорядочения рис. 4. Магнитное упорядочение, предсказанное в данной работе, похоже на упорядочения в другом ЗУ-соединении $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ в связи с похожей зарядово-орбитальной структурой [6, 5, 22]. Авторы экспериментальной работы [13] предложили описание в виде смешивания структур C -типа и вигнеровского кристалла, хотя и упомянули про то, что данные допускают и другие интерпретации. Магнитная структура вигнеровского кристалла из работы [13] отличается от предложенной в данной работе и изображенной на рис. 4, рис. 6. Авторы работ [4, 8] также предположили магнитное состояние типа кластерного стекла (CG). Это упорядочение не может быть описано в рамках модели регулярного кристалла, используемой здесь. Модель вигнеровского кристалла (см. рис. 1, рис. 2) позволяет и более сложные структуры, построенные из таких же

страйпов. В работе [13] авторы допускали, что помимо предполагаемого *C*-типа как в классических работах [1, 3], возможно и большее количество магнитных подрешеток (32 или 36).

Направления спинов примерно вдоль оси *b* в промежуточных страйпах отличаются от основных направлений экспериментальных структур в плоскости *ac* [14]. В представленной модели упорядочение магнитных моментов вдоль оси *b* получается благодаря неколлинеарным компонентам магнитного упорядочения вдоль оси *b* в тримерах. Эти компоненты моделируются благодаря поворотным искажениям кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+} (см. табл. 3, 5). При использовании альтернативных кристаллических структур при описании экспериментальных спектров искажения октаэдров вокруг ионов Mn^{3+} могут иметь другую пространственную симметрию, таким образом недиагональные компоненты одноионной анизотропии приведут к другой неколлинеарной структуре. Кроме того, не учтены анизотропные взаимодействия подрешеток Mn^{4+} . Так, например, в $CaMnO_3$ имеется легкая ось антиферромагнетизма [2], но ее направление и анизотропия в литературе не описаны. В соединении $Bi_{0.06}Ca_{0.96}MnO_3$, близком по составу к $CaMnO_3$, направление магнитных моментов определено как $\mathbf{M} = [0, 0.76, 2.26]$ [13], т. е. имеет легкую ось примерно вдоль оси *c*, а значит, какие-то анизотропные взаимодействия, связанные с ионами Mn^{4+} , не учтены в настоящей работе. Уточнить наличие компонент магнитной структуры вдоль оси *b* могли бы полевые зависимости суммарной намагниченности или спектров антиферромагнитного резонанса. Спин-флоп переход для данных структур возможен как при направлении внешнего магнитного поля вдоль одного из тримеров, аналогичный $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22, 31], так и при направлении поля вдоль оси *b*. Их величины в сравнении с полем для $x=2/3$ приведены в табл. 8.

Поля спин-флоп-переходов уменьшаются с увеличением допирования в связи с уменьшением величин АФМ-обмена между Mn^{4+} и увеличением количества фрустрированных связей.

Повторное исследование (по сравнению с [14, 15]) соединений методом нейтронного рассеяния также было бы полезно при исследовании магнитной структуры. Данная модель позволяет предположить магнитную структуру в соответствии с орбитально-зарядовым упорядочением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе рассмотрены вигнеровские кристаллы высокодопированных псевдоперовскитных манганитов с concentra-

Таблица 8. Предполагаемые величины полей спин-флоп переходов

Соединение	Направление внешнего магнитного поля	Величина поля спин-флоп перехода, Тл
$La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$	x_p, y_p <i>b</i>	27 [22, 31] —
$La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$	x_p, y_p <i>b</i>	12 9.4
$Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$	x_p, y_p <i>b</i>	10 5.6

цией неизовалентной примеси $x=3/4$ и $4/5$. В этих соединениях благодаря особому зарядово-орбитальному упорядочению присутствует конкуренция сверхобменных взаимодействий, которая описана количественно в модели орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия.

В зависимости от соотношений антиферромагнитных взаимодействий внутри плоскости *ac* возможны два типа магнитного упорядочения в данной плоскости: с волновыми векторами $\mathbf{k}=[0\ 0\ 0]$ и $\mathbf{k}=[0\ 0\ 1/2]$. Экспериментальные соотношения симметризованных e_g -искажений приводят к магнитному упорядочению с волновым вектором $\mathbf{k}=[0\ 0\ 1/2]$, аналогично $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22].

Уточнение магнитной структуры (направления спинов, легкие оси) было проведено при учете орбитально-зависимой одноионной анизотропии ионов Mn^{3+} . Анизотропия Mn^{3+} в сочетании с обменными взаимодействиями определяет легкие оси подрешетки трехвалентных ионов марганца и создает наведенную анизотропию в подрешетках четырехвалентных ионов марганца, не обладающих собственной одноионной анизотропией второго порядка по спинам. В результате моделирования магнитная структура была разделена на три типа страйпов. Два страйпа состоят из тримеров $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$ и обладают легкими осями примерно вдоль псевдоперовскитных осей x_p или y_p . Для них легкая ось одинакова в каждом страйпе, аналогично $x=2/3$. Промежуточный страйп состоит из ионов Mn^{4+} , а легкая ось направлена вдоль псевдоперовскитной оси z_p , совпадающей с орторомбической осью *b*. Компоненты магнитной структуры вдоль оси *b* не подтверждены на эксперименте, поэтому предлагается проверить их наличие с помощью полевой зависимости магнитных моментов, предполагающей наличие спин-флоп перехода в полях <10 Тл.

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J.B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO₃ // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 564–573.
2. Wollan E.O., Koehler W.C. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La(x)Ca]MnO₃ // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 545–563.
3. Jiráček Z., Krupička S., Šimša Z., Dlouhá M., Vratislav S. Neutron diffraction study of Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ perovskites // J. Magn. Magn. Mat. 1985. V. 53. P. 153–166.
4. Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B. Magnetic phase diagrams of L_{1-x}A_xMnO₃ manganites (L=Pr, Sm; A=Ca, Sr) // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 12191–12199.
5. Fernández-Díaz M.T., Martínez J.L., Alonso J.M., Herrero E. Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ oxide // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1277–1284.
6. Radaelli P.G., Cox D.E., Capogna L., Cheong S.-W., Marezio M. Wigner-crystal and bi-stripe models for the magnetic and crystallographic superstructures of La_{0.333}Ca_{0.667}MnO₃ // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 14440–14450.
7. Blasco J., Ritter C., García J., de Teresa J.M., Perez-Cacho J., Ibarra M.R. Structural and magnetic study of Tb_{1-x}Ca_xMnO₃ perovskites // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 5609–5618.
8. Троянчук И.О., Мантыцкая О.С., Чобот А.Н. Магнитная фазовая диаграмма манганитов Bi_{1-x}Ca_xMnO₃ // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 2164–2168.
9. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением // УФН. 2018. Т. 188. С. 801–820.
10. Khomskii D.I., Streltsov S.V. Magnetic oxides // arXiv:2212.14176 [cond-mat.str-el]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2212.14176>
11. Погорелов Ю.Г., Локтев В.М. Особенности физических свойств и колоссальное магнетосопротивление манганитов // ФНТ. 2000. Т. 26. С. 231–261.
12. Mochizuki M., Furukawa N. Microscopic model and phase diagrams of the multiferroic perovskite manganites // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 134416.
13. Santhosh P.N., Goldberger J., Woodward P.M. Phase separation over an extended compositional range: Studies of the Ca_{1-x}Bi_xMnO₃ (x ≤ 0.25) phase diagram // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 928–942.
14. Pissas M., Margiolaki I., Prassides K., Suard E. Crystal and magnetic structural study of the La_{1-x}Ca_xMnO₃ compound (x = 3/4) // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 064426.
15. Ade R., Singh R. Magnetic and Transport Properties of Bi_{0.5-x}Pr_xCa_{0.5}MnO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.50) Manganites // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. P. 1403–1409.
16. Pissas M., Stamopoulos D., Arulraj A., Prassides K. Evolution of the magnetic structure in overdoped antiferromagnetic La_{1-x}Ca_xMnO₃ (0.51 ≤ x ≤ 0.69) manganites: A neutron diffraction study // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. P. 035110.
17. Grenier S., Kiryukhin V., Cheong S.-W., Kim B.G., Hill J.P., Thomas K.J., Tonnerre J.M., Joly Y., Staub U., Scagnoli V. Observation of orbital ordering and Jahn-Teller distortions supporting the Wigner-crystal model in highly doped Bi_{1-x}Ca_xMnO₃ // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 085101.
18. Yadav K., Varma G.D. Magnetic and charge-ordering properties of Bi_{0.2-x}Pr_xCa_{0.8}MnO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.20) perovskite manganite // J. Supercond. Nov. Magn. 2012. V. 12. P. 1097–1104.
19. Лошкарева Н.Н., Мостовщикова Е.В. Электронно-легированные манганиты на основе CaMnO₃ // ФММ. 2012. Т. 113. С. 22–42.
20. Кугель К.И., Рахманов А.Л., Сбойчаков А.О. Электронное фазовое расслоение в магнитных материалах // ФММ. 2022. Т. 123. С. 716–752.
21. Mori S., Chen C.Y., Cheong S.-W. Pairing of charge-ordered stripes in (La, Ca)MnO₃ // Nature. 1998. V. 392. P. 473–476.
22. Gonchar L.E. Theoretical study of frustrated magnetic ordering in La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃: The role of charge-orbital ordering // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 513. P. 167248.
23. Gonchar L. Magnetic frustration in insulating Jahn-Teller manganite crystals // Low Temp. Phys. 2022. V. 48. P. 37–42.
24. Likodimos V., Pissas M. Magnetic heterogeneity in electron doped La_{1-x}Ca_xMnO₃ manganites studied by means of electron spin resonance // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 3903–3914.
25. Гончарь Л.Э., Никифоров А.Е. Влияние орбитального упорядочения на формирование магнитной структуры в ян-теллеровском магнетике LaMnO₃ // ФТТ. 2000. Т. 42. С. 1038–1042.
26. Никифоров А.Е., Попов С.Э., Шашкин С.Ю. Микроскопические расчеты структуры и свойств кристалла LaMnO₃ // ФММ. 1999. Т. 87. С. 16–22.
27. Pissas M., Kallias G., Hofmann M., Többens D.M. Crystal and magnetic structure of the La_{1-x}Ca_xMnO₃ compound (x=0.8,0.85) // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 064413.
28. Gonchar L.E. Orbital state dependence of insulating manganites' magnetic ordering // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 465. P. 661–669.
29. Pissas M., Kallias G. Phase diagram of the La_{1-x}Ca_xMnO₃ compound (0.5 ≤ x ≤ 0.9) // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 134414.
30. Endo T., Goto T., Inoue Y., Koyama Y. Disordered Jahn-Teller-Polaron States in the Simple Perovskite Manganite Ca_{1-x}La_xMnO₃ with 0.15 ≤ x ≤ 0.28 // J. Phys. Soc. Jap. 2019. V. 88. P. 074708.
31. Gonchar L.E. Corrigendum to “Theoretical study of frustrated magnetic ordering in La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃: The role of charge-orbital ordering” [J. Magn. Magn. Mater. 513 (2020) 167248] // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 575. P. 170749.

MULTISUBLATTICE MAGNETIC STRUCTURES IN CHARGE ORDERED PEROVSKITE MANGANITES WITH HIGH DOPING LEVEL

L. E. Gonchar^{1, 2, *}

¹*Ural State University of Railway Transport, Ekaterinburg, 620034 Russia*

²*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: l.e.gonchar@yandex.ru*

The study is devoted to the theoretical analysis of noncollinear magnetic structures of charge-ordered manganites with a doping level $x=3/4, 4/5$. The reasons for canted and perpendicular magnetic structures to form as a result of the competition between the orbitally dependent exchange interaction in different crystallographic directions and the influence of single-ion anisotropy are considered. The mechanism of formation of predominantly noncollinear magnetic structures is shown. Trimer stripe magnetic structures with ordering along pseudo-perovskite axes $x_p, y_p, z_p = b$ are predicted. The presence of magnetic structure components aligned with the b axis is assumed and methods for checking the presence of such components based on field dependencies of magnetization and antiferromagnetic resonance frequencies are proposed.

Keywords: Jahn–Teller effect, orbital ordering, charge ordering, multisublattice magnetic structure