

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 549.748:537.621

НЕКОЛЛИНЕАРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЗАРЯДОВО-УПОРЯДОЧЕННЫХ ПСЕВДОПЕРОВСКИТНЫХ МАНГАНИТАХ

© 2022 г. Л. Э. Гончарь^{a, b, *}

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

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Работа посвящена теоретическому исследованию неколлинеарных магнитных структур зарядово-упорядоченных манганитов. Рассмотрены причины образования скошенных и перпендикулярных структур, связанных с конкуренцией орбитально-зависимого обмена в разных кристаллографических направлениях и влиянием одноионной анизотропии. Показан механизм образования квазинизкоразмерных и существенно неколлинеарных магнитных структур.

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

DOI: 10.31857/S0015323022030032

ВВЕДЕНИЕ

Манганиты редкоземельных элементов исследуются не только как вещества, обладающие колоссальным магнитосопротивлением. Интерес к ним связан также с обширным набором свойств, вызванных взаимодействием кристаллической, зарядовой, орбитальной и магнитной подсистем [1, 2]. Их магнитные свойства представлены такими особенностями, как скошенные неколлинеарные магнитные структуры (МС), упорядочения с конкуренцией обменных взаимодействий (так называемые фрустрированные структуры), низкоразмерные и квазинизкоразмерные упорядочения, сочетания ферромагнетизма со спонтанной поляризацией (мультиферроики) [3]. Актуальность исследования этих свойств обусловлена не только фундаментальным интересом, но и возможным практическим применением этих соединений.

В данной работе рассматриваются зарядово-упорядоченные (ЗУ) соединения $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($R^{3+} = La, Bi$; $A^{2+} = Ca$, $x = 1/2, 2/3, 4/5$), в которых наблюдаются неколлинеарные и фрустрированные МС, предполагаются квазинизкоразмерные упорядочения [1, 2]. Выбор состава обусловлен наличием экспериментальных данных о кристаллической и магнитной структуре, а также отсутствием магнитного момента в подрешетках La^{3+} и

Bi^{3+} , что упрощает описание. Принципиальное отличие этих подрешеток – наличие изолированной пары s -электронов иона Bi^{3+} , что вызывает сильное искажение кристаллической решетки в чистом кристалле [4] по сравнению с манганитами лантана, празеодима и неодима [5]. Концентрация ионов висмута в ЗУ-соединениях ниже, чем в чистом $BiMnO_3$. Возникает вопрос, насколько существенно это влияние на МС.

Целью работы является моделирование и сравнение низкотемпературных МС диэлектрических ЗУ-манганитов лантана и висмута. Предполагается, что основным механизмом, ответственным за образование неколлинеарных и квазинизкоразмерных упорядочений, является зависимость магнитных взаимодействий от орбитальной структуры (ОС). В рамках данной модели впервые проведено описание низкотемпературных МС ЗУ-фаз манганитов висмута.

МОДЕЛЬ

Соединения манганитов содержат подрешетку ян-теллеровских ионов Mn^{3+} , основное состояние которых вырождено. Модель, используемая в данной работе, подразумевает снятие орбитального вырождения за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера [3, 6]. Альтернативная модель

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры для описания магнитных взаимодействий

Соединение	Симметрия	Тип пары	$\varphi_{ij}, ^\circ$ (Mn–O–Mn)	$r_{ij}, \text{Å}$ (Mn–O)
$\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [10]	$P2_1/m$	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$	158	1.92
		$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	161.5	1.98
		$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	158	1.92
$\text{Bi}_{1/2}(\text{Sr}, \text{Ca})_{1/2}\text{MnO}_3$	$Pnma$ [16], $Pcn2$, $Pnn2$ [18]	–	158 [19]	1.935 [19]
$\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [11]	$Pnma$ ($\times 3$)	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$	159.8	1.9
		$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	162.5	1.92
		$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	159 (<i>b</i>), 158.5 (<i>ac</i>)	1.95 (<i>b</i>), 1.91 (<i>ac</i>)
$\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ [15]	$Pnma$ ($\times 5$)	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$	153	1.88
		$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	162.5	1.92
		$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	161	1.90

Кугеля–Хомского [7, 8], в которой сверхобменное взаимодействие, наряду с электронно-колебательным (вибронным) взаимодействием, формирует орбитальное состояние подрешетки трехвалентного марганца, не применяется. Благодаря более сильному, чем обменное [9], вибронному взаимодействию кислородные октаэдры, окружающие ион, искажаются. Волновая функция основного состояния ионов Mn^{3+} может быть описана в виде линейной комбинации собственных функций многоэлектронного 5E -терма $|\theta\rangle, |\varepsilon\rangle$ [3]:

$$\Psi_i = \begin{cases} \cos \frac{\Theta_i}{2} |\theta\rangle_i - \sin \frac{\Theta_i}{2} |\varepsilon\rangle_i, & \alpha_2^i > 0, \\ \cos \frac{\Theta_i}{2} |\theta\rangle_i + \sin \frac{\Theta_i}{2} |\varepsilon\rangle_i, & \alpha_2^i < 0, \end{cases} \quad (1)$$

где угол смешивания орбитальных функций в основном определяется симметризованными искажениями e_g -типа (Q_θ, Q_ε) кислородных октаэдров вокруг i -го иона Mn^{3+} :

$$\Theta_i = \arctg(Q_{\varepsilon i}/Q_{\theta i}). \quad (2)$$

За счет неизоэлектронного легирования появляются дополнительные носители заряда, которые при данных x локализуются на ионах Mn^{3+} , образуя зарядовую структуру [1–3, 10–16]. Полностью ЗУ-кристаллы считаются диэлектрическими, что позволяет не включать в модель двойной обмен [3].

Гамильтониан магнитных взаимодействий для описания МС в этом случае состоит из орбитально зависимых вкладов [3, 17]:

$$\hat{H}_{\text{mag}} = \sum_{(i>j)} J_{ij}(\Theta_i, \Theta_j)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \sum_{(i)} \hat{H}_i^{(\text{an})}, \quad (3)$$

где первое слагаемое – изотропное сверхобменное взаимодействие (СОВ), содержащее обменный параметр J_{ij} и полные спины ионов марганца $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$, второе – одноионная анизотропия (ОИА). Параметры взаимодействий зависят от структурных и орбитальных факторов. Основным опреде-

ляющим фактором считается угол смешивания орбитальных функций Θ .

Параметры СОВ между ближайшими соседями для разных взаимодействующих магнитных ионов [17] вычисляются следующим образом:

$$J_{ij}(\Theta_i, \Theta_j) = \frac{J_{0,k} \cos^2 \varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} F_{ij}(\Theta_i, \Theta_j). \quad (4)$$

В этой формуле $J_{0,k}$ ($k = 1, 2, 3$) – это масштаб взаимодействия пары, определенный феноменологически, r_{ij} – среднее расстояние Mn–O, φ_{ij} – угол сверхобменной связи Mn–O–Mn, Θ_i, Θ_j – углы смешивания орбитальной структуры (2). Параметры кристаллической структуры, учтенные в формуле (4), получены из экспериментальных работ и собраны в табл. 1. В качестве углов сверхобменной связи Mn–O–Mn (φ_{ij}) и расстояний Mn–O (r_{ij}) взяты средние величины для каждого типа пар. Орбитально-зависимый множитель $F_{ij}(\Theta_i, \Theta_j)$ различается при расположении пары вдоль разных направлений в кристалле и вычисляется как

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

$$F_{x(y),ij}(\Theta_i, \Theta_j) = 1 + \frac{\alpha}{2}(\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i + \quad (5)$$

$$+ \cos \Theta_j \pm \sqrt{3} \sin \Theta_j) + \frac{\beta}{4}(\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i) \times \\ \times (\cos \Theta_j \pm \sqrt{3} \sin \Theta_j) -$$

для пары $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ вдоль оси b и в плоскости ac ,

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

$$F_{x(y),ij}(\Theta_i) = 1 + \alpha'/2(\cos \Theta_i \pm \sqrt{3} \sin \Theta_i) - \quad (6)$$

для пары $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ вдоль оси b и в плоскости ac , для пары $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ в любом направлении

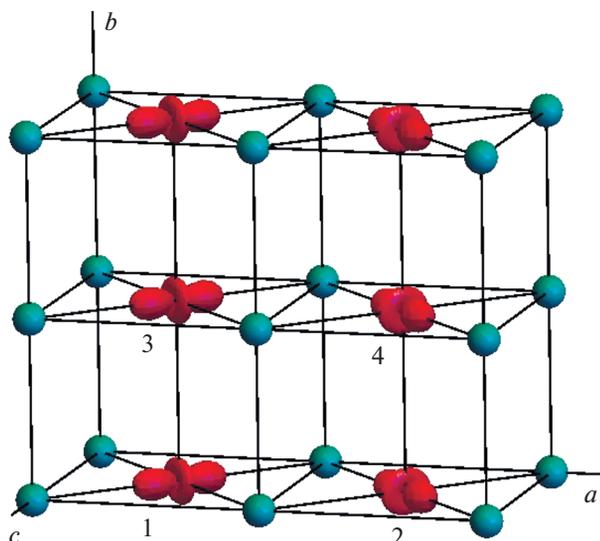


Рис. 1. Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $R_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ($R = La, Pr$ [2, 10, 21]). Здесь и на других рисунках ионы Mn^{3+} обозначены распределением электронных плотностей, ионы Mn^{4+} - сферами, орбитальные подрешетки пронумерованы.

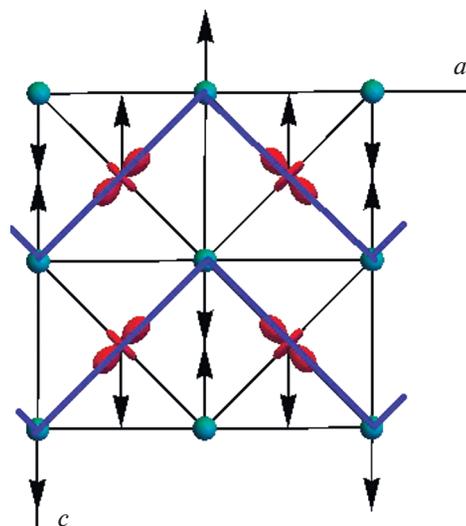


Рис. 2. Магнитная CE -структура $La_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$, пространственное упорядочение в плоскости ac , в соседней плоскости подразумеваются противоположные направления моментов.

данный множитель не обладает орбитальной зависимостью:

$$F_{ij} \equiv 1. \quad (7)$$

Оси x, y, z в формулах (5), (6) подразумеваются псевдоперовскитными. Феноменологические параметры зависимостей (4)–(6) определены ранее в работе [17] и равны $J_{0,1} = 1.24 \times 10^3 \text{ мэВ } \text{Å}^{10}$, $J_{0,2} = -2.2 \times 10^3 \text{ мэВ } \text{Å}^{10}$, $J_{0,3} = 0.107 \times 10^3 \text{ мэВ } \text{Å}^{10}$, $\alpha = 1.0$, $\beta = 4.5$, $\alpha' = 2.8$.

Орбитально-зависимая ОИА позволяет уточнить неколлинеарную МС. Ее вклад в гамильтониан (3) для каждого иона Mn^{3+} в локальных осях кислородного октаэдра [17] определяется соотношением

$$\hat{H}_i^{(an)} = D_i S_{iz_\ell}^2 + E_n (S_{ix_\ell}^2 - S_{iy_\ell}^2), \quad (8)$$

где $D_i = -3P \cos \Theta_i$, $E_i = -\sqrt{3}P \sin \Theta_i$, $P = -0.1 \text{ мэВ}$, $S_{iz_\ell}, S_{ix_\ell}, S_{iy_\ell}$ – проекции полного спина иона Mn^{3+} на локальные оси кислородного октаэдра.

Для поиска равновесной МС нужно преобразование локальной системы координат, связанной с осями кислородного октаэдра, в общую систему координат [17]. Ионы Mn^{4+} не обладают ОИА второго порядка по спинам.

Влияние температуры на $3U$ -фазы приводит к их разрушению [2, 10, 11, 15, 20]. В связи с этим фактом некорректно рассматривать температурные зависимости в рамках модели (4)–(8), по-

скольку потребуется учет дополнительных носителей заряда и возникающего двойного обменного взаимодействия. В данной работе моделирование проводится при $T \approx 0 \text{ К}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение манганитов висмута и лантана в предыдущих работах [3, 17] показало, что сильные искажения кристаллической структуры за счет подрешетки ионов висмута, обладающих значительным дипольным моментом [4], ведут не только к изменениям ОС, но и к необходимости учета нелинейных и нелокальных вкладов в вибронное взаимодействие. В $3U$ -манганитах важным фактором следует считать пространственное распределение локализованных на ионах марганца дополнительных зарядов.

$R_{1/2}A_{1/2}MnO_3$. Для $3U$ -манганитов ($x = 1/2$), где $R = La, Pr$, $A = Ca$ [2, 10, 21] типичный вид орбитальной, зарядовой и магнитной структур изображен на рис. 1.

Подобная зарядово-орбитальная структура приводит к известной МС CE -типа [2, 10, 21]. Такой тип МС позволяет предположить зарядово-орбитальную структуру в соответствии с рис. 1. ОС задается соотношением [3], полученным из формулы (2)

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 = \Theta \approx 5\pi/3. \quad (9)$$

СОВ приводит к скошенной МС, состоящей из сильно связанных ферромагнитным (ФМ) обменом зигзагообразных страйпов (см. рис. 2). Магнитная ячейка удваивается по сравнению с кристаллической (рис. 1) вдоль оси c .

Таблица 2. Величины сверхобменных взаимодействий

Соединение	Тип пары	Величина, мЭВ
$\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^3$	$J_1^b = 2.3$
	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_2^{ac,1} = 1.0,$ $J_2^{ac,2} = -9.2^1$
	$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_3^b = 1.3$
$\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca},\text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$	$J_1^b = -0.56$
	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_2^{ac,1} = 0.3,$ $J_2^{ac,2} = -9.2^2$ $J_2^{ac,3} = 4.4,$ $J_2^{ac,4} = -5.9^3$
	$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_3^b = 1.3$
	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$	$J_1^b = 2.0$
	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_2^{ac,1} = 0.7,$ $J_2^{ac,2} = -10.5^4$
$\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$	$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_3^b = 1.3, J_3^{ac} = 1.0$
	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$	$J_1^b = 2.6$
	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_2^{ac,1} = 0.5,$
$\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$	$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$	$J_2^{ac,2} = -12.3^4$
	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$	$J_1^b = 1.3, J_3^{ac} = 1.2$
	$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$	

¹ Взаимодействие внутри зигзага, ² взаимодействие внутри зигзага $y = 0$, ³ взаимодействие внутри зигзага $y = 1/2b$, ⁴ взаимодействие внутри тримера.

Параметры СОВ в этом и последующих рассмотренных соединениях приведены в табл. 2.

Моделирование с учетом СОВ (4)–(7) и ОИА (8), рассчитанных в рамках экспериментальной структуры [10] $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, приводит к МС, приведенной на рис. 2. Расчетные направления

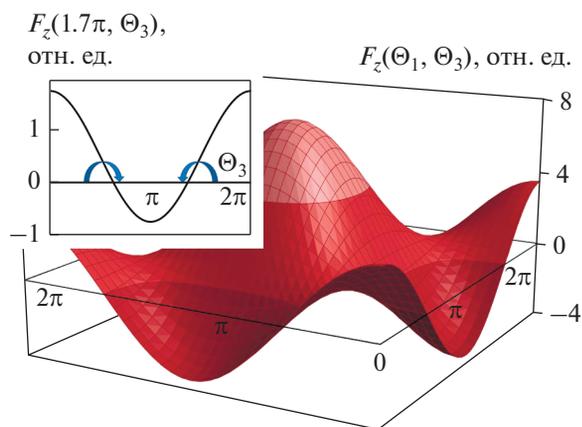


Рис. 3. Зависимость множителя $F_z(\Theta_i, \Theta_j)$ формулы (5) для пары ионов $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$, расположенной вдоль оси b . На вставке: зависимость множителя $F_z(1.7\pi, \Theta)$.

магнитных моментов слегка отклоняются от оси c . Отклонение магнитных моментов подрешетки Mn^{3+} от оси c [10] в рамках данной модели не воспроизводится.

Экспериментальные данные по зарядово-орбитальной и магнитной структурам $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca},\text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$ выделяют несколько типов низкотемпературной МС. В работах [13, 14, 22] сообщается о CE и псевдо- CE (CE') типах МС. Для сильно-скошенной МС псевдо- CE -типа при шахматном ЗУ [14] симметрия кристаллической структуры и ОС, аналогичная рис. 1 и 2 и определяемая формулой (9), не позволяет добиться существенной величины b -проекции магнитного момента, а также угла между магнитными моментами в соседних плоскостях $\sim 90^\circ$. Детальное исследование кристаллической структуры данных соединений не проведено, поэтому невозможно определить параметры смешивания (2) орбитальных функций (1) и локальные оси октаэдров для применения модели (4)–(8). Кристаллы $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$ имеют кристаллическую структуру, сильно искаженную по сравнению с аналогичными кристаллами $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ (триклинная вместо моноклинной [23]). Предположим, что орбитальные состояния Mn^{3+} в соседних плоскостях различаются и $\Theta_1 \neq \Theta_3$, $\Theta_2 \neq \Theta_4$, поскольку орбитальные структуры LaMnO_3 и BiMnO_3 существенно различны [2–4]. Для оценки различия угловых параметров ОС вдоль оси b , на рис. 3 построена угловая зависимость орбитальной части СОВ для пары Mn^{3+} . На срезе $\Theta_1 \sim 5\pi/3$ зависимости имеются участки с противоположным знаком (рис. 3, вставка). Тогда предлагается ОС, изображенная на рис. 4. СОВ вдоль оси b стано-

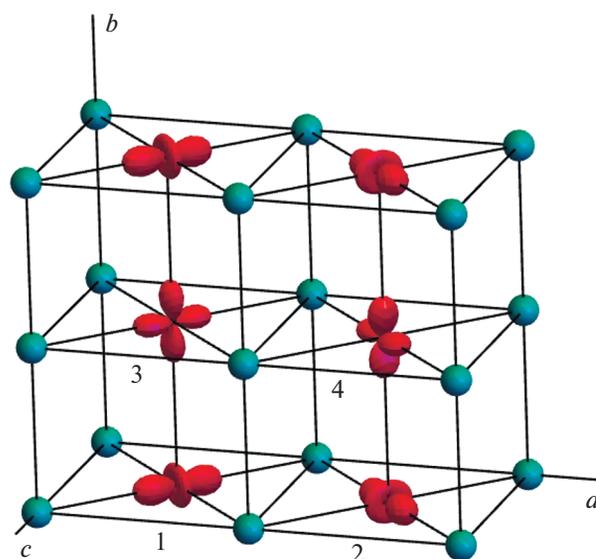


Рис. 4. Предполагаемые орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca},\text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$.

вится ФМ в половине пар ионов, поэтому появляется фрустрация, связанная с конкуренцией СОВ в ячейке.

С учетом смены знака одного из СОВ возможны три структуры, описанные в табл. 3. В узком диапазоне значений модель дает МС, близкую к CE' , предложенную в работах [14, 19, 22].

Для оценки ОИА можно принять отсутствие поворотных искажений кислородных октаэдров и совпадение локальных осей октаэдров с псевдоперовскитными, хотя такая ситуация нетипична для манганитов висмута.

Для ОС:

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= 2\pi - \Theta_2 = 1.7\pi, \\ \Theta_3 &= 2\pi - \Theta_4 = 1.33\pi. \end{aligned} \tag{10}$$

МС в рамках плоскости ac напоминает изображенную на рис. 2, однако взаиморасположение магнитных моментов в различных плоскостях заметно отличается (рис. 5а). Рис. 5б относится к другой границе диапазона. Угол между направлениями МС в соседних плоскостях составляет примерно 145° . Учет поворотных искажений может видоизменить структуру, приблизив ее к экспериментальной [14]. Некоторые работы предлагают другую модель зарядовой структуры, так называемые двойные страйпы [18], однако большинство работ оставляют за этими соединениями шахматное упорядочение ионов марганца разной валентности.

$R_{1/3}A_{2/3}MnO_3$. Для сильно легированных ЗУ-манганитов зарядово-орбитальное упорядочение, называемое вигнеровским кристаллом, состоит из одного слоя Mn^{3+} , чередующегося с двумя слоями Mn^{4+} в рамках $Pnma$ симметрии с утроенной ячейкой по сравнению с чистым манганитом [11, 12, 15]. Она приведена на рис. 6.

Таблица 3. Возможные магнитные структуры $Bi_{1/2}(Ca,Sr)_{1/2}MnO_3$ при $\Theta_1=1.7\pi$

Диапазон значений Θ_3	Магнитная структура
1.78π–1.37π	$CE_{a,c}$ -коллинеарная
1.36π–1.33π	CE -скошенная
1.32π–1.06π	CE_b -коллинеарная

ОС такого типа можно задать соотношением, полученным из формулы (2):

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 = \Theta \approx 5\pi/3. \tag{11}$$

Она приводит к СОВ, конкурирующим в плоскости ac [11, 17]. Их величины также приведены в табл. 2.

В МС выделяются сильносвязанные ФМ-тримеры, между которыми более слабое антиферромагнитное (АФМ) взаимодействие [17, 24]. Для незначительно различающихся углов Θ возможны как коллинеарная, так и перпендикулярная МС. В случае $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ основной МС является упорядочение, изображенное на рис. 7.

Тримеры разделены на плоскости, параллельные bc , внутри которых они АФМ вдоль одного из направлений, примерно совпадающего с псевдоперовскитными осями, в связи с учетом ОИА (8).

Угол между тримерами слегка отличается от 90° и составляет в представленной модели около 80° . Острый угол между направлениями ориентирован симметрично относительно оси a . Экспериментальные данные подтверждают наличие такой МС [11, 12], однако различны в конкретных значениях. В работе [11] угол составляет 56° , в [12] – 110° .

В работе [15], посвященной в том числе МС соединения, близкого по составу к $Bi_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$, не

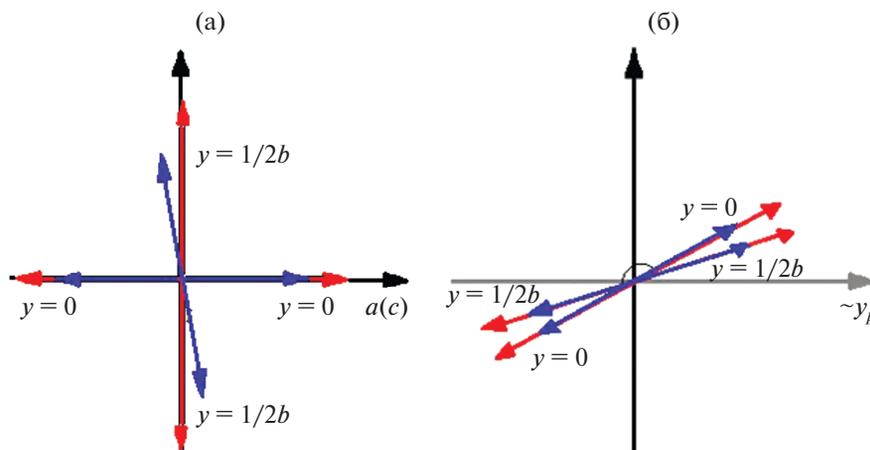


Рис. 5. Возможные неколлинеарные упорядочения для CE' структуры. Длинные стрелки обозначают подрешетку Mn^{3+} , короткие – Mn^{4+} .

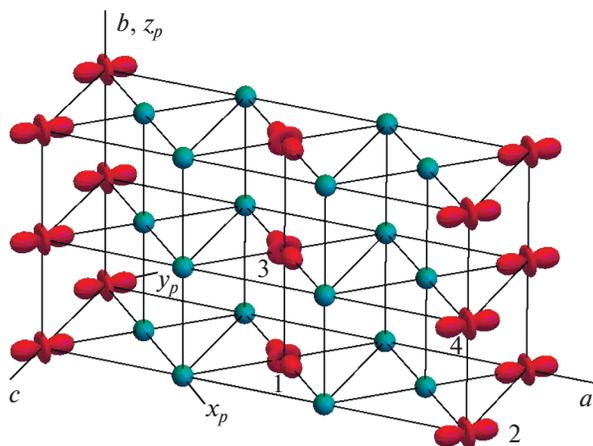


Рис. 6. Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $R_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [11, 12].

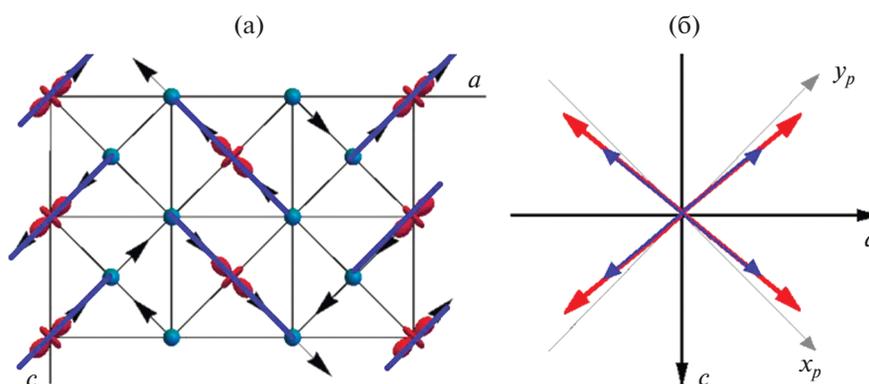


Рис. 7. Неколлинеарная магнитная структура $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ (а) пространственное упорядочение в плоскости ac , в соседней плоскости подразумеваются противоположные направления моментов, жирные линии отмечают ферромагнитные тримеры; (б) взаимное расположение скошенных моментов. Длинные стрелки обозначают подрешетку Mn^{3+} , короткие – Mn^{4+} .

описывают подробности, ссылаясь на аналогии с работой по $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [11]. При этом незначительное легирование ионами хрома позиции марганца и нестехиометрия сказывается на кри-

сталлической и магнитной структурах [24], не позволяя провести сравнение.

$R_{1/5}A_{4/5}MnO_3$ является сильнолегированным ЗУ-манганитом с зарядово-орбитальным упорядочением типа вигнеровского кристалла. Симметрия кристаллической решетки также имеет пространственную группу $Pnma$ симметрии с увеличенной в пять раз ячейкой по сравнению с чистым манганитом [15]. Она приведена на рис. 8.

ОС такого типа можно задать соотношением, полученным из (2):

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 = \Theta \approx 1.7\pi. \quad (12)$$

Она приводит к СОВ, конкурирующим в плоскости ac . Их величины также приведены в табл. 2. В МС выделяются сильносвязанные ФМ-тримеры, между которыми более слабое АФМ-взаимодействие. Для незначительно различающихся углов Θ возможны как коллинеарная, так и перпендикулярная МС. В случае $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ основной МС предсказывается упорядочение, изображенное

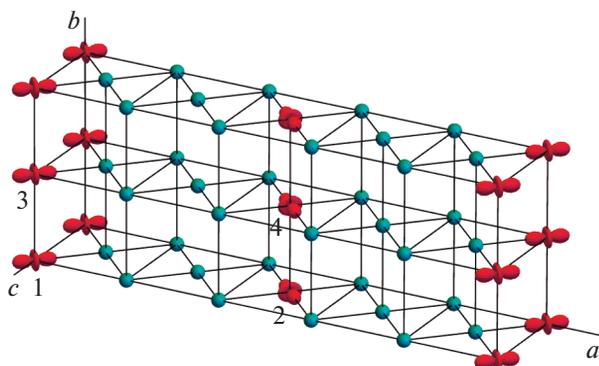


Рис. 8. Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ [15].

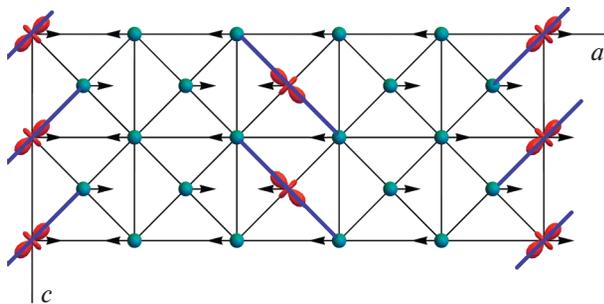


Рис. 9. Магнитная структура $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$, пространственное упорядочение в плоскости ac , в соседней плоскости подразумеваются противоположные направления моментов. Жирные линии отмечают ферромагнитные тримеры.

на рис. 9. МС является коллинеарной, причем отличие орбитального параметра в соотношении (12) от $5\pi/3$ принципиально, так как происходит смена типа МС от существенно неколлинеарной к коллинеарной. В данной структуре выделяются ФМ-страйпы, состоящие из тримеров $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, чередующиеся со страйпами Mn^{4+} с АФМ-упорядочением. Связи $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, перпендикулярные направлению вытянутой электронной плотности, предполагаются фрустрированными. С учетом ОИА (8), легкой осью магнитной структуры является ось a , отклонения от которой пренебрежимо малы.

Экспериментально определенной МС-соединений манганитов со степенью легирования $x = 4/5$ ранее считали C -типа [2, 21]. В более поздних работах нет четкого свидетельства о конкретной магнитной структуре в данном соединении [25, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные ЗУ-соединения, в зависимости от ОС, могут обладать как коллинеарными, так и существенно неколлинеарными МС, в них обязательно проявляется либо фрустрация, либо элементы низкоразмерной структуры, либо обе характеристики одновременно. Угловой параметр смешивания орбитальных функций является основным при определении МС. Влияние подрешетки висмута на ОС для $x = 1/2$ предполагается в появлении неэквивалентных позиций, что может привести к фрустрации СОВ и существенной неколлинеарности магнитных моментов. Для $x = 2/3$ и $4/5$ основная роль в формировании фрустрированной МС принадлежит зарядовой структуре типа вигнеровского кристалла, которая приводит к конкуренции АФМ СОВ $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ в плоскости ac с выделением сильно связанных ФМ-тримеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. Манганиты с колоссальным магнитосопротивлением // УФН. 2018. Т. 188. № 8. С. 801–820.
2. Goodenough J.B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{LaM}(\text{II})]\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. 1955. V. 100. № 2. P. 564–573.
3. Gonchar L.E. Orbital state dependence of insulating manganites' magnetic ordering // JMMM. 2018. V. 465. P. 661–669.
4. Kozlenko D.P., Belik A.A., Kichanov S.E., Mirebeau I., Sheptyakov D.V., Strässle T., Makarova O.L., Belushkin A.V., Savenko B.N. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in multiferroic BiMnO_3 at high pressures // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 014404.
5. Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Casais M.T., Fernández-Díaz M.T. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A neutron diffraction study // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 917–923.
6. Bersuker I. The Jahn–Teller Effect, Cambridge (University Press, Cambridge, 2006).
7. Кугель К.И., Хомский Д.И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов. // УФН. 1982. Т. 136. С. 621–664.
8. Streltsov S.V., Khomskii D.I. Jahn-Teller Effect and Spin-Orbit Coupling: Friends or Foes? // Phys. Rev. X. 2020. V. 10. P. 031043.
9. Gontchar L.E., Nikiforov A.E., Popov S.E. Interplay between orbital, charge and magnetic orderings in $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.5$) // JMMM. 2001. V. 223. P. 175–191.
10. Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M., Cheong S.-W. Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 5. P. 3015–3023.
11. 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 $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 22. P. 14440–14450.
12. Fernández-Díaz M.T., Martínez J.L., Alonso J.M., Herrero E. Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ oxide // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 2. P. 1277–1284.
13. García-Muñoz J.L., Frontera C., Aranda M.A.G., Llobet A., Ritter C. High-temperature orbital and charge ordering in $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 6. P. 064415.
14. García-Muñoz J.L., Frontera C., Aranda M.A.G., Ritter C., Llobet A., Respaud M., Vanacken J. Low-temperature charge and magnetic order of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 054401.
15. 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 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 8. P. 085101.
16. Horibe Y., Ahn J.S., Sharma P.A., Mori S., Chen C.H., Oh S.J., Cheong S.W. Two types of charge ordering in

- the half-doped manganites of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Ca},\text{Sr})_{0.5}\text{MnO}_3$ // *J. Phys. Soc. Jap.* 2009. V. 78. № 4. P. 044704.
17. *Gonchar L.E.* Theoretical study of frustrated magnetic ordering in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$: The role of charge-orbital ordering // *JMMM.* 2020. V. 513. P. 167248.
 18. *Nagao M., Kimoto K., Matsui Y.* Transverse modulation and uniform period in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Physica B.* 2010. V. 405. № 7. P. 1686–1689.
 19. *Ade R., Singh R.* Magnetic and Transport Properties of $\text{Bi}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.50$) Manganites // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2018. V. 31. P. 1403–1409.
 20. *Blasco J., García J., de Teresa J.M., Ibarra M.R., Pérez J., Algarabel P.A., Marquina C., Ritter C.* Charge ordering at room temperature in $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. // *J. Phys.: Cond. Matt.* 1997. V. 9. P. 10321–10331.
 21. *Jirák Z., Krupička S., Šimša Z., Dlouhá M., Vratislav S.* Neutron diffraction study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites // *JMMM.* 1985. V. 53. № 1–2. P. 153–166.
 22. *Trokiner A., Verkhovskii S., Yakubovskii A., Kumagai K., Cheong S.-W., Khomskii D., Furukawa Y., Ahn J.S., Pogudin A., Ogloblichev V., Gerashenko A., Mikhalev K., Piskunov Yu.* Charge-ordered state in half-doped Bi-based manganites studied by ^{17}O , ^{209}Bi NMR // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. № 5. P. 054442.
 23. *Woo H., Tyson T.A., Croft M., Cheong S.-W., Woicik J.C.* Correlations between the magnetic and structural properties of Ca-doped BiMnO_3 // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. № 13. P. 134412.
 24. *Yang C., Li W., Wu C., Li C.H.C., Sun J., Lynn J.W.* Interplay between the Crystalline and Magnetic Structures in Lightly Cr-Doped $\text{Bi}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2.99}$ // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 14. P. 3297–3304.
 25. *Santhosh P.N., Goldberger J., Woodward P.M.* Phase separation over an extended compositional range : Studies of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.25$) phase diagram // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. № 22. P. 928–942.
 26. *Yadav K., Varma G.D.* Magnetic and charge-ordering properties of $\text{Bi}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.20$) perovskite manganite // *J. Supercond. Nov. Magn.*