

02

## Теоретическое исследование магнитно-резонансных спектров псевдоперовскитных фрустрированных манганитов

© Л.Э. Гончарь<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Уральский государственный университет путей сообщения, 620034 Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 30.10.2022 г.

В окончательной редакции 09.01.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Спектры магнитного резонанса фрустрированных соединений манганита  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  и  $\text{BiMnO}_3$  рассчитываются в рамках модели орбитально зависимых магнитных взаимодействий. Целью работы было выяснение влияния орбитальной структуры и обменной конкуренции на спектры ферромагнитного (антиферромагнитного) резонанса этих соединений. Предложено описание особенностей зависимостей нижних ветвей спектра резонанса от величины и направления магнитного поля. Показано, что основное влияние на симметрию зависимостей оказывает одноионная анизотропия на ионе  $\text{Mn}^{3+}$ , связанная не только с орбитальной структурой, но и с поворотными искажениями кислородных октаэдров вокруг ионов.

**Ключевые слова:** манганиты, орбитальная структура, многоподрешеточный магнетик, антиферромагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55554.57-22

### Введение

Псевдоперовскитные манганиты  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{R}^{3+}$  — редкоземельные элементы или ионы висмута,  $\text{A}^{2+}$  — щелочно-земельные ионы,  $x$  — уровень допирования) известны как соединения с подрешеткой ян-теллеровских ионов, в которых наблюдаются интересные свойства из-за взаимосвязи кристаллической структуры и магнитной подсистемы через орбитальные и зарядовые упорядочения [1]. Из-за кооперативного эффекта Яна–Теллера в подрешетке  $\text{Mn}^{3+}$  симметрия этих кристаллов ниже кубической. Этот эффект в сочетании с упорядочением носителей заряда приводит к различным видам орбитальных структур, которые, в свою очередь, образуют необычные магнитные структуры, в том числе низкоразмерные и фрустрированные.

Среди диэлектрических манганитов разнообразие магнитных структур довольно велико. Так, в чистых орторомбических манганитах встречаются как скошенные магнитные структуры [2,3], так и спиральные несоизмерные [4,5], в которых предполагается конкуренция обменных взаимодействий со следующими соседями [4]. Спектры магнитных возбуждений таких соединений изучены хорошо [6–8], однако угловые зависимости спектров для случая фрустрации не исследованы экспериментально. В ряду манганитов встречаются также фрустрированные магнетики с гексагональной кристаллической структурой, в которых  $\text{Mn}^{3+}$  орбитально не вырожден, а конкуренция обменных взаимодействий возникает по геометрическим причинам [9,10].

$\text{BiMnO}_3$  представляет собой единственный случай фрустрированного манганита из ряда  $\text{RMnO}_3$ , который не обладает орторомбической или гексагональной структурой. Орбитальная структура этого моноклинного кристалла вызывает конкуренцию обменных взаимодействий между ближайшими соседями [9,11]. Сложные кристаллическая и орбитальная структуры приводят к довольно простому одноосному ферромагнитному упорядочению [12]. Таким образом, исследовать орбитальную структуру и характеристики магнитных взаимодействий только по магнитной структуре в данном соединении невозможно.

Для зарядово-упорядоченных фаз (ЗУФ) манганитов хорошо изученными являются соединения с долей неизоэлектронной примеси  $x = 1/2$ . В связи с допированием возникают дополнительные носители заряда, которые в ЗУФ могут локализоваться на ионах марганца. Шахматное упорядочение ионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  приводит к зигзагообразному орбитальному и магнитному упорядочениям. Магнитная  $SE$ -структура с легкой осью, направленной вдоль оси  $c$ , является квазиодномерной, состоящей из ферромагнитных зигзагов, связанных антиферромагнитно [13]. Конкуренция орбитально зависимых сверхобменных взаимодействий отсутствует, по крайней мере, для  $\text{R}=\text{La}$ ,  $\text{Pr}$  и  $\text{A}=\text{Ca}$  [13,14]. Для случая  $\text{R}=\text{Bi}$  конкуренция может возникнуть [15] как причина  $SE'$ -структуры [16,17], однако это предположение пока не подтверждено экспериментально. Спектры низкоразмерных половинно-допированных соединений с  $SE$ -структурой исследованы с точки зрения дисперсион-

ных [18] и полевых [14] зависимостей, благодаря чему определены параметры сверхобменного взаимодействия и показано влияние орбитальной структуры на полевые зависимости низкочастотной части спектра [15].

Зарядово-упорядоченная фаза манганита с  $x = 2/3$  представляет собой так называемый „вигнеровский кристалл“ [19,20]. Чередование ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  по типу вигнеровского кристалла означает, что на одну линию ионов  $Mn^{3+}$  приходится две линии ионов  $Mn^{4+}$ . Линии расположены параллельно оси  $c$  и чередуются вдоль оси  $a$ . Орбитально-зарядовая структура этого соединения приводит к конкуренции обменных взаимодействий, в результате чего образуется магнитная структура, состоящая из взаимно перпендикулярных тримеров [19–21].

Таким образом, фрустрация в манганитах  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$  и  $BiMnO_3$  возникает не по геометрическим причинам, как в соединениях с треугольной или гексагональной решеткой [10,22], и не по причинам конкуренции взаимодействий между ближайшими и следующими соседями [4,5,22]. Причина возникновения конкуренции в данном случае связана исключительно с различием обменных взаимодействий в разных направлениях из-за орбитального упорядочения на ионах  $Mn^{3+}$  [11,21]. Необходимо выяснить, насколько орбитальная структура (в случае  $BiMnO_3$ ) или орбитально-зарядовая структура (в случае  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ), приводящие к конкурирующим обменным взаимодействиям, изменяют спектры магнитного резонанса магнитно-упорядоченной фазы по сравнению со структурами, не приводящими к магнитной фрустрации. Однако исследование влияния конкурирующих обменных взаимодействий на резонансные спектры не проводилось. Теоретическое описание влияния орбитальной структуры и конкуренции обменных взаимодействий на спектры магнитного резонанса в соединениях  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$  и  $BiMnO_3$  является целью работы.

### Модель сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии

Сверхобменное взаимодействие зависит от орбитального состояния каждого взаимодействующего иона в обменной паре. Орбитальное состояние  $Mn^{3+}$  описывается углом  $\Theta$  смешивания многоэлектронных волновых функций основного состояния [21]:

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

где параметрами конфигурации взаимодействующей пары являются  $\varphi_{ij}$  (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 орбитально зависимой функцией. Ее зависимость от углов орбитального смешивания  $\Theta_i, \Theta_j$ , вызывающих необычные магнитные структуры, бывает трех типов.

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

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

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

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

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

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

Параметры  $J_{0,1} = 1.69 \cdot 10^4 \text{ K} \cdot \text{Å}^{10}$ ,  $J_{0,2} = -2.6 \cdot 10^4 \text{ K} \cdot \text{Å}^{10}$ ,  $J_{0,3} = 1.1 \cdot 10^4 \text{ meV} \cdot \text{Å}^{10}$ ,  $\alpha = 1.0$ ,  $\beta = 4.5$ ,  $\alpha' = 2.8$  являются полуэмпирическими [21].

Одноионная анизотропия для  $Mn^{3+}$  в подрешетке  $p$  в локальных осях кислородного октаэдра задается [21] соотношением

$$H_{an}^{(p)} = D_p S_{pz_i}^2 + E_p (S_{px_i}^2 - S_{py_i}^2), \quad (2)$$

где  $D_p = -3P \cos \Theta_p$ ,  $E_p = -\sqrt{3}P \sin \Theta_p$ ,  $P = -1.15 \text{ K}$ . Подрешетки  $Mn^{4+}$  не обладают одноионной анизотропией.

### Магнитная структура и резонансные спектры

Модель магнитной подсистемы [21] следующая:

$$\hat{H}_{mag} = \sum_{i>j} J_{ij}(\Theta_i, \Theta_j) (S_i \cdot S_j) + \sum_{p,\alpha,\beta} D_p^{\alpha\beta}(\Theta_i) S_p^\alpha S_p^\beta + g\mu_B \sum_i (H \cdot S_i). \quad (3)$$

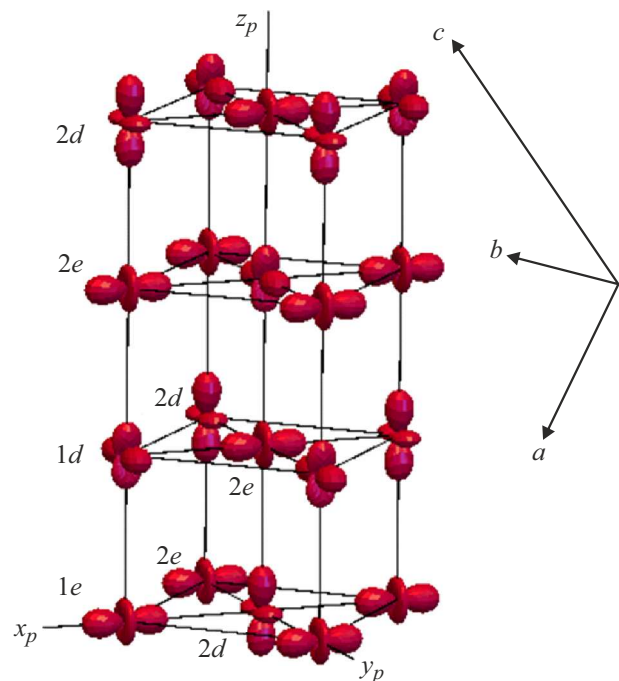
Первый член — сверхобменное взаимодействие, параметры которого  $J_{ij}(\Theta_i, \Theta_j)$  рассчитываются исходя из известных экспериментальных кристаллических, зарядовых и орбитальных структур по формуле (1), второй — орбитально зависимая одноионная анизотропия, определяемая формулой (2) с учетом преобразования из локальной в общую систему координат (суммирование идет только по ионам  $Mn^{3+}$ ), а третий — взаимодействие Зеемана. Игнорируется зависимость  $g$ -тензора от направления и орбитального состояния ионов  $Mn^{3+}$ .

Отдельного внимания требует проблема достаточности вкладов гамильтониана (3). С одной стороны, традиционным для манганитов, особенно для орторомбических  $RMnO_3$ , является включение в модель

антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского–Мория (ВДМ) вида  $\mathbf{d}_{ij}[\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$  [5, 23–26]. С другой стороны, для чистого  $\text{LaMnO}_3$  было показано, что включение в модель магнитной подсистемы ВДМ в виде, предложенном в экспериментальной работе [25], не меняет качественные характеристики угловой и полевой зависимости спектров антиферромагнитного резонанса (АФМР) [27], поскольку симметрия кристалла учтена в одноионной анизотропии. Учет ВДМ является критическим для ЭПР-спектров, так как дает существенный вклад в ширину линии [24]. При этом положение линии в зависимостях АФМР-спектра с учетом ВДМ меняется незначительно. Для соединений, рассматриваемых в настоящей работе, возникает дополнительная проблема учета ВДМ, связанная с недостатком экспериментальных данных. Векторный параметр ВДМ  $\mathbf{d}_{ij} = d_{ij}[\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j]$  между ионами  $i$  и  $j$ , как показано в работе [28], связан не только с векторами связи магнитный ион-лиганд  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{r}_j$ , но и с величиной и знаком коэффициента  $d_{ij}$ , дополнительно зависящим от угла сверхобменной связи. Кроме того, для ян-теллеровских (ЯТ) соединений подразумевается также зависимость  $d_{ij}$  от орбитальных состояний взаимодействующих ионов. Поэтому воспользоваться экспериментальными параметрами работ [23–26] в настоящей работе некорректно. Моделирование ВДМ для  $\text{ViMnO}_3$  было проведено в работе [29], однако там приведены только два возможных направления векторов  $\mathbf{d}_{ij}$  и только для вторых соседей. Векторы ВДМ для пар  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ , имеющие решающее значение для  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ , приведены в обзоре [22]. Однако окружение иона  $\text{Mn}^{3+}$  в работе [22] неоктаэдрическое, поэтому векторы не могут быть использованы в расчетах настоящей работы. В настоящее время в работах по исследованию ЭПР-спектров в допированных манганитах, в том числе висмутсодержащих и зарядово-упорядоченных, пренебрегают данным видом взаимодействий [30]. Моделирование спектров спиновых волн и АФМР для ЗУФ манганитов с  $x = 1/2$  также повторяло качественные характеристики экспериментальных зависимостей без учета ВДМ [15]. В гамильтониане (3) не учтен двойной обмен, так как кристаллы предполагаются диэлектрическими, носители заряда в ЗУФ предполагаются локализованными.

## Соединение $\text{ViMnO}_3$

В  $\text{ViMnO}_3$ , являющимся псевдоперовскитным кристаллом, кристаллическая структура моноклинной сингонии, описываемая группой симметрии  $C2/c$ , и орбитальное упорядочение существенно отличаются от орторомбических манганитов  $\text{RMnO}_3$  [12]. Орбитальное упорядочение, рассчитанное в линейной вибронной модели, противоречит ферромагнитной структуре [11]. Конкуренция параметров сверхобмена, рассчитанных без дополнительных вибронных слагаемых, приводит к антиферромагнитной структуре  $C$ -типа (ферромагнитные



**Рис. 1.** Орбитальная структура  $\text{ViMnO}_3$  в псевдоперовскитных осях  $(x_p, y_p, z_p)$ , рядом приведены оси моноклинной системы координат  $(a, b, c)$ . Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  изображены в виде электронных плотностей, отмечены названия кристаллографических позиций.

линии вдоль оси  $x_p$ , упорядоченные антиферромагнитно вдоль других псевдоперовскитных осей). Ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , участвующие в формировании магнитной структуры, делятся на две позиции,  $d$  и  $e$ , с различным орбитальным состоянием (рис. 1). С учетом поправок орбитальное упорядочение задается следующими выражениями:

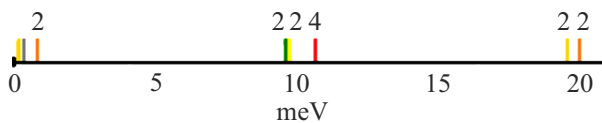
$$\Theta_{1e} = \Theta_{2e} = \theta_e = 5\pi/3, \Theta_{1d} \approx 4\pi/3 - \Theta_{2d} = \Theta_d = \pi/2. \quad (4)$$

Эта орбитальная структура не меняет знаков обменных параметров, но равновесная магнитная структура для конкурирующих обменных параметров становится ферромагнитной [11]. Обычно для описания такой магнитной структуры достаточно одной магнитной подрешетки, описывающей направление магнитного момента любого иона в кристалле. В данном соединении необходимо использовать модель 16 магнитных подрешеток, чтобы учесть различие обменных взаимодействий в парах, расположенных по различным направлениям кристалла. Обменное взаимодействие и одноионная анизотропия (в псевдоперовскитных осях) приведены в табл. 1.

Учет скорректированной орбитальной структуры и поворотных искажений октаэдров в одноионной анизотропии приводит к равновесной ферромагнитной структуре с направлением легкого намагничивания вдоль оси  $c$ , что противоречит экспериментальным исследованиям [12], определившим основное направление магнитной структуры вдоль оси  $b$ . Причина противоречий, вероятно,

**Таблица 1.** Магнитные взаимодействия в  $\text{BiMnO}_3$ , рассчитанные с учетом формул (1), (2), (4); в анизотропии не учтены поворотные искажения

Ион $\text{Mn}^{3+}$	Взаимодействие с ионом	Обмен с ближайшими соседями, К			Ион $\text{Mn}^{3+}$	Анизотропия, К		
		$J_x$	$J_y$	$J_z$		$D^{xx} = E$	$D^{yy} = -E$	$D^{zz} = D$
1e	1d	-27.8	-5.4	4.1	1e	-1.7	1.7	1.7
	2d	-27.8	4.1	-5.4	2e	-1.7	1.7	1.7
2e	1d	-27.8	-5.4	4.1	1d	2.0	-2.0	0
	2d	-27.8	4.1	-5.4	2d	1.0	-1.0	-3.0

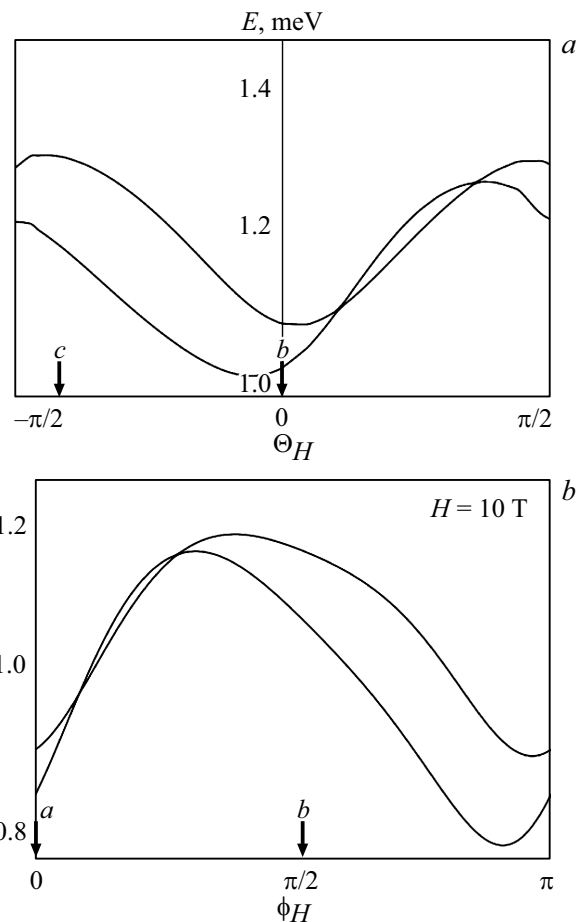


**Рис. 2.** Модельный спектр магнитных возбуждений  $\text{BiMnO}_3$ . Числами сверху обозначено количество ветвей спектра в данной зоне.

в необходимости учета большего количества взаимодействий или магнитных соседей. Изменения орбитальной структуры были исследованы только с точки зрения возможного изменения угловой характеристики орбитального состояния позиции  $e$  ( $\Theta_e$ ), так как одноионная анизотропия именно этой позиции стабилизирует направление вдоль оси  $c$ . Однако никакое значение  $\Theta_e$  не приводит к экспериментальному упорядочению. В данной модели получились три слабо различающихся направления намагниченности с большим суммарным магнитным моментом.

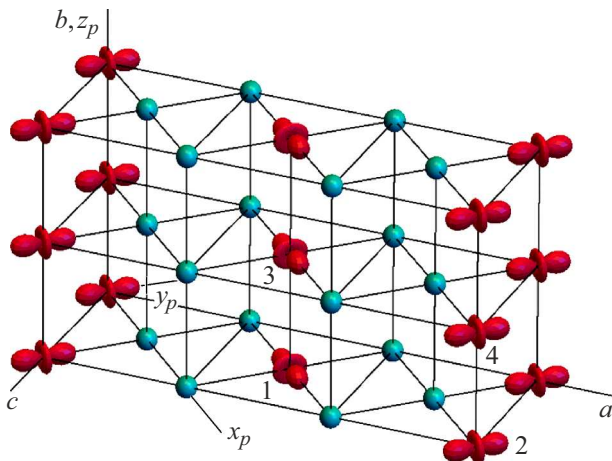
Моделирование спектров магнитных возбуждений манганита висмута проводилось также в 16-подрешеточной модели. Таким образом, в модельном спектре 16 ветвей (рис. 2). Поскольку различных направлений намагниченности только три, все 16 ветвей не будут наблюдаться экспериментально. Имеет смысл рассматривать только низкоэнергетическую часть спектра. Щель в спектре составляет около  $0.05 \text{ meV}$  и главным образом пропорциональна константе  $P$  одноионной анизотропии.

Расчет полевой зависимости спектра не дает стабильных результатов при слабых магнитных полях, тем более что форма образца и размагничивающие факторы не были учтены в модели (3). Угловая зависимость частот ферромагнитного резонанса при достаточно сильных полях рассчитана с целью выделить вклад орбитально зависимой одноионной анизотропии и отметить влияние обменной конкуренции (рис. 3). На зависимостях в моноклинных плоскостях  $bc$  и  $ab$  предсказывается симметрия второго порядка. Экстремумы зависимостей смещены по сравнению с симметричными направлениями, что связано с отклонением модельного направления намагниченности от перпендикулярного к плоскости  $ab$ . Влияние конкуренции обменных взаимодействий



**Рис. 3.** Угловые зависимости энергий ферромагнитного резонанса в  $\text{BiMnO}_3$  ( $H = 10 \text{ T}$ ): (a) в плоскости  $bc$ ; (b) в плоскости  $ab$ . Стрелками и буквами обозначены направления векторов постоянных решеток.

и фрустрации антиферромагнитных связей в данной зависимости выражается в пересечении зависимостей двух ветвей в несимметричных точках. Угловая зависимость частот ферромагнитного резонанса существенно отличается от зависимости частот антиферромагнитного резонанса в соединении с аналогичной формулой  $\text{LaMnO}_3$  [27], в котором отсутствует конкуренция об-



**Рис. 4.** Зарядово-орбитальная структура типа „вигнеровский кристалл“  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  изображены в виде электронных плотностей (красный цвет),  $\text{Mn}^{4+}$  — в виде сфер (голубой цвет). Оси  $a, b, c$  — в орторомбической системе координат, оси  $x_p, y_p, z_p$  — псевдоперовскитные, цифрами обозначены орбитальные подрешетки  $\text{Mn}^{3+}$ .

менных взаимодействий, зависимости нижних ветвей не пересекаются. Экспериментальные данные по изучению угловых зависимостей магнитного резонанса в упорядоченной фазе в обоих соединениях отсутствуют.

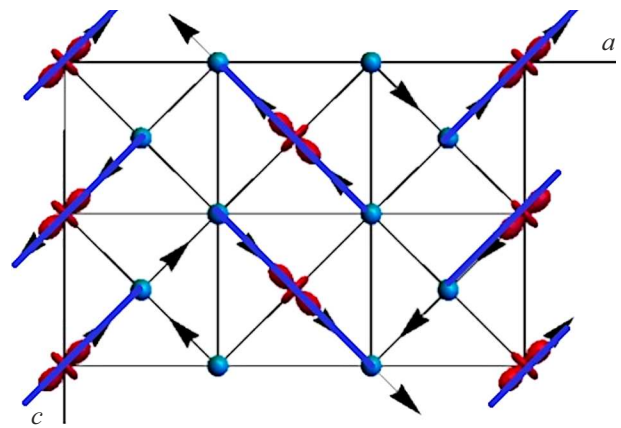
## Соединение $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

$\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  является зарядово-упорядоченным (при низких температурах) орторомбическим манганитом с группой симметрии  $Pnma$  и чередованием ионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в магнитной и орбитальной подсистеме [19] (рис. 4). Орбитальное упорядочение подрешетки  $\text{Mn}^{3+}$  задается [21] соотношением

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

Обменные взаимодействия для такой орбитальной структуры конкурируют, создавая различные типы упорядочений из сильно связанных ферромагнитных тримеров  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ , расположенных полосами параллельно оси  $c$  (рис. 5). Связи между ионами  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$  в плоскости  $ac$  фрустрированы. При моделировании равновесной магнитной структуры возникает необходимость использования 24 магнитных подрешеток, чтобы принять во внимание различие обменных взаимодействий в парах разного состава и расположенных в разных направлениях. Магнитная ячейка при этом удваивается относительно кристаллографической вдоль оси  $c$  и содержит восемь ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и шестнадцать ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Обменное взаимодействие и одноионная анизотропия (в псевдоперовскитных осях) приведены в табл. 2, 3.

Учет орбитальной структуры в выражениях (1), (2) и поворотных искажений октаэдров в одноионной анизо-



**Рис. 5.** Перпендикулярная магнитная структура  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Направление магнитных моментов в соседней (вдоль оси  $b$ ) плоскости противоположное. Жирными линиями обозначены сильно связанные магнитные тримеры.

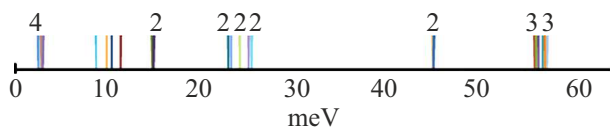
**Таблица 2.** Сверхобменные взаимодействия в  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ , рассчитанные по формулам (1), (5)

Тип пары	Обменные параметры, К
$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ ( $b$ )	30
$\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ ( $ac$ )	9 (между тримерами), -117 (внутри тримера)
$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ ( $b$ )	15
$\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ ( $ac$ )	12

**Таблица 3.** Параметры одноионной анизотропии в  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  на подрешетках  $\text{Mn}^{3+}$ , рассчитанные по формулам (2), (5) без учета поворотных искажений в локальных осях октаэдра; номера ионов приведены в соответствии с орбитальной структурой (5)

Номер иона $\text{Mn}^{3+}$	Анизотропия, К		
	$D^{xx} = E$	$D^{yy} = -E$	$D^{zz} = D$
1, 4	1.7	-1.7	1.7
2, 3	-1.7	1.7	1.7

тропии (2) приводит к равновесной антиферромагнитно-перпендикулярной структуре (рис. 5), состоящей из четырех различных направлений и восьми магнитных подрешеток (с учетом различия  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ) [21]. Магнитный момент каждого иона  $\text{Mn}^{3+}$  вследствие одноионной анизотропии в равновесной структуре направлен примерно вдоль вытянутой оси октаэдра. Магнитные моменты ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , соседних с  $\text{Mn}^{3+}$  в направлении вытянутых связей, упорядочиваются сонаправлено с  $\text{Mn}^{3+}$  из-за сильного ферромагнитного взаимодействия, образуя тримеры. Перпендикулярные направле-

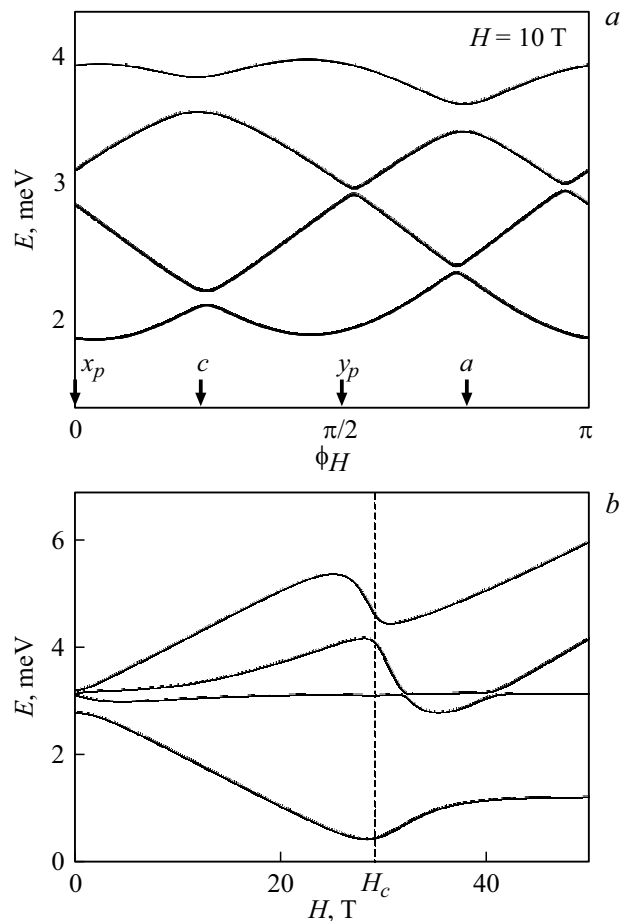


**Рис. 6.** Модельный спектр магнитных возбуждений  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Числами сверху обозначено количество ветвей спектра в данной зоне.

ния магнитных тримеров разделены по антиферромагнитным страйпам и направлены вдоль одной из псевдоперовскитных осей  $x_p$  или  $y_p$  в каждом страйпе. Они отклонены от осей (угол между соседними страйпами не  $90^\circ$ , а  $80^\circ$  или  $110^\circ$ ) и имеют незначительную компоненту вне плоскости. При этом суммарная намагниченность без внешнего магнитного поля равна нулю. Параметр орбитальной структуры  $\Theta \approx 5\pi/3$  находится вблизи значения  $1.73\pi$ , при котором меняется тип магнитной структуры [21]. При этом сама магнитная структура может сменить тип с двухосной на скошенную одноосную.

Моделирование спектров магнитных возбуждений проводилось также в модели 24 магнитных подрешеток. В результате расчетов получились 24 ветви (рис. 6). Поскольку различных по направлениям и модулям спинов подрешеток всего восемь, в спектре должно наблюдаться восемь ветвей, а остальные ветви будут иметь нулевую интенсивность. В связи с этим на рис. 7 приведена только низкоэнергетическая часть спектра. Щель в спектре составляет около  $2.8 \text{ meV}$ . Она, главным образом, пропорциональна  $\sqrt{PJ_b}$  как в антиферромагнетике, по порядку величины совпадает с  $\text{LaMnO}_3$  ( $2.7 \text{ meV}$  [31,32]) и больше, чем в  $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $0.64 \text{ meV}$  [14]). Антиферромагнитные взаимодействия в плоскости  $ac$  фрустрированы, поэтому слабо влияют на щель.

Расчет зависимости спектра антиферромагнитного резонанса от внешнего поля, направленного вдоль псевдоперовскитных осей  $x_p$  или  $y_p$ , предполагает наличие особенностей, характерных для спин-флоп перехода [21]. Такой переход для данного соединения возможен при двух направлениях внешнего магнитного поля, при этом „опрокидывание“ спинов происходит только в одном из страйпов, сонаправленном полю. Перпендикулярный полю страйп при этом стремится к направлению вдоль поля. Значение критического поля — примерно  $27 \text{ T}$ . Полевая зависимость изображена на рис. 7,а. Поле, соответствующее спин-флопу, в основном зависит от одноионной анизотропии и антиферромагнитных взаимодействий и менее — от ферромагнитного обменного параметра, несмотря на его большую величину. Поле, соответствующее спин-флоп переходу сонаправленных страйпов, предположительно больше, чем в половинно-допированных ( $H_c \sim 6 \text{ T}$  [14]) и чистых манганитах ( $H_c \sim 20 \text{ T}$  [31,32]). Это можно объяснить преобладанием антиферромагнитных пар при увеличении концен-



**Рис. 7.** Зависимости энергий антиферромагнитного резонанса в  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  [15]: (а) от направления внешнего магнитного поля в плоскости  $ac(x_p y_p)$ , стрелками и буквами обозначены направления векторов постоянных решеток; (б) от величины внешнего магнитного поля, направленного вдоль одной из легких осей  $x_p, y_p$  в плоскости  $ab$ .

трации примеси. Среднее значение параметров одноионной анизотропии на каждый ион марганца при этом уменьшается, поскольку количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$  без одноионной анизотропии растет в случаях  $x = 1/2$  и  $x = 2/3$ .

Зависимость энергии низкочастотных мод АФМР от внешнего магнитного поля  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  в двух взаимно перпендикулярных направлениях плоскости  $ac$  является характерной для спин-флоп перехода (рис. 7,а). В связи с увеличением числа подрешеток предполагается, что в низкоэнергетической части спектра будут наблюдаться четыре моды (вместо двух) как в классическом антиферромагнетике [33],  $\text{LaMnO}_3$  [7,32] или ЗУФ манганита при  $x = 1/2$  [14,15].

Угловая зависимость спектра АФМР (рис. 7,б) более подвержена влиянию орбитальной структуры и связанной с ней одноионной анизотропии. Несмотря на две почти перпендикулярные легкие оси, угловая зависимость спектра в плоскости  $ac(x_p y_p)$  лишь примерно

обладает симметрией четвертого порядка, различаясь по величине в максимумах и минимумах. Это связано с учетом поворотных искажений кислородных октаэдров. Влияние конкуренции обменных взаимодействий также выражается в появлении узких щелей между ветвями в угловой зависимости спектра.

## Заключение

Магнитно-резонансный метод в соединениях со сложной магнитной структурой помогает уточнить ее особенности косвенно. Угловая зависимость частот ферромагнитного (антиферромагнитного) резонанса показывает симметрию магнитной подсистемы. Эта зависимость в основном обусловлена равновесной магнитной структурой. Конкуренция обменных взаимодействий незначительно влияет на форму угловых зависимостей. Однако для фрустрированного соединения нетипичное поведение зависимостей спектра от внешнего магнитного поля по сравнению с легкоосными магнетиками связано с нетривиальной магнитной структурой, образовавшейся вследствие конкуренции взаимодействий. Угловая зависимость спектров магнитного резонанса имеет одноосный тип для  $\text{BiMnO}_3$  и двухосный тип для  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Для манганита висмута расчеты предсказывают магнитную легкую ось, устойчивую к незначительным изменениям орбитальной структуры и отличающуюся от эксперимента [12]. Конфигурация легких осей манганит-лантана с высокой концентрацией неизовалентной примеси, напротив, чувствительна к незначительным изменениям орбитальной структуры, что было показано ранее [21].

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Устинов. УФН, **188**, 801 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2017.07.038180 [N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, V.V. Ustinov. Physics-Uspekhi, **61**, 719(2018). DOI: D10.3367/UFNe.2017.07.038180].
- [2] G. Matsumoto. J. Phys. Soc. Jap., **29**, 606 (1970). DOI: 10.1143/JPSJ.29.606
- [3] Z. Jiráček, S. Krupička, Z. Šimčá, M. Dlouhá, S. Vratislav. J. Magn. Magn. Mater., **53**, 153 (1985). DOI: 10.1016/0304-8853(85)90144-1
- [4] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura. Phys. Rev. B, **68**, 060403 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.060403
- [5] M. Mochizuki, N. Furukawa. Phys. Rev. B, **80**, 134416 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.134416
- [6] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudou, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B, **54**, 15149 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.15149
- [7] K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, Y. Endoh. J. Phys. Soc. Jap., **65**, 3736 (1996). DOI: 10.1143/JPSJ.65.3736
- [8] Z. Chen, M. Schmidt, Z. Wang, F. Mayr, J. Deisenhofer, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl. Phys. Rev. B, **93**, 134406 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.134406
- [9] D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, S. Lee, J.-G. Park, V.P. Glazkov, B.N. Savenko. Crystallogr. Rep., **52**, 407 (2007). DOI: 10.1134/S1063774507030108
- [10] S. Chattopadhyay, E. Ressouche, V. Simonet, V. Skumryev, A. Mukhin, V. Ivanov, M. Aroyo, D. Dimitrov. Phys. Rev. B, **98**, 134413 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.134413
- [11] L.E. Gonchar, A.E. Nikiforov. Phys. Rev. B, **88**, 094401 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.094401
- [12] D.P. Kozlenko, A.A. Belik, S.E. Kichanov, I. Mirebeau, D.V. Sheptyakov, T. Strässle, O.L. Makarova, A.V. Belushkin, B.N. Savenko. Phys. Rev. B, **82**, 014404(2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.014404
- [13] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B, **55**, 3015(1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.55.3015
- [14] S. Kawamata, S. Noguchi, K. Okuda, H. Nojiri, M. Motokawa. J. Magn. Magn. Mater., **226–230**, 854 (2001). DOI: 10.1016/S0304-8853(00)01290-7
- [15] Л.Э. Гончарь. ФТТ, **61**, 841 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47577.24F [L.E. Gonchar. Phys. Solid State, **61**, 728 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419050093].
- [16] C. Frontera, J.L. García-Muñoz, M.A. Aranda, C. Rittel, A. Llobet, M. Respaud, J. Vanacken. Phys. Rev. B, **64**, 054415 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.64.054415
- [17] A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, K. Kumagai, S.-W. Cheong, D. Khomskii, Y. Furukawa, J.S. Ahn, A. Pogudin, V. Ogloblichev, A. Gerashenko, K. Mikhalev, Y. Piskunov. Phys. Rev. B, **72**, 054442 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.054442
- [18] R.A. Ewings, T.G. Perring, O. Sikora, D.L. Abernathy, Y. Tomioka, Y. Tokura. Phys. Rev. B, **94**, 014405 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.014405
- [19] P.G. Radaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio. Phys. Rev. B, **59**, 14440 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.14440
- [20] D.P. Kozlenko, L.S. Dubrovinsky, B.N. Savenko, V.I. Voronin, E.A. Kiselev, N.V. Proskurnina. Phys. Rev. B, **77**, 104444 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.104444
- [21] L.E. Gonchar. J. Magn. Magn. Mater., **513**, 167248 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167248
- [22] S.-W. Cheong, M. Mostovoy. Nature Mater., **6**, 13 (2007). DOI: 10.1038/nmat1804
- [23] I. Solovveyev, N. Hamada, K. Terakura. Phys. Rev. Lett., **76**, 4825 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.4825
- [24] D.L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, M.T. Causa, F. Prado, M. Tovar, S.B. Oseroff. Phys. Rev. B, **61**, 12155 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.12155
- [25] D. Ivannikov, M. Biberacher, H.-A. Krug von Nidda, A. Pimenov, A. Loidl, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov. Phys. Rev. B, **65**, 214422 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.214422
- [26] A. Mukhin, M. Biberacher, A. Pimenov, A. Loidl. J. Magn. Reson., **170**, 8 (2004). DOI: 10.1016/j.jmr.2004.05.019.
- [27] A. Mozhegorov, L. Gontchar, A. Nikiforov. Appl. Magn. Reson., **33**, 167 (2008). DOI: 10.1007/s00723-008-0063-2
- [28] А.С. Москвин. ЖЭТФ, **159**, 607 (2021). DOI: 10.31857/S0044451021040040 [A.S. Moskvina. JETP, **132**, 517 (2021). DOI: 10.1134/S1063776121040245].

- [29] I.V. Solovyev. Phys. Rev. B, **90**, 024417 (2014).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.024417
- [30] R. Singh, R. Ade. In: *Perovskite Materials*, London, ed. by Likun Pan, Guang Zhu (UK, IntechOpen Ltd., 2015), p. 331.  
DOI: 10.5772/61936
- [31] Л.Э. Гончарь, А.Е. Никифоров, С.Э. Попов. ЖЭТФ, **118**, 1411 (2000). [L.E. Gonchar, A.E. Nikiforov, S.E. Popov. J. Exp. Theor. Phys., **91**, 1221 (2000).  
DOI: 10.1134/1.1342889].
- [32] S. Mitsudo, K. Hirano, H. Nojiri, M. Motokawa, K. Hirota, A. Nishizawa, N. Kaneko, Y. Endoh. J. Magn. Magn. Mater., **177–181**, 877 (1998). DOI: 10.1016/S0304-8853(97)00525-8
- [33] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. *Магнитные колебания и волны* (Наука, М., 1994).