

Влияние орбитального упорядочения на формирование магнитной структуры в ян-теллеровском магнетике LaMnO_3

© Л.Э. Гончарь, А.Е. Никифоров

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Lyudmila.Gonchar@usu.ru

(Поступила в Редакцию 23 сентября 1999 г.)

Исследована связь орбитального упорядочения и магнитной структуры кристалла LaMnO_3 . Определена зависимость обменных параметров от угла орбитальной структуры Φ . Включение в спиновый гамильтониан изотропного обменного взаимодействия и одноионной анизотропии, зависящей от угла Φ и поворотных искажений, приводит к четырехподрешеточной структуре (A_x, F_y, G_z) с ориентацией магнитных моментов подрешеток вблизи длинной оси орторомбической ячейки с базисной плоскости кристалла $(A_x \gg G_z, F_y)$.

Рассмотрено влияние размера редкоземельного иона в манганатах $R\text{MnO}_3$ на орбитальную и магнитную структуры.

Открытие колоссального магнитосопротивления в соединениях на основе LaMnO_3 вызвало новый интерес к этому соединению и стало причиной проявления в последнее время большого числа исследований, посвященных этому кристаллу.

Для LaMnO_3 характерной является сильная связь спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы. Выявление особенностей этой связи для родительского соединения LaMnO_3 представляется важным и при объяснении свойств допированных соединений.

Экспериментальные исследования [1,2] показали, что ниже температуры $T_N = 140$ К кристалл обладает магнитной структурой А-типа с ориентацией магнитных моментов подрешеток вдоль орторомбической оси в базисной плоскости O' кристаллической структуры (группа симметрии $Pnma$). Качественный анализ на основе правил Гудинафа–Канамори [3] позволяет объяснить ферромагнитный знак изотропного обменного взаимодействия в базисной плоскости, а ориентация магнитных моментов вдоль орторомбической оси связывалась с одноионной анизотропией четвертого ранга [1].

В настоящее время появился ряд работ [4,5], посвященных определению из эксперимента обменных интегралов в LaMnO_3 . Это позволяет исследовать более точно зависимость обменных параметров от орбитальной структуры.

В данной работе проанализирована зависимость параметров изотропного обмена от угла орбитальной структуры Φ . Учет одноионной анизотропии, также зависящей от этого угла, позволяет объяснить магнитную структуру, не привлекая анизотропных членов четвертого ранга. Для материалов $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}$) исследованы изменения орбитальной структуры и обменных интегралов.

1. Орбитальная структура и обменное взаимодействие в манганитах

Кристалл LaMnO_3 обладает искаженной перовскитной структурой [1,2,6,7]. При низких температурах это вещество находится в орторомбической O' -фазе, а при повышении температуры или слабом допировании оно переходит в квазикубическую фазу O'^* . Обеим фазам соответствует пространственная группа $Pnma(D_{2h}^{16})$. Они отличаются, прежде всего, параметрами примитивной ячейки

$$\begin{aligned} b/\sqrt{2} < c < a \text{ для } O', \\ b/\sqrt{2} \sim c \sim a \text{ для } O'^*. \end{aligned} \quad (1)$$

Орторомбическое искажение идеальной перовскитной решетки может быть представлено в виде трех базисных искажений [8,9].

1) Искажение R -типа представляет собой поворот кислородных октаэдров вокруг оси $[110]_p$ идеального перовскита с удвоением ячейки по всем трем осям ($\{k_{13}\}\tau_9(C_1 C_1 0)$ в обозначениях Ковалева [10] или $(\varphi \varphi 0)$ в обозначениях [11]). Угол $\varphi = 12.3^\circ$ [12].

2) Искажение M -типа представляет собой поворот кислородных октаэдров вокруг оси $[001]_p$ с удвоением ячейки по двум осям ($\{k_{11}\}\tau_3(00 C_2)$ в обозначениях [10] или (00ψ) в обозначениях [11]). Угол $\psi = 9.9^\circ$ [12].

3) Искажение ε -типа (Q_2) описывает деформацию кислородного октаэдра e -типа с удвоением по двум осям ($\{k_{11}\}\tau_5$ в обозначениях [10] и с выбором луча $[1/2 1/2 0]_p$).

Соответствующие базовые искажения сопровождаются подстройкой решетки.

В O'^* -фазе отсутствует ε -искажение, а поворотные искажения остаются. Моделирование кристалла LaMnO_3 в рамках модели парных потенциалов [9] показало, что

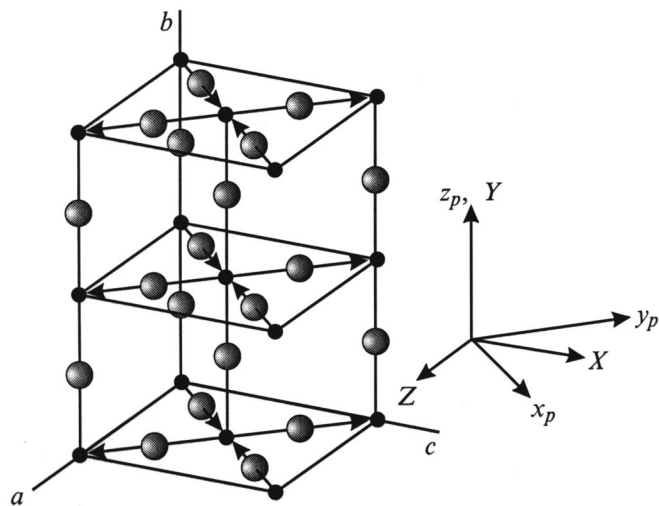


Рис. 1. Прimitives ячейка LaMnO_3 с ε -типом искажения. Ионы La^{3+} опущены. X, Y, Z — орторомбическая система координат, x_p, y_p, z_p — квазикубическая система координат.

ε -искажение связано с электрон-решеточным взаимодействием (кооперативный эффект Яна–Теллера), а повороты обусловлены решеточными эффектами.

Наиболее важным для дальнейшего рассмотрения является ε -искажение решетки, изображенное на рис. 1. Локальные искажения кислородного октаэдра задаются симметризованными координатами e_g -типа $Q_\theta, Q_\varepsilon (Q_3, Q_2)$, которые выражаются через постоянные решетки (a, b, c) и параметры смещений подрешетки кислорода (V_X, V_Z) в primitive ячейке O' -фазы [9]

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

$$Q_\varepsilon = \sqrt{2}(V_X a + V_Z c). \quad (2)$$

Эти искажения удобно характеризовать полярным углом Φ ,

$$\text{tg } \Phi = \frac{Q_\varepsilon}{Q_\theta}. \quad (3)$$

Легко видеть из рис. 1, что углы e_g -искажений кислородных октаэдров, окружающих магнитные ионы, соотносятся следующим образом:

$$\Phi_1 = \Phi_2 = -\Phi_3 = -\Phi_4 = \Phi. \quad (4)$$

В модели сильного линейного электрон-колебательно-го взаимодействия волновая функция нижнего уровня n -го иона Mn^{3+} в O' -фазе представляет собой линейную комбинацию орбитальных функций терма ${}^5E(t_2^3 e)$.

$$\psi_n = \sin \frac{\Phi_n}{2} \varphi_{n\theta} + \cos \frac{\Phi_n}{2} \varphi_{n\varphi}. \quad (5)$$

Эффективный гамильтониан изотропного по спинам обменного взаимодействия для двух ионов марганца вдоль оси z_p , находящихся в орбитально вырожденных

состояниях, в идеальной перовскитной решетке можно записать [13,14] как

$$H_{\text{ex}}^{z_p}(a, b) = [J + J_1(X_{a\theta} + X_{b\theta}) + J_2 X_{a\theta} X_{b\theta}] (\mathbf{S}_a \mathbf{S}_b), \quad (6)$$

где $X_{\theta, \varepsilon}$ — орбитальные операторы, действующие в пространстве функций $(\varphi_\theta \varphi_\varepsilon)$ основного E -терма

$$X_\theta = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad X_\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Обменные параметры J, J_1, J_2 могут быть выражены через одноэлектронные параметры сверхобмена [13,14]. Для пары ионов вдоль оси $x_p(y_p)$ имеем

$$H_{\text{ex}}^{x_p(y_p)}(a, b) = \left[J - \frac{1}{2} J_1 (X_{a\theta} \pm \sqrt{3} X_{a\varepsilon} + X_{b\theta} \pm \sqrt{3} X_{b\varepsilon}) + \frac{1}{4} J_2 (X_{a\theta} \pm \sqrt{3} X_{a\varepsilon})(X_{b\theta} \pm \sqrt{3} X_{b\varepsilon}) \right] (\mathbf{S}_a \mathbf{S}_b). \quad (8)$$

Усредняя орбитальные операторы на волновых функциях (5) и учитывая отличие расстояний металл–лиганд r_b, r_{ac} и углов сверхобменной связи φ_b, φ_{ac} для пар взаимодействующих ионов вдоль оси x_p и в базисной плоскости, получим для параметров изотропного обмена ионов марганца $J_{12} = J_{34} = J_b, J_{14} = J_{23} = J_{ac}$

$$J_b = \frac{J_0 \cos^2 \varphi_b}{r_b^{10}} F_b(\Phi), \quad J_{ac} = \frac{J_0 \cos^2 \varphi_{ac}}{r_{ac}^{10}} F_{ac}(\Phi), \quad (9)$$

где

$$F_b(\Phi) = [1 + 2\alpha \cos \Phi + \beta \cos^2 \Phi],$$

$$F_{ac}(\Phi) = \left[1 - \alpha \cos \Phi + \beta \left(\cos^2 \Phi - \frac{3}{4} \right) \right], \quad (10)$$

J_0, α, β — параметры, которые можно определить из экспериментальных данных, а Φ — угол ян-теллеровского искажения. В работах [4,5] определены обменные интегралы в LaMnO_3 : $J_b = 13.4 \text{ K}, J_{ac} = -19.2 \text{ K}$ [4].

К сожалению, в настоящее время не проведены измерения обменных интегралов в других манганитах RMnO_3 . Мы использовали значение температуры Нееля для PrMnO_3 и NdMnO_3 , чтобы определить третий параметр в выражении (9). Поскольку модель молекулярного поля дает завышенные значения T_N (207 вместо 140 K для LaMnO_3), то мы использовали при подгонке увеличенные на фактор 1.48 экспериментальные значения температуры Нееля для PrMnO_3 $T_N = 91 \text{ K}$ [15] и для NdMnO_3 $T_N = 85 \text{ K}$ [16].

В таблице приведены структурные данные и обменные параметры для манганитов при значении параметров $J_0 = 14372 \text{ K} \times \text{\AA}^{10}, \alpha = 0.9, \beta = 4.8$. Так, для LaMnO_3 значения обменных параметров получились равными $J_b = 12.4 \text{ K}, J_{ac} = -17.1 \text{ K}$. По сравнению с экспериментальными данными ($J_b = 13.4 \text{ K}, J_{ac} = -19.2 \text{ K}$ [4], $J_b = 14.0 \text{ K}, J_{ac} = -19.4 \text{ K}$ [5]) наш результат дает немного заниженные значения, что можно объяснить

Структурные данные и обменные параметры для некоторых редкоземельных манганитов

Соединения	Радиус редкоземельного иона, Å [20]	Φ , deg	r_b , Å	\bar{r}_{ac} , Å	φ_b , deg	φ_{ac} , deg	J_b , К	J_{ac} , К
LaMnO ₃	1.06	107 [12]	1.96 [12]	2.04 [12]	155.1 [12]	153.8 [12]	12.4 (13.4 [4], 14.0 [5])	-17.1 (-19.2 [4], 19.4 [5])
PrMnO ₃ *	1.01	121 [15]	1.94 [15]	2.07 [15]	154.4 [15]	148.3 [15]	20.4	-6.2
NdMnO ₃ **	0.99	111 [16]	1.93 [16]	2.08 [16]	156.2 [16]	144.1 [16]	15.9	-10.3
Орторомбический YMnO ₃	0.97	134 [21]	2.01 [21]	2.05 [21]	133.0 [21]	146.5 [21]	13.1	2.9

Примечание. * антиферромагнетик А-типа [15], ** антиферромагнетик А-типа [16].

использованием приближения молекулярного поля для температуры Нееля. Расчет из микроскопической модели в работе [17] дает завышенные значения обменных параметров ($J_b = 30.5$ К, $J_{ac} = -29.2$ К).

Зависимость угловой части обменных параметров от ян-теллеровского угла Φ приведена на рис. 2. Как видно из этого рисунка, обменный параметр в базисной плоскости может даже изменить знак. Такой случай, согласно нашим расчетам, реализуется в орторомбической фазе YMnO₃ (см. таблицу).

Возможность изменения знаков обменных параметров и характерные значения угла орбитальной структуры Φ , при которых это изменение происходит, зависят, прежде всего, от соотношения параметров α и β .

Для 2E -состояния ионов меди, где в обменном взаимодействии участвуют только e_g -дырки, отношение $\alpha/\beta \approx -1$ (например, в KCuF₃ это отношение равно 1.24 [18]).

В 5E -состоянии заметный вклад в обменное взаимодействие вносит не только сверхобмен между e -орбиталями, но и сверхобмен между орбиталями e и t_2 , t_2 и t_2 . В этом случае $|\alpha/\beta| < 1$, так как обмен между e - и t_2 -состояниями уменьшает α и увеличивает β . Так, для KCrF₃ $\alpha/\beta = 0.59$ [13]. В нашем случае это отношение составляет $\alpha/\beta = 0.19$.

Это можно объяснить тем, что отношение величин сверхобмена между e - и t_2 -орбиталями и между e -орбиталями больше в случае взаимодействия через кислород, чем в случае взаимодействия через фтор. В нашем случае такое отношение подразумевает наличие магнитного упорядочения А-типа в интервале углов $33.5^\circ < \Phi < 130.5^\circ$, для остальных значений Φ должна реализоваться G-структура (например, орторомбический YMnO₃, согласно нашим расчетам, уже обладает G-типом магнитной структуры). В случае KCrF₃ аналогичный интервал всего $57^\circ < \Phi < 85^\circ$, причем ферромагнитный обмен значительно слабее антиферромагнитного.

Для высокоспинового состояния Mn³⁺ значительную роль играет одноионная анизотропия. Для орбитально вырожденного 5E -терма соответствующий член второго

порядка по спиновым переменным имеет вид [19]

$$H_{an} = P[X_\theta(3S_{z_p}^2 - S(S+1)) + \sqrt{3}X_\varepsilon(S_{x_p}^2 - S_{y_p}^2)]. \quad (11)$$

Этот член появляется во втором порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию. Ближайшим возбужденным термом является $^3T_1(t_2^4)$, отделенный от основного щелью $\Delta = 2800$ см⁻¹ [1]. Для свободного иона Mn³⁺ $\zeta_{3d} = 380$ см⁻¹ [19]. В этом случае $P = -\zeta_{3d}^2/(12\Delta) = -3.0$ К. Эта величина заметно превышает по модулю полученную в нашей работе, поскольку для иона марганца в кристалле значение константы ζ_{3d} меньше. Если принять $\zeta_{3d} = 288$ см⁻¹ [1], то $P = -1.7$ К.

Усреднение гамильтониана (11) на функциях (5) приводит к одноионной анизотропии в квазикубических осях, зависящей от угла орбитального упорядочения

$$H_{an}^{(n)} = D_n S_{nz_p}^2 + E_n(S_{nx_p}^2 - S_{ny_p}^2), \quad (12)$$

где

$$D_n = 3P \cos \Phi_n, \quad (13)$$

$$E_n = \sqrt{3}P \sin \Phi_n. \quad (14)$$

Значения D_n оказываются положительными ($\cos \Phi_i < 0$, $P < 0$) и одинаковыми для всех магнитных ионов в

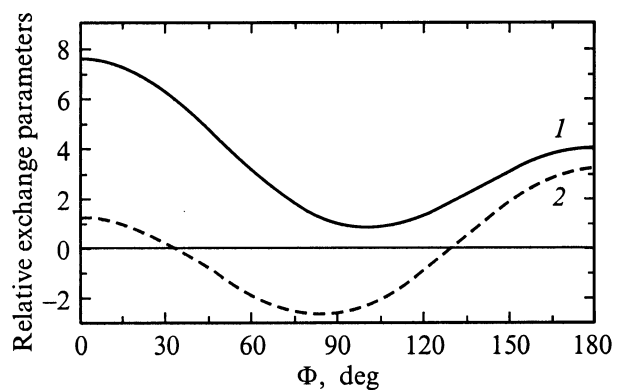


Рис. 2. Зависимость угловой части обменных интегралов вдоль оси b и в базисной плоскости от угла ян-теллеровского искажения (угла орбитальной структуры). 1 — F_b , 2 — F_{ac} .

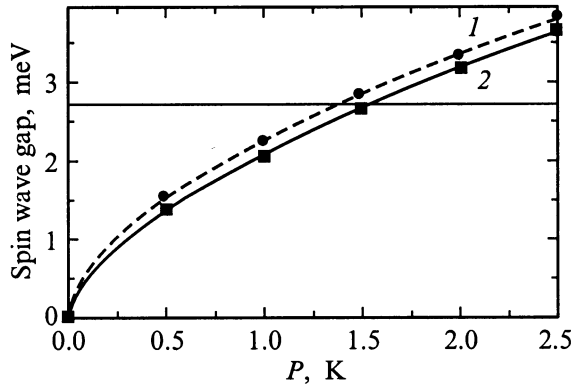


Рис. 3. Зависимость энергий двух нижних ветвей спиновых волн в центре магнитной зоны Бриллюэна от константы одно-ионной анизотропии. 1 — верхняя ветвь, 2 — нижняя ветвь. Горизонтальная линия отмечает 2.7 meV [4].

ячейке, а E_n меняет знак при переходе к соседнему магнитному иону в базисной плоскости.

Величина P определялась из величины щели для нижней ветви спиновых волн $\Delta E = 2. \text{meV}$ [4] и найдена равной $P = -1.48 \text{ K}$ (рис. 3).

2. Результаты и обсуждение

Кооперативный эффект Яна–Теллера приводит к установлению орбитальной структуры — определенному упорядочению e -орбиталей ионов Mn^{3+} кристалла, из-за зависимости изотропного обменного взаимодействия и одноионной анизотропии от заполнения орбиталей взаимодействующих ионов — к определенной магнитной структуре.

Объединяя формулы (9) и (12), запишем гамильтониан магнитных взаимодействий в LaMnO_3

$$H = J_b \sum_{n>m} (\mathbf{S}_n \mathbf{S}_m) + J_{ac} \sum_{n>m} (\mathbf{S}_n \mathbf{S}_m) + \sum_n H_{an}^{(n)}. \quad (15)$$

Член одноионной анизотропии для ионов в ячейке получается из (12) соответствующими поворотами локальных осей к общей орторомбической системе координат X, Y, Z . Соответствие углов орбитальной структуры и углов поворотов R - и M -искажений решетки для ионов марганца в примитивной ячейке: $\text{Mn}_1(\varphi, \psi, \Phi)$, $\text{Mn}_3(-\varphi, -\psi, -\Phi)$, $\text{Mn}_4(-\varphi, -\psi, -\Phi)$.

Минимизация магнитной энергии в модели (15) приводит к четырехподрешеточной магнитной структуре, которая имеет неколлинеарный вид и классифицируется как $(A_X, 0, G_Z)$ (рис. 4, *a*) без учета поворотных искажений и как (A_X, F_Y, G_Z) (рис. 4, *b*) при учете поворотов. Величины магнитных моментов: $\mu_X = 3.698$, $\mu_Y = 0.063$, $\mu_Z = 0.105 \mu_B$ (считая магнитный момент иона Mn^{3+} равным $3.7 \mu_B$ [12]). Согласно экспериментальным данным, $\mu_Y \sim 0.1 \mu_B$ [1]. μ_Z на эксперименте по нейтронному рассеянию наблюдать нельзя [1,4], других

же экспериментов поставлено не было. Включая в гамильтониан антисимметричный обмен Дзялошинского–Мория, которым мы пренебрегли, величину μ_Y можно рассчитать более точно.

В работе [1], где рассматривалась магнитная структура LaMnO_3 в сходной модели, ориентация магнитных моментов вдоль длинной оси объяснялась включением анизотропных членов четвертого порядка по спиновым переменным. В нашей модели выделение легкой оси намагниченности связано с орбитальной структурой кристалла.

В самом деле, поскольку $\sin \Phi_i$ меняет знак на соседних ионах в базисной плоскости, локальные легкие оси меняются от иона к иону и являются взаимно перпендикулярными (рис. 5). Поскольку между магнитными ионами в этой плоскости обменное взаимодействие ферромагнитно, то спины соседних ионов ”притягиваются” к диагонали октаэдров, т.е. к осям X или Z , при этом не выстраиваясь полностью вдоль одной из этих осей (рис. 4, *a*). Проекция момента на ось Z в этом случае составит $\mu_Z = |E_n / (4J_{ac})|$. При учете поворотов происходит учет орторомбичности кристаллической структуры, поэтому оси X и Z уже неэквивалентны. При этом появляется составляющая структуры вдоль оси Y . Основную роль в этом случае играет поворотное искажение R -типа, которое происходит вокруг оси X . Именно это искажение делает неэквивалентными длинную и короткую орторомбические оси. Учет его в гамиль-

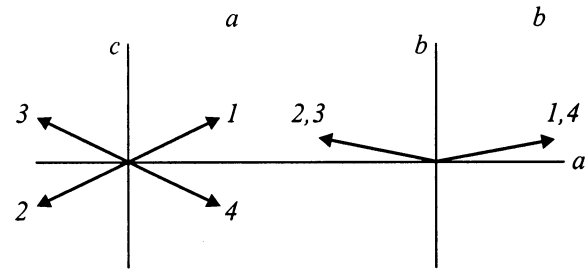


Рис. 4. Магнитная структура LaMnO_3 . (*a*) — A_X - и G_Z -составляющие; (*b*) — A_X - и F_Y -составляющие.

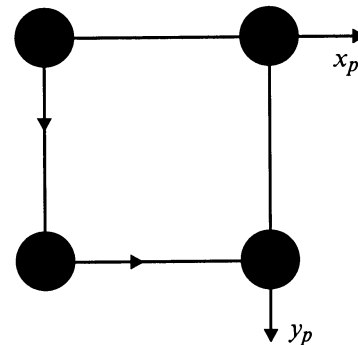


Рис. 5. Расположение локальных легких магнитных осей в базисной плоскости.

тониане (15) является причиной слабой ферромагнитной составляющей магнитной структуры.

Пояснить образование Y -составляющей магнитной структуры можно, если предположить, что в локальных осях каждого магнитного иона при наличии поворота направление магнитного момента не изменилось по сравнению со случаем отсутствия поворота. Поскольку R -поворот происходит вокруг оси X , X -составляющая остается неизменной и после поворота. При этом Z -составляющая смещается относительно осей Y и Z . Поскольку на соседних ионах меняют знак Z -компоненты магнитного момента и R -искажение меняет фазу, появившаяся в результате поворота Y -проекция магнитного момента обладает одним и тем же знаком на всех ионах магнитной решетки.

В приближении линейных спиновых волн были рассчитаны энергии магнонов для гамильтониана (15). Зависимости частот спиновых волн в Γ -точке магнитной зоны Бриллюэна от величины постоянной анизотропии P изображены на рис. 3. Экспериментальные данные взяты из работ [4]. Модель одноионной анизотропии в этой работе, как и в работе [5], имела простой феноменологический вид, но тем не менее хорошо описывала дисперсионные кривые. В отличие от работ [4,5] наша модель (15) предсказывает отсутствие вырождения дисперсионных зависимостей (они либо слабо расщеплены в Γ -точке) и удвоение магнитной ячейки. Модель (15) полностью описывает экспериментальные дисперсионные зависимости.

В отличие от предыдущих моделей [1,4,5] наша модель позволяет учесть орбитальное упорядочение, являющееся следствием кооперативных ЯТ-искажений, и в явном виде проследить его роль в формировании магнитного порядка в ЯТ магнитном кристалле, частным случаем которого является LaMnO_3 .

Список литературы

- [1] G. Matsumoto. *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 3, 606 (1970).
- [2] E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 2, 545 (1955).
- [3] J. Goodenough. *Magnetism and the chemical bond* (1963).
- [4] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsart, A. Revcolevschi. *Phys. Rev.* **B54**, 21, 15 149 (1996).
- [5] K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, Y. Endoh. *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 12, 3736 (1996).
- [6] P. Norby. I.G.K. Andersen, E.K. Andersen, N.H. Andersen. *J. of Solid State Chem.* **119**, 1, 191 (1995).
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev.* **B57**, 6, R3189 (1998).
- [8] В.Е. Найш. *ФММ* **85**, 6, 5 (1998).
- [9] А.Е. Никифоров, С.Э. Попов, С.Ю. Шашкин. *ФММ* **87**, 2, 16 (1999).
- [10] О.Е. Ковалев. Неприводимые индуцированные представления и копредставления федоровских групп. *Наука*, М. (1986). 366 с.
- [11] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений*. Наука, Новосибирск (1981). 264 с.
- [12] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. *Phys. Rev.* **55B**, 22, 14 987 (1997).
- [13] М.В. Еремин, В.Н. Калинин. *ФТТ* **20**, 12, 3546 (1978).
- [14] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин, М.Л. Levitan, Т.Н. Agamalyan. *Phys. Stat. Sol.* **118(b)**, 1, 419 (1983).
- [15] Z. Jiráček, S. Krupicka, Z. Šinša, M. Dlouhá, S. Vratislav. *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 1 & 2, 153 (1985).
- [16] A. Oles, M. Kajzar, W. Kucab et al. *Magnetic structures determined by neutron diffraction*. Krakow panstwowe wydawnictwo naukowe, Warszawa (1976).
- [17] I. Soloviev, N. Hamada, K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 25, 4825 (1996).
- [18] V. Ya. Mitrofanov, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. *Solid State Commun.* **104**, 9, 499 (1997).
- [19] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Т. 1, 651 с. Т. 2, 349 с. Мир, М. (1973).
- [20] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. *Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова*. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [21] M.N. Iliiev, M.V. Abrashev, H.-G. Lee, V.N. Popov, Y.Y. Sun, C. Thomsen, R.L. Meng, C.W. Chu. *Phys. Rev.* **B57**, 5, 2872 (1998).