

# ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ОРБИТАЛЬНО-ВЫРОЖДЕННОМ МАНГАНИТЕ $\text{BiMnO}_3$

Л. Э. Гончарь<sup>a,b,\*</sup>, Т. О. Никитина<sup>a</sup>, А. Е. Никифоров<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина  
620002, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Уральский государственный университет путей сообщения  
620034, Екатеринбург, Россия

Статья написана по материалам доклада  
на 36-м Совещании по физике низких температур  
(Санкт-Петербург, 2–6 июля 2012 г.)

Теоретически исследована орбитальная структура и магнитное упорядочение ян-теллеровского мультиферроика  $\text{BiMnO}_3$ . Показано, что орбитальная структура зависит не только от ближайшего кислородного окружения иона марганца, но и от следующих соседей. Орбитальная структура существенно влияет на магнитную структуру, которая формируется в результате конкуренции ферромагнитного и антиферромагнитного обменных взаимодействий.

DOI: 10.7868/S0044451013050169

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к ян-теллеровским магнитным оксидам развивается благодаря ряду особенных свойств, которые могут одновременно наблюдаться в этих кристаллах: это не только колоссальное магнитосопротивление, но и большое количество структурных и магнитных фазовых переходов, происходящих под влиянием температуры, магнитного и электрического полей, давления. Необычные свойства этих соединений обусловлены сильной взаимосвязью кристаллической, зарядовой, орбитальной и магнитной структур. В последнее время активно стали изучаться мультиферроэлектрические соединения. В этих соединениях магнитное упорядочение сосуществует со спонтанной поляризацией. Соединение  $\text{BiMnO}_3$  также рассматривается во многих исследованиях как мультиферроэлектрическое [1–6]. Однако согласно последним экспериментам [7, 8] этот ферромагнитный кристалл обладает симметрией  $C2/c$ , что исключает наличие спонтанной поляризации [5–9]. Внешние воздействия (температура, давление) меняют магнитную структуру кристалла [8, 9], стабилизируя антиферромагнетизм. Несте-

хиометрия образца по кислороду также сильно влияет на кристаллическую и магнитную структуры, увеличение количества ионов кислорода влечет за собой изменение ферромагнитного упорядочения на антиферромагнитное [10].

Предполагается, что в манганите висмута, так же как и во многих редкоземельных манганитах, имеется орбитальная структура и конкурирующие обменные взаимодействия и связанная с этим магнитная фрустрация [5–8].

Целью настоящей работы является исследование влияния орбитального упорядочения на магнитную структуру при наличии конкурирующих обменных взаимодействий.

## 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРЫ $\text{BiMnO}_3$

В соответствии с экспериментальными исследованиями работ [7, 8], кристаллическая симметрия манганита висмута описывается группой  $C2/c$ . Это моноклинная группа, векторы основных периодов решетки в которой не ортогональны. Данные эксперимента [8] приведены в табл. 1, 2.

Эта структура представляет собою искаженную структуру перовскита, в котором ион  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрическом окружении имеет орбиталь-

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

**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки  $\text{BiMnO}_3$ 

$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
9.5473	5.6167	9.8699	$90^\circ$	$110^\circ$	$90^\circ$

**Таблица 2.** Координаты ионов в долях постоянной решетки кристалла  $\text{BiMnO}_3$  для группы симметрии  $C2/c$ 

Ион	$x$	$y$	$z$
Bi (4f)	0.1375	0.2114	0.1269
Mn1 (2e)	0.0	0.219	0.75
Mn2 (2d)	0.25	0.25	0.5
O1 (4f)	0.097	0.173	0.578
O2 (4f)	0.145	0.568	0.366
O3 (4f)	0.356	0.547	0.166

но-вырожденное основное состояние  ${}^5E$ . В этом случае орбитальное вырождение может быть снято за счет эффекта Яна–Теллера [10]. В кристалле предсказывается наличие орбитальной структуры [5–8]. На каждом ионе марганца волновая функция основного состояния имеет вид [11]

$$\psi_n = \sin \frac{\Phi_n}{2} |\theta\rangle_n + \cos \frac{\Phi_n}{2} |\varepsilon\rangle_n, \quad (1)$$

где  $|\theta\rangle_n, |\varepsilon\rangle_n$  — собственные функции, а  $\Phi_n$  — угол, характеризующий смешивание собственных функций основного состояния  ${}^5E$   $n$ -го иона трехвалентного марганца.

Для описания орбитальной структуры была принята модель вибронного (электронно-колебательного) взаимодействия, описываемого гамильтонианом [12, 13]

$$H_{vib} = H_{lin} + H_{QQ} + H_R. \quad (2)$$

Рассмотрим учтенные в модели вклады. Основной линейный вклад от ближайшего кислородного окружения иона марганца имеет вид

$$H_{lin} = V_e \sum_n (Q_{\theta n} X_{\theta n} + Q_{\varepsilon n} X_{\varepsilon n}), \quad (3)$$

в котором

$$X_{\theta n} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad X_{\varepsilon n} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

— матрицы орбитальных операторов, построенные на функциях  $|\theta\rangle_n, |\varepsilon\rangle_n$   $n$ -го иона  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $Q_{\theta n}, Q_{\varepsilon n}$  — симметризованные координаты искажений  $e_g$ -типа ближайшего кислородного окружения  $n$ -го иона  $\text{Mn}^{3+}$ , а  $V_e = -1.29 \text{ эВ/Å}$  — константа линейного вибронного взаимодействия, определенная в работе [14].

Однако если учитывать сильные искажения кристалла манганита висмута, то линейного вклада (3) может оказаться недостаточно для описания орбитальной структуры. Сильное влияние на угол смешивания волновых функций  $\Phi_n$  могут оказать и другие виды взаимодействий. Так, в работах [12, 13, 15] рассматривались взаимодействия с ближайшими соседями октаэдрического окружения более высоких порядков:

$$H_{QQ} = V_b \sum_n \left[ (2Q_{zn}^2 - Q_{xn}^2 - Q_{yn}^2) X_{\theta n} + \sqrt{3} (Q_{xn}^2 - Q_{yn}^2) X_{\varepsilon n} \right] + N_e \sum_n [(Q_{\varepsilon n}^2 - Q_{\theta n}^2) X_{\theta n} + 2Q_{\theta n} Q_{\varepsilon n} X_{\varepsilon n}], \quad (4)$$

где  $Q_{\theta n}, Q_{\varepsilon n}$  — симметризованные координаты искажений  $e_g$ -типа ближайшего кислородного окружения  $n$ -го иона  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $Q_{xn}, Q_{yn}, Q_{zn}$  — симметризованные координаты искажений  $t_{1g}$ -типа ближайшего кислородного окружения  $n$ -го иона  $\text{Mn}^{3+}$ , и взаимодействие со вторыми соседями иона марганца — подрешеткой  $\text{Bi}^{3+}$ :

$$H_R = V_e^R \sum_n (Q_{\theta n}^R X_{\theta n} + Q_{\varepsilon n}^R X_{\varepsilon n}), \quad (5)$$

где  $Q_{\theta n}^R, Q_{\varepsilon n}^R$  — симметризованные координаты искажений  $e_g$ -типа окружения вторых соседей (ионов висмута)  $n$ -го иона  $\text{Mn}^{3+}$ .

Оценка констант этих взаимодействий ( $V_b, N_e, V_e^R$ ) не проводилась, однако можно обсудить их влияние на орбитальное и магнитное состояния соединения.

Результаты расчета симметризованных искажений окружения ионов марганца по экспериментальным данным [8] представлены в табл. 3. Видно, что искажения  $t_{1g}$ -типа обладают сравнимой (и даже большей) величиной по отношению к искажениям  $e_g$ -типа и также должны быть учтены в модели.

Таким образом, можно описать смешивание волновых функций основного состояния (1) в приближении линейного вибронного взаимодействия с ближайшими соседями с помощью угла  $\Phi_n$  (индекс  $n$

**Таблица 3.** Симметризованные искажения ближайшего окружения ионов  $Mn^{3+}$

Ион	$Q_\varepsilon, \text{ \AA}$	$Q_\theta, \text{ \AA}$	$Q_x, \text{ \AA}$	$Q_y, \text{ \AA}$	$Q_z, \text{ \AA}$	$Q_\theta^R, \text{ \AA}$	$Q_\varepsilon^R, \text{ \AA}$
Позиция 1 Mn1	0.27	-0.14	0.13	0.14	0.39	-0.107	0.12
Позиция 1 Mn2	0.27	-0.15	0.13	0.13	0.19	-0.107	0.12
Позиция 2 Mn3	-0.37	-0.16	-0.05	-0.63	-0.39	-0.04	0.25
Позиция 2 Mn4	-0.06	0.41	0.12	0.08	0.00	-0.04	0.25

**Таблица 4.** Углы смешивания орбитальных состояний манганита висмута

Ион $Mn^{3+}$ (см. рис. 1)	$\Phi_n$	$\Phi_n^*$
1	$119.1^\circ$	$\approx 120^\circ$
2	$119.7^\circ$	$\approx 120^\circ$
3	$-112.9^\circ$	$\approx -(105-116)^\circ$
4	$-7.9^\circ$	$\approx -(3-18)^\circ$

нумерует ионы марганца), который можно определить из соотношений

$$\cos \Phi_n = \frac{Q_{\theta n}}{\rho_n}, \quad \sin \Phi_n = \frac{Q_{\varepsilon n}}{\rho_n}, \quad (6)$$

$$\rho_n = \sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}$$

и в приближении большого количества учтенных взаимодействий (2)–(5) с помощью угла  $\Phi_n^*$ , который можно определить из соотношений

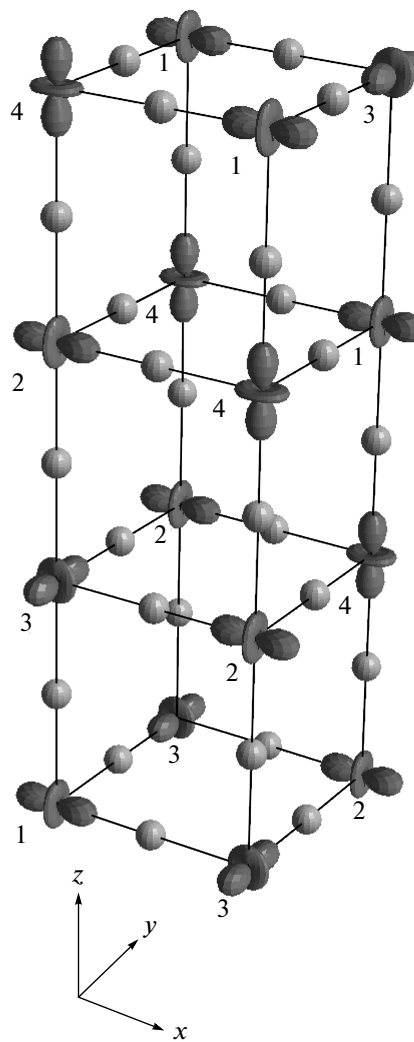
$$\cos \Phi_n^* = \frac{\tilde{Q}_{\theta n}}{\tilde{\rho}_n}, \quad \sin \Phi_n^* = \frac{\tilde{Q}_{\varepsilon n}}{\tilde{\rho}_n}, \quad (7)$$

$$\tilde{Q}_{\theta n} = Q_{\theta n} + \frac{V_b}{V_e}(2Q_{zn}^2 - Q_{xn}^2 - Q_{yn}^2) + \frac{N_e}{V_e}(Q_{\varepsilon n}^2 - Q_{\theta n}^2) + \frac{V_e^R}{V_e}Q_{\theta n}^R,$$

$$\tilde{Q}_{\varepsilon n} = Q_{\varepsilon n} + \frac{V_b}{V_e}(Q_{xn}^2 - Q_{yn}^2) + \frac{2N_e}{V_e}Q_{\theta n}Q_{\varepsilon n} + \frac{V_e^R}{V_e}Q_{\varepsilon n}^R,$$

$$\tilde{\rho}_n = \sqrt{\tilde{Q}_{\theta n}^2 + \tilde{Q}_{\varepsilon n}^2}.$$

Результаты моделирования орбитальной структуры с учетом линейного вклада (3) качественно представлены на рис. 1. Количественное представление результатов моделирования приведено в табл. 4,



**Рис. 1.** Орбитальная структура  $BiMnO_3$ . Ионы висмута опущены. Ионы марганца изображены в виде электронных плотностей, ионы кислорода — в виде сфер. Для ясности восприятия оси октаэдров изображены ортогональными. Цифры нумеруют ионы марганца с различными орбитальными состояниями

из которой видно, что наибольшему влиянию за счет нелинейного вклада от искажений  $e_g$ -типа ближайших соседей и за счет линейного вклада от вторых соседей меняется орбитальное состояние ионов позиции 2. Орбитальное состояние ионов позиции 1 испытывает небольшое влияние от всех типов искажений.

### 3. МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $\text{BiMnO}_3$

Тип магнитной структуры манганита висмута (ферромагнитная или антиферромагнитная) может быть смоделирован с помощью гамильтониана сверхобменного взаимодействия

$$H_{ex} = \sum_{lm} J_{lm} (\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m). \quad (8)$$

Рассмотрим сверхобменные взаимодействия между ближайшими соседними ионами марганца, которые зависят от орбитального состояния взаимодействующих ионов. Поскольку в отличие от редкоземельных манганитов [11] орбитальное состояние магнитных соседей отличается не только знаком, но и величиной, орбитальная зависимость констант сверхобменного взаимодействия будет иметь вид

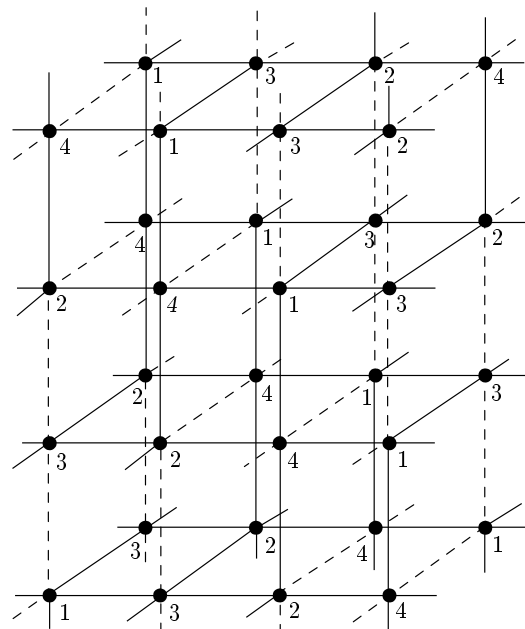
$$J_{z,lm} = \frac{J_0 \cos^2 \varphi_{lm}}{r_{lm}^{10}} [1 + \alpha (\cos \Phi_l^* + \cos \Phi_m^*) + \beta \cos \Phi_l^* \cos \Phi_m^*],$$

$$J_{x(y),lm} = \frac{J_0 \cos^2 \varphi_{lm}}{r_{lm}^{10}} \times \left[ 1 - \frac{\alpha}{2} (\cos \Phi_l^* \pm \sqrt{3} \sin \Phi_l^* + \cos \Phi_m^* \pm \sqrt{3} \sin \Phi_m^*) + \frac{\beta}{4} (\cos \Phi_l^* \pm \sqrt{3} \sin \Phi_l^*) \times (\cos \Phi_m^* \pm \sqrt{3} \sin \Phi_m^*) \right], \quad (9)$$

где  $J_0 = 1.69 \cdot 10^4 \text{ K} \cdot \text{Å}^{10}$ ,  $\alpha = 1.0$ ,  $\beta = 4.5$  [11],  $\Phi_i$  — угол смешивания собственных функций основного орбитального состояния иона марганца, заданного волновой функцией (1),  $r_{lm}$  — среднее расстояние Mn–O взаимодействующей пары (ионы  $l$  и  $m$ ),  $\varphi_{lm}$  — угол связи Mn–O–Mn (значения взяты из экспериментальных данных [8]),  $x, y, z$  — ориентация псевдоперовскитных осей, направленных примерно вдоль связей между ближайшими ионами марганца. Величины констант обменного взаимодействия с использованием данных табл. 4 представлены в

**Таблица 5.** Величины констант обменного взаимодействия в приближении линейного вибронного взаимодействия с ближайшим окружением ( $V_b, N_e, V_c^R = 0$ ). Знак «–» соответствует ферромагнитному характеру обменного взаимодействия

Ион $\text{Mn}^{3+}$ (см. рис. 1)	Обмен с ближайшими соседями			
	Взаимодействие с ионом	$J_x, \text{K}$	$J_y, \text{K}$	$J_z, \text{K}$
1	3	–11	–11	13
	4	–13	13	–6
2	3	–11	–9	13
	4	–13	13	–7



**Рис. 2.** Магнитная ячейка  $\text{BiMnO}_3$ . Ферромагнитные связи изображены сплошными линиями, антиферромагнитные — штриховыми. Цифры нумеруют ионы марганца с различными орбитальными состояниями

табл. 5. Взаиморасположение ферромагнитных и антиферромагнитных связей представлено на рис. 2.

Взаимное расположение ферромагнитных и антиферромагнитных связей (знаки обменных взаимодействий соответствуют правилам Гуденафа–Канамори), которое можно было определить исходя из кристаллической структуры [7, 8], позволяло авто-

рам предыдущих работ [1, 7, 8] сделать выводы о наличии конкуренции обменных взаимодействий и доминирующем ферромагнетизме, что совпадало с экспериментальными данными [7, 8] для магнитной структуры. Действительно, у каждого иона марганца имеются четыре ферромагнитных и две антиферромагнитных связи, величины взаимодействий в которых одного порядка. При этом антиферромагнитные связи не образуют сплошных линий вдоль какой-либо из осей. Таким образом, ферромагнитных связей больше, и они преобладают. Однако наличие конкуренции сверхобменных взаимодействий не позволяет делать столь однозначный вывод. Оптимизация обменного вклада с учетом значений сверхобменных параметров (см. табл. 5) приводит к антиферромагнитной структуре А-типа.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате расчета магнитной структуры для модели вибронного взаимодействия, включающей только линейный вклад (3) от ближайших соседей, и сверхобмена только с ближайшими соседями магнитная структура получилась А-типа. Такая магнитная структура не совпадает с экспериментальной ферромагнитной [7, 8], однако можно выяснить, какие взаимодействия необходимо учесть для описания экспериментальных данных.

В связи с тем, что кристалл манганита висмута является сильно искаженным, необходимо рассмотреть влияние измененной за счет дополнительных вкладов (4), (5) орбитальной структуры на обменное взаимодействие, т. е. необходимо выяснить, могут ли незначительные изменения орбитальной структуры (за счет вкладов (4), (5)) склонить конкуренцию обменных взаимодействий в сторону ферромагнетизма. Для ответа на этот вопрос была проведена подгонка констант ( $V_b$ ,  $N_e$ ,  $V_e^R$ ) таким образом, чтобы орбитальная структура соответствовала «пограничному состоянию», магнитная энергия А-структуры была равна энергии F-структуры. Оказывается, такое состояние возможно при следующих значениях констант:

$$V_b = -0.02 \text{ эВ/Å}^2, \quad V_e^R = -0.40 \text{ эВ/Å}^2,$$

$$N_e = -0.97 \text{ эВ/Å}^2.$$

Величины этих констант можно сравнить с аналогичными для LaTiO<sub>3</sub> [15]:

$$V_b = 0.04 \text{ эВ/Å}^2, \quad V_e^R = -0.16 \text{ эВ/Å}^2.$$

**Таблица 6.** Углы смешивания орбитальных функций и константы сверхобменного взаимодействия уточненной орбитальной структуры

Ион Mn <sup>3+</sup> (см. рис. 1)	Φ <sub>n</sub> *	Обмен с ближайшими соседями			
		Взаимодействие с ионом	J <sub>x</sub> , К	J <sub>y</sub> , К	J <sub>z</sub> , К
1	120°	3	-17	-10	11
		4	-17	11	-10
2	122°	3	-17	-8	11
		4	-16	11	-12
3	-109°	1	-17	-10	11
		2	-17	-8	11
4	-11°	1	-16	11	-12
		2	-17	11	-10

Они по порядку величины совпадают. Величину константы  $N_e$  сравнить не с чем, однако можно оценить величину  $N_e \rho / V_e \approx 0.25$ , т. е. данный вклад заметно меньше основного линейного. Незначительное изменение этих констант ведет к преобладанию ферромагнитной структуры над антиферромагнитной. Величины параметров для «пограничной» орбитальной структуры приведены в табл. 6.

Распределение электронных плотностей, изображенное на рис. 1, существенно не изменилось. Качественно картина также соответствует правилам Гуденафа – Канадори, но количественно баланс сверхобменного взаимодействия сместился в сторону ферромагнитного упорядочения. Таким образом, можно сделать вывод о существенном влиянии дополнительных вкладов (4), (5) именно для фрустрированных магнетиков.

В качестве альтернативы орбитальному механизму рассмотрим влияние обменного взаимодействия между вторыми магнитными соседями на стабилизацию ферромагнитного упорядочения. Для того чтобы это влияние возникло, оказалось достаточно небольшой величины ( $J_{nnn} \approx -2$  К). Однако изменение констант сверхобменного взаимодействия за счет уточнения орбитальной структуры является большим по величине (от 1 до 6 К). Обменное взаимодействие между вторыми соседями рассматривалось в других манганитах [16], однако имело антиферромагнитный характер. Таким образом, следует исключить этот вклад из рассмотрения.

В заключение следует отметить, что в результате исследования влияния орбитального упорядочения на магнитную структуру манганита висмута мы пришли к выводу о существенной роли нелинейных вкладов и вкладов от вторых соседей в вибранный гамильтониан при формировании ферромагнитного упорядочения. Это влияние связано с ситуацией, когда сверхобменные взаимодействия конкурируют между собой. Так, для манганита лантана [11] антиферромагнитная структура А-типа является устойчивой и однозначной, поэтому изменение углов смешивания орбитальных функций на несколько градусов может аналогичным образом изменить величины обменных параметров, но это не изменит тип магнитного упорядочения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju et al., *Sol. St. Comm.* **122**, 49, (2002); A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou et al., *Phys. Rev. B* **66**, 064425 (2002).
2. C. G. Zhong, J.-H. Fang, and Q. Jiang, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 9059 (2004).
3. D. I. Khomskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1 (2006).
4. M. Grizalez, E. Martinez, J. Caicedo et al., *Microelectron. J.* **39**, 1308 (2008).
5. I. V. Solovyev and Z. V. Pchelkina, *New J. Phys.* **10**, 073021 (2008).
6. I. V. Solovyev and Z. V. Pchelkina, *Phys. Rev. B* **82**, 094425 (2010).
7. A. A. Belik, S. Iikubo, T. Yokosawa et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 971 (2007).
8. D. P. Kozlenko, A. A. Belik, S. E. Kichanov et al., *Phys. Rev. B* **82**, 014401 (2010).
9. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **182**, 593 (2012).
10. A. A. Belik, K. Kodama, N. Igawa et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **132**, 8137 (2010); A. Castro, C. Correias, O. Pena et al., *J. Mater. Chem.* **22**, 9928 (2012).
11. L. E. Gontchar and A. E. Nikiforov, *Phys. Rev. B* **66**, 014437 (2002).
12. A. E. Nikiforov, S. Yu. Shashkin, M. L. Levitan, and T. H. Agamalyan, *Phys. Stat. Sol. (b)* **118**, 419 (1988).
13. A. A. Mozhegorov, A. V. Larin, A. E. Nikiforov et al., *Phys. Rev. B* **79**, 054418 (2009).
14. А. Е. Никифоров, С. Э. Попов, С. Ю. Шашкин, *ФММ* **87**, 14 (1999).
15. А. А. Можегоров, А. Е. Никифоров, А. В. Ларин и др., *ФТТ* **50**, 1724 (2008).
16. T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani et al., *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).