

На правах рукописи

Попов Сергей Эдуардович

Структура и динамика решетки кристалла  
*LaMnO<sub>3</sub>*

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2003

Работа выполнена в Уральском государственном университете им. А. М. Горького на кафедре компьютерной физики

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,  
профессор А. Е. Никифоров

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,  
Н. Г. Бебенин

доктор физико-математических наук,  
профессор А. С. Москвин

Ведущее учреждение – Уральский государственный техниче-  
ский университет (УГТУ-УПИ)

Защита состоится «18» июня, 2003 г. в \_\_\_ часов на заседании диссер-  
тационного совета Д212.286.01 по защите докторских диссертаций в Ураль-  
ском государственном университете (620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ле-  
нина, 51, комн. 248)

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Ураль-  
ского государственного университета.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь диссертаци-  
онного совета, доктор физико-  
математических наук

Н. В. Кудреватых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Манганиты лантана с общей формулой  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  исследуются с середины 50-х. Тем не менее, интерес к ним особенно возрос в последние пять лет: открытие эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) привело к резкому увеличению исследований этих соединений. Оказалось, что ранее предложенные модели не описывают многие важные свойства манганитов, такие как образование и разрушение зарядовоупорядоченных фаз, эффекты изотопического замещения и эффект КМС [1].

Манганиты характеризуются, прежде всего, сильной связью решеточных, орбитальных и магнитных степеней свободы, что, возможно, является основным движущим механизмом КМС. Сильное влияние изотопического замещения в кислородной подрешетке на температуру перехода металл-диэлектрик свидетельствует в пользу решающего влияния этих факторов. Таким образом, существует необходимость в анализе структуры манганитов и детальном определении спектра колебаний их решетки. Несмотря на широкое исследование манганитов, прямое определение фононного спектра с помощью рассеяния нейтронов присутствует лишь в одной, двух работах, тогда как большинство экспериментальных исследований направлены на изучение спектров комбинационного рассеяния (КР). Прямые исследования затруднены недостаточным размером образцов, что определяет метод КР как основной для исследования фононного спектра. Однако, низкая симметрия кристалла, большое количество ионов в примитивной ячейке, сложное, вибронное, взаимодействие орбитальной и кристаллической структур приводят к невозможности четкой интерпретации экспериментальных данных без привлечения количественных моделей, учитывающих вибронный характер основного состояния. Имеющиеся в настоящее время модели не учитывают такой связи, что делает интерпретацию, проведенную с их помощью ненадежной и противоречивой.

Наиболее сильная связь кристаллической, орбитальной и магнитной подсистем присутствует в чистом  $LaMnO_3$ . И чистый и допированный  $LaMnO_3$  наблюдаются преимущественно в трех структурных фазах: орторомбической  $O'$ , орторомбической  $O^*$  и ромбоэдрической  $R$ .

Поэтому количественное исследование структуры и фононного спектра манганитов в этих фазах с прямым учетом электронно-колебательного взаимодействия, а также исследование влияния различных внешних воздействий позволяет провести интерпретацию экспериментов и показать вклады различных микроскопических взаимодействий на макро и микроскопи-

ческие свойства чистого  $LaMnO_3$ .

**Цель настоящей работы** заключалась в построении модели решетки  $LaMnO_3$  в различных структурных фазах; исследовании формирования кристаллических структур  $LaMnO_3$  и расчета динамики решетки; исследовании орбитальных структур и их динамики, а также исследовании взаимосвязи кристаллической и орбитальной структур, взаимосвязи их динамических свойств.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем: впервые в рамках оболочечной модели с явным включением ЯТ вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла рассчитаны структурные и колебательные свойства чистого  $LaMnO_3$  в орторомбической, моноклинной и ромбоэдрических фазах. Проведено исследование влияния ЯТ взаимодействия и гидростатического давления на спектр комбинационного рассеяния в орторомбической и ромбоэдрических фазах  $LaMnO_3$ . Проведен расчет влияния фононного вклада в температурную зависимость параметров магнитного взаимодействия в орторомбическом  $LaMnO_3$ . В рамках кластерного расчета методом МО ЛКАО с учетом конфигурационного взаимодействия впервые проведен расчет константы линейного ЯТ взаимодействия для кристалла  $LaMnO_3$ .

**Научная и практическая значимость** диссертационной работы заключается в следующем:

- Полученная модель для описания статических и динамических свойств кристаллической и орбитальной структур для чистого  $LaMnO_3$  в различных структурных фазах может быть применена для моделирования как свойств других диэлектрических манганитов со структурой перовскита и слоистого перовскита, зарядовоупорядоченных фаз этих соединений, так и для моделирования свойств других оксидов  $3d$  металлов.
- Моделирование приложения гидростатического давления может быть использовано для интерпретации пьезоспектроскопических экспериментов.
- Расчеты электронной структуры иона  $Mn$  в различных зарядовых состояниях могут быть использованы для интерпретации оптических

спектров манганитов, а также для получения параметров, используемых в феноменологических моделях.

- Предложенная методика расчета электронного спектра  $3d$  иона в кристаллах оксидов (с помощью программ для расчета электронной структуры кластера) и разработанное программное обеспечение для анализа симметрии могут быть использованы для исследования свойств других соединений.

**На защиту выносятся** следующие результаты:

- Результаты расчета параметров структуры, упругих и колебательных свойств кристалла  $LaMnO_3$  в орторомбической, моноклинной и ромбоэдрической фазах.
- Интерпретация спектров комбинационного рассеяния  $LaMnO_3$  в орторомбической и ромбоэдрической фазах.
- Результаты расчета влияния ЯТ взаимодействия на структуру и динамику решетки  $LaMnO_3$  в орторомбической, моноклинной и ромбоэдрической фазах.
- Сценарий перехода в низкотемпературные фазы  $LaMnO_3$

**Апробация работы.** XXXI Собрании по физике низких температур (1998, Москва, Россия); IV Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of Novel Materials" (1999, Екатеринбург, Россия); II European conference on neutron scattering (1999, Budapest, Hungary); V Всероссийской научной конференции "Оксиды. Физико-химические свойства" (2000, Екатеринбург, Россия); XXVIII Международной зимней школе физиков-теоретиков "Коуровка-2000" (2000, Екатеринбург, Россия) и XXIX "Коуровка 2002" (2002, Кунгур, Россия); International Symposium on Physics in Local Lattice Distortions (2000, Ibaraki, Japan); The Fifteenth International Symposium on the Jahn-Teller Effect (2000, Boston, USA); XXXII Всероссийское собрание по физике низких температур (2000, Казань, Россия); на международной конференции "Перспективные магниторезистивные материалы" (SAMRM-2001) (Екатеринбург, 2001); XI Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, (2001, Казань, Россия); International Conference on Neutron Scattering (2001, München, Germany); XVI Jahn-Teller conference (2002, Leuven, Belgium)

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 9 работ, список которых приведен в конце автореферата.

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики Уральского Государственного университета им. А. М. Горького (УрГУ) и в отделе оптоэлектроники НИИ ФПИМ при УрГУ (тема 2.6.6/2) при частичной финансовой поддержке, Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-32130а, грант R2002 U02-02-96412), Award No. REC-005 of the US Civil Research Development Foundation for the Independent States of Former Soviet Union (CRDF), Министерства образования РФ (грант E00-3.4-277).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из четырех глав, введения, заключения, приложения и списка литературы. Общий объем составляет 120 страниц, включая 34 рисунка, 20 таблиц и список литературы из 86 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** формулируется цель диссертационной работы, обосновывается ее актуальность, научная и практическая значимость, рассматривается структура диссертации, приводятся сведения об апробации работы.

**Первая глава** (Моделирование структуры и свойств ионных диэлектриков с ЯТ ионами) посвящена описанию модели решетки для слаболегированных диэлектрических манганитов. Параметры структуры и свойства решетки при приложении внешних воздействий можно получить из условия минимума свободной энергии кристалла. Слаболегированные диэлектрические манганиты характеризуются сложными кристаллическими структурами с большим количеством ионов в примитивной ячейке, большим вкладом дальнедействующего электростатического взаимодействия, сложной электронной структурой, обусловленной наличием  $3d$  ионов  $Mn$  в разном зарядовом состоянии. В связи с этим наибольший интерес представляет использование полуэмпирических моделей для вычисления свободной энергии кристалла. Модель оболочек и парных межйонных взаимодействий [2] показала свою эффективность при описании структуры и динамики решетки купратов и флюоритов [3, 4]. Полная энергия кристалла в оболочечной

модели записывается в следующем виде:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} + \frac{1}{2} \sum_i k_i \delta_i^2 \quad (1)$$

где  $\vec{\delta}_i$  - смещение оболочки  $i$ го атома,  $k_i$  - соответствующая упругая постоянная.  $V_{ik}$  парный вклад в энергию, который можно представить в виде кулоновского, экранирующего, Борн-Маеровского и Ван-дер-Ваальсовского вкладов:

$$V_{ij} = V_{Coul} + f_{ij}(r_{ij}) + g_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{\delta}_i - \vec{\delta}_j|) \quad (2)$$

$$V_{Coul} = \frac{X_i X_j}{r_{ij}} + \frac{X_i Y_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\delta}_j|} + \frac{Y_i X_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{\delta}_i|} + \frac{Y_i Y_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{\delta}_i - \vec{\delta}_j|}$$

$$f_{ij}(r) = -\frac{A_{ij}}{r} \exp(-B_{ij}r)$$

$$g_{ij}(r) = C_{ij} \exp(-D_{ij}r) - \frac{\lambda_{ij}}{r^6}$$

Параметры кулоновского взаимодействия и парных потенциалов можно определить как по экспериментальным данным, так и неэмпирическим расчетом. В данной работе использовались экспериментальные данные для определения поляризуемостей ионов и параметров Борн-Маеровского и Ван-Дер-Ваальсовского взаимодействия. Экранирующий вклад рассчитывался из первых принципов [4].

Приближение парных потенциалов не применимо напрямую для кристаллов, содержащих ионы 3d металлов. Это связано с эффектами переноса заряда и анизотропией взаимодействия 3d иона с лигандами. В данной работе эффекты переноса заряда моделировались уменьшением заряда ионов, причем величина уменьшения зависела от степени окисления иона марганца, а эффекты анизотропии взаимодействия, существенные только для  $Mn^{3+}$ , моделировались добавлением Ян-Теллеровского (ЯТ) вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла.

Использование оболочек в модели позволяет описать влияние дипольной поляризуемости ионов на структуру и динамику решетки кристалла. Кроме того, наличие оболочек позволяет описать упругие и диэлектрические постоянные, интенсивности линий комбинационного рассеяния (КР). В конце первой главы приведены формулы для расчета этих свойств.

**Вторая глава** (Динамика кристаллической и орбитальной структуры неискаженного  $LaMnO_3$ ) посвящена анализу возможных кристаллических и орбитальных структур чистого  $LaMnO_3$ . Анализ проведен с помощью выяснения наиболее неустойчивых колебательных мод решетки и орбитальной структуры.

Параметры оболочной модели для кристалла  $LaMnO_3$  были получены по параметрам структуры, упругим и диэлектрическим свойствам, частотам фононов в симметричных точках зоны Бриллюэна (ЗБ) кристаллов  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  [4]. Потенциалы для пары  $Mn^{3+} - O^{2-}$  были получены переносом потенциалов (за исключением, экранировочного вклада, описываемого параметрами  $A_{ij}$  и  $B_{ij}$  из выражения (2), которые рассчитываются из первых принципов) для пары  $Mn^{2+} - O^{2-}$ . Параметры парных потенциалов для пары  $Mn^{2+} - O^{2-}$  были получены по макроскопическим свойствам и частотам фононов кристалла  $MnO$  способом, аналогичным [4]. Особенность полученных потенциалов заключается в том, что при получении параметров помимо близкодействия также варьировались величины зарядов ионов  $Mn^{2+}$  и  $O^{2-}$ . Полученная модель для расчета энергии и динамики решетки кристалла, позволяет провести анализ возможных структур кристалла  $LaMnO_3$ .

$LaMnO_3$  в структуре идеального перовскита неустойчив относительно искажений, понижающих симметрию кристалла. Для определения неустойчивых колебательных мод были рассчитаны дисперсионные зависимости фононов. Расчет показал, что наиболее "неустойчивыми" являются колебания в  $R$  и  $M$  точках ЗБ, т.е. в этих точках динамическая матрица кристалла обладает наименьшими собственными значениями. Причем и в  $R$  и в  $M$  точках неустойчивыми оказываются только *повороты кислородных октаэдров*.

Замораживание неустойчивых колебаний в  $R$  и  $M$  точках ЗБ кристалла приводит к понижению симметрии. Была проведена оптимизация решеток новых фаз, соответствующих замерзанию различных мод в неустойчивых точках, и показано, что устойчивыми являются только  $R\bar{3}c$  и  $Pnma$  фазы, причем  $Pnma$  структура энергетически выгоднее.

Кроме введения перераспределения заряда в модель для расчета энергии необходимо добавить вклад, описывающий взаимодействия кислородного окружения ЯТ иона  $Mn^{3+}$  с  $^5E_g$  электронным состоянием иона марганца:

$$H_{JT} = V_e \sum_n [X_{\theta n} Q_{\theta}(n) + X_{\varepsilon n} Q_{\varepsilon}(n)] \quad (3)$$

где  $X_{\theta n}$ ,  $X_{\varepsilon n}$  матрицы электрон-колебательного взаимодействия, определенные на волновых функциях  ${}^5E_g$  состояния  $\varphi_{\theta n}$  и  $\varphi_{\varepsilon n}$  иона  $Mn^{3+}$  с номером  $n$ :

$$X_{\theta} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad X_{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

где  $V_e$  - константа линейного ЯТ взаимодействия,  $n$  - номер иона  $Mn^{3+}$ ,  $Q_{\theta}(n)$  и  $Q_{\varepsilon}(n)$  - проекции координат ионов кислорода, окружающих ион марганца, на локальные нормальные координаты кластера  $[MnO_6]$ , преобразующиеся по  $e_g$  представлению группы куба. Константа  $V_e$  определена из неэмпирического кластерного расчета методом МО ЛКАО [5, 6]. Существенным при определении  $V_e$  оказался учет поляризуемости иона  $O^{2-}$ : так без учета поляризуемости  $V_e = -2.07$  эВ/Å, а с учетом  $V_e = -1.62$  эВ/Å. Кроме того, константа  $V_e$  была уточнена по структуре орторомбического  $LaMnO_3$ , и во всех расчетах использовалось значение  $V_e = -1.29$  эВ/Å.

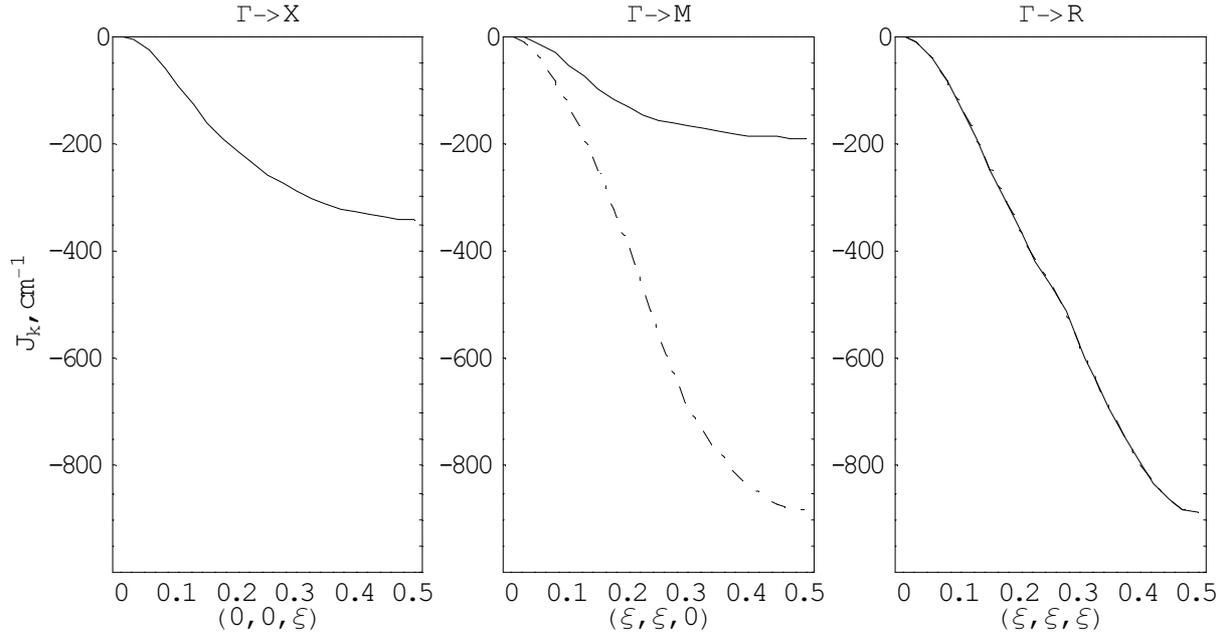
В идеальном перовските отсутствуют ЯТ искажения. Вследствие этого невозможно определить неустойчивость решетки  $LaMnO_3$ , дифференцируя (для расчета частот фононов) основное состояние гамильтониана (3). Для определения возможных орбитальных структур был рассчитан спектр орбитальных возбуждений в модели Канамори [7].

В модели Канамори орбитальная часть гамильтониана кристалла представляется в виде (3), а энергия решетки раскладывается в ряд по фононам:

$$\hat{H} = \frac{V_e}{\sqrt{Nm}} \sum_{n, \vec{k}s} [g_{\theta, \vec{k}s} X_{\theta n} + g_{\varepsilon, \vec{k}s} X_{\varepsilon n}] q_{\vec{k}s} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}s} \omega_{\vec{k}s}^2 q_{\vec{k}s} q_{\vec{k}s}^* \quad (5)$$

где  $N$  - число ячеек в основной области кристалла,  $m$  - масса лигандов, окружающих ЯТ ион,  $\omega_{\vec{k}s}$  - частота фонона ветви  $s$  с волновым вектором  $\vec{k}$ . В этом выражении локальные симметризованные искажения  $Q_{\theta n}$  и  $Q_{\varepsilon n}$  разложены по нормальным координатам кристалла с помощью коэффициентов Ван-Флека  $g_{(\theta, \varepsilon)\vec{k}s}$ . Преобразование сдвига [7, 8] позволяет отделить фононные степени свободы от орбитальных и орбитальная часть гамильтониана приобретает следующий вид:

$$\hat{H}_{orb} = \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij}^{\theta\theta} X_{\theta i} X_{\theta j} + J_{ij}^{\varepsilon\theta} X_{\varepsilon i} X_{\theta j} + J_{ij}^{\theta\varepsilon} X_{\theta i} X_{\varepsilon j} + J_{ij}^{\varepsilon\varepsilon} X_{\varepsilon i} X_{\varepsilon j}) \quad (6)$$



Сплошная линия –  $J_{\vec{k}}^{\theta\theta}$ ; штрих-пунктирная –  $J_{\vec{k}}^{\varepsilon\varepsilon}$ ;  
 величина параметров  $J_{\vec{k}}^{\theta\varepsilon}$  в этих направлениях пренебрежимо мала

Рис. 1: Дисперсионные зависимости параметров взаимодействия между орбитальными псевдоспинами для  $LaMnO_3$  в структуре идеального перовскита

где

$$J_{ij}^{\gamma\delta} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}}^{\gamma\delta} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}s} \frac{V_e^2 g_{\gamma\vec{k},s} g_{\delta\vec{k},s}^*}{2m\omega_{\vec{k},s}^2} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (7)$$

где,  $\gamma, \delta = \theta, \varepsilon$ ;  $m$  - масса лигандов, окружающих ЯТ ион. Как показано в тексте диссертации, неустойчивость орбитальной структуры определяется, главным образом, знаком и величиной псевдообменных параметров  $J_{\vec{k}}^{\gamma\delta}$ . Дисперсионные зависимости псевдообменных параметров приведены на рисунке 1. В конце второй части главы, на основе этих зависимостей, делается вывод о том, что орбитальная структура может стабилизироваться в  $R$  и  $M$  точке ЗБ идеального перовскита. В случае сильного ЭЯТ орбитальная структура сильно связана с кристаллической и замораживание орбитальной структуры на границе ЗБ приведет к возникновению ЯТ искажений в той же точке ЗБ.

**Третья глава** (Кристаллическая и орбитальная структуры  $LaMnO_3$ ) посвящена обсуждению микроскопических причин формирования кристаллических и орбитальных структур чистого  $LaMnO_3$ , влиянию гидростати-

ческого давления на структуру и свойства кристалла.

Замораживание ЯТ активных и поворотных колебаний в  $R$  и  $M$  точке ЗБ идеального перовскита дает четыре различных фазы: орторомбические  $O'$  и  $O^*$  с пространственной группой  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}I$ ), ромбоэдрическую  $R$  с пространственной группой  $R\bar{3}c$  ( $D_{3d}^6$ ) и моноклинную  $P$  с пространственной группой  $P2_1/b$  ( $C_{2h}^5$ ). Все четыре фазы наблюдаются на эксперименте [9, 10]. Структура экспериментально наблюдаемых фаз представляется следующим образом:

- $O'$  – поворот в  $M$  точке вокруг псевдокубической оси (001), поворот вокруг оси (110) в  $R$  точке,  $Q_\varepsilon$  искажение в  $M$  точке ЗБ идеального перовскита.
- $O^*$  – поворот в  $M$  точке вокруг оси (001), поворот вокруг оси (110) в  $R$  точке ЗБ идеального перовскита.
- $R$  – поворот вокруг оси (111) в  $R$  точке ЗБ идеального перовскита.
- $P$  – поворот вокруг оси (111) в  $R$  точке и  $Q_\varepsilon$  искажение в  $R$  точке ЗБ идеального перовскита

В отличие от исследования возможных орбитальных структур в модели Канамори, которое было проведено выше, в случае известной группы симметрии возможные ЯТ искажения определены — это искажения, не понижающие симметрию фазы.

Если величина искажений и константа  $V_e$  достаточно велики<sup>1</sup>, то орбитальная структура будет адиабатически следовать за ЯТ искажениями и гамильтониан электрон-колебательного взаимодействия (3) можно заменить энергией его основного состояния:

$$E_{JT} = -|V_e| \sum_n \sqrt{Q_\theta(n)^2 + Q_\varepsilon(n)^2} \quad (8)$$

волновая функция основного состояния иона  $Mn^{3+}$  с номером  $n$  тогда для отрицательной  $V_e$  определяется следующим выражением

$$\psi(n) = \sin \frac{\Phi_n}{2} \varphi_{n\theta} + \cos \frac{\Phi_n}{2} \varphi_{n\varepsilon} \quad (9)$$

---

<sup>1</sup> Это соответствует сильному эффекту ЯТ, когда расщепление основного состояния за счет ЭЯТ  $\Delta_{JT} = 2|V_e| \sqrt{Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2} \gg \hbar\omega_e$ , где  $\omega_e$  частота ЯТ активной моды

где  $\varphi_\theta$  и  $\varphi_\varepsilon$  - волновые функции  ${}^5E_g$  состояния иона  $Mn^{3+}$  с номером  $n$ , а  $\Phi_n$  угол, который в случае сильного ЭЯТ можно определить из уравнения

$$Q_\theta(n) = \rho_n \cos \Phi_n, \quad Q_\varepsilon(n) = \rho_n \sin \Phi_n \quad (10)$$

В низкосимметричных структурах величины ЯТ искажений и, как следствие, орбитальная структура будут сильно зависеть от ангармонизма решетки кристалла. Поэтому равновесные ЯТ искажения необходимо рассчитывать с учетом всех ангармонических вкладов в энергии кристалла.

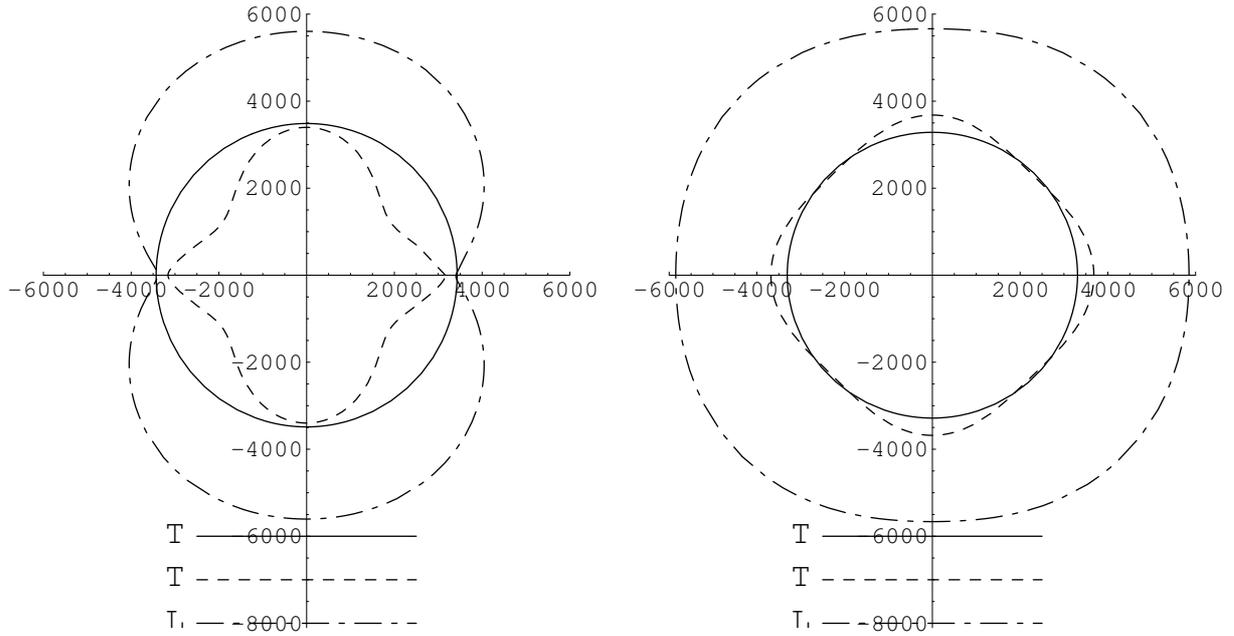
В настоящей работе величины ЯТ и прочих искажений были получены проекцией координат ионов кристалла на величины локальных симметризованных смещений октаэдра  $[MnO_6]$ . Равновесные координаты ионов получены оптимизацией энергии кристалла по постоянным решетки и смещениям, разрешенным группой симметрии исследуемой фазы. Энергия кристалла рассчитывалась в приближении парных потенциалов и оболочечной модели с добавлением ЯТ вклада (1, 8). При минимизации энергии все вклады рассчитывались прямо, учитывая, таким образом, ангармонизм решетки кристалла.

Расчет параметров структуры  $O'$  и  $O^*$  фаз показал, что ЯТ искажения могут возникнуть только за счет кооперативного статического ЭЯТ. Несмотря на отсутствие прямого взаимодействия между ЯТ центрами в выражении (3,8), его учет в энергии кристалла приводит к возникновению ЯТ искажений и, как следствие, орбитальной структуры. Расчет полной плотности фононных состояний и упругих постоянных показал, что кристалл устойчив как в  $O'$  фазе, так и в  $O^*$  фазе (без учета ЯТ вклада в энергии).

Проведенный расчет упругих постоянных в  $O'$  и  $O^*$  фазах показал наличие гигантской анизотропии упругих модулей в ЯТ искаженной фазе:  $(C_{11} - C_{33})/(C_{11} + C_{33}) \approx -49.2\%$

В высокотемпературной  $O^*$  фазе, анизотропия становится меньше, однако не исчезает совсем, несмотря на псевдокубическое соотношение постоянных решетки. Проведенное исследование поведения смещения подрешеток ионов лантана и кислорода с приложением одноосного давления показало, что причиной подобной анизотропии является сильная связь между подрешетками, возникшая за счет низкой симметрии структуры.

Приложение гидростатического давления приводит к уменьшению величины искажений решетки [11] и, как показало моделирование, к уменьшению анизотропии упругих модулей. Исчезновение гигантской анизотропии особенно хорошо видно на зависимости скорости звука от направления



Горизонтальная ось соответствует направлению (100), а вертикальная (001)

Рис. 2: Зависимость скорости звука от направления распространения в плоскости  $ac$  в м/с (Т -поперечная ветвь, L -продольная ветвь) в орторомбическом  $LaMnO_3$  (правый график расчет при давлении  $p = 5.5$  ГПа)

распространения (рис. 2).

Температура перехода в высокотемпературную  $O^*$  фазу чистого  $LaMnO_3$ , в которой статические ЯТ искажения отсутствуют [9], составляет  $T_{JT} = 750$  К. С другой стороны, оценки расщепления основного состояния иона марганца за счет ЭЯТ ( $\Delta_{JT} = 0.69$  эВ), показывают, что эта температура существенно меньше величины расщепления. Следовательно, переход не может идти по механизму равнозаполнения расщепленных состояний. Для проверки предположения о возможном механизме перехода был рассчитан "адиабатический потенциал" для орторомбической фазы  $LaMnO_3$ . Потенциал представляет собой "мексиканскую шляпу" с двумя глубокими минимумами, соответствующими углам ЯТ искажений  $\Phi = 103^\circ$  и  $\Phi = -103^\circ$  (рис. 3). Высота барьера между минимумами составляет примерно 0.04 эВ на формульную единицу, что весьма близко к температуре перехода, откуда можно сделать вывод, что переход идет по механизму равнозаполнения минимумов на АП, что подтверждается резким увеличением факторов Дебая-Валлера вблизи температуры перехода [9]. Следовательно, возможным механизмом структурного фазового перехода в орторомбическом  $LaMnO_3$  является переход от статического к динамическому

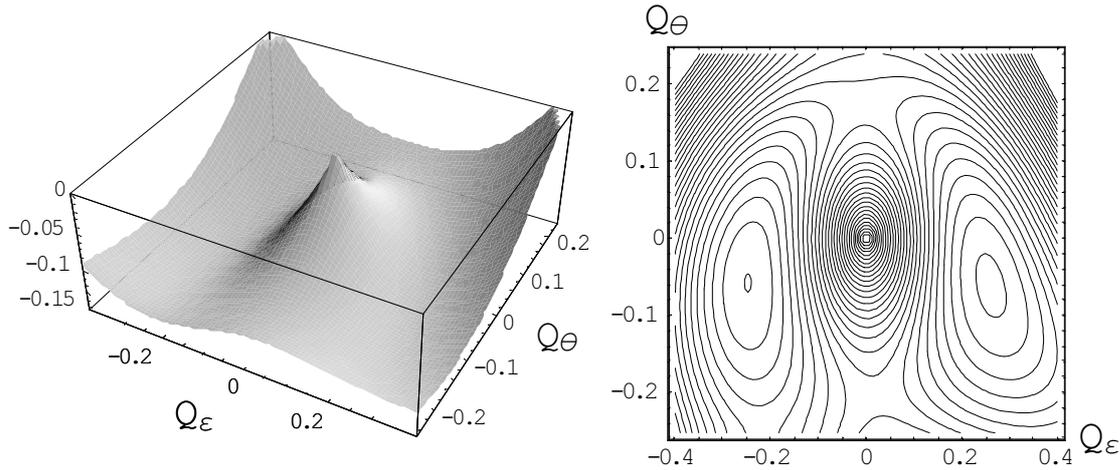


Рис. 3: Зависимость энергии кристалла в расчете на одну формульную единицу (в эВ) от величины  $Q_\theta$   $Q_\epsilon$  искажений

*ЭЯТ, выражающемуся в виде равнозаполнения вибронных состояний на дне АП.*

Моделирование приложения гидростатического давления показало общее уменьшение ЯТ искажений, но, в отличие от поворотных искажений, они не исчезают совсем даже при больших давлениях. С другой стороны, экспериментальное исследование [11] показывает выравнивание длин связей  $Mn - O$  с давлением при комнатных температурах, что означает исчезновение статических ЯТ искажений. По данным расчета величина барьера между минимумами на дне АП существенно уменьшается с приложением давления, что должно приводить к существенному уменьшению температуры перехода в  $O^*$  фазу, в которой статические ЯТ искажения не наблюдаются.

В чистом  $LaMnO_3$  моноклинная и ромбоэдрические фазы не наблюдаются. В дефектном  $LaMnO_3$  моноклинная фаза существует при низких температурах и при повышении температуры до, примерно,  $400\text{ K}$  переходит в ромбоэдрическую фазу [10]. В отличие от  $O'$  и  $O^*$  фаз,  $R$  и  $P$  фазы обладают разными пространственными группами симметрии, но между ними существует подгрупповая связь. Таким образом, переход в моноклинную фазу является структурным фазовым переходом второго рода, происходящим по одному неприводимому представлению  $R\bar{3}c$  группы. Это двукратно вырожденное колебательное  $E_g$  представление  $\Gamma$  точки ЗБ  $R\bar{3}c$  группы, которое совпадает с ЯТ активной  $R_{12}$  колебательной модой идеального перовскита. Следовательно, в моноклинной фазе присутствует кооперативный

Таблица 1: Величины ЯТ искажений

	$Q_\theta(1)$	$Q_\varepsilon(1)$	$Q_\theta(2)$	$Q_\varepsilon(2)$	$Q_\theta(3)$	$Q_\varepsilon(3)$	$Q_\theta(4)$	$Q_\varepsilon(4)$
Эксп. $Pnma$ [10]	-0.09	0.27	-0.09	0.27	-0.09	-0.27	-0.09	-0.27
Расч. $Pnma$	-0.06	0.26	-0.06	0.26	-0.06	-0.26	-0.06	-0.26
Эксп. $P2_1/b$ [10]	-0.04	0.18	0.03	-0.15	-0.04	-0.18	0.03	0.15
Расч. $P2_1/b$	-0.03	0.21	-0.03	-0.21	-0.03	-0.21	-0.03	0.21

Нумерация соответствует рисунку 4

статический ЭЯТ, отличающийся от ЭЯТ в орторомбической фазе: расположение ЯТ искажений соответствует  $R$  точке ЗБ идеального перовскита. Расчет параметров структуры моноклинной и ромбоэдрической фаз показал, что причиной возникновения статических ЯТ искажений в моноклинной фазе является кооперативный статический ЭЯТ. По данным расчета полной плотности фононных состояний и упругих постоянных моноклинная и ромбоэдрическая (без учета ЯТ вклада в энергии кристалла) фазы устойчивы относительно малых искажений. Но полная энергия кристалла, соответствующая оптимальной структуре, в моноклинной и ромбоэдрической фазе больше, чем в орторомбической, что объясняет отсутствие этих фаз в чистом  $LaMnO_3$ . По-видимому, для стабилизации этих фаз существенным оказывается наличие дефектов в подрешетке лантана, поскольку в ромбоэдрической фазе ионы лантана не смещаются относительно своего положения в идеальном перовските, а в моноклинной фазе их сдвиг существенно меньше, чем в орторомбической фазе. Однако исследование этого фактора затруднено в используемом в нашей работе приближении периодического кристалла.

Как и в случае перехода из  $O'$  в  $O^*$  фазу, температура перехода из  $P$  в  $R$  фазу слишком мала по сравнению с величиной ЯТ расщепления основного состояния иона марганца ( $\Delta_{JT} = 0.46$  эВ). Кроме того, симметрия ромбоэдрической фазы не допускает каких-либо ЯТ искажений и не расщепляет  ${}^5E_g$  основное состояние иона  $Mn^{3+}$ . Следовательно, ромбоэдрическая фаза будет неустойчива за счет ЭЯТ даже при температуре, превышающей температуру перехода. На основе вышеперечисленных аргументов делается вывод, что в ромбоэдрическом  $LaMnO_3$  присутствует кооперативный динамический ЭЯТ. Для проверки этого предположения был предпринят расчет "адиабатического потенциала" для  $R_{12}$  моды в ромбоэдрической фазе: зависимость энергии кристалла в расчете на примитивную ячейку от величины компонент  $R_{12}$  моды, которые обозначены как  $q_\theta$  и  $q_\varepsilon$ . Полученная

Таблица 2: Усредненные по направлениям упругие постоянные (ГПа)  
 $LaMnO_3$

	T=200 K <sup>1</sup>	T=250 K <sup>1</sup>	T=300 K <sup>1</sup>	T=400 K <sup>2</sup>	$R\bar{3}c^3$	$R\bar{3}c^4$	$P2_1/b^5$	$Pnma^5$
$C_{11}$	206	181	227	172	260	181	225	152
$C_{12}$	111	99	158	72	80	96	75	64
$C_{44}$	60	57	66	45	51	51	124	89

<sup>1</sup> [13]  $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$

<sup>2</sup> [12]  $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$

<sup>3</sup> Расчет без ЯТ вклада

<sup>4</sup> Расчет с учетом ЯТ вклада в энергии и динамической матрице кристалла и усреднением по дну АП

<sup>5</sup> Расчет с учетом ЯТ вклада в энергии и динамической матрице кристалла

зависимость энергии хорошо описывается следующим выражением:

$$E = \frac{k}{2} (q_\theta^2 + q_\varepsilon^2) - 2|V_e| \sqrt{q_\theta^2 + q_\varepsilon^2} + A (3q_\theta^2 q_\varepsilon - q_\varepsilon^3) \quad (11)$$

где  $k = 12$  эВ/Å<sup>2</sup>,  $|V_e| = 1.29$  эВ/Å и  $A = 0.0046$  эВ/Å<sup>3</sup>. Поскольку величина  $A$  достаточно мала, то система будет совершать "медленные вращения" на дне АП. Поэтому расчет наблюдаемых параметров структуры был произведен усреднением по положениям системы на дне АП.

Упругие постоянные в ромбоэдрическом  $LaMnO_3$  также могут быть рассчитаны исходя из предположения о кооперативном динамическом ЭЯТ. Усреднение матрицы упругих постоянных приводит к дополнительному размягчению упругих модулей, что является следствием учета ЯТ вклада при расчете упругих постоянных. Однако размягчение упругих постоянных не приводит к появлению гигантской анизотропии упругих модулей, что связано, прежде всего, со значительно меньшей величиной сдвига ионов лантана в структурах, соответствующих дну АП. Из сравнения с экспериментальными данными [12, 13], видно, что моделью кооперативного динамического ЭЯТ можно описывать среднелегированные манганиты в температурном интервале между  $T_{CO}$  и  $T_s$  (табл. 2).

Пространственное расположение электронных состояний ионов марганца (d орбиталей) задает *орбитальную структуру кристалла*, которую можно характеризовать углом орбитальной структуры  $\Phi$  (выр. 9)

В случае сильного ЭЯТ и слабого прямого взаимодействия между орбитальными состояниями ЯТ центров, орбитальная структура в  $LaMnO_3$  будет сильно зависеть от кристаллической. Если перенумеровать ионы мар-

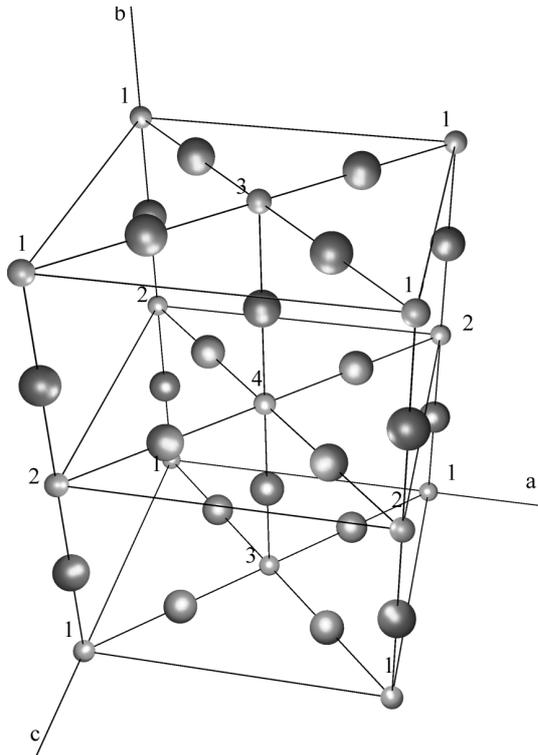


Рис. 4: Номера подрешеток ионов  $Mn^{3+}$

ганца в элементарной ячейке, как это сделано на рис. 4, то орбитальная структура в зависимости от фаз будет следующей:

$$\begin{aligned}
 O' : & \quad \Phi_1 = \Phi_2 = -\Phi_3 = -\Phi_4 \\
 O^* : & \quad \text{динамическая} \\
 P : & \quad \Phi_1 \approx \pi + \Phi_2 \approx \Phi_3 \approx \pi + \Phi_4 \approx \Phi \\
 R : & \quad \text{динамическая}
 \end{aligned} \tag{12}$$

Изменение координат ядер ионов приводит к изменению орбитальной структуры. Можно показать, что магнитная структура диэлектрических манганитов сильно связана с орбитальной структурой [14]. Следовательно, колебания решетки влияют на магнитные взаимодействия в диэлектрических манганитах. Данному вопросу посвящена следующая глава.

**Четвертая глава** (Динамика кристаллической и орбитальной структур  $LaMnO_3$ ) посвящена исследованию динамики решетки и орбитальной структуры в  $LaMnO_3$ . Расчеты динамики решетки были проведены с целью интерпретации спектров КР, анализа влияния ЯТ вклада на спектр КР и влияния колебаний на орбитальную и магнитную структуры  $LaMnO_3$  в различных фазах.

Особенность  $LaMnO_3$  заключается в наличии ЯТ вклада в энергии и динамической матрице кристалла. Этот вклад является существенно не парным, поэтому его нельзя учесть, изменяя парные потенциалы. В случае сильного эффекта ЯТ вклад в энергию можно аппроксимировать суммой вкладов от нижних листов адиабатических потенциалов (выр. (8)). Тогда выражение для динамической матрицы принимает следующий вид:

$$D_{k\alpha,n\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_n}} \left( F_{k\alpha,n\beta}^{CC} - \left[ F^{CS} [F^{SS}]^{-1} F^{SC} \right]_{k\alpha,n\beta} + F_{k\alpha,n\beta}^{JT} \right)_0 \quad (13)$$

где  $F^{CC}$  и  $F^{SS}$  матрицы вторых производных энергии кристалла (без ЯТ вклада), взятые по смещениям остовов  $C$  и оболочек  $S$  соответственно;  $F^{CS}$  и  $F^{SC}$  матрицы смешанных производных, взятых по смещениям остовов и оболочек ионов;  $F^{JT}$  матрица вторых производных ЯТ вклада (выр. (8)), взятых по смещениям остовов ионов.

Кристалл  $LaMnO_3$  в орторомбической фазе обладает АП с двумя глубокими минимумами. Это означает, что частоты фононов определяются вторыми производными по смещениям ионов, взятыми вблизи положения равновесия в одном из минимумов, и динамическая матрица определяется уравнением (13). Для расчета динамической мы используем равновесную, в рамках используемой модели, структуру и то же выражение для энергии, которое было использовано для оптимизации структуры кристалла.

Эксперименты показывают, что спектр КР орторомбических манганитов чувствителен к степени допирования кристаллов ионами стронция или кальция [15]. При допировании спектр меняется, во-первых, из-за изменения эффективной массы редкоземельного (РЗ) иона, во-вторых, из-за изменения эффективного заряда РЗ иона и, в-третьих, из-за эффективного изменения константы линейного ЯТ взаимодействия.

Для расшифровки спектра был предпринят расчет спектра КР в приближении, используемом в работе. А для выявления влияния эффективного уменьшения ЯТ константы был предпринят расчет зависимости спектра КР от  $|V_e|$ . Расчет показал, что наиболее яркие в спектре КР  $A_{1g}$  и  $B_{2g}$  линии являются активными в эффекте ЯТ и при уменьшении  $|V_e|$  интенсивность этих линий существенно уменьшается. В работе показано, что изменение интенсивности однозначно связано с изменением величины ЯТ искажений.

Как уже отмечалось выше, приложение гидростатического давления к чистому  $LaMnO_3$  приводит к уменьшению всех искажений кристалла, кроме того, согласно эксперименту, уменьшается и интенсивность линий в

спектре КР [11]. Моделирование приложения давления показало, что изменение интенсивности связано, прежде всего, с уменьшением величины искажений кристалла: в идеальном перовските отсутствует спектр КР первого порядка, а приложение давления изменяет орторомбический  $LaMnO_3$  таким образом, что он становится близок к неискаженному перовкиту.

Используя рассчитанную проектированную плотность фононных состояний, было проведено исследование влияние фононов на температурную зависимость обменных интегралов в орторомбическом  $LaMnO_3$ . Для вычисления температурной зависимости была использована модель квазистатического обмена [16], согласно которой электронная подсистема, а, следовательно, и магнитные взаимодействия, адиабатически следуют за колебательным движением ядер. Показано, что наблюдаемое на эксперименте [17] уменьшение по модулю обменного параметра  $J_b$  с температурой объясняется увеличением с температурой амплитуды колебаний апексного иона кислорода, а уменьшение по модулю обменного параметра  $J_{ac}$  объясняется уменьшением статических ЯТ искажений с температурой.

Вторая часть третьей главы посвящена описанию динамики решетки ромбоэдрического  $LaMnO_3$ . Как отмечалось выше, особенностью ромбоэдрических манганитов является возможное наличие кооперативного динамического эффекта ЯТ. При таком эффекте система совершает медленные “вращения” по желобу на дне АП. Вращение вдоль желоба соответствует уравнению  $q_\theta^2 + q_\varepsilon^2 = \tilde{\rho}^2 = const$  (выр. (11)). Поэтому для расчета наблюдаемых величин необходимо провести усреднение по вращениям вдоль желоба. Колебания ионов происходят значительно быстрее, чем вращения вдоль желоба, поэтому для получения частот фононов динамическая матрица была рассчитана для каждого положения на дне АП. Затем были получены частоты фононов на дне АП, после чего полученная зависимость была усреднена по значениям  $\tilde{\Phi}$ .

Спектр КР ромбоэдрического  $LaMnO_3$  значительно отличается от спектра КР сходного с ним по структуре ромбоэдрического  $LaAlO_3$  [18]. Главное отличие заключается в том, что наиболее интенсивные линии в спектре КР  $LaAlO_3$  расположены в низкочастотной части спектра и соответствует вращению кислородного октаэдра  $[AlO_6]$  вокруг оси третьего порядка, а интенсивность остальных линий спадает по мере увеличения частоты. В спектре КР ромбоэдрического  $LaMnO_3$  наиболее интенсивные линии расположены в высокочастотной области. Кроме того, исходя из анализа экспериментальных данных, наблюдается большее число линий, чем это разрешено симметрией кристалла. Приведенные соображения свиде-

тельствуют в пользу того, что мгновенная симметрия ромбоэдрического  $LaMnO_3$  ниже  $R\bar{3}c$ , что соответствует предположению о кооперативном динамическом эффекте ЯТ, при котором симметрия понижена до  $P\bar{1}$  группы. В  $P\bar{1}$  группе по сравнению с  $R\bar{3}c$  становятся разрешенными в КР спектре три дополнительные колебательные моды, которые преобразовывались в старой группе по  $A_{2g}$  неприводимому представлению. Однако, по данным расчета, две из этих трех мод являются слабоинтенсивными. Следовательно, появление новой линии в спектре КР ромбоэдрического  $LaMnO_3$  можно объяснить возникновением низкосимметричных искажений за счет динамического кооперативного ЭЯТ

**Приложение А** (Коэффициенты Ван-Флека) посвящено выводу проекций собственных векторов мод нормальных колебаний кристалла на локальные симметризованные координаты  $A_g$ ,  $E_g$  и  $T_{1g}$  типа октаэдра  $[MnO_6]$  для  $LaMnO_3$  в структуре идеального перовскита, в орторомбической и ромбоэдрической фазах. Кроме того, в приложении выписаны проекции смещений ионов, вызванных однородными деформациями, на локальные симметризованные координаты.

**Заключение.** В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Развита модель для расчета энергии решетки  $LaMnO_3$ . Качество модели было проверено сравнением полученных параметров структуры с экспериментальными значениями орторомбического  $LaMnO_3$ , сравнением частот КР. Кроме того, в рамках неэмпирического МО ЛКАО кластерного расчета получена константа линейного ЯТ взаимодействия. Ее величина свидетельствует в пользу того, что в  $LaMnO_3$  реализуется случай сильного ЭЯТ.
2. На основе полученной модели были проведены исследования возможных кристаллических и орбитальных структур в  $LaMnO_3$ . Показано, что в  $LaMnO_3$  могут реализовываться кристаллические структуры на основе  $R$  и  $M$  поворотов и орбитальные структуры в  $R$  и  $M$  точках ЗБ идеального перовскита, что соответствует  $Pnma$  (орторомбическая фаза),  $R\bar{3}c$  (ромбоэдрическая фаза) и  $P2_1/b$  (моноклинная фаза) пространственным группам симметрии. В каждой из этих фаз было проведено исследование формирования низкосимметричных искажений и орбитальной структуры. В орторомбической и моноклинной

фазах причиной возникновения ЯТ искажений является кооперативный статический ЭЯТ, тогда как в ромбоэдрической фазе сделано предположение о наличии кооперативного динамического ЭЯТ.

3. На основе расчетов АП  $LaMnO_3$  в орторомбической и ромбоэдрической фазах предложен сценарий перехода в высокотемпературные фазы, в которых отсутствуют статические ЯТ искажения: переход от статического к динамическому ЭЯТ.
4. Проведен расчет упругих постоянных для  $LaMnO_3$  во всех трех фазах, причем, расчет в ромбоэдрической фазе произведен с учетом усреднения по дну АП. Показано наличие гигантской анизотропии упругих модулей в орторомбическом  $LaMnO_3$ , причиной которой является статический ЭЯТ и сильная релаксация решетки при деформации кристалла. В моноклинной и ромбоэдрической фазах добавление ЯТ вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла приводит к размягчению упругих постоянных. Показано, что модель кооперативного динамического ЭЯТ позволяет описать экспериментальные данные по упругим постоянным средне легированных манганитов.
5. Проведено исследование влияния давления на структуру и динамику решетки орторомбического  $LaMnO_3$ . Показано, уменьшение искажений  $LaMnO_3$ , что соответствует эксперименту. Помимо уменьшения искажений, предсказано уменьшение температуры перехода в высокотемпературную фазу орторомбического  $LaMnO_3$ . Вследствие уменьшения низкосимметричных искажений предсказано снятие гигантской анизотропии упругих модулей.
6. Проведен расчет частот фононов, активных в КР, дисперсионных зависимостей фононов и полных плотностей фононных состояний в орторомбическом и ромбоэдрическом  $LaMnO_3$ . Проведено сравнение с имеющимися экспериментами и исследовано влияние ЯТ вклада. Показано, что появление новой линии в спектре КР ромбоэдрического  $LaMnO_3$  можно объяснить кооперативным динамическим ЭЯТ.
7. Проведено исследование влияния колебаний решетки на магнитные взаимодействия в орторомбическом и ромбоэдрическом  $LaMnO_3$  в рамках модели квазистатического обмена. Показано, что в орторомбическом  $LaMnO_3$  магнитные взаимодействия изменяются за счет

увеличения амплитуды тепловых колебаний фононов и за счет уменьшения статических ЯТ искажений. Показано, что приближение кооперативного динамического ЭЯТ позволяет объяснить наличие ферромагнитных взаимодействий в ромбоэдрических манганитах только за счет сверхобмена.

**Основные результаты** изложены в следующих работах

1. Никифоров А.Е., Попов С.Э., Шашкин С.Ю., Микроскопические расчеты структуры и свойств кристалла  $LaMnO_3$  // ФММ, 1999, **87**, No. 2, с 14-19
2. Никифоров А.Е., Попов С.Э., Шашкин С.Ю., Влияние давления на структуру и упругие свойства  $LaMnO_3$  // Оксиды. Физико-химические свойства. Сборник трудов V Всероссийской научной конференции. Екатеринбург. с. 343-344 (2000)
3. Nikiforov A. E., Popov S. E. The influence of the Jahn-Teller effect on phonons in  $LaMnO_3$  // Phys. B, 2000, **276**, p 772-773
4. Gontchar L. E., Nikiforov A. E., Popov S. E. Interplay between orbital, charge and magnetic orderings in  $R_{1-x}A_xMnO_3$  // JMMM, 2001, **223**, No. 2, p 175-191
5. Гончарь Л.Э., Никифоров А.Е., Попов С.Э., Спектр антиферромагнитного резонанса в  $LaMnO_3$ : взаимосвязь орбитальной структуры и магнитных свойств // ЖЭТФ, 2000, **18**, No. 6, с. 1411-1420
6. Никифоров А.Е., Попов С.Э., Динамика решетки  $LaMnO_3$ : связь решеточных и орбитальных степеней свободы // ФТТ, 2001, **43**, No. 6, с. 1411-1420
7. Гончарь Л.Э., Никифоров А.Е., Попов С.Э., Antiferromagnetic resonance spectrum in lanthanum manganite // ФММ, 2001, прил.1 к т. **91**, с. 224-227
8. Никифоров А.Е., Попов С.Э., Влияние температуры на орбитальную и магнитную структуры  $LaMnO_3$  // XXIX Международная зимняя школа физиков-теоретиков, Коуровка-2002, 2002, Тезисы докладов, с. 63

9. Nikiforov A. E., Popov S. E. The lattice dynamics of  $LaMnO_3$ : the role of the orbital degrees of freedom // Appl. Phys. A, 2002, **74** suppl, p. s1743-s1745

## Список литературы

- [1] Локтев В. М., Погорелов Ю. Г., Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов // ФНТ, 2000, **26**, No. 3, с. 231-236
- [2] Catlow C. R. A., Mackrodt W. C., Computer Simulation of Solids // Berlin, 1982, 320p.
- [3] Шашкин С. Ю., Мазуренко В. Г., Никифоров А. Е., Неэмпирический расчет упругих, диэлектрических свойств и фононных спектров кристалла KF. // ФТТ, 1987, **29**, No. 5, с. 1576-1578.
- [4] Никифоров А. Е., Шашкин С. Ю., Полуэмпирическая модель для расчета динамики решетки ян-теллеровского оксида  $La_2CuO_4$ . // ФТТ, 1997, **39**, No. 6, с. 1094-1100
- [5] Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem., 1993, **14**, 1347-1363
- [6] Granovsky A. A., <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [7] Kanamori J., Crystal distortion in magnetic compounds. // J. Apl. Phys **31**, N 5, 1960, 14s-23s
- [8] Кугель К. И., Хомский Д. И., Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов // УФН, 1982, **136**, No. 4., с. 621-662
- [9] Rodriguez-Carvajal J., Hennion M., Moussa F., Moudden A. H., Pinsard L., Revcolevschi A. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric  $LaMnO_3$  // Phys. Rev., 1998, **B57**, No. 6, p. R3189-3192
- [10] Huang Q., Santoro A., Lynn J. W., Erwin R. W., Borchers J. A., Peng J. L., Greene R. L. Structure and Magnetic Order in Undoped Lanthanum Manganite // Phys. Rev., 1997, **B55**, No. 22, p. 14987-14999

- [11] Loa I., Adler P., Grzechnik A., Syassen K., Schwarz U., Hanfland M., Rozenberg G. Kh., Gorodetsky P., and Pasternak M. P., Pressure-Induced Quenching of the Jahn-Teller Distortion and Insulator-to-Metal Transition in  $LaMnO_3$  // Phys. Rev. Lett. V 87 No. 12 pp (125501-1 - 125501-4) 2001
- [12] Hazama H., Nemoto Y., Goto T., Asamitsu A., Tokura Y., Ultrasonic study of perovskite manganites  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  // Phys. B, 2000, **281-282**, p 487-488
- [13] Darling T. W., Migliori A., Moshopoulou E. G., Trugman S. A., Neumeier J. J., Sarrao J. L., Bishop A. R., Thompson J. D., Measurement of the elastic tensor of a single crystal of  $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$  and its response to magnetic fields // Phys. Rev., 1998, **B57**, No. 9, p. 5093-5097
- [14] Никифоров А. Е., Гончарь Л. Э., Влияние орбитального упорядочения на формирование магнитной структуры в ян-теллеровском магнетике  $LaMnO_3$  // ФТТ, 2000, **42**, вып. 6, с 1038-1042
- [15] Podobedov V. B., Weber A., Romero D. B., Rice J. R., Drew H. D., Effect of structural and magnetic transition in  $La_{1-x}M_xMnO_3$  ( $M = Sr, Ca$ ) single crystals in Raman scattering // Phys. Rev., 1998, **58B**, No. 1, p. 43-46
- [16] Goodenough J. B., Wold A., Arnett R. J., Menyuk N., Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing  $Mn^{3+}$  // Phys. Rev., 1961, **124**, No. 2, 373
- [17] Huber D. L., Alejandro G., Caneiro A., Causa M. T., Prado F., Tovar M., Oseroff S. B., EPR line widths in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ :  $0 < x < 1$  // Phys. Rev. **B60** (1999), No3, p 12155-12161
- [18] Abrashev M. V., Litvinchuk A. P., Iliev M. N., Meng R. L., Popov V. N., Ivanov V. G., Chakalov R. A., Thomsen C., Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites  $LaAlO_3$  and  $LaMnO_3$  // Phys. Rev., 1999, **B59**, 4146.

Подписано в печ. 7.05.03. Формат 60 × 84 1/16.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100. Зак. N<sup>o</sup> 179

Отпечатано в ИПЦ «Изд-во УрГУ»

г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.