

Структура, электронные и магнитные свойства LaTiO_3

© А.А. Можегоров, А.Е. Никифоров, А.В. Ларин, А.В. Ефремов, Л.Э. Гончарь, П.А. Агзамова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: a_mozhegorov@mail.ru

Представлена модель соединения LaTiO_3 , учитывающая сильную связь кристаллической, орбитальной и магнитной подсистем этого кристалла. Взаимодействие решетки с электронной структурой в данном веществе описано вибранным гамильтонианом, константы которого рассчитаны неэмпирическим методом Хартри–Фока–Рутаана с учетом электронных корреляций. Показано, что в образовании орбитальной структуры LaTiO_3 принимают существенное участие вторые соседи иона Ti^{3+} . Орбитально-зависимые сверхобменные взаимодействия в LaTiO_3 описаны в рамках модели Хаббарда и находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Работа частично поддержана грантом РФФИ–„Урал“ (№ 04-02-96078) и Фондом „Династия“.

PACS: 71.70.Ch, 71.70.Ej, 71.70.Gm, 75.10.Dg, 75.25.-m

1. Введение

Титанат лантана по кристаллической структуре относится к слабоискаженным кубическим перовскитам с общей формулой RMO_3 ($R = \text{Y}$ или редкоземельный ион, $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$, другой $3d$ -металл). Электронное состояние иона Ti^{3+} с одним электроном в $3d$ -оболочке сильно вырождено, поэтому в LaTiO_3 можно предположить сильную электрон-решеточную связь. Интерес к этому соединению в настоящее время возрастает, чему, с одной стороны, способствует изоструктурность этого соединения манганитам с колоссальным магнито-сопротивлением и ВТСП-купратам, а с другой — относительная простота электронного состояния титанатов (конфигурация иона $\text{Ti}^{3+} - 3d^1$).

Между тем экспериментально обнаруженные свойства LaTiO_3 до сих пор не имеют ясного модельного описания. К числу таких свойств относятся необычайно малая величина магнитного момента (около $0.5 \mu_B/\text{ion}$) [1,2]; магнитная структура преимущественно G -типа [2]; синглетное основное состояние, отделенное от ближайшего возбужденного щелью $W \sim 0.23 \text{ eV}$ [3,4]; изотропный спектр спиновых волн [5].

Попытки построения модели, объясняющей наблюдаемые свойства титаната лантана [6–8], оказались не вполне успешными [9–14]. Микроскопические же расчеты в рамках различных приближений [10–14], принятые к настоящему времени, хотя и воспроизводят те или иные детали экспериментальной картины рассматриваемого соединения, но страдают отсутствием описания механизмов ее формирования.

Настоящая работа проделана с целью построения модели соединения LaTiO_3 с учетом взаимосвязи решеточных, орбитальных и магнитных степеней свободы в нем. Исходя из анализа экспериментально определенной кристаллической структуры [1] нами получена сначала орбитальная, а затем и магнитная структура титаната лантана; вскрыты их взаимосвязь и механизмы формирования. Результаты предложенного модельного описания

LaTiO_3 находятся в согласии с экспериментальными данными и могут быть обобщены на ряд редкоземельных перовскитов с $3d$ -элементами.

2. Кристаллическая структура

Титанат лантана обладает пространственной группой симметрии $Pnma$ (№ 62 IT [15]). Эта орторомбическая фаза формируется из кубической фазы идеального перовскита за счет искажений окружения иона Ti^{3+} . Шесть ионов O^{2-} составляют октаэдрическое окружение иона Ti^{3+} , вторыми соседями которого являются восемь ионов La^{3+} , находящихся в вершинах куба (рис. 1). Смещения ионов кислорода и лантана из их положений в идеальном перовските можно характеризовать симметризованными смещениями Q_α и Q_α^{La} .

Симметрией кристалла разрешены следующие смещения: Q_ϵ, Q_θ и Q_θ^{La} — E_g -типа; Q_ξ, Q_η, Q_ξ и $Q_{\xi,1}^{\text{La}}, Q_{\eta,1}^{\text{La}}, Q_{\xi,2}^{\text{La}}, Q_{\eta,2}^{\text{La}}, Q_{\xi,2}^{\text{La}}$ — T_{2g} -типа; Q_x, Q_y, Q_z и $Q_x^{\text{La}}, Q_y^{\text{La}}$,

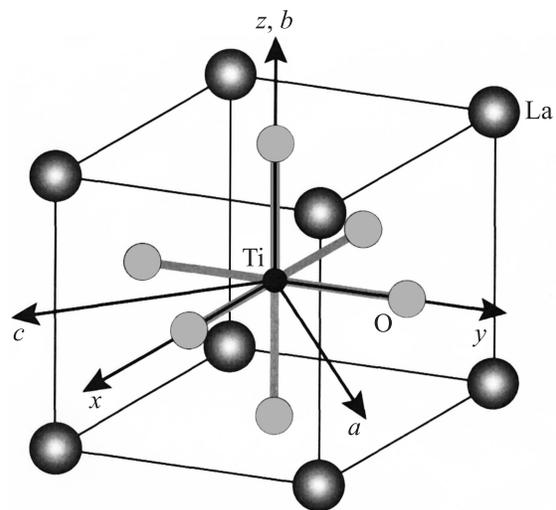


Рис. 1. Кристаллическое окружение Ti^{3+} в LaTiO_3 .

Таблица 1. Величины искажений окружения Ti^{3+} в $LaTiO_3$ (кластер с центром (0,0,0))

Искажение октаэдра O^{2-}	Величина, Å	Искажение куба La^{3+}	Величина, Å
Q_θ	-0.012	θ_θ^{La}	-0.024
Q_ε	-0.025		
Q_ξ	-0.010	$Q_{\xi,1}^{La}$	-0.079
Q_η	-0.037	$Q_{\eta,1}^{La}$	0.079
Q_ζ	-0.019		
Q_x	0.686	$Q_{\xi,2}^{La}$	0.388
Q_y	0.639	$Q_{\eta,2}^{La}$	0.388
Q_z	-0.676	$Q_{\xi,2}^{La}$	-0.039

Примечание. Структурные данные для расчета искажений взяты из работы [1].

Q_z^{La} — T_{1g} -типа. Симметрии не противоречат также и искажения Q_{A1} и Q_{A1}^{La} — A_{1g} -типа, но, когда кристалл не находится под давлением, их можно не рассматривать. Как показано далее, искажения Q_x^{La} , Q_y^{La} и Q_z^{La} слабо влияют на электронное строение Ti^{3+} , поэтому мы их учитывать не будем.

Величины искажений, вычисленные по структурным данным [1], приведены в табл. 1. В ячейке $LaTiO_3$ есть четыре различных иона Ti^{3+} , вокруг каждого из которых расположены кислородный октаэдр и лантано-вый куб, поэтому величины и знаки искажений различных центров меняются согласно симметрии кристалла. Анализ показывает, что структура данного кристалла формируется искажениями Q_x , Q_y , Q_z (T_{1g} -типа) и $Q_{\xi,1}^{La}$, $Q_{\eta,1}^{La}$, $Q_{\xi,2}^{La}$, $Q_{\eta,2}^{La}$, $Q_{\xi,2}^{La}$ (T_{2g} -типа). Остальные искажения являются сопутствующими.

3. Основное состояние иона Ti^{3+}

Рассмотрим формирование электронного состояния иона Ti^{3+} в $LaTiO_3$. Взаимодействие электронной подсистемы кристалла с решеткой, или так называемое электрон-фононное взаимодействие, не удастся описать в $LaTiO_3$ в линейном приближении с помощью оператора H_{lin} (1) по двум причинам. Во-первых, данные табл. 1 показывают, что в орторомбической фазе $LaTiO_3$ присутствуют значительные искажения T_{1g} -типа (Q_x , Q_y , Q_z). Эти искажения не могут взаимодействовать с электронным t_{2g} -состоянием линейно, однако из квадратичных по ним членов можно сформировать инварианты типа A_{1g} , E_g и T_{2g} . Возможно только взаимодействие (H_{QQ} в (1)) таких инвариантов с указанным электронным состоянием [16]. Оно оказалось существенным, так как T_{1g} -искажения в титанате лантана велики.

Во-вторых, необходим учет взаимодействия электронного состояния иона Ti^{3+} со смещениями его следующих за ближайшими соседями (H_R) — ионов La^{3+} . Расчет показал (см. далее), что влияние искажений куба вторых соседей на расщепление W является определяющим, как

было предложено в работах [8,9]. Смещения T_{1g} -типа при этом не учитывались, так как их квадраты (из которых можно составить инварианты, взаимодействующие с электронным состоянием Ti^{3+}) на порядок меньше линейных E_g - и T_{2g} -типа искажений куба La^{3+} .

Таким образом, полный вибранный гамильтониан, которым мы будем описывать основное состояние иона Ti^{3+} в титанате лантана, следующий:

$$\begin{aligned}
 H_{vib} = H_{lin} + H_{QQ} + H_R = & \left\{ V_e(Q_\theta X_\theta + Q_\varepsilon X_\varepsilon) \right. \\
 & + V_t(Q_\xi X_\xi + Q_\eta X_\eta + Q_\zeta X_\zeta) \left. \right\} + \left\{ V_a(Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) X_{A1} \right. \\
 & + V_b \left[(2Q_z^2 - Q_x^2 - Q_y^2) X_\theta + \sqrt{3}(Q_x^2 - Q_y^2) X_\varepsilon \right] \\
 & + V_c(Q_y Q_z X_\xi + Q_x Q_z X_\eta + Q_x Q_y X_\zeta) \left. \right\} \\
 & + \left\{ V_e^R(Q_\theta^R X_\theta + Q_\varepsilon^R X_\varepsilon) + V_t^R[(Q_{\xi,1}^R + Q_{\xi,2}^R) X_\xi \right. \\
 & \left. + (Q_{\eta,1}^R + Q_{\eta,2}^R) X_\eta + (Q_{\xi,1}^R + Q_{\xi,2}^R) X_\zeta] \right\}. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь X_α — орбитальные операторы, записанные в базисе t_{2g} -функций $\{\xi, \eta, \zeta\}$, V_Γ — постоянные вибранный связи.

Постоянные вибранный связи были найдены из *ab initio* расчета, который производился с использованием пакета GAMESS [17] в многоконфигурационном приближении самосогласованного поля [18]. В это приближение по теории возмущений вводились корреляционные поправки к энергии — так называемые MP-2 поправки [19].

Значения V_Γ приведены в табл. 2. Использование этих констант в (1) дает следующие волновые функции четырех ионов Ti^{3+} в ячейке (базис $\{\xi, \eta, \zeta\}$): $\psi_0^1 = (-0.610, -0.511, 0.605)$, $\psi_0^2 = (-0.610, -0.511, -0.605)$, $\psi_0^3 = (-0.511, -0.610, 0.605)$, $\psi_0^4 = (-0.511, -0.610, -0.605)$. Эта орбитальная структура схематично изображена на рис. 2. Основную роль в ее формировании играют T_{1g} -искажения кислородного октаэдра и T_{2g} -искажения куба лантанов. Определяющими при этом являются вклады в (1), содержащие V_c и V_t^R .

Расчетная величина расщепления $W = 0.19$ eV. Для сравнения величина расщепления, полученная в точечных зарядах, $W_{PC} = 0.21$ eV, а определенная из экспе-

Таблица 2. Значения постоянных вибранный связи

Константа	Величина, eV/Å
V_e	-1.109
V_t	-0.722
V_a	-0.035
V_b	0.039
V_c	0.074
V_e^R	-0.164
V_t^R	-0.136

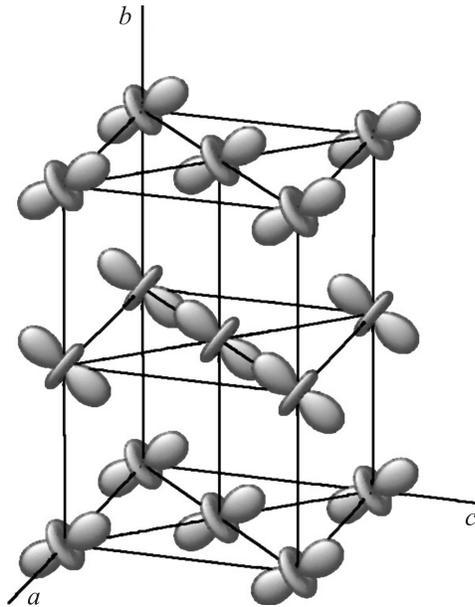


Рис. 2. Схематическое изображение орбитальной структуры LaTiO_3 .

риментов по спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS) [3] и рамановского рассеяния [4] $W_{\text{exp}} \sim 0.23$ eV.

В нашем моделировании третий по энергии уровень отстоит от второго на 0.29 eV, т.е. второй и третий уровни почти вырождены и отделены от основного заметной щелью W . Такая схема расщепления согласуется с результатами зонных расчетов [13] и расчетов в модели точечных зарядов [11], предпринятых ранее.

4. Сверхобменное взаимодействие в LaTiO_3

Для описания магнитных взаимодействий в LaTiO_3 используется эффективный спин-гамильтониан [20], который включает изотропный сверхобмен, взаимодействие Дзялошинского–Мория (ДМ), симметричную анизотропию и взаимодействие с внешним магнитным полем

$$H_{\text{eff}} = J_{ij}(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) + \mathbf{D}_{ij}(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) + S_i^\alpha A_{ij}^{\alpha\beta} S_j^\beta + H^\alpha g_i^{\alpha\beta} S_i^\beta. \quad (2)$$

Орбитально-зависимые параметры этого гамильтониана можно найти в рамках модели Хаббарда [20–22]. Для ионов $\text{Ti}^{3+}(A)$ и $\text{Ti}^{3+}(B)$, расположенных вдоль оси b , параметр изотропного сверхобмена J с учетом почти кубической симметрии кристалла будет иметь следующий вид:

$$J_{AB} = \left[j_0 + j_1^\theta (X_\theta^A + X_\theta^B) + j_2^{\theta\theta} X_\theta^A X_\theta^B + j_2^{\varepsilon\varepsilon} X_\varepsilon^A X_\varepsilon^B + j_2^{\xi\xi} X_\xi^A X_\xi^B \right]. \quad (3)$$

Здесь коэффициенты j выражаются через параметры модели Хаббарда: электростатическое взаимодействие

двух электронов на одном узле U и интегралы переноса электрона между одноименными и разноименными орбиталями соседних узлов t и t' :

$$j_0 = \frac{4}{9} \frac{t^2 + t'^2}{U}, \quad j_1^\theta = j_2^{\theta\theta} = j_0, \\ j_2^{\varepsilon\varepsilon} = 3j_0, \quad j_2^{\xi\xi} = 2 \frac{t^2}{U}. \quad (4)$$

Параметры $U \approx 3.20$ eV, $t \approx 0.24$ eV, $t' \approx 0.08$ eV, рассчитанные в приближении локальной электронной плотности $\text{LDA} + U$, были взяты из работы [13]. Использование параметров, полученных таким способом, возможно, так как известно, что в приближении LDA величины t , t' определяются надежно, а неточность в вычислении U (порядка 15%) не сказывается на характере обменных взаимодействий. Усредняя оператор (3) на орбитальных функциях основного состояния, получим для пары ионов вдоль оси b : $J_b = J_{AB} = 15.0$ meV. Для взаимодействия в плоскости ac такой же расчет дает $J_{ac} = 22.1$ meV. Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментом по наблюдению спиновых волн [5], который дает параметр изотропного сверхобмена $J_b = J_{ac} = 15.5 \pm 1$ meV.

Аналогичным образом, используя известные методики [20,22], можно найти параметры антисимметричного анизотропного сверхобмена (ДМ-взаимодействия) \mathbf{D}_{ij} и симметричного анизотропного сверхобмена $A_{ij}^{\alpha\beta}$. Их значения таковы: $\mathbf{D}_b = (-2.10, 3.20, 0)$ и $(A_b^{xx}, A_b^{yy}, A_b^{zz}) = (-0.07, -0.17, -0.001)$, $(A_b^{xy}, A_b^{xz}, A_b^{yz}) = (-0.11, 0, 0)$. Длина вектора \mathbf{D}_b , полученного нами, составляет 3.8 meV, а оценка из эксперимента дает $D \approx 1.1$ meV. Величина $g_i^{\alpha\beta}$ мало зависит от орбитальной структуры и приближенно может считаться константой, равной 2.

Знание сверхобменных параметров кристалла LaTiO_3 дает возможность моделировать спектры спиновых волн и антиферромагнитного резонанса в нем, а также рассматривать зависимости этих спектров от внешних параметров (величины и направления магнитного поля, температуры и т.д.).

5. Заключение

В настоящей работе на основе современных представлений о взаимосвязи решеточных, орбитальных и магнитных степеней свободы в сильно коррелированной системе построена модель кристалла LaTiO_3 . Показано, что орбитальная структура данного соединения формируется под сильным воздействием вторых соседей (ионов La^{3+}). В отличие от предыдущих работ объяснены механизмы взаимного влияния кристаллической решетки, орбитального состояния ионов Ti^{3+} и магнитной подсистемы LaTiO_3 . Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, R. Schmitz, E. Müller-Hartmann, M. Braden. *Phys. Rev. B* **68**, 060 401 (2003).
- [2] G.I. Meijer, W. Henggeler, J. Brown, O.-S. Becker, J.G. Bednorz, C. Rossel, P. Wachter. *Phys. Rev. B* **59**, 11 832 (1999).
- [3] M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, G. Ghiringhelli, H. Roth, M. Cwik, T. Lorenz, C. Schüßler-Langeheine, S.V. Streltsov, A.S. Mylnikova, V.I. Anisimov, C. de Nadai, N.B. Brookes, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, T. Mizokawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, D.I. Khomskii, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056 401 (2005).
- [4] C. Ulrich, A. Gössling, M. Grüninger, M. Guennou, H. Roth, M. Cwik, T. Lorenz, G. Khaliullin, B. Keimer. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157 401 (2006).
- [5] B. Keimer, D. Casa, A. Ivanov, J.W. Lynn, M. Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, Y. Taguchi, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3946 (2000).
- [6] G. Khaliullin, S. Maekawa. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3950 (2000).
- [7] M. Mochizuki, M. Imada. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167 203 (2003).
- [8] M. Mochizuki, M. Imada. *New. J. Phys.* **6**, 154 (2004).
- [9] V. Fritsch, J. Hemberger, M.V. Eremin, H.-A. Krug von Nidda, F. Lichtenberg, R. When, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **65**, 212 405 (2002).
- [10] E. Pavarini, S. Biermann, A. Poteryaev, A.I. Lichtenstein, A. Georges, O.K. Andersen. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 176 403 (2004).
- [11] R. Schmitz, O. Entin-Wohlman, A. Aharony, A.B. Harris, E. Müller-Hartmann. *Phys. Rev. B* **71**, 144 412 (2005).
- [12] S.V. Streltsov, A.S. Mylnikova, A.O. Shorikov, Z.V. Pchelkina, D.I. Khomskii, V.I. Anisimov. *Phys. Rev. B* **71**, 245 114 (2005).
- [13] I.V. Solovyev. *Phys. Rev. B* **74**, 054 412 (2006).
- [14] В.В. Игламов, М.В. Еремин. *ФТТ* **49**, 221 (2007).
- [15] M.I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, H. Wondratschek. *Acta Cryst. A* **62**, 115 (2006).
- [16] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах*. Наука, М. (1983). 336 с.
- [17] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [18] M.W. Schmidt, M.S. Gordon. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49**, 233 (1998).
- [19] H. Nakano. *J. Chem. Phys.* **99**, 7983 (1993).
- [20] В.Я. Митрофанов, А.Е. Никифоров, В.И. Черепанов. *Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах*. Наука, М. (1985). 144 с.
- [21] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *УФН* **136**, 621 (1982).
- [22] T. Moriya. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).