

# СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТИТАНАТАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

*П. А. Агзамова\*, Ю. В. Лескова, А. Е. Никифоров*

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина  
620002, Екатеринбург, Россия*

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

Проведен микроскопический расчет наведенных магнитных сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов  $^{139}\text{La}$  и  $^{89}\text{Y}$  в  $\text{LaTiO}_3$  и  $\text{YTiO}_3$ . Проанализирована зависимость сверхтонких полей от орбитальной и магнитной структур исследуемых соединений. Проведен сравнительный анализ расчетных и известных экспериментальных данных, который подтвердил наличие в титанатах лантана и иттрия статической орбитальной структуры.

DOI: 10.7868/S0044451013050194

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксиды переходных металлов с орбитальным вырождением привлекают повышенное внимание исследователей. Образовалось новое направление в физике твердого тела — «орбитальная физика» [1], описывающая необычные свойства этих материалов с учетом особенностей, привнесенными орбитальным вырождением (орбитальная структура, эффект Яна–Теллера, орбитально зависимое обменное взаимодействие). Перовскитные оксиды  $\text{RMO}_3$  (где  $\text{R} = \text{Y}, \text{La}$  и другие трехвалентные редкоземельные ионы,  $\text{M} = 3d$ -ион) являются типичными объектами этого направления. Среди них титанаты ( $\text{RTiO}_3$ ) кажутся ключевыми материалами для исследования сильной связи решеточных, спиновых и орбитальных степеней свободы.

Титанаты с одним  $d$ -электроном в  $t_{2g}$ -оболочке являются удобными объектами для выяснения вопросов: имеется ли в подрешетке титана статическая орбитальная структура [2, 3] или реализуется состояние орбитальной жидкости [4, 5]; какова роль ян-теллеровских искажений; почему  $\text{LaTiO}_3$  является антиферромагнетиком G-типа с  $T_N = 140 \text{ K}$  [6],

а изоструктурный  $\text{YTiO}_3$  [7] — ферромагнетиком с  $T_C = 25 \text{ K}$ .

Первая попытка прояснить микроскопическую природу необычных свойств титанатов была сделана Халиуллиным и Маекава [4]. Они предложили модель орбитальной жидкости, которая объясняла редукцию магнитного момента титана порядка  $0.5\mu_B$  в  $\text{LaTiO}_3$  [5] и изотропный спектр спиновых волн [8]. Однако модель противоречила результатам ЯМР-экспериментов на  $^{47,49}\text{Ti}$  [9], некоторым расчетам в модели кристаллического поля [3, 10] и зонным расчетам [11]. Результаты расчетов показывают, что основной уровень иона  $\text{Ti}^{3+}$  — орбитальный синглет, отделенный от возбужденного уровня щелью порядка  $0.12\text{--}0.25 \text{ эВ}$ , — слишком большой для проявления орбитальных флуктуаций. Тем не менее, рамановские эксперименты [12] указывают на присутствие орбитальных флуктуаций в основном состоянии. Таким образом, роль орбитальных флуктуаций в титанатах на сегодняшний день до конца не выяснена.

Орбитальная структура определяет тип и код магнитного порядка в кристаллах титанатов [3, 10]. Орбитальные флуктуации могут изменить код магнитной структуры [10]. Тип и код магнитной структуры определяют величину и направление индуцированного магнитного поля на ядрах диамагнитных катионов  $\text{La}$  и  $\text{Y}$ , детектируемых в ЯМР-экспериментах [13].

\*E-mail: polina.agzamova@usu.ru

Эксперименты ЯМР на ядре  $^{47,49}\text{Ti}$  позволяют детектировать локальный орбитальный порядок, в то время как ЯМР на  $^{139}\text{La}$  ( $^{89}\text{Y}$ ) зависит от всей картины орбитального и магнитного порядка. Поэтому исследование сверхтонких полей на ядрах La и Y может дать более полную картину орбитального и магнитного упорядочений в титанатах.

В данной работе проведен расчет индуцированных магнитных полей на ядрах La и Y в  $\text{LaTiO}_3$  и  $\text{YTiO}_3$ , проанализирована зависимость от кристаллической, орбитальной и магнитной структур и проведено сравнение с экспериментом.

## 2. СВЕРХТОНКИЕ ПОЛЯ В ТИТАНАТАХ И ИХ СВЯЗЬ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ, ОРБИТАЛЬНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРАМИ

Проблема вычисления наведенных сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов в магнитных веществах стоит давно и решалась разными методами [14, 15]. Применительно к титанатам эта проблема остается актуальной до сих пор, так как к настоящему времени нет теоретических работ, связанных с расчетами наведенных сверхтонких полей в этих соединениях.

Межатомная гибридизация  $d$ -электронов титана и  $s$ - и  $p$ -электронов лантана и иттрия определяет

зависимость сверхтонкого поля на ядре выбранного иона от распределения спинов и ориентации орбиталей на ионах соседних узлов кристаллической решетки, т. е. от кристаллической, спиновой и орбитальной структур исследуемого вещества. В результате вид сверхтонких полей сильно зависит от конкретного типа этих структур. По своей кристаллической структуре титанаты относятся к так называемым квазикубическим перовскитам. На рис. 1 представлена элементарная кристаллическая ячейка титанатов, которая в первом приближении считается кубической. В этом приближении ян-теллеровские ионы  $\text{Ti}^{3+}$  (конфигурация  $3d^1$ ), расположенные в вершинах куба, оказываются в эквивалентных позициях. Им соответствует трехкратно вырожденное орбитальное состояние с волновыми функциями  $\xi, \eta, \zeta$  с симметриями типа  $yz, xz, xy$ .

При низких температурах титанаты обладают искаженной орторомбической структурой [16, 17] вследствие искажений кислородных октаэдров (смещений ионов кислорода), а также сдвигов ионов La или Y (пространственная группа симметрии  $Pnma$ ). Искажение кристаллической структуры титанатов делает неэквивалентными состояния ионов Ti в узлах 1, 2, 3, 4, которые переходят друг в друга под действием операции симметрии  $Pnma$  (рис. 1). Волновые функции основных состояний ионов  $\text{Ti}^{3+}$ , находящихся в разных позициях ( $Pnma$ ), вычисленные в работах [10, 18], описываются выражениями

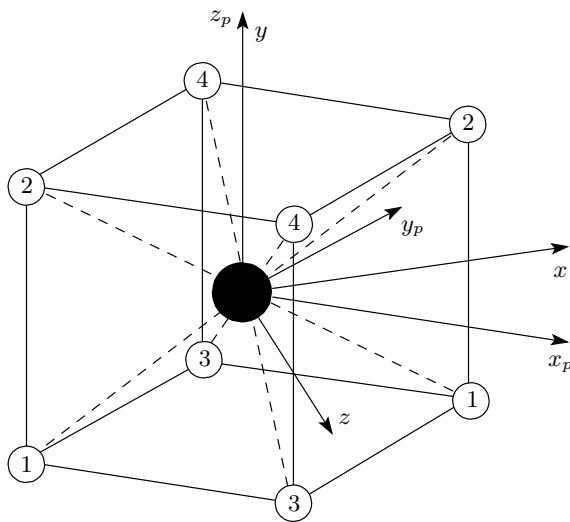


Рис. 1. Кристаллическая структура титанатов: в вершинах — ионы Ti; в центре — ион R ( $R = \text{La}, \text{Y}$ ); числами обозначены подрешетки;  $x_p, y_p, z_p$  — псевдокубическая система координат;  $x, y, z$  — орторомбическая система координат

$$\begin{aligned}
 \psi_1(\text{LaTiO}_3) &= m\xi + n\eta + p\zeta, \\
 \psi_2(\text{LaTiO}_3) &= -m\xi - n\eta + p\zeta, \\
 \psi_3(\text{LaTiO}_3) &= n\xi + m\eta + p\zeta, \\
 \psi_4(\text{LaTiO}_3) &= -n\xi - m\eta + p\zeta, \\
 m &= -0.612, \quad n = -0.449, \quad p = 0.651; \\
 \psi_1(\text{YTiO}_3) &= -m\xi + p\zeta, \\
 \psi_2(\text{YTiO}_3) &= m\xi + p\zeta, \\
 \psi_3(\text{YTiO}_3) &= -m\eta + p\zeta, \\
 \psi_4(\text{YTiO}_3) &= m\eta + p\zeta, \\
 m &= 0.579, \quad p = 0.764.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Магнитная структура титанатов также является четырехподрешеточной. Оказалось, что вместо средних значений спинов подрешеток  $S_1, S_2, S_3, S_4$  в конкретных расчетах удобно использовать их линейные комбинации, выраженные через векторы магнитных структур:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F} &= S_1 + S_2 + S_3 + S_4, & \mathbf{A} &= S_1 - S_2 + S_3 - S_4, \\
 \mathbf{G} &= S_1 - S_2 - S_3 + S_4, & \mathbf{C} &= S_1 + S_2 - S_3 - S_4.
 \end{aligned} \tag{2}$$

В частности, через компоненты векторов  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{G}$  удобно выражать компоненты сверхтонких полей на ядрах  $^{139}\text{La}$  и  $^{89}\text{Y}$  ( $H_n^\alpha$ ):

$$H_n^\alpha = a_{\alpha\beta}A_\beta + g_{\alpha\beta}G_\beta + c_{\alpha\beta}C_\beta + f_{\alpha\beta}F_\beta, \quad (3)$$

где  $a_{\alpha\beta}$ ,  $g_{\alpha\beta}$ ,  $c_{\alpha\beta}$ ,  $f_{\alpha\beta}$  — константы сверхтонкого взаимодействия, имеющие вид тензоров, симметрия которых определяется симметрией окружения рассматриваемого ядра. Положение иона лантана описывается точечной группой симметрии  $C_s$ . Поэтому в орторомбической системе координат тензоры  $a_{\alpha\beta}$ ,  $g_{\alpha\beta}$ ,  $c_{\alpha\beta}$ ,  $f_{\alpha\beta}$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta} &= \begin{pmatrix} 0 & a_{xy} & 0 \\ a_{yx} & 0 & a_{yz} \\ 0 & a_{zy} & 0 \end{pmatrix}, \\ g_{\alpha\beta} &= \begin{pmatrix} 0 & g_{xy} & 0 \\ g_{yx} & 0 & g_{yz} \\ 0 & g_{zy} & 0 \end{pmatrix}, \\ c_{\alpha\beta} &= \begin{pmatrix} c_{xx} & 0 & c_{xz} \\ 0 & c_{yy} & 0 \\ c_{zx} & 0 & c_{zz} \end{pmatrix}, \\ f_{\alpha\beta} &= \begin{pmatrix} f_{xx} & 0 & f_{xz} \\ 0 & f_{yy} & 0 \\ f_{zx} & 0 & f_{zz} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4)$$

Вычисление компонент тензоров  $a_{\alpha\beta}$ ,  $g_{\alpha\beta}$ ,  $c_{\alpha\beta}$ ,  $f_{\alpha\beta}$  для немагнитных ионов Y и La в титанатах является целью нашей работы.

Для их вычисления необходимо учесть гибридизацию волновых функций заполненных  $s$ - и  $p$ -оболочек ионов Y и La ( $\chi_s$ ,  $\chi_0$ ,  $\chi_{\pm 1}$ ) с волновыми функциями незаполненной  $d$ -оболочки ионов Ti ( $d_0$ ,  $d_{\pm 1}$ ,  $d_{\pm 2}$ ) из ближайшего окружения иттрия и лантана.

Метод молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), который обычно используется для вычисления волновых функций для пары ионов с учетом межатомной гибридизации, позволяет записать искомые функции в виде

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{1}{\sqrt{N_0}} (d_0 - \lambda_s \chi_s - \lambda_\sigma \chi_0), \\ \varphi_{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{N_1}} (d_{\pm 1} - \lambda_\pi \chi_{\pm 1}), \\ \varphi_{\pm 2} &= d_{\pm 2}. \end{aligned} \quad (5)$$

При построении МО учитываются соображения симметрии и так называемые «правила связи», согласно которым в связь вступают  $s$ - и  $d_{z^2}$ -состояния

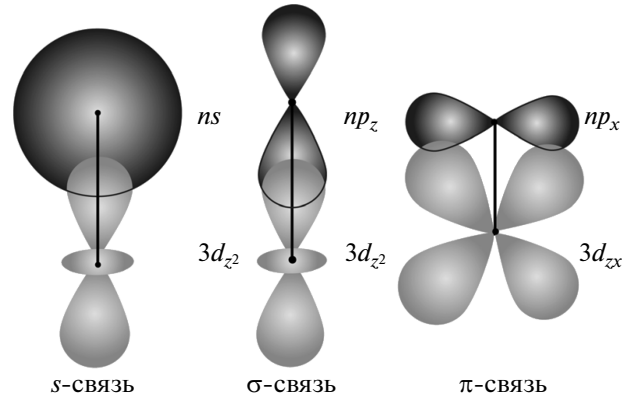


Рис. 2. Схема образования  $s$ -,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи: светлым показаны орбитали Ti, темным — орбитали иона R (R = La, Y)

( $s$ -связь),  $p_z$ - и  $d_{z^2}$ -состояния ( $\sigma$ -связь),  $p_x$ -( $p_y$ -) и  $d_{xz}$ -( $d_{yz}$ -)состояния ( $\pi$ -связь) (рис. 2). Характеристикой связи являются интегралы перекрывания ( $\lambda_s$ ,  $\lambda_\sigma$ ,  $\lambda_\pi$ ). Явные выражения для интегралов перекрывания на радиальных волновых функциях  $5s$ -,  $5p$ -электронов  $\text{La}^{3+}$  [19],  $4s$ -,  $4p$ -электронов  $\text{Y}^{3+}$  и  $3d$ -электронов  $\text{Ti}^{3+}$  [20] получены методом, предложенным в работе [21].

### 3. СХЕМА РАСЧЕТА НАВЕДЕННЫХ СВЕРХТОНКИХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ НЕМАГНИТНЫХ ИОНОВ $^{139}\text{La}$ И $^{89}\text{Y}$

В кристаллическом поле сверхтонкое взаимодействие пары «магнитный ион–лиганд» можно записать в виде некоторого эффективного спин-гамильтониана вида

$$H_{HFI}^{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{I} \cdot A(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s}, \quad (6)$$

где  $\mathbf{r}$  — оператор координаты электрона в системе координат с центром в месте расположения ядра  $\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{s}$  — оператор спинового момента электрона,  $A$  — оператор сверхтонкого взаимодействия:

$$A = \sum B_q^k C_q^k. \quad (7)$$

В (7)  $C_q^k$  — взвешенные сферические гармоники,

$$C_{kq}^k(\vartheta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\vartheta, \phi), \quad (8)$$

$\vartheta$ ,  $\phi$  — угловые координаты электрона титана,  $Y_{kq}(\vartheta, \phi)$  — сферические гармоники,  $B_q^k$  — параметры, тесно связанные с кристаллической и орбитальной

ной структурами титанатов и определяемые из условия

$$\langle \varphi_m | \hat{H}_{HFI} | \varphi_m \rangle = \langle d_m | \hat{H}_{HFI}^{eff} | d_m \rangle, \quad (9)$$

где  $\hat{H}_{HFI}$  — гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия (hyperfine interaction) [13],

$$\hat{H}_{HFI}(\mathbf{r}) = 2\mu_B \gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \left\{ \frac{\mathbf{1}}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{8}{3} \pi \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \right\}. \quad (10)$$

Гамильтониан (6) записан в локальной системе координат с осью  $z$ , ориентированной вдоль оси связи La(Y)—Ti. Из анализа кристаллической структуры видно, что эта связь образует с осями  $z$  и  $x$  углы  $\theta$  и  $\varphi$ . Магнитные ионы титана, которые дают вклад в сверхтонкое поле на ядре немагнитного иона лантана или иттрия, расположены в узлах четырех подрешеток (рис. 1). Орбитали каждой из четырех подрешеток упорядочены особым образом, что влияет на сверхтонкие поля немагнитных ионов.

Из формул (6)–(10) получаются следующие выражения для констант изотропного и анизотропного магнитного сверхтонкого взаимодействий:

$$A^{is} = \langle \psi_{Ti} | \left( \frac{1}{5} + \sum_q C_{2q}^*(\theta, \phi) C_{2q}(\vartheta, \varphi) + \frac{9}{5} \sum_q C_{4q}^*(\theta, \phi) C_{4q}(\vartheta, \varphi) \right) a_S | \psi_{Ti} \rangle, \quad (11)$$

$$A^{an} = \langle \psi_{Ti} | \frac{1}{5} (a_\sigma - a_\pi) + \left( a_\sigma - \frac{a_\pi}{2} \right) \times \sum_q C_{2q}^*(\theta, \phi) C_{2q}(\vartheta, \varphi) + \frac{3}{5} (3a_\sigma + 2a_\pi) \sum_q C_{4q}^*(\theta, \phi) C_{4q}(\vartheta, \varphi) | \psi_{Ti} \rangle. \quad (12)$$

Ранги сферических гармоник ограничены, так как мы рассматриваем  $d$ -электрон. В выражениях (11) и (12)  $\psi_{Ti}$  — волновые функции орбитального состояния ионов титана в LaTiO<sub>3</sub> и YTiO<sub>3</sub>, определяемые выражением (1);  $a_S$ ,  $a_\sigma$ ,  $a_\pi$  — величины изотропного и анизотропного сверхтонкого взаимодействий, связанных с гибридизацией соответственно  $s$ -,  $p_\sigma$ -,  $p_\pi$ -оболочек ионов La или Y с  $d$ -оболочкой иона Ti (рис. 2).

Величина изотропного сверхтонкого взаимодействия равна

$$a_S = (N_0^{-1})^2 \lambda_S^2 a_S^{(0)}, \quad (13)$$

где

$$a_S^{(0)} = \frac{16}{3} \pi \mu_B \gamma_n \hbar |\varphi_{ns}(0)|^2$$

представляет собой вклад в  $a_S$  отдельного  $4s$ -электрона иона Y и  $5s$ -электрона La.

Величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия равны

$$a_\sigma = (N_1^{-1})^2 \lambda_\sigma^2 a_p^{(0)}, \quad a_\pi = (N_1^{-1})^2 \lambda_\pi^2 a_p^{(0)}, \quad (14)$$

где

$$a_p^{(0)} = \frac{4}{5} \pi \mu_B \gamma_n \hbar \langle r \rangle_{np}^{-3}$$

представляет собой вклад в  $a_\sigma$  и  $a_\pi$  отдельного  $4p$ -электрона Y и  $5p$ -электрона La.

Формулы (11) и (12), учет поворота оси связи La(Y)—Ti на углы  $(\theta, \varphi)$ , а также учет вкладов в сверхтонкое взаимодействие на ядрах немагнитных ионов La и Y от восьми ближайших магнитных ионов Ti позволяют записать спин-гамильтониан наведенного локального магнитного сверхтонкого поля на ядрах <sup>139</sup>La и <sup>89</sup>Y (6) в виде

$$\hat{H}_{HFI}^{eff} = \sum_{n=1}^8 \left\{ A^{is} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}^n) + A^{an} \frac{3}{2} \times \left\{ \left( \cos^2 \theta_n - \frac{1}{3} \right) (3I_z S_z^n - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}^n)) + \sin(2\theta_n) \times \right. \right. \\ \times [\cos \varphi_n (I_x S_z^n + I_z S_x^n) + \sin \varphi_n (I_y S_z^n + I_z S_y^n)] + \\ \left. \left. + \sin^2 \theta_n [\cos(2\varphi_n) (I_x S_x^n - I_y S_y^n) + \sin(2\varphi_n) (I_x S_y^n + I_y S_x^n)] \right\} \right\}. \quad (15)$$

Здесь  $A^{is}$  и  $A^{an}$  определяются выражениями соответственно (11) и (12), индекс  $n$  означает, что суммирование проводится по ближайшим магнитным соседям, окружающим немагнитный ион,  $\mathbf{S}^n$  — среднее значение спинов подрешеток. При переходе от  $\mathbf{S}^n$  к векторам магнитных структур  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{G}$  получаем выражение для наведенного магнитного сверхтонкого поля (3).

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием схемы расчета наведенных сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов лантана и иттрия соответственно в LaTiO<sub>3</sub> и YTiO<sub>3</sub> нами были рассчитаны компоненты тензоров магнитного сверхтонкого взаимодействия  $a_{\alpha\beta}$ ,  $g_{\alpha\beta}$ ,  $c_{\alpha\beta}$ ,  $f_{\alpha\beta}$  (4) с учетом влияния кристаллической, орбитальной и магнитной структур титанатов.

Спин-гамильтониан рассчитываемых в работе наведенных магнитных сверхтонких полей зависит только от трех параметров —  $a_S$ ,  $a_\sigma$ ,  $a_\pi$ . Набор параметров  $a_S$ ,  $a_\sigma$ ,  $a_\pi$  оценивался из сравнения с экспериментальным спектром [13], а также с использованием формул (14) и (15) и атомных волновых функций ионов [19, 20], участвующих в сверхтонком взаимодействии. Сравнительный анализ результатов показал, что оценка параметров с использованием микроскопических расчетов на атомных волновых функциях дает заниженное значение параметров  $a_S$ ,  $a_\sigma$ ,  $a_\pi$  по отношению к оценке из сравнения с экспериментальным спектром. Однако в обоих случаях имеет место соотношение  $a_S/a_\sigma = a_S/a_\pi = 10^{-1}$ .

Теоретико-групповой анализ магнитной структуры для кристаллов с пространственной группой  $Pnma$  дает следующие возможные типы магнитных структур:  $(A_x, F_y, G_z)$ ,  $(G_x, C_y, A_z)$ ,  $(F_x, A_y, C_z)$  и  $(C_x, G_y, F_z)$  [22]. В работе [10] были определены магнитные структуры для титанатов лантана и иттрия для статического орбитального состояния и для состояния с сильными орбитальными флуктуациями. Из расчетов получаем для  $\text{LaTiO}_3$  и  $\text{YTiO}_3$  в состоянии орбитального порядка магнитную структуру с кодом  $(A_x, F_y, G_z)$ . В состоянии с сильными орбитальными флуктуациями магнитная структура в  $\text{LaTiO}_3$  определяется кодом  $(G_x, C_y, A_z)$ , а в  $\text{YTiO}_3$  — кодом  $(F_x, A_y, C_z)$ . В титанате лантана в обоих состояниях наибольшим является вклад  $G$ -компоненты, а в титанате иттрия —  $F$ -компоненты. Таким образом, при анализе кода магнитной структуры магнетиков можно различить статическое орбитальное состояние и состояние с сильными орбитальными флуктуациями, что проявляется в ядерном магнитном резонансе.

В состоянии орбитального порядка тип магнитной структуры  $(A_x, F_y, G_z)$  оставляет ненулевой только ту компоненту наведенного сверхтонкого поля (3), которая направлена вдоль орторомбической оси  $b$  (ось  $y$  на рис. 1):

$${}^{89}\text{H}_y^{is} = -\frac{1}{89\gamma_n\hbar} \cdot 0.582a_S F_y,$$

$${}^{89}\text{H}_y^{anis} = -\frac{1}{89\gamma_n\hbar} [(-0.087a_\pi - 0.432a_\sigma)A_x + (0.008a_\pi + 0.040a_\sigma)F_y + (0.015a_\pi + 0.067a_\sigma)G_z],$$

$${}^{139}\text{H}_y^{is} = -\frac{1}{139\gamma_n\hbar} \cdot 0.693a_S F_y,$$

$${}^{139}\text{H}_y^{anis} = -\frac{1}{139\gamma_n\hbar} [(0.030a_\pi + 0.317a_\sigma)A_x + (-0.006a_\pi - 0.063a_\sigma)F_y + (-0.040a_\pi - 0.219a_\sigma)G_z].$$

Из анализа расчетов наведенных сверхтонких полей видно, что изотропное сверхтонкое поле как для  $\text{LaTiO}_3$ , так и для  $\text{YTiO}_3$  определяется вкладом только  $F$ -компоненты. Остальные компоненты не дают вклада в изотропное сверхтонкое поле из соображений симметрии немагнитных ионов ( $\text{La}$  и  $\text{Y}$ ). Для  $\text{LaTiO}_3$  вклад  $F_y$ -компоненты мал ( $\approx 0.006$ ). Поэтому вклад от изотропного сверхтонкого поля практически равен нулю, что и наблюдается в эксперименте [13]. Однако есть вклад от анизотропного сверхтонкого поля, где появляется вклад  $G_z$ -компоненты ( $\approx 0.999$ ), являющийся основным для антиферромагнитного  $\text{LaTiO}_3$ . Следовательно, можно сделать вывод о том, что на ядре иона  $\text{La}$  возникает ненулевое локальное магнитное сверхтонкое поле, имеющее анизотропную природу. Для  $\text{YTiO}_3$  наведенное сверхтонкое поле на ядре немагнитного иона  $\text{Y}$  имеет изотропную природу, так как вклад  $F_y$ -компоненты, определяющий изотропное сверхтонкое поле, является основным в формировании статической магнитной структуры ( $\approx 0.993$ ). Анизотропное сверхтонкое взаимодействие дает дополнительный вклад в сверхтонкое поле на ядре  ${}^{89}\text{Y}$  из-за примешивания вкладов от  $A_x$ -компоненты ( $\approx 0.115$ ) и  $G_z$ -компоненты ( $\approx 0.008$ ) магнитного поля.

В состоянии с сильными орбитальными флуктуациями реализуемый в  $\text{LaTiO}_3$  тип магнитной структуры оставляет ненулевой только  $H_y$ -компоненту наведенного магнитного сверхтонкого поля:

$${}^{139}\text{H}_y^{is} = -\frac{1}{139\gamma_n\hbar} (-0.305a_S C_y),$$

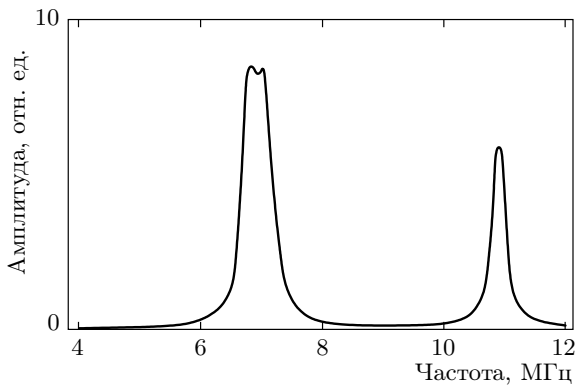
$${}^{139}\text{H}_y^{anis} = -\frac{1}{139\gamma_n\hbar} [(0.071a_\pi + 0.467a_\sigma)G_x + (-0.006a_\pi - 0.047a_\sigma)C_y + (0.012a_\pi + 0.082a_\sigma)A_z].$$

Для  $\text{YTiO}_3$  реализуемый код магнитной структуры оставляет ненулевыми  $H_x$ - и  $H_z$ -компоненты наведенного магнитного сверхтонкого поля:

$${}^{89}\text{H}_x^{is} = -\frac{1}{89\gamma_n\hbar} \cdot 0.582a_S F_x,$$

$${}^{89}\text{H}_z^{is} = -\frac{1}{89\gamma_n\hbar} (-0.080a_S C_z),$$

$${}^{89}\text{H}_x^{anis} = -\frac{1}{89\gamma_n\hbar} [(0.056a_\pi + 0.114a_\sigma)F_x + (0.030a_\pi + 0.316a_\sigma)A_y + (-0.005a_\pi - 0.033a_\sigma)G_z],$$



**Рис. 3.** Спектр ЯМР на  $^{139}\text{La}$  в нулевом магнитном поле, рассчитанный теоретически с использованием набора параметров ядерного квадрупольного взаимодействия  $^{139}\nu_Q = 3.70$  МГц,  $\eta = 0.61$  и параметров магнитного сверхтонкого взаимодействия  $a_S = 0.5$  МГц,  $a_\sigma = 5$  МГц,  $a_\pi = 4.5$  МГц

$${}^{89}H_z^{anis} = -\frac{1}{89\gamma_n\hbar} [(-0.011a_\pi - 0.069a_\sigma)F_x + (-0.033a_\pi - 0.240a_\sigma)A_y + (-0.148a_\pi + 0.390a_\sigma)G_z].$$

Анализ расчетов показывает, что для  $\text{LaTiO}_3$  изотропное сверхтонкое поле, определяемое только вкладом  $C_y$ -компоненты ( $\approx 0.088$ ), практически равно нулю, и наведенное магнитное сверхтонкое поле на ядре  $^{139}\text{La}$  имеет анизотропную природу, где основную роль играет вклад  $G_x$ -компоненты ( $\approx 0.996$ ). Для  $\text{YTiO}_3$  наведенное магнитное сверхтонкое поле на ядре  $^{89}\text{Y}$  задается компонентами  $H_x$  и  $H_z$ . Тем не менее, расчеты показывают, что природа этого поля является изотропной, определяемой вкладом  $F_x$ -компоненты магнитного поля ( $\approx 0.999$ ) с дополнительным вкладом, связанным с анизотропным сверхтонким полем.

Обсуждаемые особенности наведенных магнитных сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов  $\text{La}$  и  $\text{Y}$  в соединениях  $\text{LaTiO}_3$  и  $\text{YTiO}_3$  в состояниях орбитального порядка и с сильными орбитальными флуктуациями сказываются на поведении частот ЯМР, которое в этих орбитальных состояниях качественно различается, что можно наблюдать в ЯМР на монокристаллах. Однако к настоящему времени нет экспериментальных работ по ЯМР в титанатах на ядрах немагнитных ионов в монокристаллах. Тем не менее, известны работы по ЯМР-экспериментам, которые проводились на поликристаллических образцах [13, 23].

*Случай  $\text{LaTiO}_3$ .* Расчет параметров ядерного квадрупольного взаимодействия и магнитных полей, индуцированных на ионе лантана, позволил построить спектр ЯМР иона лантана (рис. 3). В отсутствие внешнего магнитного поля спектр состоит из двух линий, центрированных на частотах 7 МГц и 11 МГц, что согласуется с экспериментальным спектром, полученным в работе [13]. Положение и форма линии спектра ЯМР на ядре немагнитного иона лантана, спин ядра которого  $I = 7/2$ , определяется электрическим квадрупольным и магнитным сверхтонким взаимодействиями. Ненулевое индуцированное магнитное поле на лантане, величина которого в отсутствие внешнего магнитного поля не превосходит 1 кЭ, приводит к уширению линий и сложной форме линии спектра с частотой 7 МГц, где наблюдается расщепление пика.

*Случай  $\text{YTiO}_3$ .* В титанате иттрия наблюдается обратная ситуация [13]. Ферромагнитная структура соединения приводит к значительному увеличению компоненты индуцированного магнитного поля, связанной с поляризацией  $s$ -оболочки иттрия. Оценки ее величины дают приблизительное значение 7 кЭ (для сравнения, экспериментально полученная величина равна 10.3 кЭ). Компонента индуцированного магнитного поля на ионе иттрия, связанная с поляризацией  $p$ -оболочек, имеет противоположный знак и ее величина не превосходит 1 кЭ. Изменение значений индуцированных магнитных полей приводит к значительному сдвигу линии иттрия в спектре ЯМР, наблюдаемому экспериментально [13].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получен спин-гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия, зависящий только от трех параметров ( $a_S, a_\sigma, a_\pi$ ), проведен расчет индуцированных магнитных полей на ядрах немагнитных ионов лантана и иттрия в соединениях  $\text{LaTiO}_3$  и  $\text{YTiO}_3$ , проанализирована их зависимость от кристаллической, орбитальной и магнитной структур. Анализ экспериментальных и расчетных данных показал, что известные ЯМР-эксперименты на ядрах  $^{139}\text{La}$  и  $^{89}\text{Y}$  в поликристаллах подтвердили наличие в титанатах лантана и иттрия статической орбитальной структуры. Эксперименты на монокристаллах могут дать информацию о малых компонентах намагниченности, участвующих в формировании магнитной структуры титанатов, обусловленной, в свою очередь, орбитальной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-00093).

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Keimer and A. Oles, *New J. Phys.* **6**, E05 (2004).
2. M. Mochizuki and M. Imada, *New J. Phys.* **6**, 154 (2004).
3. R. Schmitz, O. Entin-Wohlman, A. Aharony et al., *Phys. Rev. B* **71**, 144412 (2005).
4. G. Khaliullin and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3950 (2000).
5. G. Khaliullin, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **160**, 155 (2008).
6. Y. Okada, T. Arima, Y. Tokura et al., *Phys. Rev. B* **48**, 9677 (1993).
7. Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Akima et al., *Phys. Rev. B* **48**, 511 (1993).
8. B. Keimer, D. Casa, A. Ivanov et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3946 (2000).
9. T. Kiyama and M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167202 (2003).
10. A. A. Mozhegorov, A. V. Larin, A. E. Nikiforov et al., *Phys. Rev. B* **79**, 054418 (2009).
11. I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **74**, 054412 (2006).
12. C. Ulrich, A. Gossling, M. Gruninger et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157401 (2006).
13. M. Itoh, M. Tsuchiya, H. Tanaka et al., *J. Phys. Soc. Japan* **68**, 2783 (1999).
14. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
15. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972), т. 2.
16. A. C. Komarek, H. Roth, M. Cwik et al., *Phys. Rev. B* **75**, 224402 (2007).
17. M. Cwik, T. Lorenz, J. Vaier et al., *Phys. Rev. B* **68**, 060401(R) (2003).
18. А. А. Можегоров, А. Е. Никифоров, А. В. Ларин и др., *ФТТ* **50**, 1724 (2008).
19. A. D. McLean and R. S. McLean, *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **26**, 197 (1981).
20. E. Clementi and C. Roetti, *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **14**, 177 (1974).
21. М. В. Еремин, *Спектроскопия кристаллов*, Наука, Ленинград (1989), с. 30.
22. Е. А. Туров, А. В. Колганов, В. В. Меньшенин и др., *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физматлит, Москва (2000).
23. Y. Furukawa, I. Okamura, K. Kumagai et al., *Phys. Rev. B* **59**, 10550 (1998).