

## NMR を用いた Ti 酸化物の軌道秩序の研究

名古屋大学大学院 理学研究科 木山 隆<sup>1</sup>, 伊藤 正行

スピン、電荷の自由度に加え、最近第三の自由度である軌道自由度についての研究が理論、実験両面から活発に行われている。しかし、軌道状態を調べる実験手段はまだまだ限られているのが現状であり、その中で NMR (核磁気共鳴法) は物質中での軌道状態を調べる有力な手段の一つであると考えられる。今回、我々は NMR を用いてペロフスカイト型チタン酸化物  $\text{RTiO}_3$  ( $R=\text{Y, Gd, La}$ ) の軌道状態を調べることを目的として研究を行った。

$\text{RTiO}_3$  ( $R$ : 希土類) は  $\text{GdFeO}_3$  型に歪んだペロフスカイト構造をもち、 $t_{2g}$  軌道に一個の電子をもつモット絶縁体の系である。 $\text{YTiO}_3$  は  $T_C \sim 30$  K の強磁性体であるが、 $\text{LaTiO}_3$  は  $T_N \sim 150$  K の G 型反強磁性体となっている。Y を希土類元素で置換していくと Gd よりイオン半径の小さな希土類元素では強磁性体であるが、Sm より大きな希土類元素になると G 型反強磁性体となり、この磁気相転移には Ti の軌道状態が深く関与していることが予想される。 $\text{YTiO}_3$  については理論、実験の両面から軌道秩序状態にあることが報告されているが、 $\text{LaTiO}_3$  については実験的に軌道秩序は観測されていない [1-5]。  $\text{LaTiO}_3$  の軌道状態については、Ti の 3d 軌道が軌道液体状態になっているという主張と [6]、結晶場によって  $(d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$  型の軌道を占める軌道秩序状態をとるという主張がなされている [7]。そこで我々は  $\text{YTiO}_3$ 、 $\text{GdTiO}_3$ 、 $\text{LaTiO}_3$  について磁気秩序状態での  $^{47,49}\text{Ti}$  零磁場 NMR 測定を行い、軌道状態を仮定して行った計算から得られた NMR スペクトルと比較することにより、この系の軌道状態を調べた。

試料は Ar 雰囲気中で Ti、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{R}_2\text{O}_3$  をアーク溶解することによって得た粉末試料を用いた。測定の結果得られた NMR スペクトルを図 1 に示す。 $\text{YTiO}_3$  と  $\text{GdTiO}_3$  はよく似たスペクトルが得られ、その軌道状態も近いことが示唆される。一方、 $\text{LaTiO}_3$  は  $\text{YTiO}_3$ 、 $\text{GdTiO}_3$  とはかなり異なるスペクトルが得られた。

さらに我々は、今までに提案されている軌道状態を用いて NMR スペクトルのシミュレーションを行い、実験結果との比較を行った。シミュレーションによって得られた結果は図 1 に実線で示している。 $\text{YTiO}_3$  についてはこれまでに報告されている軌道秩序のパターンを用いて計算を行い、4 つの Ti サイトの 3d 波動関数を  $\psi_1 = c_1 d_{zx} + c_2 d_{xy}$ ,  $\psi_2 = c_1 d_{yz} - c_2 d_{xy}$ ,  $\psi_3 = c_1 d_{zx} - c_2 d_{xy}$ ,  $\psi_4 = c_1 d_{yz} + c_2 d_{xy}$  と表すと図 1(a) に示すように  $c_1 = 0.8$  のときに最も実験結果と一致する結果が得られた [4]。同様に  $\text{GdTiO}_3$  についても同じ種類の軌道秩序を仮定し計算を行ったところ、 $c_1 = 0.88$  のときに実験結果と比較的良く一致した (図 1(b))。このことから、 $\text{YTiO}_3$  と  $\text{GdTiO}_3$  はほとんど同じ軌道秩序状態にあると

<sup>1</sup>E-mail: kiyama@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

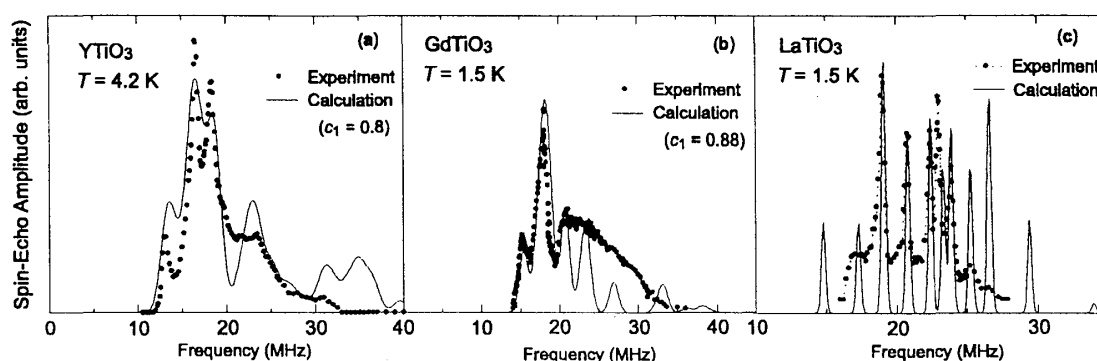


図 1: YTiO<sub>3</sub> (a), GdTiO<sub>3</sub> (b), LaTiO<sub>3</sub> (c) の磁気秩序状態における <sup>47,49</sup>Ti 零磁場 NMR スペクトル。●は実験結果を示し、実線はシミュレーションによって得られた結果を示す。

考えられる。一方、LaTiO<sub>3</sub> で得られたスペクトルは電気四重極相互作用による分裂を示している。これは LaTiO<sub>3</sub> の Ti の 3d 軌道の電荷分布が立方対称からずれていることを示している。望月らによって提案されている  $(d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$  軌道を用いてシミュレーションを行うと、図 1(c) に示すように妥当と思われるパラメータの値を用いて実験結果を再現することができ、3d 軌道の電気四重極モーメントの大きさも  $(d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$  型の軌道状態で定量的に説明できることが分かる [8]。軌道液体状態では Ti の 3d 軌道の電荷分布は立方対称であると予想され、その場合にはスペクトルの分裂は起こらないので、本実験結果は  $(d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$  型の軌道状態を支持している。

以上のように、YTiO<sub>3</sub> は今までに報告されている軌道秩序状態で NMR スペクトルは説明でき、GdTiO<sub>3</sub> も YTiO<sub>3</sub> とほぼ同じ軌道状態であると考えられる。一方、LaTiO<sub>3</sub> は軌道液体状態ではなく  $(d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$  型の軌道状態を占めていると考えられる。

この研究の一部は東大物性研の瀧川、樹神氏との共同研究として行われたものであり、両氏に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] T. Mizokawa, A. Fujimori, Phys. Rev. B **54** (1996) 5368.
- [2] H. Sawada *et al.*, Physica B **237-238** (1997) 46.
- [3] J. Akimitsu *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 3475.
- [4] M. Itoh *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2783.
- [5] M. Itoh, M. Tsuchiya, J. Magn. Magn. Mater. **226-230** (2001) 874.
- [6] B. Keimer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 3946.
- [7] M. Mochizuki, M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 1982; **70** (2001) 2872.
- [8] T. Kiyama *et al.*, Physica B, in press.