

## 強磁性チタン酸化物における軌道秩序と磁気相互作用

理化学研究所 岡本 敏史<sup>1</sup>

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Giniyat Khaliullin

近年、種々の遷移金属酸化物における軌道の自由度が注目を集めている。例えば巨大磁気抵抗効果で知られるペロフスカイト型マンガン酸化物においては、最外殻電子占有軌道である  $3d e_g$  軌道の自由度が重要な役割をなす。一方、ペロフスカイト型チタン酸化物等、最外殻占有軌道が  $3d t_{2g}$  軌道である系においては、軌道の縮重度が高いことと電子-格子相互作用が  $e_g$  電子系に比べて弱いと考えられることから、軌道の量子効果といった電子系の寄与がより顕著に現れると期待される。最近、強磁性の Mott 絶縁体である  $\text{YTiO}_3$  においてスピン波の測定が行われ、交換相互作用が等方的 [ $J_a \sim J_b \sim J_c \sim 3 \text{ meV}$  (強磁性の場合を正とする)] であり、ギャップの値が極めて小さい ( $0.3 \text{ meV}$  以下) という報告がなされた [1]。これまで  $\text{YTiO}_3$  においてはバンド計算等により軌道の秩序が予想されていたが [2]、報告された軌道状態からはスピン間の相互作用が二次元的 ( $J_c \ll J_a \sim J_b$ ) となることが期待される。 $\text{YTiO}_3$  におけるスピン波の結果は、軌道の量子効果の重要性を示唆している可能性がある。我々はチタン酸化物の強磁性絶縁相における軌道状態ならびにスピン間相互作用の異方性を理論的に解析したので報告する。

本研究で用いたハミルトニアンは、三重縮退した  $t_{2g}$  軌道からなる Hubbard 模型を基に導出された超交換相互作用ハミルトニアン  $H_{SE}$  である。このハミルトニアンは、隣接サイトにおける  $t_{2g}$  電子のスピン演算子  $\vec{S}$  ならびに軌道角運動量演算子  $\vec{l}$  を用いて現される [3]。強磁性状態においては、 $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = 1/4$  の条件を用いることにより  $H_{SE}$  は  $H_{SE} = J_{SE} \sum_{\langle ij \rangle} A_{ij}^{(\gamma)}$  と簡単化される。ここで、 $J_{SE} = 4t^2/(U - 3J_H)$  であり、 $t$  は隣接サイトの同一軌道間の電子遷移強度、 $U$  は同一軌道内における電子間の Coulomb 斥力、 $J_H$  は同一サイトの電子間に働く Hund 結合の大きさを表す。また、 $\gamma = a, b, c$  は  $ij$  ボンドの方向を表し、 $A_{ij}^{(c)}$  の表式は  $A_{ij}^{(c)} = [(1-l_x^2)_i(1-l_x^2)_j + (l_x l_y)_i(l_y l_x)_j] + (l_x \leftrightarrow l_y)$  となる。 $A_{ij}^{(a,b)}$  は、 $A_{ij}^{(c)}$  における  $(l_x, l_y)$  をそれぞれ  $(l_y, l_z)$  ならびに  $(l_z, l_x)$  で置きかえる事によって得られる。軌道秩序状態のエネルギーの比較を行う際、平均場近似に加え、軌道自由度に対して“スピン波近似”を導入することで量子揺らぎの効果を考慮した。解析の結果、等方的なスピン間の相互作用を持ち単位胞当たり四つのサイトを持つ四種類の状態が縮退し基底状態となり得ることが分かった。この内の二つの状態では四重極モーメントのみが有限の値をとり、残りの二つの状態では軌道角運動量が有限となる。現実の系では電子-格子間にも相互作用が存在し、四重極モーメントが大きいほどエネルギーの利得が大きい。その結果、四重極秩序状態が選択されるものと考えられる。このときの軌道は主に  $\frac{1}{\sqrt{3}}(d_{xy} \pm d_{yz} \pm d_{zx})$  で現され、量子効果により、それと直交する二種類の軌道成分が 50% 程度混ざる [4]。(図 1 参照)

実際の  $\text{YTiO}_3$  においては、1) Ti-O-Ti 結合角  $\theta$  の歪 ( $180^\circ$  からのずれ) 並びに 2)  $\text{TiO}_6$  八面体

<sup>1</sup> E-mail: okapon@riken.go.jp

の歪が存在し、これらが交換相互作用に影響を及ぼす。以下では、四重極秩序状態に対する歪の影響を議論する。1) 結合角  $\theta$  の歪は、隣接する Ti イオン  $t_{2g}$ - $e_g$  軌道間の電子遷移強度を有限とする。その結果、仮想励起状態  $t_{2g}^1 e_g^1$  における Hund 結合によるエネルギーを得するよう、隣接スピン間に  $\sin^2 \theta$  に比例した強磁性の相互作用が加わる。結合角の違い ( $\theta^{(a,b)} \sim 144^\circ$ ,  $\theta^{(c)} \sim 140^\circ$ ) により、 $J_c > J_a \sim J_b$  の異方性が生じる。2)  $\text{TiO}_6$  八面体は  $ab$  面内では  $a$  又は  $b$  軸方向に交互に伸長しており、同様の面が  $c$  軸方向に並ぶ。  $a(b)$  軸方向に伸長した  $\text{TiO}_6$  では、 $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  軌道と  $d_{yz}$  軌道 ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道) の間にレベル差  $\Delta$  が生じ、軌道状態はバンド計算や実験 [5] から支持されている  $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xy} \pm d_{zx})$  [ $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xy} \pm d_{yz})$ ] 型へと  $O(\Delta/J_{SE})$  の割合で変化する。  $c$  軸方向で同一軌道 ( $d_{zx}$  又は  $d_{yz}$ ) の配列の増加によって反強磁性的な相互作用が強まるため、 $J_c < J_a \sim J_b$  の異方性が生じる。このように、二種類の歪は交換相互作用へ互いに異なる寄与をする。数値計算の結果、 $\Delta/J_{SE} < 0.2$  のパラメータ領域では交換相互作用の異方性が 20% 程度以下であることが示された。ここで、 $J_{SE}$  の値は光学測定 [6] などの結果から 60 meV 程度と見積もられる。  $\Delta$  の正確な値は不明だが、 $\text{LaMnO}_3$  を参照物質とすると以下のような見積りができよう。  $\text{YTiO}_3$  における歪の大きさは  $\text{LaMnO}_3$  の  $\frac{1}{5}$  程度であるため、電子-格子結合定数が同じであると仮定すると、 $\text{YTiO}_3$  における  $\Delta$  の値は  $\text{LaMnO}_3$  の  $(\frac{1}{5})^2$  程度となる。後者を 250 meV 程度と採っても前者は 10 meV 程度であり、 $\Delta/J_{SE} < 0.2$  の条件は満たされていると考えられる。

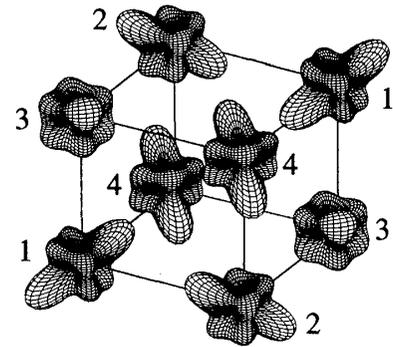


図 1: 四重極秩序状態における電子分布の模式図。1 から 4 の数字は副格子の番号を示す。

本研究を行うにあたり、Bernhard Keimer 教授、前川禎通教授、石原純夫教授、伊藤正行教授、秋光純教授との議論がたいへん有益でした。また Zhong Fang 博士にはワークショップ会場において有意義な議論をしていただきました。ここに感謝いたします。

## 参考文献

- [1] C. Ulrich *et al.* Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 167202.
- [2] T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B **54**, 5368 (1996); H. Sawada and K. Terakura, Phys. Rev. B **58**, 6831 (1998).
- [3] G. Khaliullin, Phys. Rev. B, **64** (2001), 212405.
- [4] G. Khaliullin and S. Okamoto, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 167201.
- [5] M. Itoh *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999), 2783; H. Ichikawa *et al.* Physica B **281-282** (2000), 482; H. Nakao *et al.* (unpublished).
- [6] T. Katsufuji, Y. Taguchi, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **56**, 10145 (1997).