

金属秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R=Y$, 希土類元素) における相転移と軌道自由度

中島 智彦¹, 陰山 洋, 吉沢 英樹[†], 市原 正樹, 大山 研司[‡] 上田 寛

東京大学物性研究所物質設計評価施設

[†] 東京大学物性研究所中性子散乱研究施設

[‡] 東北大学金属材料研究所

1 序

これまでペロブスカイト型 Mn 酸化物の物性をコントロールする A サイトの置換について、混在する 2 種以上のカチオンが理想的に固溶しているという前提で A サイトのイオン半径は”平均”イオン半径で議論されてきた。しかし、A サイトの占有の仕方は必ずランダムネスを含み、局所的に見た場合には A サイトは短距離秩序を伴っている筈である。その結果、A サイトのランダムネスは結晶構造の局所的な歪みを生み出していると考えられる。そのため電荷・軌道・スピン・格子の自由度が強く結合し、様々な秩序状態が競合しているペロブスカイト型 Mn 酸化物では A サイトのランダムネス効果による局所歪みが物性に与える影響を無視することは出来ない。そこで A サイトのランダムネスがない物質を合成し物性の変化を調べた。

2 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R=Y$, 希土類元素) の物性と新奇な相転移

ランダムネスのない物質として A サイトのカチオン R (Y , 希土類元素) と Ba が c 軸方向に層状に規則配列した $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ を合成し、その物性を測定した (Fig. 1(a))¹⁻²。その結果、次の 3 つの興味深い現象が明らかになった。(1) 電荷・軌道整列転移温度が非常に高いこと; (2) c 軸方向に 4 倍周期を持つ新しい CE 型電荷・軌道整列秩序を示すこと; (3) R と Ba のイオン半径の差が大きい $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$) において電荷整列転移温度より高温側に構造相転移が存在することである。(3) については金属であることと結晶構造解析の結果から MnO_6 八面体が c 軸方向に縮み、 ab 面内に伸びることが分かっており、面内に $d_{x^2-y^2}$ 軌道が広がった軌道整列を起こしていると考えている。3 つの相転移を持つ $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$) について各々の相転移は次のように説明出来る。まず常磁性相 (PM) から PM' 相への転移で $d_{x^2-y^2}$ 軌道が整列する。次に COI 相で c 軸方向への積層パターンの違う新しい CE 型電荷・軌道秩序 ($\alpha\alpha\beta\beta$ 構造; ab 面内の CE 型秩序を α とし c 軸方向に位相がずれて積層した層を β とする)、そして最後に AFI 相で再び CE 型の電荷・軌道整列の積層パターンが変わる ($\alpha\alpha\alpha\alpha$ or $\alpha\beta\alpha\beta$ 構造) とともにスピンは $\alpha\alpha\beta\beta$ 構造の CE 型秩

¹E-mail: t-nakaji@issp.u-tokyo.ac.jp

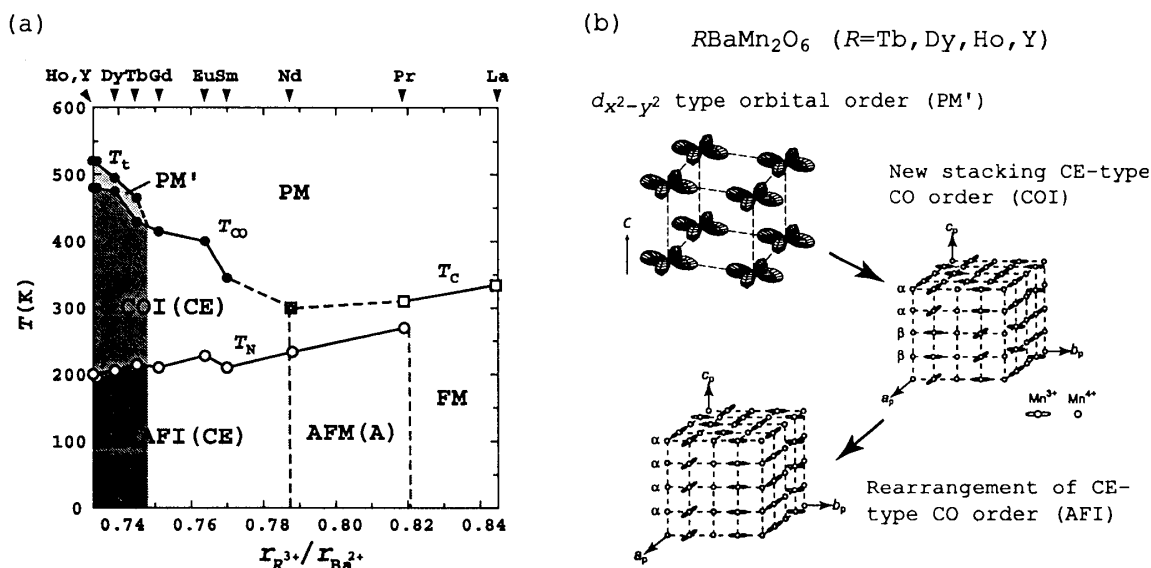


Figure 1: (a) RBaMn_2O_6 ($R=\text{Y}$, 希土類元素) の相図 (b) RBaMn_2O_6 ($R=\text{Tb, Dy, Ho, Y}$) の相転移における軌道秩序状態の変化

序に整列する。軌道秩序状態の変化を Fig. 1(b) に示す。このように多彩な秩序構造をみせる物質はペロブスカイト型 Mn 酸化物では初めての例である³⁾。ここでさらに注目すべきことは高温から軌道、電荷、スピンの別々の温度で凍結するという点である。A サイトにランダムネスを含む系ではこれらの自由度は競合して全ての自由度がそれぞれ別々の温度で凍結することはなかった。特に電荷と軌道は互いに相関が強く電荷・軌道の整列は同時に起こっているように見え、互いを分離することは出来なかった。しかし、A サイトからランダムネスを取り除き、イオン半径の差が大きい2種のイオンが層状に規則配列することによって顕著になる MnO_6 八面体自身の歪み⁴⁾によってこれらの競合していた状態の縮退が解け別々の温度で凍結するようになったと考えられる。軌道整列のみを伴う PM' 相の温度領域が 40 K 程度しかない狭い範囲でしか現れないことも軌道と電荷の自由度の相関の強さを表しており、乱雑さの大きな系では両者の凍結温度の分離が難しいことが覗える。このようにランダムネスの排除は系の物性をよりクリアに見るために非常に重要な要素であることが分かる。

参考文献

- 1) T. Nakajima, H. Kageyama and Y. Ueda, J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 913.
- 2) T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 2843.
- 3) H. Kageyama *et al.*, cond-mat/0208518
- 4) T. Nakajima *et al.*, submitted to J. Solid State Chem.