

# 遷移金属酸化物における軌道秩序、軌道揺らぎとその観測

東北大学大学院理学研究科 石原 純夫<sup>1</sup>

## 1 ペロフスカイト型チタン酸化物における軌道秩序と軌道励起

ペロフスカイト型結晶構造を有する Ti 酸化物  $R_{1-x}A_x\text{TiO}_3$  ( $R, A$  はそれぞれ希土類金属イオン、アルカリ土類金属イオン) では、ホール濃度の増加に伴い絶縁体金属転移とその近傍における異常金属相の出現が見られ、Ti イオンの軌道の自由度との関連が示唆されている。母物質のひとつである  $\text{YTiO}_3$  は強磁性絶縁体であり、軌道秩序が偏極中性子散乱、共鳴 X 線散乱、NMR により確認され、 $\text{Pbnm}$  の対称性を持った 4 つの軌道副格子からなる事が知られている。本研究では  $\text{YTiO}_3$  を対象として、その強磁性相における軌道秩序状態と軌道励起（軌道波）について研究を行った。

モデルハミルトニアンとして一般的なハバード模型から導出したスピン-軌道模型を採用した。ここで軌道の自由度は 3 行 3 列のゲルマン行列により記述される。この強磁性相において安定な軌道状態は反強磁性的な軌道秩序状態であり、例えば、一つの軌道状態が  $d(xy)$  軌道である場合、他方は  $d(yz)$  軌道と  $d(zx)$  軌道との任意の線形結合が可能となる [1]。これを反映して線形スピン波近似で求めた軌道励起の分散関係にはゼロ・エネルギー・モードが存在する。現実に  $\text{YTiO}_3$  で実現していると考えられる軌道秩序状態を再現するには、理想的な立方対称性を持つ電子系の模型では不十分であると考えられ、 $\text{GdFeO}_3$  型格子歪みやヤーン・テラー型格子歪みの存在が不可欠であると考えられる。ここでは実験から示唆されている軌道秩序状態を仮定して軌道波の分散関係を導出し、これを観測する手段としてラマン散乱と非弾性中性子散乱について考察した。特に後者は  $t_{2g}$  軌道秩序系に特有の観測手段であると考えられ、軌道波の分散関係を測定する事が可能であると同時に偏極中性子を用いる事で観測した軌道波がどの軌道間の励起であるかを同定する事が可能となる。それぞれの実験手段において、散乱の微分断面積のエネルギー依存性や偏光依存性について考察を行った。

## 2 $\text{RMnO}_3$ における軌道秩序とスピン構造

ペロフスカイト型 Mn 酸化物  $\text{RMnO}_3$  と Ni 酸化物  $\text{RNiO}_3$  (ここで  $R$  は 3 価の希土類金属イオン) を比較すると、その遷移金属イオンの電子配置はそれぞれ  $(t_{2g})^3(e_g)^1$  並びに  $(t_{2g})^6(e_g)^1$  であり、両者共に 2 重に縮退した  $e_g$  軌道の自由度を有し、 $t_{2g}$  軌道の自由度は凍結されている。 $\text{LaMnO}_3$

<sup>1</sup> E-mail: ishihara@cmpt.phys.tohoku.ac.jp

の磁気構造は *A* 型と呼ばれる反強磁性構造であり、*ab* 面内で強磁性的、*c* 軸方向で反強磁性的なスピン配列をなす。この磁気構造は  $3d(3x^2 - r^2)$  と  $3d(3y^2 - r^2)$  軌道が互い違いに配列した軌道秩序に起因する事は良く知られている。他方、 $R\text{NiO}_3$  の磁気構造はいわゆる”up-up-down-down”構造と呼ばれるもので、立方晶単位格子の主軸方向に2つの上向き Ni スピンと下向きスピンとが交互に並ぶ長距離秩序である。このようなスピン構造の原因やこれと軌道秩序、電荷秩序との関係は明らかになっておらず、Ni 酸化物に特有な金属絶縁体転移の解明においてもその早急な理解が望まれている。

最近  $R\text{MnO}_3$  において *R* イオンを変えることにより、この磁気構造と類似した構造が見出された。これについて理論的に考察したので報告する [2]。希土類イオン *R* を La からイオン半径の小さいイオンに置換する事で、 $\text{GdFeO}_3$  型格子歪みとヤーン・テラー型格子歪みが共に増大する事が観測されている。これに伴い磁気構造は、*A* 型反強磁性構造から長距離のインコメンシュレート構造を経て”up-up-down-down”構造が出現する。ここで面間のスピン配列は Ni 酸化物と異なり反強磁性的であり、これは *E* 型反強磁性構造と呼ばれる。 $\text{GdFeO}_3$  型格子歪みの増大により、向き合った次近接酸素イオン間の距離が短くなることで次近接 Mn イオン間の超交換相互作用が増大すると考えられる。 $\text{GdFeO}_3$  型格子歪みに加えて  $3d(3x^2 - r^2)$  と  $3d(3y^2 - r^2)$  軌道による軌道秩序を考慮する事で、この超交換相互作用は異方的となり、斜方晶 *b* 軸に沿った次近接 Mn イオン間に強い反強磁性的な超交換相互作用が働くものと期待される。我々はこれをスピナー軌道模型に平均場近似を用いる事で調べ、Mn-O-Mn のボンド角が 140 度以上で *E* 型反強磁性構造が出現する事を確かめた。

このような  $\text{GdFeO}_3$  型格子歪みと軌道秩序を含むスピナー軌道模型の磁气的性質は、強磁性的な最近接交換相互作用 ( $J_1$ ) と反強磁性的な次近接交換相互作用 ( $J_2$ ) を持つスピナーフラストレーションのあるハイゼンベルグ模型により記述出来ると考えられる。この模型の有限温度における平均場近似による磁気相図は、ANNNI 模型と類似の構造を示し、面内の磁気構造は  $|J_1| > |J_2|$  で強磁性、 $|J_1| < |J_2|$  で”up-up-down-down”構造となり、 $J_1$  と  $J_2$  が拮抗する領域で様々な周期を持った長距離磁気秩序が出現する。この振る舞いは  $R\text{MnO}_3$  の有限温度の磁気相図を定性的に説明する事が可能であることを示した。

## 参考文献

- [1] S. Ishihara, T. Hatakeyama and S. Maekawa Phys. Rev. B **65** 064442-1-9 (2002).
- [2] T. Kimura, S. Ishihara, K. T. Takahashi, H. Shintani, and Y. Tokura, (unpublished) cond-mat/0211568.