

LaCoO₃における軌道波

名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー 石川 敦史¹

名古屋大学 理学部 水貝 俊治²

軌道自由度を持つ 3d 遷移金属化合物において、軌道の集団励起（軌道波）の存在が予測され、ラマン散乱、共鳴 X 線散乱等の実験で軌道波の観測が期待されている。このような物質のひとつである LaCoO₃ は菱面体構造をもつペロブスカイト型酸化物であり、Co³⁺ イオンの 3d 軌道は結晶場によって 3 重の t_{2g} 軌道と 2 重の e_g 軌道に分裂している。3d 軌道には 6 個の電子が入っており、低温基底状態は t_{2g} 軌道が全て満たされている $t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$ のスピン-軌道配列を取るため、Low Spin (LS) 状態と呼ばれる非磁性絶縁相である。温度を上げていくと 100 K 付近で常磁性絶縁体へと転移し、さらに 500 K 付近で常磁性金属相への転移を起こすことが知られており、常磁性相においてはスピン-軌道配列は $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$ の Intermediate Spin (IS) 状態であると考えられている。Korotin ら [1] が提唱したモデルでは、Co-3d 軌道が O-2p 軌道と強く混成しその結果として IS 状態が HS 状態 ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) よりエネルギー的に低くなると説明している。実験的には光電子分光の結果 [2] が Co 軌道の d^6 電子配列に対して $d^7 \underline{L}$ と $d^8 \underline{L}^2$ 配列が大きな比率で混じり合っていることを示している。また、Korotin らは IS 相における軌道秩序の発生を予言し、これによって IS 相が安定化していると主張している。IS 相における軌道秩序の存在は明確に確認されてはいないが、これらの結果は IS 相で軌道波が現われる可能性を示唆している。

LS 相と IS 相における軌道波とその変化を観測するために我々は LaCoO₃ 単結晶でラマン散乱実験を行なった。今回は、フォノンに関する異常を報告する。図 1 に LaCoO₃ の 800 cm⁻¹ までのラマンスペクトルの温度変化を示す。偏光方向は偽立方晶の (x,x) および (x,y) 方向に取っている。結晶の対称性 ($R\bar{3}c$) からラマン活性なモードは $A_{1g} + 4E_g$ であり、 (x,x) および (x,y) 方向に偏光方向を取った場合これらのモードは全て観測される。 (x,x) 方向においては、5 K で 88, 174, 434, 587, 668 cm⁻¹ にフォノンと見られるピークが観測された。温度を上昇させると、いくつかのフォノン・スペクトルにおいて LS-IS 転移点付近でエネルギーおよび強度が明らかに変化している。特に大きな変化としては、5 K で 88 cm⁻¹ に位置しているフォノンは 100 K で大きく低エネルギー側にシフトし、300 K では 63 cm⁻¹ にピークが移動している。また、434 cm⁻¹ のフォノンは 100 K 付近を境に強度が大きく減少している。587, 668 cm⁻¹ のピークは温度の上昇とともに低エネルギー側へシフトするとともに強度が大きく増大しブロードなピークとなっている。 (x,y) 方向では、587 cm⁻¹ のピークのみが大きな強度を持って観測され、 (x,x) 方向の 434 cm⁻¹ のフォノンと同様に 100 K 付近で強度が大きく減少している。これらのフォノンは CoO₆ 八面体の酸素原子が変位する振動

¹ E-mail: a.ishikawa@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

² E-mail: sugai@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

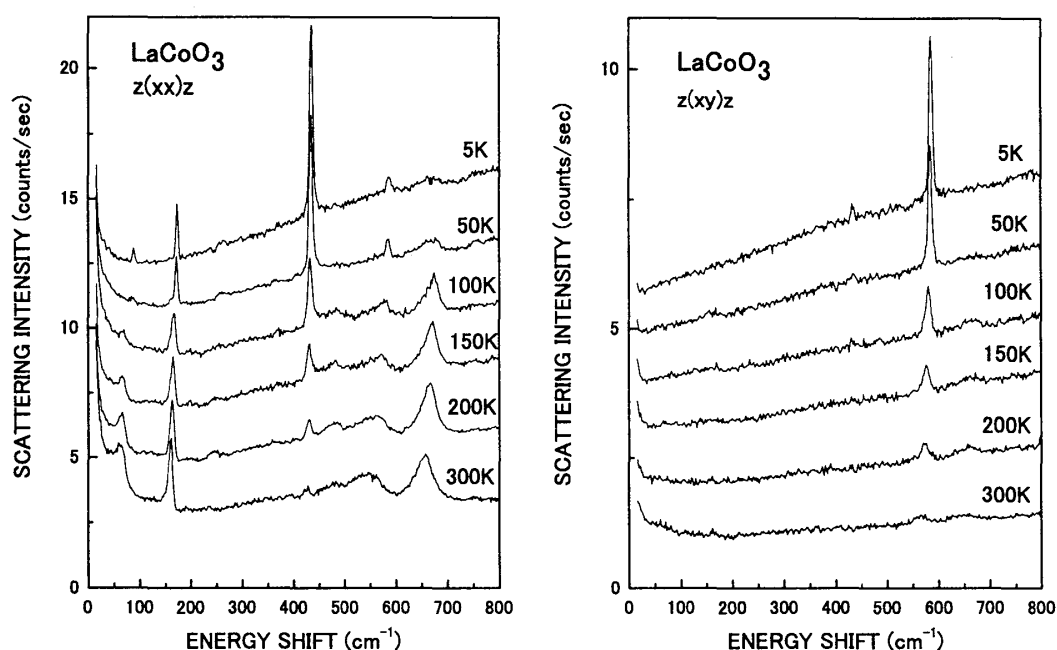


図 1: LaCoO_3 のラマンスペクトルの温度変化 (左: (x,x) 偏光方向、右: (x,y) 偏光方向)

モードで、強度が変化しない 174 cm^{-1} の La の振動モードと温度依存性が大きく異なる。

中性子散乱による構造解析 [3] からは LS-IS 転移点で結晶構造の変化は観測されておらず、このようなフォノンの変化は電子構造の変化に由来していると考えられる。可能性の一つとしては、短距離の軌道秩序による局所的な格子の歪みの存在が考えられる。赤外吸収のフォノンスペクトル [4] からも温度上昇に伴うフォノン構造の変化が報告されており、IS 相におけるヤーンテラー型の局所的な格子歪みによるものと解釈されている。今回ラマン散乱から得られたスペクトルの温度変化は赤外吸収スペクトルの温度変化と比較すると LS-IS 転移にともなう変化が明らかである。特に、 (x,x) 方向における 434 cm^{-1} のフォノンと (x,y) 方向における 587 cm^{-1} のフォノンの 100 K 以上での強度の減少は IS スピンを持つ Co^{3+} イオンの数の増加により大きな緩和を伴う軌道秩序が発生したためであると考えられる。

参考文献

- [1] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **54** (1996), 5309.
- [2] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano, Phys. Rev. B **55** (1997), 4257.
- [3] S. Xu, Y. Moritomo, K. Mori, T. Kamiyama, T. Saitoh, A. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001), 3296.
- [4] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura, Phys. Rev. B **55** (1997), R8666.