

NaTiSi₂O₆ および MgTi₂O₄ における新規な相転移と軌道自由度

東京大学 物性研究所 物質設計評価施設
磯部正彦、上田 寛

3d 軌道に電子を 1 個持つ Ti³⁺ の化合物では、d 電子が局在している場合、 $S=1/2$ の磁性体で、低次元系では量子揺らぎが顕著になり、スピン・パイエルス転移やスピン・ギャップ形成など量子スピン現象が期待される。一方 d 電子が遍歴している場合、わずかな環境の変化で強い電子相関が働き、絶縁体(モット絶縁体)化する可能性がある。また Ti³⁺ が、酸素と正 8 面体配位をとるとき、3 重に縮退した t_{2g} 軌道に 1 つ電子が入ることになり、軌道の自由度が存在することになる。さらに相互作用の幾何学的構造によっては、フラストレーションの効果も期待でき、電荷・スピン・軌道自由度の競合による、また格子系とのカップルによる多彩な物性が期待される。以下に、これまで期待されながら未知であった 2 つの d¹ (Ti³⁺)-化合物について、その合成、新奇な相転移の発見、および相転移における軌道自由度の重要な役割について報告する。

NaTiSi₂O₆

NaTiSi₂O₆ は、擬一次元磁性体であるパイロキセン化合物における $S=1/2$ (d¹) 化合物に対応する。我々は、この物質の合成に成功し、磁性と構造の温度依存性を測定した[1,2]。帯磁率は、高温で $S=1/2$ 1 次元反強磁性体の理論曲線 (Bonner-Fisher 曲線) と良く合う振る舞いを示し、およそ 210K から急激にほぼ零に向かって減少し、明らかに 210K において相転移があることを示している(図 1)。結晶構造解析からは、転移点より高温では、Ti³⁺ の結晶学的位置は 1 つであり、Ti-Ti 距離はすべて等距離にあり、鎖内相互作用は均一であるのに対して、転移点以下では、構造は歪み、Ti-Ti 距離が 2 種類になり、Ti³⁺ の alternate chain になっていることが判明した。これらの特徴は、一見スピン・パイエルス転移を思わせる。しかしながら、帯磁率の理論曲線の極大を示す温度よりも高温でこの相転移は起こっている(図 1)。このことは、短距離磁気相関が充分発達する前に相転移が起こっており、相転移の起源が 1 次元系特有の磁気-格子不安定性でないことを示唆している。さらに転移温度とスピン・ギャップの比は、理論値と大きく掛け離れており、通常のスピン・パ

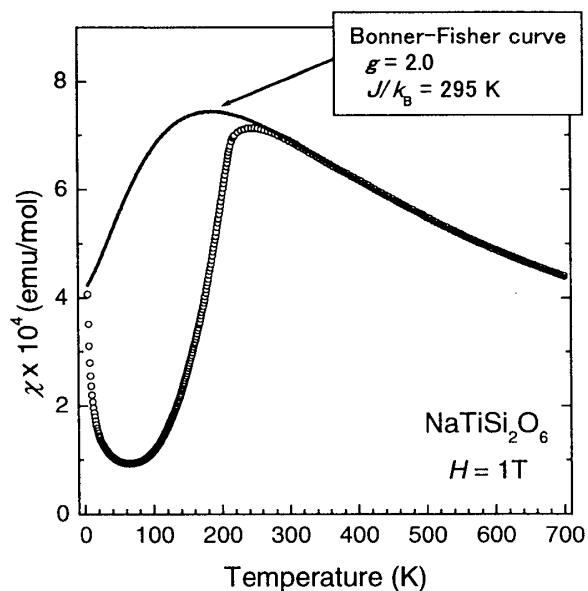


図 1. NaTiSi₂O₆ の帯磁率温度依存性

イエルス転移では、説明できない。そこで我々は、軌道自由度に着目し、相転移の起源として軌道秩序の可能性を提案した。1次元鎖は TiO_6 のいわゆる skew 型稜共有で構成されていて、軌道秩序がない状態では均一な1次元鎖であるが、 t_{2g} 軌道の一つ（例えば d_{xy} ）が選ばれると均一な1次元鎖が alternate chain あるいは dimer 系になる。その結果、スピン・ギャップが形成される。最近、ラマン散乱により、軌道秩序に起因すると思われるフォノン異常が観測されている[3]。

MgTi_2O_4

一方、 MgTi_2O_4 はスピネル酸化物の一員で、 $\text{Ti}^{3+}(d^1)$ は、いわゆるパイロクロア格子を形成しており、3次元フラストレート系としての興味が加わる。これまでに多くのパイロクロア格子を持つ系が研究されてきているが、 d^1 の系は量子効果が最も期待されるにもかかわらず、実在する物質が少なく、研究例もほとんどなかった。我々は、 MgTi_2O_4 の合成に成功し、磁性、伝導、構造の温度依存性を測定した結果、室温では金属伝導を示し、およそ 260K で金属-絶縁体転移を示すことを初めて見出した(図2)。磁性は、転移点以上ではパウリ常磁性で、転移点以下では、非磁性的となり、スピン1重項状態になっていると考えられる。また、低温粉末X線回折実験より、構造相転移も同時に起こり、非常にわずかなが立法晶から正方晶以下に歪んでいる。精密な構造解析は、現在進行中である。この金属-スピン1重項絶縁体転移は、通常1次元電子系で見られるパイエルス転移と似ている。しかしながらこの系は3次元電子系である。スピネル格子の特徴を考慮すると、一つの解釈として、軌道秩序により導かれる相転移が考えられる。スピネル構造のBサイトがつくる格子は、 BO_6 の稜共有による1次元鎖が直交して積み重なった3次元ネットワークを形成している。1次元鎖方向に軌道秩序が起これば、系は3次元系から1次元系になる。

その結果、1次元電子系特有のパイエルス不安定性により、金属-絶縁体転移が起こる。スピン1重項状態を与える原子変位モデルの検証が急がれる。

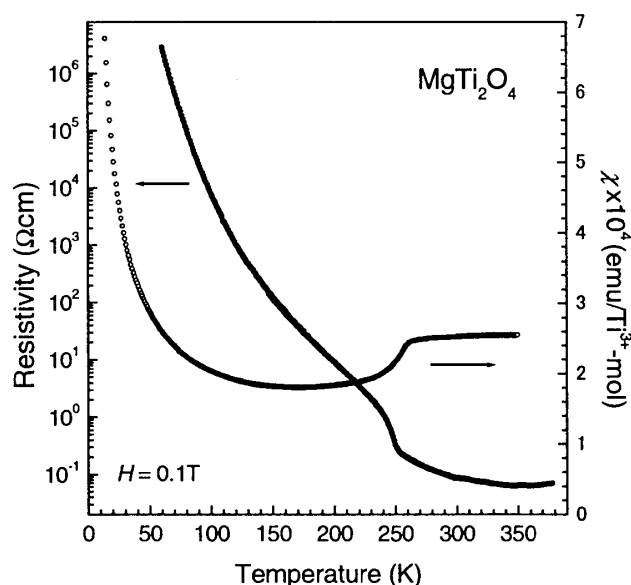


図2. MgTi_2O_4 の帯磁率、電気抵抗温度依存性

References

- [1] M. Isobe, E. Ninomiya, Y. Ueda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 71(2002) 1423.
- [2] E. Ninomiya, M. Isobe, Y. Ueda *et al.*, to be published in Physica B (2003).
- [3] K. J. Konstantinovic *et al.*, cond-mat/0210191.
- [4] M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. 71(2002) 1848.