

論文内容の要旨

論文題目 Magnetic and Orbital States and Their Phase Transitions
in Perovskite-Type Ti Oxides

(ペロフスカイト型 Ti 酸化物における磁気-軌道状態とその相転移)

氏名 望月 維人

典型的なモット・ハバード型絶縁体であるペロフスカイト型 Ti 酸化物 $RTiO_3$ (R は希土類イオン) では、電子間の強いクーロン相互作用と Ti $3d$ 軌道の自由度、そして、ある種の格子歪みによってスピン、軌道、電荷の自由度が互いにカップルし合い、多様な磁気-軌道状態を生み出している。近年、この物質で $GdFeO_3$ 型格子歪みの大きさの関数としての磁気相図が実験的に調べられ、希土類サイト置換により歪みの大きさを制御すると、反強磁性-強磁性転移が起きることが分かった(図 1 参照)。この磁気相転移は、対称性のまったく異なる磁気秩序への相転移であるにも関わらず転移点にむかって Néel 温度や Curie 温度が急激に抑制され一次転移というよりは連続転移的な一見不可解な振舞いを見せる。

また、各相での磁気-軌道状態やその出現機構は、この磁気相転移の性質と密接に関わっていると考えられるが、様々な理論的研究がなされたにも関わらず、ほとんど解明されていなかった。例えば、歪みの大きな $YTiO_3$ では様々な実験により軌道秩序が観測されたが、この軌道構造は強磁性相で素朴に期待される反強的整列になっておらず、その起源は謎である。また、歪みの比較的小さな物質; $RTiO_3$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$) では、すべてのスピンが反強磁性的に並んだ G 型反強磁性状態が実現している。この物質系では、今まで有意な Jahn-Teller 歪みが観測されていなかったために t_{2g} 軌道の三重縮退が生き残り、その結果スピン-軌道相互作用の基底状態を伴う反強磁性相が実現していると思われていた。しかし、最近の中性子散乱により得られたスピン波分散は、こ

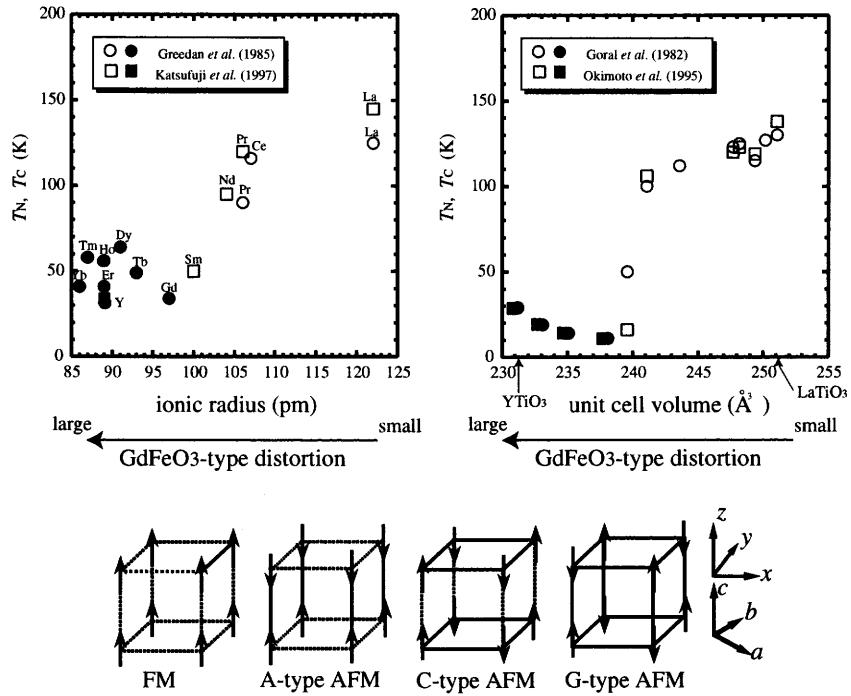


図 1: ペロフスカイト型 Ti 酸化物における、 GdFeO_3 型格子歪みの関数として実験で得られる磁気相図。黒丸と黒四角は強磁性 Curie 温度、白抜きは反強磁性 Néel 温度を表す。

の系でスピン-軌道相互作用が効いていないことを示唆している。したがって、G 型反強磁性相の出現はその起源からして謎である。

このような不思議な性質を持つ磁気相図を包括的に理解するために、本論文では以下の課題に注目して調べた。

- GdFeO_3 型格子歪みの大きな領域で実現する強磁性相の出現機構とその性質。
- GdFeO_3 型格子歪みの小さな領域で実現する G 型反強磁性相の出現機構とその性質。
- 連続転移的な反強磁性-強磁性転移のメカニズム。

上記の問題を調べるために、現実の Ti 化合物の実験パラメータを用い、格子構造を反映させた縮退 $d-p$ モデルから出発して、絶縁体極限でスピンと擬スピンの自由度を含む有効ハミルトニアンを求め、平均場近似による計算をした。また、このような強結合側からの描像に加え、弱結合側からのアプローチもおこなうことで、実際の Ti 系で実現している中間結合領域を議論した。

まず、大きな GdFeO_3 型歪みの領域では、隣合う Ti の $t_{2g}-e_g$ 軌道間トランスファーが歪みによって増大し、このエネルギーを得るように実験で観測されている軌道秩序を伴う強磁性相が安定化することが分かった。歪みを減らしていくと c 軸方向のスピンカップリングが連続的に負

(強磁性的) から正(反強磁性的) に移行していく、A型反強磁性相への転移が起きる。このため、転移点近傍では磁気構造に強い二次元性が実現している。磁気相図に見られるような Curie 温度が転移点へ向かって急激に抑制される振舞いは、この二次元性によるものと結論付けられた。ここで実現している軌道構造は、強磁性領域と A型反強磁性領域でほとんど変化を示さないため、 YTiO_3 以外の強磁性物質でも同様の軌道秩序が観測されることが期待されるが、このことは近年の共鳴 X 線散乱の実験で確かめられつつある。さらに、弱結合側からの議論によって、以上の描像が結合の強さに依らず定性的に成り立つことを示した。

このような結果に基づき、この系は相転移を伴った二次元と三次元の制御が可能で、それに伴い強い量子揺らぎの生じる興味深い系となっていることを議論した。また、A型反強磁性相が転移点近傍の固溶系 $\text{La}_x\text{Y}_x\text{TiO}_3$ で実現している可能性を指摘した。この相では面間の反強磁性的なスピンカップリングが弱いため、わずかな磁場印加で強磁性へ転移すると考えられる。そのため二重交換機構と同様の機構によって、少量のホールをドープした系では、わずかな磁場により c 軸方向の電気抵抗を減少させ電気伝導特性を制御できる可能性を見出した。

次に、G型反強磁性相が実現している GdFeO_3 型歪みの小さな領域では、 TiO_6 八面体の歪みが比較的小さいために、酸素イオンよりはむしろ希土類イオンが作る結晶場が t_{2g} 軌道の縮退を解き、系の電子状態を決定することを議論した。具体的には、 GdFeO_3 型歪みにより誘起された希土類イオン格子の歪みが三回対称的な対称性を持った結晶場を構成し(図 2 参照)、その結晶場中の最低準位の占有が G型反強磁性状態を安定化させる。この描像に基づくと、スピン波分散が示唆する等方的なスピンカップリングがスピン交換相互作用の定量的な大きさも含めて再現されることが分かった。さらに、 TiO_6 八面体の Jahn-Teller 型の歪みが比較的大きい SmTiO_3 では酸素による結晶場と Sm イオンによる結晶場が競合し、磁気構造に強い二次元的な異方性が生じることが分かった。磁気相図における反強磁性-強磁性転移点近傍での Néel 温度の抑制は、 SmTiO_3 における強い二次元的な磁気構造から理解できる。また、希土類イオンによる結晶場中の最低準位の表現は、 YTiO_3 で観測された軌道構造とよく似た対称性を持っていることが分かり、最近の共鳴 X 線散乱実験の結果をよく説明できることを議論した。これらの議論を通して、従来はバンド幅制御の観点から注目されていた GdFeO_3 型歪みが、実は Jahn-Teller 機構と同様の、あるいは Jahn-Teller 機構と競合するような、系の磁気-軌道構造を決定するメカニズムとして働くことを指摘した。

以上の議論から、ペロフスカイト型 Ti 酸化物の絶縁層における磁気-軌道状態とその相転移が、スピン、軌道、格子の自由度を考えることによって包括的に理解できると結論した(図 3 も見よ)。

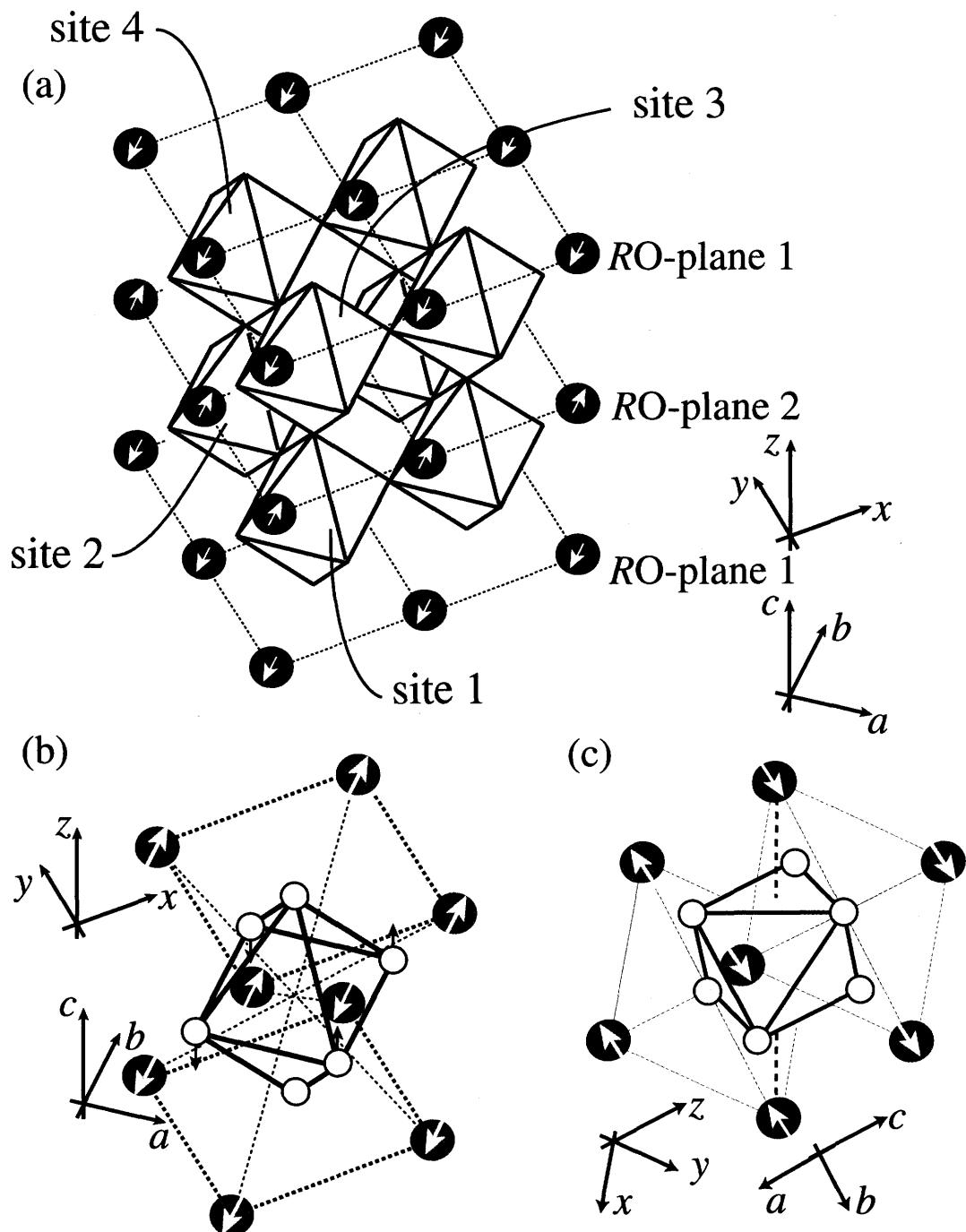


図 2: (a) GdFeO_3 型歪みによって希土類イオン R は主に b 軸方向にシフトする。図のように、正方向に一様にシフトする面 (RO 面 1) と負方向に一様にシフトする面 (RO 面 2) が c 軸方向に交互に積み重なっている。(b) その結果、例えばサイト 1 を取り出してみると、 $\pm[1,1,-1]$ 方向にある二つの R イオンと Ti イオン間のボンド距離がそれ以外の R イオンとのボンド距離に比べ短くなり、 $[1,1,-1]$ 軸を対称軸とするような三回対称的な結晶場が作られる。

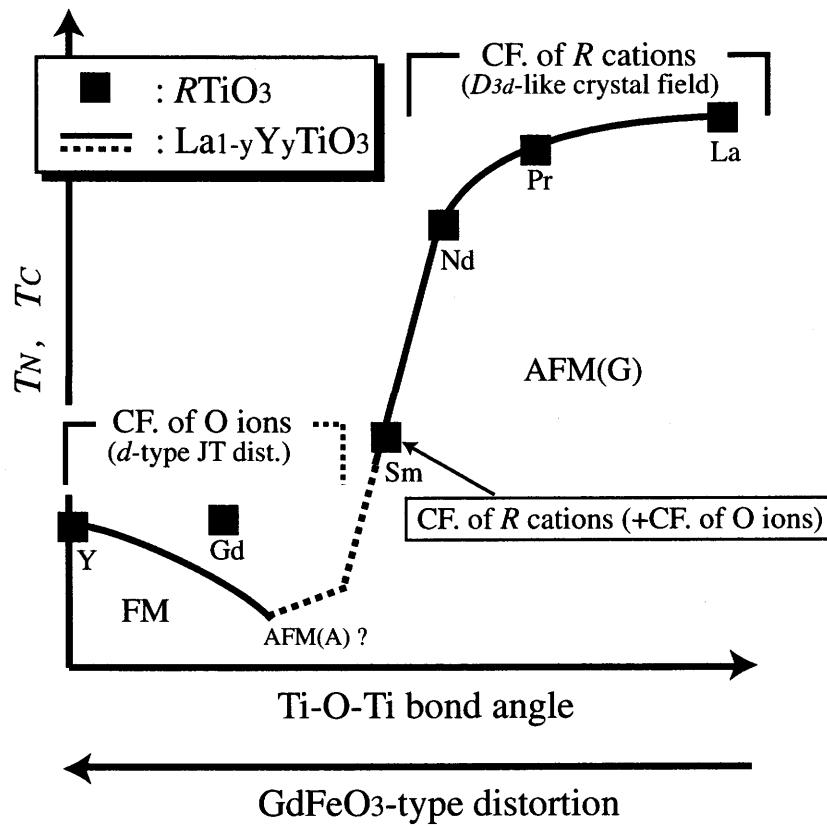


図 3: 理論的に得られるペロフスカイト型 Ti 酸化物の概念的な磁気相図: GdFeO_3 型歪みの小さい領域では TiO_6 八面体の Jahn-Teller 的な歪みも小さく、希土類イオンの作る結晶場が t_{2g} 軌道の 3 重縮退を解き、系の電子構造を決定する。この結晶場中における最低準位の占有が G 型反強磁性相を安定化する。 TiO_6 八面体が比較的大きく歪んでいる SmTiO_3 では、酸素の作る結晶場の効果により G 型反強磁性的なスピンのカップリングが強い 2 次元的異方性を持つ。このため、この物質の Néel 温度は他の物質に比べて強く抑制される。それに対し、 GdFeO_3 型歪みの大きい物質では、大きな Jahn-Teller 型歪みがあり、ある軌道秩序状態を伴う強磁性状態が実現している。この軌道秩序の出現と強磁性的スピンカップリングには、 GdFeO_3 型歪みにより誘起される $t_{2g}-e_g$ 軌道間のトランスマスターが本質的な役割を果たしている。この強磁性相では GdFeO_3 型歪みを小さくしていくと、面間の強磁性的スピン相互作用が減少していく、2 次元性が強くなる。それに伴い、Curie 温度も磁気転移点に向かって減少していくことになる。 SmTiO_3 (G 型反強磁性) と GdTIO_3 (強磁性) の間には stoichiometric な物質はないが、反強磁性-強磁性転移点近傍の $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{TiO}_3$ などの固溶系で、もし大きな Jahn-Teller 型歪みがあれば、A 型反強磁性相が実現している可能性がある。