

核磁気共鳴法を用いた遷移金属酸化物の軌道物性の研究

NMR Studies of Orbital States in Transition Metal Oxides

(日本物理学会推薦)

代表研究者 名古屋大学 伊藤正行 Nagoya University Masayuki ITOH

Orbital degrees of freedom have attracted much attention in the physics of $3d$ transition metal oxides. In particular a quantum effect is one of the recent important topics in orbital physics. Electron systems with t_{2g} degenerate orbitals are expected to have strong quantum effect, because the Jahn-Teller coupling for t_{2g} orbitals is weaker than for the e_g orbitals. One of the most investigated t_{2g} systems is $RTiO_3$ ($R= Y$ and La). $YTiO_3$ is a ferromagnet with $T_c \sim 30$ K, whereas $LaTiO_3$ is an antiferromagnet with $T_N \sim 150$ K. In this study we have studied orbital states in $YTiO_3$ and $LaTiO_3$ by means of NMR. We found that the NMR spectra in a single crystal of $YTiO_3$ can be explained if the $3d$ electron quadrupole moment is reduced from the expected value of the orbital ordering model based on the Hartree-Fock and GGA band calculations. This reduction is considered to come from the quantum fluctuation in the t_{2g} orbitals. We have also in $LaTiO_3$ examined the Ti NMR spectra based on the orbital liquid and ordering models. We showed that there is the large $3d$ electron quadrupole moment, indicating that the orbital liquid model is inappropriate. The NMR spectra are explained by the orbital ordering model as $(d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$ due to a crystal field effect.

研究目的

固体物理学の中で、電子間相互作用が強い強相関電子系は、高温超伝導などの重要な物理が発現する舞台として精力的に研究されてきた。このような系では、電子が持つスピン、電荷、軌道の3つの自由度が起源となって単独であるいは複合して新規かつ多彩な物性が発現する。従来、スピンと電荷の2つの自由度は測定が比較的容易なためにこれらの自由度に起因する物性研究が専ら行われ、軌道の自由度は隠された自由度として研究の主役ではなかった。しかし、最近、軌道の自由度の重要性が強く認識され、軌道物理学とでも言うべき分野ができ、著しく発展しつつある。軌道自由度を研究する上で最も難しい点は、その測定が簡単でないことである。最初に用いられた実験手法は、偏極中性子散乱を使用する方法であった。その後、共鳴X線散乱を用いた手法が開発され、軌道自由度を測定す

る上で非常に重要な測定手段となった。しかし、これらの測定手段は原子炉や大型加速器などの大型施設を使う必要があり、また、適用できる系と軌道物性について得られる情報も限度がある。これらの実験手段と相補的な研究手段として、我々は、実験室レベルで研究が可能な核磁気共鳴 (NMR) 法が軌道自由度の測定を行う上で有効であることをこれまでに示してきた。NMR は局所的なプローブである点と電子軌道の波動関数をより直接的に見る点が特徴的な点である。本研究では、この特徴を持った NMR を用いた軌道自由度の測定手法の開発を進めると同時に、チタン酸化物をその代表とする遷移金属酸化物の軌道物性を明らかにすることを目的とした研究を行った。

研究経過

NMR を用いてどうして電子系の軌道状態を見ることができるのであろうか。固体中で原子核とイオン内電子の間には、超微細相互作用が働いている。この超微細相互作用は電子系がどのような性質を持っているかによって原子核の NMR スペクトルに多彩な構造を与える。電子系の軌道状態もこの相互作用を通じて NMR に敏感に反映するので、NMR 測定を行うことによって軌道についての情報を得ることが可能となる。超微細相互作用は、磁氣的相互作用と電氣的相互作用からなる。磁氣的相互作用は、コア偏極によるフェルミの接触相互作用、双極子相互作用、軌道相互作用である。この磁氣的相互作用によって、原子核位置に電子が超微細磁場を作り、原子核のエネルギーをゼーマン分裂させ、NMR スペクトルに軌道の情報を含んだ構造を与える。一方、電氣的相互作用は、原子核の四重極モーメントと周囲の電荷が作る電場勾配との間の相互作用で、特に、イオン内の電子が作る電場勾配が主たる場合には、電子軌道の情報をふくむことになる。本研究では、この超微細相互作用を利用して、NMR による軌道自由度の観測方法の開発を進めるとともに、電子の軌道自由度が主役となる軌道物性として、軌道自由度が秩序化した軌道秩序、低温まで軌道秩序を起こさない軌道液体の問題を取り上げ、研究を行った。

軌道物性の研究において最も研究されている重要な系の一つは、 GdFeO_3 型の歪みを持つペロブスカイト型チタン酸化物 RETiO_3 (RE : 希土類) である。 Ti^{3+} は $3d^1$ の電子配置を持つ。 $3d$ 電子は固体中で、立方晶の結晶場によって3重縮態した t_{2g} 軌道を占有し、縮態がとけない場合には軌道の自由度が残る。また、 e_g 電子系であるマンガン酸化物と比較すると、ヤーン・テラー効果も小さく、量子効果がより顕著に現れることが期待できる電子系であり、軌道物性における重要な物理を我々に提供してくれる系である。チタン酸化物の中で最も重要な系は、 YTiO_3 と LaTiO_3 である。 YTiO_3 はキュリー温度 30K の強磁性モット・ハバード絶縁体であり、一方、 LaTiO_3 は 150K のネール温度を持つ反強磁性モット・ハバード絶縁体である。遷移金属酸化物における軌道物性の研究の初期から、これらの系の軌道状態について興味を持たれ、 YTiO_3 では電子軌道が長距離秩序を起こした軌道秩序が生じており、 LaTiO_3 では軌道液体となっている可能性が指摘された。現在も、両物質の軌道状態について白熱した論争が続いている。

YTiO₃では、平均場近似である非制限ハートリー・ホック計算やGGA近似によるバンド計算から、 $\phi_1 = c_1 d_{zx} + c_2 d_{xy}$ 、 $\phi_2 = c_1 d_{yz} + c_2 d_{xy}$ 、 $\phi_3 = c_1 d_{zx} - c_2 d_{xy}$ 、 $\phi_4 = c_1 d_{yz} - c_2 d_{xy}$ （ただし、 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ ）の波動関数で表せる4つの軌道が長距離秩序を形成し、強磁性の起源がこの軌道秩序によるとされた。実験的にも、偏極中性子散乱、NMR、共鳴X線散乱の実験から、この軌道秩序を検証したと報告された。一方、その軌道秩序モデルでは、中性子散乱で観測されている等方的な強磁性相互作用は説明できないことが指摘され、また、現実の系を単純化した超交換相互作用のハミルトニアンに基づいてはいるが、その理論的な研究から上記の平均場近似で無視された大きな量子揺らぎが重要であるとするモデルが提唱された。このように、この系の軌道秩序については、まだ正確には理解されていない状況である。我々は、以前に、粉末試料を用いて無磁場下、強磁性秩序状態でのTi核のNMR測定を行い、上記の波動関数 $\phi_1 - \phi_4$ を用いたNMRスペクトルのシミュレーションとの比較から、この系では非制限ハートリー・ホック計算で提案された軌道秩序が生じていると報告した。しかし、NMRスペクトルの概略は説明されるものの、高周波側のスペクトルの不一致が問題として残されていた。この実験の問題点は、粉末試料を用い、零磁場下強磁性状態での測定のために、得られる情報が少ないことである。この問題点を改良するために、本研究では、単結晶試料を用いて、外部磁場中で強磁性状態のNMRスペクトルを測定した。この測定を行う最大の利点は、飽和磁場以上の磁場を加えることによって磁気モーメントを外部磁場方向に向けることができ、超微細相互作用の異方性に起因したNMRスペクトルを測定できることにある。その結果、電子の軌道がどのような異方性を持つかを実験的に決めることが可能になる。結晶軸に対して様々な角度に外部磁場を加えて測定したNMRスペクトルの実験結果と $\phi_1 - \phi_4$ の軌道秩序のモデルに基づいて計算したシミュレーション結果を詳細に比較、検討した結果、このモデルではNMRスペクトルを再現できないことが明らかになった。実験で得られたNMRスペクトルを再現するためには、電子系の軌道の主軸は、ほぼ平均場近似で計算された方向を向くが、平均場近似が与える電子系の電気四重極モーメントの約半分程度に縮んでいるとして説明できることを見出した。この電気四重極モーメントの縮みの起源は、軌道の揺らぎによる量子効果ではないかと考えられる。もし、本研究で得られた描像が正しいとすると、YTiO₃で初めて軌道揺らぎを実験的にとらえたことになる。

一方、LaTiO₃は、GdFeO₃型以外の格子変形が観測されず、軌道縮態がとけていないと考えられていた。また、中性子散乱による等方的なスピン波の分散関係の測定から、スピン軌道相互作用がこの系では支配的でないことが示されたことなどから、新しい基底状態として強く揺らいだ軌道揺らぎが存在するとする軌道液体モデルが提唱され、新しい基底状態として非常に注目された。その後、このモデルと対照的なモデルとして、La³⁺の結晶場などにより基底状態の縮態がとけ、 $(d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$ 型の波動関数を持った軌道秩序状態にあるとするモデルが提案された。この軌道秩序に起因するTiO₆八面体の変位が、ごく最近観測され、このモデルを支持する報告がなされた。現在も、軌道物性における重要課

題の一つとしてこの系の軌道状態についての論争が続いている。本研究では、この問題を調べるために、以前に報告した零磁場下、反強磁性状態での Ti 核の NMR スペクトルの詳細な解析を行った。観測された NMR スペクトルには、電気四重極相互作用による分裂が観測されており、このことから、我々は、完全に揺らいだ軌道を持つ軌道液体モデルを否定することを明確に示した。さらに、この分裂幅からこの系における電子の電気四重極モーメントの下限を実験的に評価した。また、 $(d_{xy}+d_{yz}+d_{zx})/\sqrt{3}$ 型の波動関数を仮定すると NMR スペクトルはよく再現されることを示した。従って、NMR 実験の結果からは、完全に揺らいだ軌道液体モデルは否定され、 $(d_{xy}+d_{yz}+d_{zx})/\sqrt{3}$ 型の軌道を持つとする理論モデルを支持しているように見える。しかし、このモデルも必ずしもユニークな解ではなく、また、平均場近似で無視している軌道揺らぎを入れた軌道液体モデルからのアプローチで NMR の結果を説明できる可能性もあり、今後の理論研究の進展を期待したい。

バナジウム酸化物も t_{2g}^1 の電子配置をとり、軌道物性の観点から興味ある系となり得る。我々は、パイロクロア型構造をとる $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の軌道状態についての研究も、本研究において開始した。この物質は、キュリー温度 73K の強磁性絶縁体であり、その電子軌道は、 $(d_{xy}+d_{yz}+d_{zx})/\sqrt{3}$ 型の軌道秩序モデルが提案されている。現在、単結晶試料を用いた磁場中での V 核の NMR スペクトルの測定を進めている。今後、 YTiO_3 で行った実験と同様の実験を遂行することによって、この物質の軌道状態について重要な知見が得られることを期待している。

以上のように、本研究では、当初の研究計画が順調に進み、軌道物性の研究で最も興味深い系であるペロブスカイト型チタン酸化物における軌道物性について意義ある結果を得ることができた。

考察

本研究を通じて、実験手法として、NMR 測定が遷移金属酸化物において軌道物性を調べる上で有効な手段であることを示すことができたと言える。特に、本実験で行った単結晶試料を用いた NMR スペクトルの異方性の測定は、電子系の軌道波動関数、電気四重極モーメントなどについての情報を与えることが明らかになり、以前の NMR 実験では得られなかった情報が得られるようになった。本研究では、NMR 信号の強度の問題で磁気秩序状態の測定のみを対象にしたが、常磁性状態においても軌道状態についての研究は有効なはずであり、今後、常磁性状態での NMR 測定からも軌道自由度の観測を試みたい。

ペロブスカイト型チタン酸化物における軌道物性の研究の観点からは、その典型例である YTiO_3 と LaTiO_3 の軌道秩序、軌道液体、軌道揺らぎの問題について意義ある結果を得ることができた。 YTiO_3 については、軌道秩序は生じているが、平均場近似で無視されていた軌道揺らぎがこの系の軌道状態に重要であることを明らかにした点は重要な成果である。また、 LaTiO_3 の軌道状態は、軌道液体なのか軌道秩序なのかについての論争に対しては、本研究は大きな実験的な制限を与え、軌道秩序モデルを支持する結果を得た。これらの研

究を通じて、NMR スペクトルから決定された電子系の電気四重極モーメントは、軌道秩序のみならず、軌道揺らぎの問題に重要な情報を与えることが分かったことを特に強調したい。

本研究では、NMR スペクトルのみの実験を行ったが、核緩和現象にも軌道揺らぎの効果は現れることが期待でき、核緩和現象からの軌道揺らぎに関する研究は今後の課題である。さらに、重要な今後の課題として軌道秩序の相転移の研究があり、NMR を用いた研究としても進めたい。今後、これまでに開発した NMR 実験の手法を用いて、本研究で研究対象としたチタン酸化物、バナジウム酸化物以外の系に対しても軌道物性の研究を進め、遷移金属酸化物における新規な軌道物性の開拓を目指すとともに、NMR を用いた軌道自由度の観測方法の確立を目指すつもりである。

研究発表

口頭発表

1. 木山隆、藤沢信一郎、斎藤一、増渕俊仁、伊藤正行、樹神克明、瀧川仁；「 RETiO_3 (RE 希土類)の NMR」、日本物理学会 (第 57 回年次大会、立命館大学、2002 年 3 月)
2. Masayuki Itoh, Takashi Kiyama, Katsuaki Kodama, and Jun Akimitsu ; “Orbital Ordering in YTiO_3 : Ti NMR in a Single Crystal”, International Conference on Magnetism (Roma, August 2003)
3. 木山隆、伊藤正行；「 $^{47,49}\text{Ti}$ -NMR から見た LaTiO_3 の軌道状態」、日本物理学会 (2003 年秋季大会、岡山大学、2003 年 9 月)
4. 白岡貴久、木山隆、伊藤正行、樹神克明、狩野瑠奈、市川広彦、秋光純；「軌道秩序の観測 - YTiO_3 と $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の NMR-」；日本物理学会 (2003 年秋季大会、岡山大学、2003 年 9 月)
5. 白岡貴久、木山隆、伊藤正行、狩野瑠奈、市川広彦、秋光純；「 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の軌道状態 - ^{51}V 核の NMR-」；日本物理学会 (第 59 回年次大会、九州大学、2004 年 3 月)

誌上発表

1. Takashi Kiyama and Masayuki Itoh ; “Presence of Quadrupole Moment in LaTiO_3 ”, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 167202.
2. Masayuki Itoh, Takashi Kiyama, Katsuaki Kodama, and Jun Akimitsu ; “Orbital Ordering in YTiO_3 : Ti NMR in a Single Crystal”, J. Magn. Magn. Mater., in press.