

ダブルペロブスカイト型チタンフッ化物における スピン・軌道・格子の自由度の競合と幾何学的フラストレーション効果

反強磁性的な相互作用をもつスピンの配列する場合、隣り合うスピン同士は逆向きに並ぼうとするが、正三角形の頂点上にスピンがある場合には、全ての隣接するスピン同士が逆向きに並ぶことができない。このような効果から磁気秩序が抑制されることを幾何学的フラストレーションと言い、しばしば興味深い基底状態を引き起こす。また、スピン、軌道、格子あるいは電荷などの複数の自由度をもつ系では、これらの自由度が複雑に絡み合い、新奇な秩序状態が現れる。そのため、幾何学的フラストレーションと複数の自由度を有する系が、近年非常に注目されている。このような舞台にある系の基底状態に対する理解を深めるには、新規物質の開拓が非常に重要である。

京都大学大学院理学研究科化学専攻のグループは、幾何学的フラストレーションとスピン・軌道・格子の自由度を有する新たな系として、ダブルペロブスカイト構造のフッ化物 A_2BTiF_6 (A, B はアルカリ金属) に着目した。ダブルペロブスカイト化合物は酸化物の研究は盛んに行われてきたが、フッ化物の研究は未開拓である。 A_2BTiF_6 では、ペロブスカイト構造 $A'B_3X_3$ において $A'=A$, $X=F$ で、 B' サイトに B と Ti が交互に配列した構造をもっており、磁性を担う Ti^{3+} が面心立方格子を形成している。面心立方格子は正三角形を基調としているので、幾何学的フラストレーションの効果が期待できる。また、 Ti^{3+} は d^1 の電子配置で、電子がどの d 軌道を占有するかという軌道の自由度をもつ。さらに、ダブルペロブスカイト構造においては、イオンの組み合わせによってイオン間に隙間が生じるため、格子の不安定性が存在する。このように、ダブルペロブスカイト A_2BTiF_6 は幾何学的フラストレーションと軌道の自由度及び格子の不安定性をもちあわせており、非常に興味深い系である。

フッ化物 A_2BTiF_6 は、 A, B サイトのアルカリ金属の組み合わせにより、五つの化合物がダブルペロブスカイト構造をとる。系統的な研究から、これらの五つの化合物は室温ではすべて立方晶であるが、低温で格子の不安定性と電子系の自由度との絡みにより様々な相転移を起こすことが明らかになった。格子の不安定性の大きさの評価としては変形トレランスファクター (t_m) が用いられている。 t_m は、ペロブスカイトの結晶構造の歪みの評価に用いられるトレランスファクター (t) を、ダブルペロブスカイト用に適切に変形したものであり、 $t_m = 2^{1/2}(r_A+r_F)/(r_B+r_{Ti}+2r_F)$ と定義されている。ここで、 r_A, r_B, r_{Ti}, r_F はそれぞれ A, B, Ti, F のイオン半径である。隣り合うイオン同士が接するときに t_m は 1 となり、立方晶構造が最も安定になる。また、 A イオンの周りに隙間ができたときに t_m が 1 未満になり、 t_m が 1 から小さくなるにつれ格子の不安定性は増加する。

五つの化合物が示す様々な相転移は t_m によって以下のように整理することができる。まず、 t_m が最も 1 に近く立方晶構造が安定と予想される Rb_2NaTiF_6 は、24 K において 1 軸に縮んだ正方晶 ($a > c$) に構造相転移する (図 1a)。これは d^1 の軌道の自由度を消失させるヤーンテラー歪みであると考えられる。一方 t_m が小さく、格子の不安定性の大きな二つの化合物 Rb_2KTiF_6 および Cs_2RbTiF_6 は、それぞれ 230 K および 115 K で超周期構造をもつ正方晶 ($a < c$) へ変化する (図 1b)。これらの低温構造では格子の隙間を埋めるように TiF_6 の八面体が回転しているので、これらの相転移は格子の不安定性由来であると考えられる。

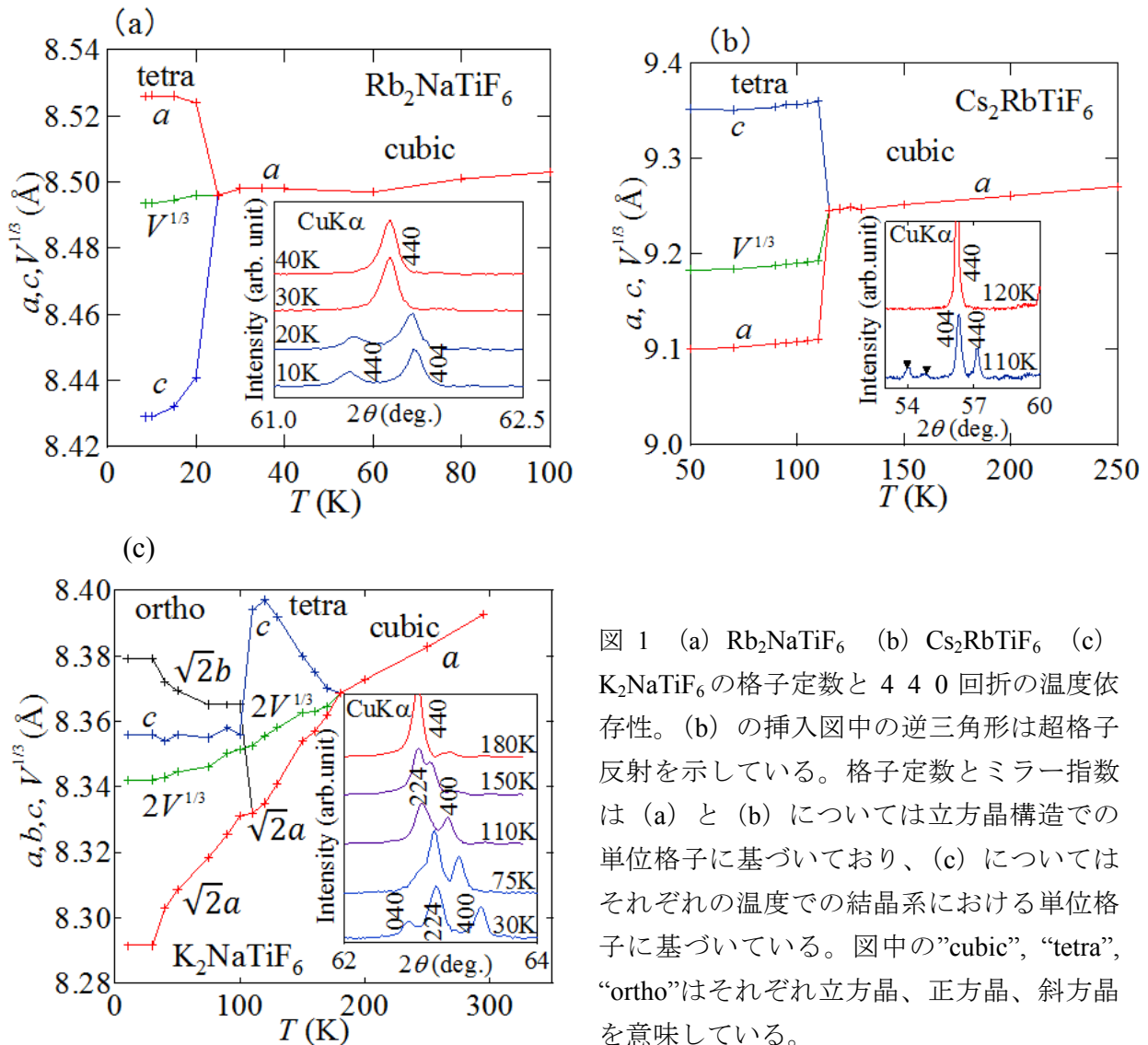


図 1 (a) $\text{Rb}_2\text{NaTiF}_6$ (b) $\text{Cs}_2\text{RbTiF}_6$ (c) K_2NaTiF_6 の格子定数と 4 4 0 回折の温度依存性。(b) の挿入図中の逆三角形は超格子反射を示している。格子定数とミラー指数は (a) と (b) については立方晶構造での単位格子に基づいており、(c) についてはそれぞれの温度での結晶系における単位格子に基づいている。図中の“cubic”, “tetra”, “ortho”はそれぞれ立方晶、正方晶、斜方晶を意味している。

さらに t_m が中間の二つの化合物では、格子の不安定性と電子系の自由度との競合によって特異な相転移が出現する。 Cs_2KTiF_6 は、詳細は明らかではないが 12 K で何らかの秩序状態を形成する。この 12 K という温度は五つの化合物の中で最も低い相転移温度である。また K_2NaTiF_6 は、170 K と 110 K で逐次構造相転移を示す (図 1c)。この逐次構造相転移は以下のように解釈することができる。170 K での正方晶への変化は、超周期構造はないものの t_m が小さい Rb_2KTiF_6 および $\text{Cs}_2\text{RbTiF}_6$ と同様に c 軸が伸びる格子変形であることから、格子の不安定性を反映した結果だと考えられる。一方、110 K での斜方晶への変化は、近似的に 1 軸に縮んだ正方晶構造とみなせるので、 $\text{Rb}_2\text{NaTiF}_6$ の場合に類似した d^1 のヤーンテラー歪みであると考えられる。

以上のようにそれぞれの化合物の低温での構造は異なるが、磁化率の温度依存性の解析から、以下に示すように磁気的な振る舞いは似通っていることが明らかになった。これらの化合物は全て、高温では有効磁気モーメントは $S = 1/2$, $g = 2$ のときの計算値に近い値をもち、ワイス温度は約 40 K である。およそ 40 K の反強磁性的な相互作用が働いているにも関わらず磁気秩序を示さず、スピンプラストレーション効果が働いている。またそれぞれの化合物の相転移温度よりも低温では、有効磁気モーメントが減少するとともに、ワイス温度がおよそ 0 K になり磁気的相互作用

用がほとんど消失する。これらの低温の特異な振る舞いは、相転移温度以下で生じる TiF_6 の八面体の歪みとそれに伴う軌道の占有状態の変化によるものと考えられ、スピンプラストラーションと関連があると論じられている。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2013 年 10 月号に掲載された。

原論文

[Competition between Spin Frustration, Lattice Instability, and the Jahn-Teller Effect in \$S = 1/2\$ Geometrically Frustrated Double Perovskite Fluorides \$A_2B\text{TiF}_6\$ \(\$A = \text{K, Rb, Cs}\$; \$B = \text{Na, K, Rb}\$ \)](#)
[Masato Goto, Hiroaki Ueda, Chishiro Michioka, and Kazuyoshi Yoshimura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** \(2013\) 104709](#)

問合せ先：後藤 真人（京都大学大学院理学研究科）
植田 浩明（京都大学大学院理学研究科）
吉村 一良（京都大学大学院理学研究科）