

高機能 Ti 酸化物における Ti 局所構造の XAFS 研究

XAFS Study on local structure in functional Ti Oxides

平賀 晴弘¹⁾松村 大樹²⁾

Haruhiro HIRAKA

Daiju MATSUMURA

¹⁾ 東北大学²⁾ 原子力機構

Ti₄O₇とそのNb置換系に対し、Ti-K吸収端近傍でXAFSを測定した。T₁においてpre-edge及びEXAFSに変化が観られたものの、T₂においては顕著な変化は見られなかった。2つの温度で観測される電気抵抗の急激な跳びは、その発現機構が異なることを示している。

キーワード : Ti₄O₇, XANES, EXAFS, 金属-絶縁体転移

1. 目的

電気輸送特性に劇的な変化をもたらす金属-絶縁体転移 (M-I転移) は、固体物理学としての興味はもちろん、高機能実用材料の可能性を秘めた現象である。マグネリ相の一つTi₄O₇は、温度変化により低温相・中間相・高温相へと一次転移を二度示す物質である[1, 2]。T₁ = 140 K以下の低温相では、Ti原子1個あたり1個の3d電子を持つTi³⁺状態と3d電子を1個も持たないTi⁴⁺状態が半分ずつ存在し、それらが線状に配列する電荷秩序状態にある。磁気的には、隣り合う2個のTi³⁺はスピニングレット対を組むことから、非磁性状態となる。一方、T₂ = 154 K以上の高温相では金属常磁性状態であるが、その極めて高い電気伝導度のメカニズムは未だ十分には理解されていない。そして、T₁とT₂の狭間にある中間相は、結晶構造・電気伝導・磁気特性のいずれも大きな謎に包まれている。その中間相は金属でも半導体でもない異常相であるとの報告が最近為され[3]、この系の物性に注目が集まっている。

本研究では、TiのK吸収端近傍でXAFS測定を行い、Ti₄O₇の3つの相、特に中間相で何が起きているのか、局所構造と電荷状態の観点から調査する。また、Ti原子を他の元素で置き換え、量子スピンに対して中間相がどのように変化するかも合わせて探査する。

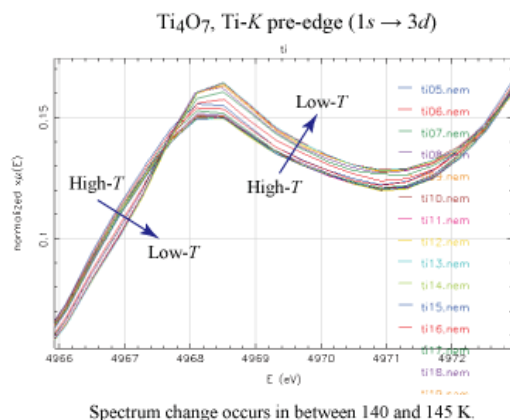
2. 方法

Ti₄O₇とTiサイトを10%-Ndで置換した試料。それぞれ1mg程度をBN粉末20mgと良く混ぜ合わせ、薄いdisc状にプレス成形し標準冷凍機にセット。BL14B1にて、Ti-K吸収端エネルギー領域で透過吸収スペクトルを計測。温度範囲は、最低温度(～15 K)から室温まで。

3. 実験成果

Ti₄O₇を用いTi-K吸収端近傍で測定した最低温度におけるpre-edgeを、図1に示す。T₁(=140 K)を境に、スペクトルが高温側と低温側の二つのグループに分かれる。この傾向は、EXAFSスペクトルにも観られた。一方、磁化率が急激に低下するT₂(=154 K)において、pre-edgeを含めてXAFSに大きな変化は見られない。この傾向は、Nb置換試料でも同様であった。

図1. Ti₄O₇における pre-edge 近傍の XANES.



4. 結論・考察

電気抵抗で観る限り、T₁とT₂の二つの温度で逐次M-I転移が観測される[1]。T₁でXAFSスペクトルが大きく変化することから、前者のM-I転移の起源は、局所構造の変化を伴う電荷・軌道秩序と推測される。一方、T₂では磁化率が急激に低下するものの、XAFSスペクトルに大きな変化はない。すなわち、中間状態では電荷の局在化 (Ti³⁺と

Ti⁴⁺の偏析) により $S = 1/2$ の局在スピンの発生し、局所的にスピン一重項を形成するものの、長距離電荷・軌道秩序にまでは至っていない状態、とも考えられる。あるいは、電荷・軌道秩序の前駆現象の可能性もある。

このシナリオでは、 T_2 を境に遍歴電子磁性から局在スピン磁性へと電子の磁性が移り変わる。今後、中性子非弾性散乱による実験的検証を行いたい。

5. 引用(参照)文献等

- [1] R. F. Bartholomew and D. R. Franke, Phys. Rev. **187**, 828 (1969).
- [2] S. Lakkis et al., Phys. Rev. B **14**, 1429 (1976).
- [3] M. Taguchi et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 106401 (2010).