

## 層状三角格子反強磁性イジングモデル

東北大・工・松原史卓・猪苗代 盛

## 1. 序

近年、層状三角格子反強磁性イジングモデルのスピンの構造が実験的に大きな興味を呼んでいる。これらの代表的な例にCsCoCl<sub>3</sub><sup>1)</sup>とLiNiO<sub>2</sub><sup>2)</sup>がある。前者は一次元性の強い六方晶反強磁性体であり、後者は二次元性の強い菱面体反強磁性体である。これらの物質の特徴は二つの相転移点T<sub>N1</sub>、T<sub>N2</sub>を持つことである。CsCoCl<sub>3</sub>では高温側T<sub>N1</sub>に強い異常性が見られ、低温側にはあまり強い異常性は見られない。これに対してLiNiO<sub>2</sub>では高温側の異常性は極めて弱く、低温側のそれはかなり強い。又、中性子散乱の実験によると、CsCoCl<sub>3</sub>では格子間隔の三倍の周期のスピンの構造に対応する散乱ピークがみられるが、LiNiO<sub>2</sub>では周期性を示す如何なる散乱ピークも全温度で見られない。

これらを説明する理論的研究としては、まず目片による強磁性的第二最近接相互作用をもつ三角格子反強磁性イジングモデル(目片モデル)の解析が挙げられる。<sup>3)</sup>彼は分子場近似を使い、高温側で部分無秩序(PDAF)相、低温側でフェリ磁性(FR)相が現れることを示し、これがCsCoCl<sub>3</sub>の二つの秩序相を説明すると主張した。この理論は多くの実験結果を定性的に説明したが、T<sub>N1</sub>とT<sub>N2</sub>の間の異常な揺らぎやT<sub>N2</sub>に於ける比熱のピークの消失等を説明しない。これに対して、層状三角格子の磁性は基本的に二次元三角格子のそれと同じであり、従ってCsCoCl<sub>3</sub>の高温相は二次元XYモデルに類似したKT状の揺らぎの大きな相<sup>4)</sup>となるという主張がある。<sup>3,5)</sup>しかし、次元の問題は本質的でありこの説明には無理がある。事実、二次元モデルではT<sub>N1</sub>に於ける比熱の異常等説明できない多くの実験事実がある。またLiNiO<sub>2</sub>の周期性の消失については現在説明がない。

我々はこれらの実験事実を理解するために層状三角格子反強磁性イジングモデルの研究を行った。2節では六方晶型層状三角格子、3節では菱面体型層状三角格子を調べる。4節はまとめと議論に当てられる。

## 2. 六方晶反強磁性イジングモデル

ここでは各々の三角格子の格子点が互いに重なった六方晶格子を考える。ハミルトニアンとして三次元目片モデルを考える

$$2H = -J_0 \sum_{i\lambda} \sum_{i\lambda} \sigma_{i\lambda} \sigma_{i+1\lambda} + J_1 \sum_{i\lambda\mu}^{\text{nn}} \sigma_{i\lambda} \sigma_{i\mu} - J_2 \sum_{i\lambda\mu}^{\text{nnn}} \sigma_{i\lambda} \sigma_{i\mu} \quad (1)$$

第一項は層間相互作用エネルギー、第二及び第三項は層内最近接及び第二最近接相互作用エネルギーを表す。ここで、 $J_0, J_1, J_2 > 0$ とする。また $R_0 = J_0/J_1$ 、 $R_2 = J_2/J_1$ とする。このモデルの基底状態は明らかに三副格子で記述されるFR相である。次にT<sub>N</sub>直下で可能な相を考える。(1)をフーリエ変換して

$$H = - \frac{N}{2} \sum (J(k) + J_0(k)) \sigma_k \sigma_{-k} \quad (2)$$

$$J(k) = - J_1(\cos k_a + \cos k_b + \cos(k_a+k_b)) + J_2(\cos(k_a+2k_b) + \cos(2k_a+k_b) + \cos(k_a-k_b)) \quad (3)$$

$$J_0(k) = J_0 \cos k_z \quad (4)$$

を得る。ここで  $k = (k_a, k_b, k_z)$  は直交座標と  $k_a = (1/a, 0, 0)$ ,  $k_b = (1/2a, \sqrt{3}/2a, 0)$ ,  $k_z = (0, 0, 1/c)$  で結ばれる斜方座標系をとっている。 $T_N$  直下で実現可能なスピン構造は  $H$  を最小にするもので、 $k = k_0 = (4\pi/3, 4\pi/3, 0)$  で起こる。これは二次元系と基本的に同じであり、従って(1)は二次元三角格子と同様なGL自由エネルギー<sup>6)</sup>を持つことになる。従って、この系の高温相は六回対称異方性を持つ三次元XYモデルで見出されるであろう秩序相に類似な相になると思われる。不幸にしてこの研究はまだない。我々はこの問題を別の方向から考察し、高温相はスピン構造が不規則に変調された揺らぎの大きな相(RMP)になると推論した。<sup>7,8)</sup> 考察の要点は以下のようなものである。

(1) 均一相が実現するなら、高温側 ( $T_N > T > T_F$ ) ではPDAF相、低温側 ( $T_H > T$ ) ではFR相になる。二相間の自由エネルギー差は大変小さい。

(2) この系ではPDAF相とFR相が磁区と磁壁の関係になる(図1)。従って磁壁自由エネルギーは大変小さい。

(3) 磁壁の揺らぎにより単一磁区構造が不安定になり多磁区構造が現れる。

(4) この系の  $T_F$  近くでのスピン構造の変化は特異なもので、磁区と磁壁の役割が代わることに因り起る連続的なものである。

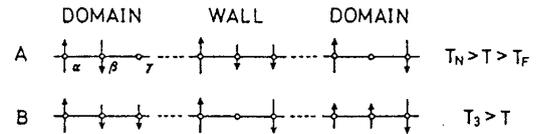


図1・磁区と磁壁

以上の結果はCsCoCl<sub>3</sub>の実験結果を統一的に説明する。上の議論を確かめるためにモンテカルロ(MC)シミュレーションを行った。<sup>8)</sup> 図2-5に結果を示す。比熱は  $T_N$  で発散型のピークを示すが  $T_N$  以下では異常を示さない。副格子磁化は  $T_N$  以下でも大きく揺らぐ(図3、4)。特に  $T > T_1$  ではこの揺らぎは系のサイズを大きくしても残る。これに対し、低温側では明らかにFR相が実現している。以上のことは我々の予測を支持している。 $T_N$  以下では秩序相が実現していると思われるが副格子磁化は秩序パラメータにはならない。従って何が秩序パラメータに為るか興味ぶかい。我々は磁気散乱因子  $F(1/3, 1/3, 0)$  に比例する量がその候補であると考え次の量を定義した。

$$f_{1/3} = \langle m_{1/3} \rangle^{1/2} \quad (5)$$

$$m_{1/3} = \sum (m_{\eta}^2 - (m_{\eta} m_{\eta'} + m_{\eta} m_{\eta''}) / 2) / 4 \quad (6)$$

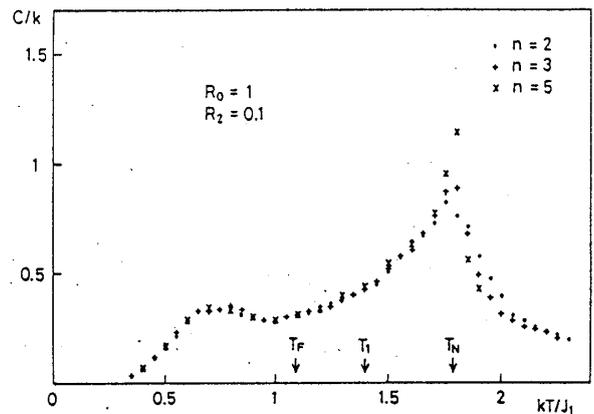


図2・比熱。格子は(6nx6nx4n)

同時に  $F(1,1,0)$  に比例する量

$$f_1 = \langle m_t^2 \rangle^{1/2} \quad (7)$$

を定義する。ここで  $m_n$  等は副格子磁化であり、 $m_t$  はそれらの和である。 $m_{1/3}$  及び  $m_t$  の時間 (MC ステップ) 変化を図4に示す。副格子磁化は大きく揺らぐが  $m_{1/3}$  はほぼ一定である。これは  $f_{1/3}$  が秩序パラメーターとなりうることを示している。 $f_{1/3}$  と  $f_1$  の温度変化を図5に示す。実際  $f_{1/3}$  は  $T_N$  で急激に増加する。又、 $T < T_N$  でサイズ依存性も小さい。従って我々は  $T < T_N$  で長距離秩序が存在し、それを記述する秩序パラメーターは  $f_{1/3}$  と結論する。もう一つの注目すべきことはFR相を記述する  $f_1$  が  $T_N$  以下で連続的に増加することである。これも我々の考察に矛盾しない。又、最近の  $\text{CsCoCl}_3$  の実験結果とも矛盾していない。以上より、我々は  $\text{CsCoCl}_3$  の高温相はRMPと結論する。

### 3. 菱面体型反強磁性イジングモデル

次に各々の三角格子の格子点が隣接した三角格子の格子点の作る三角形の中心にきた稠密六方晶格子を考える。<sup>9)</sup> 簡単のためにA層とB層よりなる系を考える。このタイプの興味ある物質は  $\text{LiNiO}_2$  であり、これは層間相互作用が弱い。従ってここでは擬二次元モデルを考える。ハミルトニアンは次のように与えられる。

$$2H = -J_0 \sum_{i \lambda \mu} \sum_{nn} \sigma_{i \lambda} \sigma_{i+1 \mu} + J_1 \sum_{i \lambda \mu} \sum_{nn} \sigma_{i \lambda} \sigma_{i \mu} - J_2 \sum_{i \lambda \mu} \sum_{nnn} \sigma_{i \lambda} \sigma_{i \mu} \quad (8)$$

ここで  $J_1 \gg J_0, |J_2| \geq 0$  とする。又  $R_0 = J_0/J_1$ ,  $R_2 = J_2/J_1$  とする。このモデルの基底状態は図6のようになる。ここで(a)と(b)はc軸上のスピンの完全に揃ったものである。(c)ではc軸上のスピンは揃わない。この場合は、 $J_0$  は

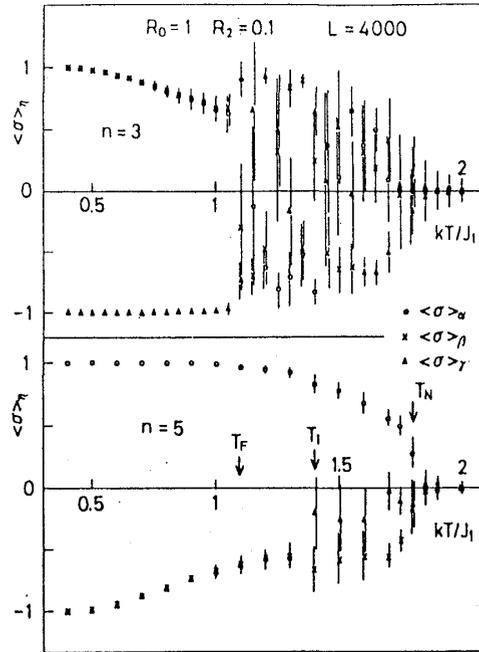


図3・副格子磁化

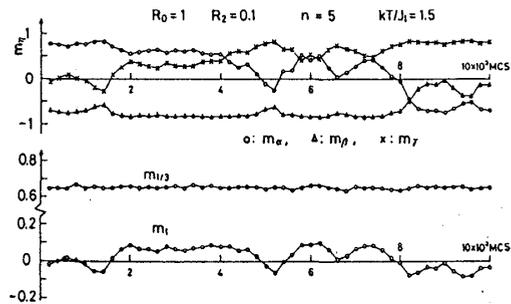


図4・ $m_{1/3}$  と  $m_t$  の時間変化

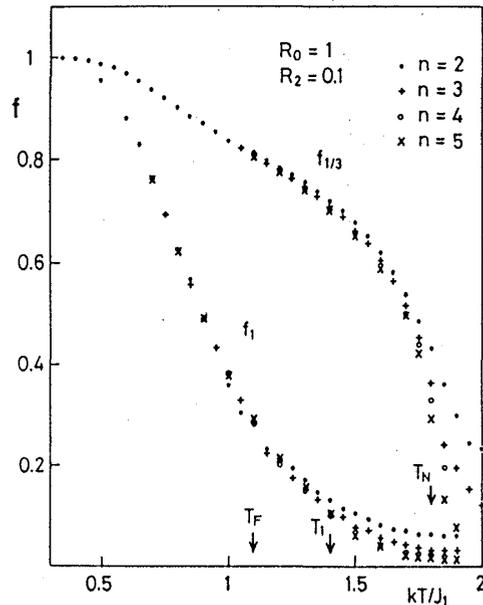


図5・ $f_{1/3}$  と  $f_1$

単に各層の磁化の向きを揃えるのみである。

次に2節と同様に  $T_N$  直下で可能な相を調べる。(8)をフーリエ変換して

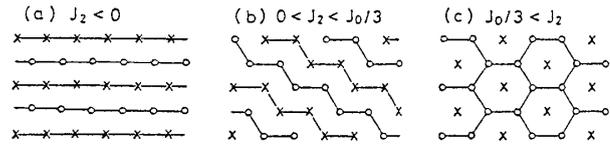


図6 菱面体格子の基底状態

$$H = - \frac{N}{4} \sum J(k) (\sigma_k^A \sigma_{-k}^A + \sigma_k^B \sigma_{-k}^B) - \frac{N}{4} \sum (J_0(k) \sigma_k^A \sigma_{-k}^B + \text{c.c.}) \quad (9)$$

$$J_0(k) = J_0 (\exp(i(k_a + 2k_b)/3) + \exp(i(2k_a + k_b)/3) + \exp(i(k_a - k_b)/3)) \cos k_z \quad (10)$$

を得る。ここで  $J(k)$  は(3)で与えられたものである。これは更に次のようになる。

$$H = - \frac{N}{4} \sum (J^+(k) S_k^+ S_{-k}^+ + J^-(k) S_k^- S_{-k}^-) \quad (11)$$

$$J^\pm(k) = - J(k) \pm |J_0(k)| \quad (12)$$

$$S^\pm = (\sigma_k^A \pm (J_k^*(k)/J_0(k))^{1/2} \sigma_k) / \sqrt{2} \quad (13)$$

$H$  を最小にする  $k$  は  $J^+(k)$  を最大にするものである。 $J_1 \gg J_0$ ,  $|J_2|$  であるから、 $J^+(k)$  の最大は明らかに  $k = k_0$  の近くでおこる。 $k = k_0 + (q_a, q_b, 0)$  とすると、 $J^+(k)$  の最大は次式を満足する任意の点で起こることがわかる。

$$q_a^2 + q_a q_b + q_b^2 = R_0^2 / (1 + R_2)^2 \quad (14)$$

従って、 $T_N$  直下で可能な相は一般に不整合相となる。ところで上の結果は重大なことを意味している。それは、この系ではエネルギー障壁なしに別の状態に移れることである。従って、ここで現れる不整合相は安定にはならない。我々はこの状態を短距離秩序の充分発達した状態と考える。ここでは層間スピン相関も又成長している。

以上のことから推論できるこのモデルの秩序過程は次のようになる。

- (1) 十分高温では完全な常磁性相である。
- (2) 温度が下がってくると、まず各層で短距離秩序が各々独立に成長する。従って、この状態は二次元常磁性 (2DP) 相と呼べる。
- (3) ある温度 ( $T_{3D}$  とする) を境として三次元相関が急速に生じ、層内短距離秩序の波数も  $k = k_0$  から  $k \neq k_0$  に変わる。この状態は三次元常磁性 (3DP) 相とよべる。
- (4) 更に温度が下がると、スピンの再配列が起こり基底状態に近づいてくる。即ち、一次の相転移が起こり基底状態が実現すると思われる。しかし考えなければならないことは、この温度 ( $T_F$  とする) は  $\max(J_0, |J_2|)$  のオーダーであり大変低温である。そこでは多くのスピンは既に凍結しており完全な再配列はできない。従って、この変化はスピン凍結と呼ばれるような比較的緩やかなものと思われる。ここではスピン構造の周期性は失われる。我々はこの状態を非周期的凍結 (NPF) 相と呼ぶことにする。

以上の議論を確かめるため MC シミュレーションを行った。徐冷法で求めた結果を図7

研究会報告

と8に示す。図7はエネルギーの温度変化である。図8の実線と点線は構造因子  $c_k$  を基底三角格子の二つの軸方向について示したものである。実際、二つの特徴的な温度  $T_{3D}$ 、 $T_F$  が有ることが分る。

$T_{3D}$  ではエネルギーにサイズ依存性が見え始める。又  $c_k$  のピーク位置も  $k = k_0$  (矢印) から  $k \neq k_0$  に変わる。しかし、エネルギーにも  $c_k$  にも相転移を示す大きな異常性は見られない。このことは  $T_{3D}$  が相転移点ではなく、短距離相関の特性が変わる点だということを示している。 $T_{3D}$  以下では層間スピン相関が急速に成長してくる。

これに対して  $T_F$  ではエネルギーは急激に減少する。しかし、基底状態エネルギー ( $E_g$ ) には到達しない。又、 $c_k$  も大きく変化する

が、その変化は連続的である。我々はこのことが徐冷法によるものか否かを調べる為に、 $T_F$  近くの温度で、温度を固定し、いろいろな初期状態からシミュレーションを行ってみた。しかし、初期状態として基底状態を選ばない限り結果は徐冷法とあまり変わらなかった。

以上の結果は我々の推論を支持している。強調すべきことは、全温度で周期性を示す  $c_k$  の鋭いピークが見られないこと、又、これが層間の弱い相互作用に因り生じることである。今の段階では確かなことは言えないが、このモデルは  $\text{LiNiO}_2$

の秩序過程を説明する一つの候補に成ると思われる。事実、このモデルの場合と同様、 $\text{LiNiO}_2$  の高温側の転移点の異常は非常に弱く、低温側のそれはかなり強い。我々がここで扱ってきたモデルはイジングモデルである。同様なことは古典的XYモデル、ハイゼンベルグモデルでも成り立つと思われる。これらのモデルでは(14)の波数の不整合状態が

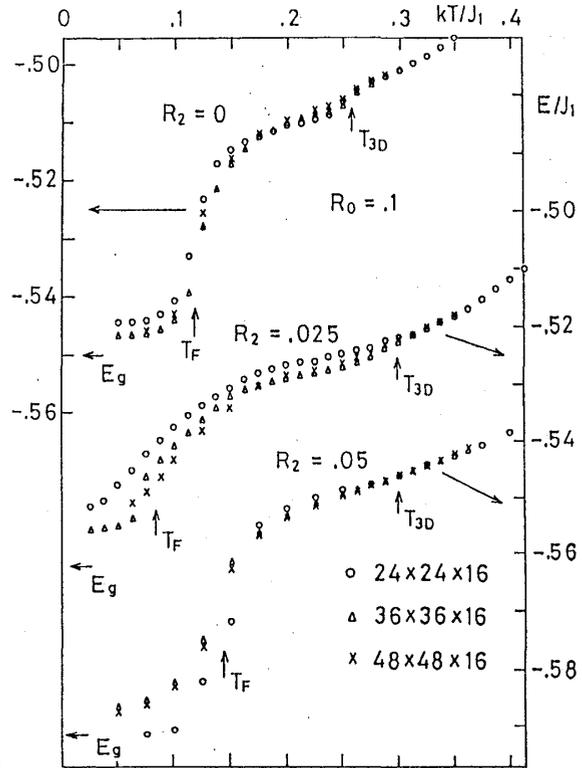


図7・エネルギー

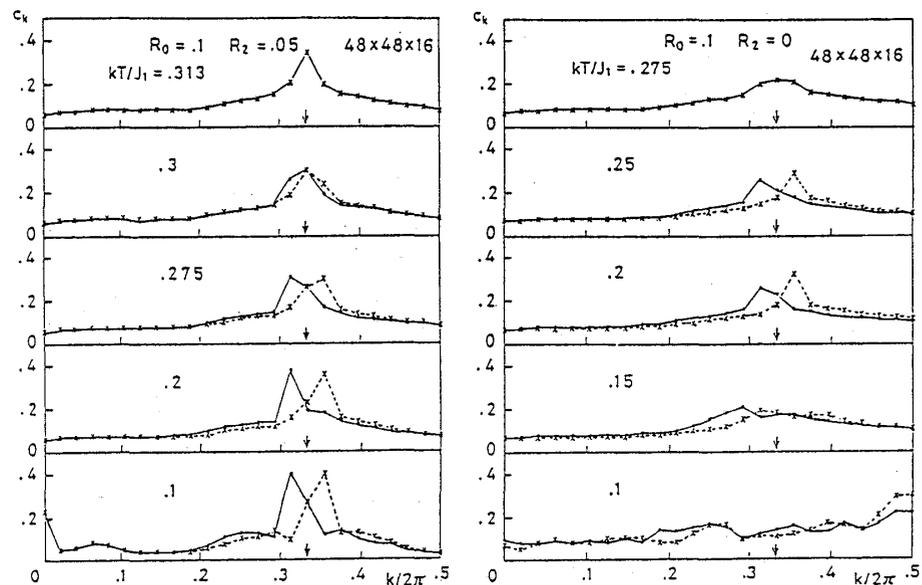


図8・磁気構造因子

基底状態となる。従って、不安定な不整合状態が低温でも実現すると思われる。

#### 4. まとめ

我々は層状三角格子反強磁性イジングモデルで見出された奇妙なスピン秩序を理解する為に理論的考察とシミュレーションを行ってきた。実験的に提出された疑問の多くは理解できてきたと思う。これらの問題で重要なことは、基底三角格子に於けるフラストレーションによるスピン構造の縮退と層間相互作用の関連である。我々は基底三角格子として強磁性的第二最近接相互作用を持つ系を考えた。この系では、第二最近接相互作用により基底状態は6重に縮退したFR相になる。このためこの系では低温のFR相と共に高温側でKT状の相が現れる。六方晶格子では層間相互作用はこれらの相を安定化する。従って、KT状の相は長距離秩序相になる。しかし、この相は大きな揺らぎがまだ残った状態(RMP)である。これに対して、菱面体型格子では、層間相互作用は面内の3倍周期のスピン構造を不安定化する。この為、周期的スピン構造は破壊される。

上でみたように、これらの問題の基本は、基底三角格子のフラストレーションが他の作用に因って如何なる影響を受けるかである。ここでは、層間相互作用の影響を考えてきたが、磁場効果、不純物効果、又格子の歪の効果<sup>11)</sup>等も大変興味深い。特に、極微量の不純物でも系の長距離秩序が破壊されることが予測されている。<sup>10)</sup>層状三角格子反強磁性体の研究はまだ始まったばかりで、調べるべき多くの問題が残っている。いろいろな方面からの実験的、理論的研究が期待される。

有益な助言を頂いた桂教授、滝本教授、平川教授、目片教授及び多くの方々に感謝致します。

#### 文献

- 1) M. Mekata and K. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 806.
- 2) K. Hirakawa, H. Kadowaki and K. Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985) 3526.
- 3) M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 42(1977) 76.
- 4) H. Takayama, K. Matsumoto, K. Kawahara and K. Wada: J. Phys. Soc. Jpn. 52(1983) 2888.
- 5) S. Fujiki, K. Shutoh and S. Katsura: J. Phys. Soc. Jpn. 53(1984) 1371.
- 6) S. Alexander and P. Pincus: J. Phys. A 13(1980) 263.
- 7) F. Matsubara: Solid State Commun. 46(1983) 329
- 8) F. Matsubara and S. Ikeda: Phys. Rev. B28(1983) 4064; F. Matsubara and S. Inawashiro: J. Phys. Soc. Jpn. 53(1984) 4373
- 9) F. Matsubara and S. Inawashiro: J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中。
- 10) F. Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985) 1677; *ibid.* 55(1986) 622;  
M. Mekata, Y. Ajiro and K. Adachi: private communication.
- 11) K. Adachi et al: J. Phys. Soc. Jpn. 52(1983) 2202.