

ABX₃ 型層状三角格子物質における 磁気誘電同時相転移

東北大学 工学部 白旗崇, 中村 統太¹

1 はじめに、結論

ABX₃ 型の層状三角格子物質の中には、磁性を担うイオンが電荷を持ち、構造相転移によって誘電体的性質を合わせ持つものがある。KNiCl₃ や RbMnBr₃ などである。通常、高温側で構造相転移が 1 回あり、低温側で磁性の転移が逐次的に起きる。構造相転移が起きると三角格子の副格子を単位として下の図の様な c 軸方向へのずれが生じ、パターンによっては誘電分極が発生する。一方磁気相転移は、例えばイジングモデルの場合、低温 Ferri 秩序相と高温パラ相の間に部分無秩序 (PD) 相が存在する事が知られている。PD 相では、二つの副格子が↑と↓をとり、残りの一つの副格子が場所によりランダムに↑と↓をとっている。よって自発磁化は無い。

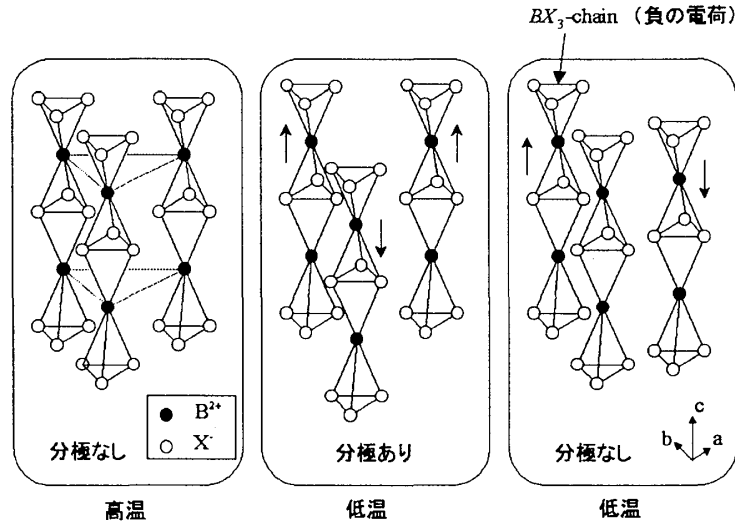


図 1: 一般的な構造相転移のパターン。

ところが、最近になって磁気と誘電の相転移が同時に起こる物質 RbCoBr₃ が発見された。[1] これは、基本的にはイジングスピン系と見て良く、逐次相転移が期待されるが、現在のところ転移は 1 回しか観測されていない。また、低温相の磁気構造も未解明のままである。

我々は、この特異な相転移を解明するために、ABX₃ 型層状三角格子物質一般に適用可能なモデルハミルトニアンを構築を行い、それを用いて非平衡緩和法による数値計算を行った所、これら一連の

¹E-mail: tota@camp.apph.tohoku.ac.jp

物質群の相転移現象を説明することに成功した。そして、磁気的エネルギースケールと構造の弾性的エネルギースケールが一致する時に、「フラストレーション共同相互緩和現象」が起こり、磁気誘電同時相転移が起こる事を見出した。これは、極めて興味深い現象で我々にフラストレーションとは如何なるものだったかを再想起させてくれる。フラストレーション効果によって出現した中間相は、異なる自由度へのフラストレーションの逃げ道が用意されたなら直ちになくなるのである。

2 モデル構築

スピンハミルトニアンは通常のイジングスピンの交換相互作用を考える。一方、サイトに関しては高温での対称性の良い場所を原点にとって、それから上下に ± 1 だけずれるものと単純化する。弾性エネルギーは単純な調和振動子型とし、実験によって c 軸方向にはサイトの揺らぎが小さい事がわかっているため、 c 軸には非常に難しいバネでつながれているとし、 ab 面内は排除体積効果を考慮に入れて相対位置が離れた方がエネルギーが下がると仮定した。

磁性自由度と構造自由度の間の「相互作用」は如何なるものかは現時点では我々の推測の域を出ないが、次のように考えてある形を仮定する。それは、構造が歪むとスピン間の交換相互作用を担う exchange path が歪む。すると、重なり積分は如何なる歪みに対しても減少するだろう、と考える。故に、スピン間の相対距離が変われば、変化の絶対値に比例して交換相互作用が減少すると仮定する。また、実験を反映して、基底状態で必ず Ferri 状態が安定化するように次近接相互作用も入れてある。

サイトのとり値が $0, \pm 1$ しかないため、弾性エネルギー項はスピンの交換相互作用とほとんど同じ形をしている。実際、各々の自由度のみがある場合には、スピンも構造も温度の低下とともに $\text{Para} \rightarrow \text{PD} \rightarrow \text{Ferri}$ の逐次相転移を起こすことを確認した。ここで、構造に関する PD とは、図 1 の右端の様なサイトのずれが三副格子で $(+1, 0, -1)$ となっているものを指し、Ferri とは、真中の図の様に $(+1, +1, -1)$ となっているものを指す。

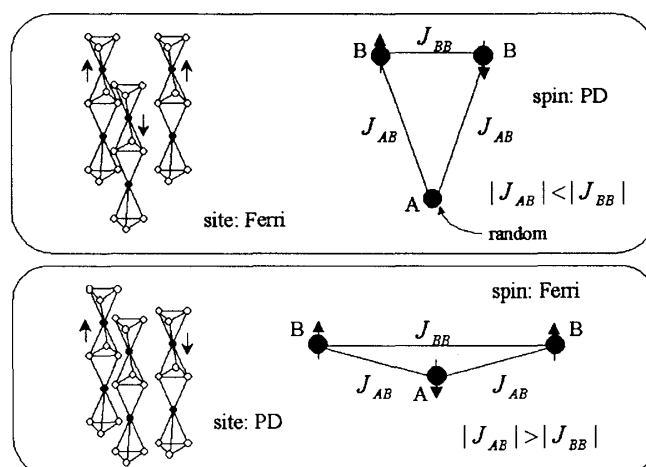


図 2: 構造相転移によるサイトとスピンの相補的な関係。

スピンとサイトの間関係は図 2 をみると分かりやすい。構造が Ferri になると、交換相互作用が下の二辺でのみ減少するので、強い AF ボンドで $\uparrow \downarrow$ を形成し、弱く結合した下のスピンはランダム

になる、つまりスピンは PD 状態になりやすいと考えられる。一方、構造が PD になるとこれと逆の機構が働き今度はスピスが Ferri になる。この働きによって、スピスとサイトは相補的な働きをする。

3 計算結果

計算は、Ferri 状態からの非平衡緩和法によって、オーダーパラメータの減衰の仕方から秩序相か無秩序相かを判定する事により行う。オーダーパラメータは三角格子の三倍周期構造 (Ferri または PD 相) を引っかけ構造因子 $f_{1/3}$ と副格子磁化の二つをとった。前者でパラ相を同定し、副格子磁化のとりパターンによって、Ferri と PD を区別する。ここでは、計算結果の詳細は割愛し、得られた相図のみを図 3 に示す。

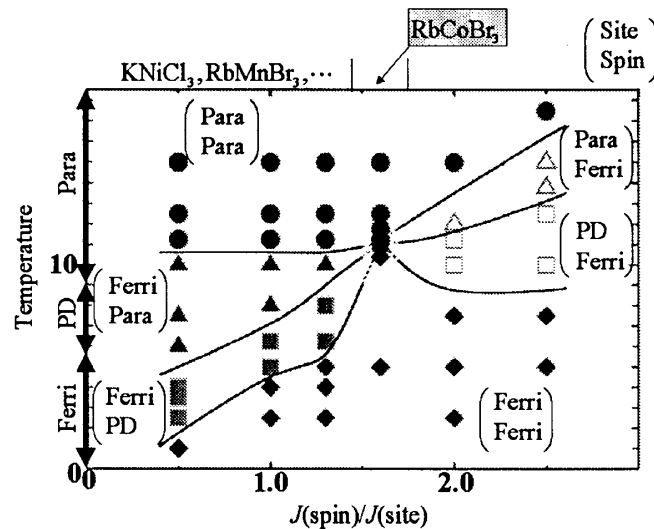


図 3: 横軸をスピスとサイトのエネルギースケールの比にとって、縦軸を温度にしたときの相図。両者のエネルギースケールが一致するあたりに RbCoBr_3 があるのだと考えられる。

構造のエネルギーの方が大きい通常型の ABX_3 の場合には、高温で構造がパラから Ferri に一回相転移する。この時、スピスがサイトのフラストレーションを部分的に緩和する事によって中間相を消している。よって、構造の転移は一回である。温度が下がるとスピスの相転移が起こるが、サイトは既に Ferri なのでスピスは PD になる。更に低温では次近接相互作用の影響で Ferri に転移する。構造のエネルギーよりもスピスのエネルギーの方が大きいと、上記のスピスとサイトの立場が全く逆転した相転移が起こる。そして、両者のエネルギースケールが一致する場合には、お互いがお互いのフラストレーションを緩和しあって、両者とも中間相を経ずに一発で低温の Ferri 相へと転移する。

参考文献

[1] K. Morishita, T. Kato, K. Iio, T. Mitsui, M. Nasui, T. Tojo, and T. Atake, *Ferroelectrics* **238** (2000) 105.