

# s-f モデルと電子状態 I

## — 状態密度 —

高橋 正雄\*・三井 和博\*・梅原 雅捷\*\*

### s-f Model and Electron States I

#### — Density of States —

Masao TAKAHASHI\*, Kazuhiro MITSUI\* and Masakatsu UMEHARA\*\*

#### Abstract

Conduction electron states in ferromagnetic semiconductors are studied by s-f model theoretically. The density of states are calculated by Green Function Method II numerically both for the wide value ranges of  $IS/W$ , where  $IS$  is the strength of s-f exchange interaction and  $W$  is the conduction band width, and for wide temperature ranges from higher limit ( $T=\infty$ ) to Curie temperature  $T_c$ . The results of the numerical calculation are discussed critically and the ways of improvement of Green Function Method II are also discussed.

#### 1. はじめに

強磁性半導体という舞台の上で華やかな振舞いを見せる伝導電子は、多くのファン（研究者）を魅了してきた<sup>1)</sup>。

Haas<sup>2)</sup>はs-f交換相互作用を2次摂動によって取り扱い、伝導電子状態のエネルギーがキュリー温度  $T_c$  で負に発散することを示したが、それは単に  $T_c$  近くでは2次摂動による近似が適切でないということを明らかにしたに過ぎなかった。

Rys *et al.*<sup>3)</sup>はグリーン関数法でs-f交換相互作用を摂動とする最も簡単なダイアグラムに基づいて電子の自己エネルギーを計算し、伝導電子エネルギーが  $T_c$  でも有限値を取る表式を見出した。しかし、彼らはダイアグラムを取るときに0次のグリーン関数  $G_0$  を用いたために、状態密度や電気抵抗との関連を明らかにできなかった。

これらを明らかにしたのは、Shinkkonen<sup>4)</sup>と高橋<sup>5)</sup>である。彼らはほぼ同時期に独立に、自己エネルギー  $\Sigma$  を計算するダイアグラムの中で、 $G_0$  ではなくて  $\Sigma$

が繰り込まれている  $G$  そのものを用いれば、これらの矛盾が解決できることを示した。

しかし、これらの方法はすべて、伝導電子帯のバンド幅  $W$  に比べてs-f交換相互作用の大きさ  $IS$  が十分に小さいとしたときに正当化される摂動展開であり、この段階では  $IS/W$  の値のどの範囲まで有効であるのか明らかではなかった。

一方、 $IS/W$  の値が大きくなるにつれて、磁性半導体中の電子状態の様相が大きく異なるであろうことはすでに槽谷<sup>6)</sup>によって指摘されていた。

$IS \gg W$  の場合について考えれば、s-f交換相互作用が主要項となるので、電子状態はまずs-fスピンの平行、反平行結合に対応して二つのサブバンドに分離する。サブバンドはそれぞれs-f交換相互作用の平行、反平行状態のエネルギー固有値  $-IS$  と  $+I(S+1)$  のまわりに有限の広がりを持って分布することになる。この場合でもfスピン間の相互作用（短距離秩序も含めて）を考慮しなければならないが、磁気秩序の側から見ると二重交換相互作用の問題と密接に関連している<sup>7)</sup>。伝導電子状態について、とくにバンドの底のエネルギー状態は平行状態を基底として熱平均を取った近似があるが、十分に調べられているとはいえない<sup>8)</sup>。

実際の磁性半導体については、 $IS/W$  の値は有限の

平成3年9月28日受理

\* 一般学科

\*\* 無機材質研究所

値である。そこで  $IS/W$  のいかなる値に対しても有効な理論を構築しようという試みもなされた。とくに高温の極限 ( $T=\infty$ ) では、 $f$  スピンの向きは完全にランダムであり、 $s$  電子はそこで  $-IS$  または  $+I(S+1)$  のポテンシャルを  $((S+1)/(2S+1)$  と  $S/(2S+1)$  の確率で) 受けて運動すると思えば、二元系と同様に CPA 近似を適用できる<sup>9)</sup>。  $T < T_c$  においても、 $f$  スピン系に分子場近似を適用して、考えているサイトの電子の固有状態の確率を計算すれば、CPA が適用できる<sup>10)</sup>。しかし、CPA は(他のサイトを一様な媒質として扱いつつ) 1 サイトでの電子状態を扱おうとするもので、強磁性半導体で最も興味深い  $T_c$  近くの現象には有効でない。例えば、CPA では  $T \geq T_c$  の電子状態はすべて同じ状態であるという結論が得られるが、実際の強磁性半導体では  $T_c$  近くで電気抵抗の異常な増大が観測されている<sup>11-14)</sup>。このことは、 $T_c$  の近くでは、本質的に 1 サイト近似である CPA では説明できない現象が起きていることを意味する。従って何らかの方法で、 $T_c$  の近くでは  $f$  スピン系の短距離秩序による電子の散乱を取り込む必要がある。

さて、以上のことを整理してみると次の通りになる。 $IS/W$  の値の広い範囲にわたって  $T=\infty$  と  $T=0K$  の温度領域では CPA (Rangette *et al.*<sup>9)</sup> および Kubo<sup>10)</sup> が一応の成功を納めている。しかし、 $f$  スピン系の短距離秩序による伝導電子の散乱(臨界磁性散乱: critical magnetic scattering) が重要となる  $T \sim T_c$  の温度領域では CPA は有効とはいえない。一方、Shinkkonen や高橋らの方法は  $IS/W$  の小さい場合ならば  $T \sim T_c$  も含めて全温度領域で有効であるが  $IS/W$  の大きい場合には適切とはいえない。そのため、

- (1)  $T \sim T_c$  も含めた温度領域で
- (2)  $IS/W$  の値の広い範囲にわたって

強磁性半導体中の伝導電子状態を統一的に説明できる理論の構築が必要となった。

高橋は前論文 I<sup>15)</sup> でグリーン関数法 I を提案し、CPA との違いを論じた。前論文 II<sup>16)</sup> では、1 サイトでの多重散乱を  $t$  行列の形でグリーン関数に繰り込んだグリーン関数法 II を提案した。前論文 III<sup>17)</sup> では強磁性温度領域でも適用可能な  $t$  行列を導出した。

本論文では、グリーン関数法 II によって計算された状態密度について物理的意味を論ずる。この後に続く論文<sup>18)</sup> で、基礎方程式の解析的な扱いについて報告する。

## 2. 問題の所在

完全結晶をなす磁性半導体中では、 $f$  スピンは各サイトに規則正しく配置していて、 $f$  スピン間にはたらく交換相互作用と温度とによってその磁性状態が決まる。

特に高温の極限では、Fig. 1a に示したように、 $f$  スピンの向きが完全にランダムな向きを向くような状態が実現する。(Fig. 1 では、矢印が  $f$  スピンとその向きを図式的に示してある)。

$m$  サイトの  $f$  スピン演算子を  $S_m$ 、その熱平均値(期待値)を  $\langle S_m \rangle_{av}$  と表すとき、常磁性温度領域 ( $T \geq T_c$ ) では、

$$\langle S_m \rangle_{av} = 0 \quad (1)$$

である。

しかも、高温の極限  $T \gg T_c$  では、 $f$  スピンの向きは完全にランダムで、異なるサイトにある  $f$  スピン同士の向きには全く相関性はないから、異なる  $f$  スピン演算子の積  $S_m \cdot S_n$  ( $m \neq n$ ) の平均値  $\langle S_m \cdot S_n \rangle_{av}$  は

$$\langle S_m \cdot S_n \rangle_{av} = 0 \quad (\text{for } T \gg T_c) \quad (2)$$

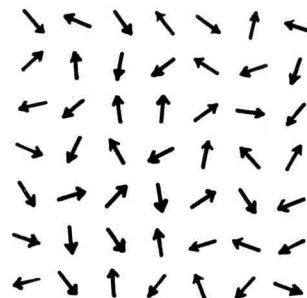


Fig. 1a

$$\begin{aligned} T &= \infty \\ \langle S_m \rangle &= 0 \\ \langle S_m \cdot S_n \rangle &= 0 \end{aligned}$$

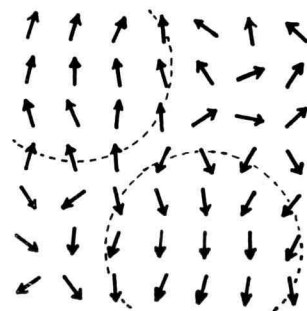


Fig. 1b

$$\begin{aligned} T &\sim T_c \\ \langle S_m \rangle &= 0 \\ \langle S_m \cdot S_n \rangle &\neq 0 \end{aligned}$$

である。

しかし、温度が下がってきて、 $T_c$  近くになると  $T \geq T_c$  であっても、異なるサイトの f スピン対は互いに揃おうとする傾向を生ずる。しかし  $T \geq T_c$  では (1) 式は成立しているから、Fig. 1b に示すように、結晶中に部分的には f スピンが揃った領域(短距離秩序)を生じるが結晶全体としては f スピンの熱平均がない状態が生ずる。このときは、 $m \neq n$  に対して

$$\langle S_m \cdot S_n \rangle_{av} \neq 0 \quad (\text{for } T \geq T_c) \quad (3)$$

である。このような短距離秩序をもつ f スピン系によって s-f 交換相互作用を通して伝導電子が散乱される現象が、強磁性半導体において  $T \sim T_c$  で測定される異常な伝導現象の原因と考えられる。

さて、Fig. 1a で示されたような完全にランダムな向きをもつ f スピン系によって散乱される電子状態に対しては、一応の結論がすでに出ている。それは CPA による結果であって、Fig. 2 と 3 に CPA によって計算された状態密度を示す。

CPA によると、s-f 交換相互作用の大きさ  $IS$  が、伝

導電子のバンド幅  $W$  に比べられて小さいとき (Fig. 2 の  $IS/W = 0, 0.1, 0.2$  の場合) は、バンド幅がやや広がるものの一つの伝導電子バンドとして保たれている。

$IS/W$  が大きくなると (Fig. 3 の  $IS/W = 0.3, 0.5, 1.0$  の場合)、伝導電子バンドは、主として f スピンと s 電子とが平行な状態からくる平行スピンバンド (para-band) と反平行な状態からつくられる反平行スピンバンド (anti-paraband) とに分裂する。

実際、伝導電子バンドの“重心”  $\omega_G$  を

$$\omega_G = \int_0^1 \omega D(\omega) d\omega = 0.6 W \quad (4)$$

で定義し、この  $\omega_G$  に平行スピン状態の s-f 交換相互作用エネルギー値  $-IS$  を加えて

$$\omega_p = \omega_G - IS \quad (5)$$

で定義した  $\omega_p$  は、低エネルギー側の平行バンドの“重心”として記述できるし、反平行スピン状態のエネルギー値  $+I(S+1)$  を加えて、

$$\omega_a = \omega_G + I(S+1) \quad (6)$$

で定義した  $\omega_a$  は、高エネルギー側の反平行バンドの“重心”としての役割を果たしている。

従って  $IS/W$  の小さいときは、伝導電子は s-f 交換相互作用によって f スピンに散乱されエネルギー状態が広がるのに対して、 $IS/W$  の大きいときはむしろ電子はまず各 f スピンに対して平行なスピン状態をとる平行スピン状態と反平行なスピン状態をとる反平行バンドとに分かれることがわかる。

さて問題は、Fig. 1b のように、f スピン系が局所的に揃い始めたときに、伝導電子状態はどうなるか、ということである。これ以前の時点で私達の持っていたわずかな知識は、 $IS/W$  の小さい領域では  $T \geq T_c$  でバンドの底のエネルギーの低下が起こるであろう、という予想だけで、その定量的な見積りさえ十分でなかった。本研究はこれらのことについて統一的な理解を得るのが目的である。

### 3. s-f モデル

私達は強磁性半導体中の電子を記述するものとして次の s-f モデルを採用する。

$$H = H_s + H_{sf} \quad (7)$$

$$H_s = \sum_{k\mu} \epsilon_k a_{k\mu}^\dagger a_{k\mu} \quad (8)$$

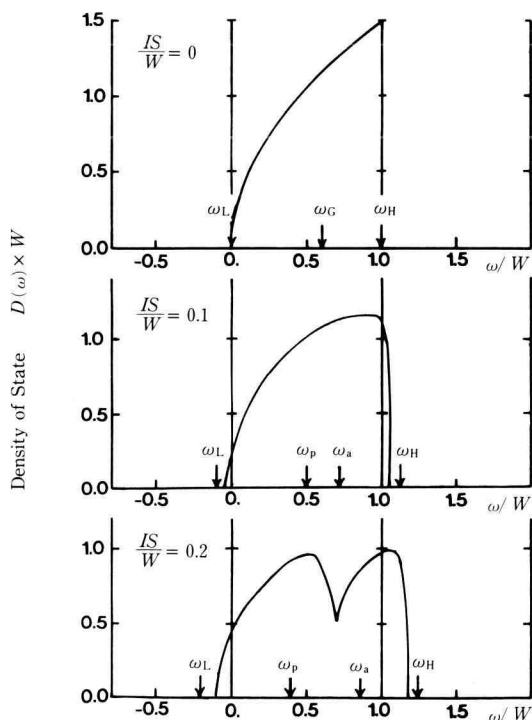


Fig. 2.

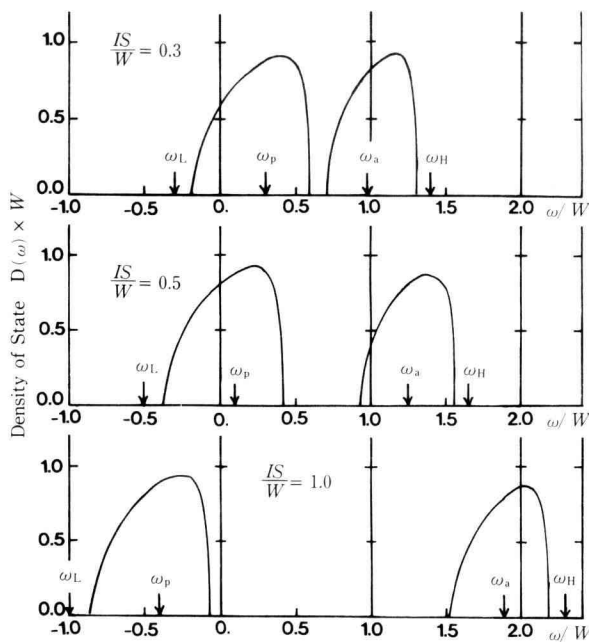


Fig. 3.

$$H_{sf} = -I \sum_{l\mu} a_{l\mu}^\dagger \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}_l a_{l\mu} \quad (9)$$

すなわちs電子のハミルトニアン  $H$  は、s電子の並進運動を記述する  $H_s$  と s-f 交換相互作用を記述する  $H_{sf}$  とからなる。

$H_s$  を定義する(8)式の中で、 $a_{k\mu}^\dagger$  と  $a_{k\mu}$  はそれぞれ波数ベクトル  $\mathbf{k}$ 、電子スピン  $\mu$  のブロッホ電子の生成演算子と消滅演算子である。 $\epsilon_k$  はいわゆる分散式とよばれるもので、私達は簡単のため、自由電子型の

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (10)$$

をとる。そして、しばしば  $\mathbf{k}$  空間におけるブリルアンゾーン内の和を、デバイ半径  $q_D$  の  $\mathbf{k}$  空間内での球の積分に置き換える。このときバンド幅  $W$  は、

$$W = \frac{q_D^2}{2m} \quad (11)$$

で与えられる。

$H_{sf}$  を定義する(12)式の中の  $a_{l\mu}^\dagger$  と  $a_{l\mu}$  はそれぞれ  $l$  サイトでのスピンの  $\mu$  のワニエ電子の生成演算子とスピンが  $\mu$  のワニエ電子の消滅演算子である。 $\boldsymbol{\sigma}$  は通常のパウリ行列で、s-f 交換相互作用の大きさは

$IS(>0)$  で表される。

この他に、f スピン間同士の交換相互作用を記述するハミルトニアン  $H_f$  が存在するが、私達はs電子の状態に主な興味があり、f スピンの運動はs電子の運動に比べてゆっくりしていると考え、 $H_f$  はf スピン状態の熱平均を決定することのみ関与するものと考ええる。

また、ブロッホ状態  $|k\mu\rangle$  とワニエ状態  $|l\mu\rangle$  との間には、全サイトの数を  $N$  として、

$$|k\mu\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ik \cdot l} |l\mu\rangle \quad (12)$$

という関係式が成立している。

#### 4. グリーン関数法 II

さて私達は1粒子グリーン関数

$$G = \frac{1}{\omega I - H} \quad (13)$$

の熱平均をとった

$$G_{av} \equiv \langle G \rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{\omega I - H} \right\rangle_{av} \quad (14)$$

を求めたい。しかしながら  $G_{av}$  を求めるときに熱平均を取るべき f スピン演算子が (14) の分母の  $H$  の中に含まれているため、甚だ、具合が悪い。そこで私達は、f スピンを含まない非摂動ハミルトニアン  $K$  を、未知の自己エネルギー  $\Sigma$  を含む

$$K = \sum_{k\mu} (\epsilon_k + \Sigma_\mu) a_{k\mu}^\dagger a_{k\mu} \quad (15)$$

の形で導入し、f スピンを含む摂動ハミルトニアン

$$V = H - K = \sum_l v_l \quad (16.a)$$

$$= \sum_l \sum_{\mu\nu} (-I\sigma \cdot S_l - \Sigma_\mu \delta_{\mu\nu}) a_{l\mu}^\dagger a_{l\nu} \quad (16.b)$$

で摂動展開することを考える。そのために、非摂動グリーン関数  $P$  を

$$P = \frac{1}{\omega I - K} \quad (17)$$

で定義する。(17) 式は f スピン演算子を含んでないから、 $P$  はもはや熱平均をとる必要がない。結局、グリーン関数  $G$  は、

$$G = P + P \sum_l v_l P + P \sum_l v_l P \sum_m v_m P + P \sum_l v_l P \sum_m P \sum_n v_n P + \dots \quad (18)$$

のように書ける。f スピン演算子はすべて  $v_l$  に含まれている。次に同じサイトでの多重散乱を明確にするために、 $t$  行列を、

$$t_l = v_l + v_l P v_l + v_l + v_l P v_l P v_l + \dots \quad (19.a)$$

$$= v_l (I - P v_l)^{-1} \quad (19.b)$$

で導入する。

結局  $G$  は

$$G = P + P \sum_l t_l P + P \sum_l t_l P \sum_{m(\neq l)} t_m P + P \sum_l t_l P \sum_{m(\neq l)} t_m P \sum_{n(\neq m)} t_n P + \dots \quad (20)$$

と書ける。格子点  $l, m, n$  などについての和は、相続くもの同士は等しくないという条件の下に行われる。

$G$  に対する  $t$  行列  $T$  を、

$$G = P + P T P \quad (21)$$

の形で定義すると、 $T$  は

$$T = \sum_l t_l + \sum_l t_l P \sum_{m(\neq l)} t_m + \sum_l t_l P \sum_{m(\neq l)} t_m P \sum_{n(\neq m)} t_n + \dots \quad (22)$$

と表現される。

次に (21) 式の両辺に対して熱平均を取ることを考えると、

$$G_{av} = P + P T_{av} P \quad (23)$$

と書ける。ここで  $T_{av} = \langle T \rangle_{av}$  は  $T$  の中にある f スピン系演算子の積について熱平均を取ったもので、

$$\begin{aligned} T_{av} &= \langle T \rangle_{av} \\ &= \sum_l \langle t_l \rangle_{av} + \sum_l \langle t_l P \sum_{m(\neq l)} t_m \rangle_{av} \\ &\quad + \sum_l \langle t_l P \sum_{m(\neq l)} t_m P \sum_{n(\neq m)} t_n P \rangle_{av} + \dots \end{aligned} \quad (24.b)$$

である。

この段階では、非摂動系としてとった  $K$  に入っている  $\Sigma_\mu$  の値は未知数であるが、これを

$$T_{av} = 0 \quad (25)$$

という条件から決定することを考えた。すると、(23) 式より

$$G_{av} = P \quad (26)$$

となって、 $P$  が求める  $G_{av}$  に等しくなる。(25) 式の条件は、摂動項の効果を 0 にするように非摂動項  $K$  (すなわち  $\Sigma_\mu$ ) を決定することを意味する。

もし f スピン系の熱的ゆらぎが完全にランダムであれば、例えば、 $l \neq m$  ならば、

$$\langle t_l P t_m \rangle = \langle t_l \rangle_{av} P \langle t_m \rangle_{av} \quad (27)$$

のように、 $t$  行列の積の熱平均をそれぞれの  $t$  行列の熱平均値の積でよく表すことができる。この場合には、 $T_{av} = 0$  という条件は

$$\langle t_l \rangle_{av} = 0 \quad (28)$$

という条件によって満足される。これが CPA であった。

しかし、温度  $T$  がキュリー温度  $T_c$  に近いときには、f スピン同士に強い相関が生ずるために、(27) 式の近似そのものがもはや適正ではない。そこで (28) 式のかわりに、

$$\langle t_l \rangle_{av} + \sum_{m(\neq l)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} = 0 \quad (29)$$

を  $T_{av} = 0$  の条件として扱うことにした。これがグリーン関数法 II である。

グリーン関数 II では、(24.b) 式中の第 1 項 (1 サイトでの多重散乱) と第 2 項 (2 サイトでの f スピン対相関による散乱) のみを含み、第 3 項以下 (3 つ以上の f ス

ピン相関による散乱)を全く無視している。ここにグリーン関数法 II の限界がある。

常磁性温度領域 ( $T \geq T_c$ ) で、条件 (29) 式を具体的に書き下すと次のようになる (計算の詳細は Appendix に書いた)。すなわち、

$$\begin{aligned} & [-\Sigma + F(IS + \Sigma)(I(S+1) - \Sigma)] \\ & + \frac{[-\Sigma + F(IS + \Sigma)(I(S+1) - \Sigma)]}{[1 + F(IS + \Sigma)][1 - F(I(S+1) - \Sigma)]} \\ & \times (\langle \mathbf{k} | \mathbf{P} | \mathbf{k} \rangle - F) \\ & + \frac{1}{[1 + F(IS + \Sigma)][1 - F(I(S+1) - \Sigma)]} \left( \frac{I}{N} \right)^2 \\ & \times \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma} \sum_{m(l)} \langle S_l \cdot S_m \rangle_{\text{av}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')(m-l)} = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

ただし、ここで  $T \geq T_c$  だから

$$\Sigma = \Sigma_{\uparrow} = \Sigma_{\downarrow} \quad (31)$$

であり、

$$F = \langle I \uparrow | \mathbf{P} | I \uparrow \rangle = \langle I \downarrow | \mathbf{P} | I \downarrow \rangle \quad (32.a)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma} \quad (32.b)$$

である。

さて、(30) 式の第 3 項は、f スピン系が完全にランダムであれば 0 であるが、第 2 項は 0 にならずに残る。ただし、

$$F = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} \uparrow | \mathbf{P} | \mathbf{k} \uparrow \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} \downarrow | \mathbf{P} | \mathbf{k} \downarrow \rangle \quad (33)$$

と書けることからわかるように、 $F$  は  $\mathbf{P}$  の  $\mathbf{k}$  空間での平均の役割を果している。そこで、(30) 式中で、

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{P} | \mathbf{k} \rangle \approx F \quad (34)$$

と近似した。このことによって (30) 式は高温の極限で CPA に一致するようになる。また簡単のため (30) 式の第 3 項は  $\mathbf{k} = 0$  について計算する。結局私達が数値解析した式は、

$$\begin{aligned} & \{-\Sigma + F(IS + \Sigma)(I(S+1) - \Sigma)\} \\ & + \frac{1}{[1 + F(IS + \Sigma)][1 - F(I(S+1) - \Sigma)]} \\ & \times \frac{I^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma} \sum_{m(l)} \langle S_l \cdot S_m \rangle_{\text{av}} e^{i\mathbf{k}'(m-l)} = 0 \end{aligned} \quad (35)$$

である。

## 5. 数値計算の結果と検討

条件 (35) 式によって決定した自己エネルギー  $\Sigma$  をもとに計算した伝導電子の状態密度  $D(\omega)W$  を  $\omega/W$  の関数として示す。

Fig. 4a は  $IS/W = 0$  の場合であり、s-f 交換相互作用がない場合である。私達は、このときの状態密度として自由電子型の状態密度 (デバイ半径  $q_D$  でカットしたのに相当) を仮定した。  $IS/W = 0$  のときの状態密度は温度によらず一定である。

Fig. 4b は  $IS/W = 0.1$  の場合である。実線は  $T = \infty$  (CPA) での状態密度、点線はグリーン関数法 II により計算した  $T = T_c$  での状態密度である。この図より、温度  $T$  が高温から  $T_c$  近くまで下がると、

- (a) バンドの底が低エネルギー側に更に一層下がる、
- (b) 高エネルギー部分のバンドが全体的に低エネルギー側に移動する、

などの特徴があることがわかる。この (a), (b) の特徴は  $IS/W$  が大きい場合でも存在する。

尚、 $\omega_L$  と  $\omega_H$  をそれぞれ

$$\omega_L = -IS \quad (36)$$

$$\omega_H = W + I(S+1) \quad (37)$$

で定義するとき、有限の状態密度が可能なエネルギー

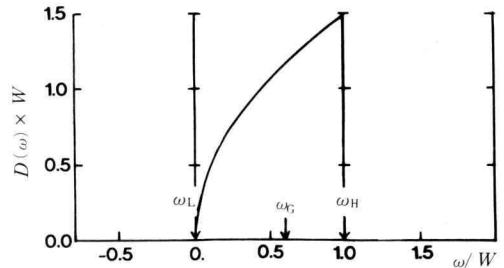


Fig. 4a. Density of State:  $IS/W = 0$

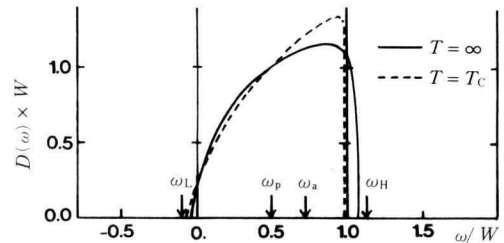


Fig. 4b. Density of State:  $IS/W = 0.1$

値  $\omega$  は

$$\omega_L \leq \omega \leq \omega_H \quad (38)$$

の範囲である。

Fig. 5 に  $IS/W=0.2$  の場合を示す。温度が  $T=\infty$  (CPA),  $T=10T_c$ ,  $T=2T_c$ ,  $T=T_c$  のそれぞれの場合について、状態密度を描いてある。この図から、 $IS/W=0.2$  のときは、 $T=\infty$  では平行型と反平行型の2つのバンドに分離しかかっていた伝導電子バンドが、f スピン系での短距離秩序によって散乱されることにより、むしろ一体型のバンドの形を保つことがわかる。また  $T=T_c$  では  $\omega/W \cong 0.2$  のところに、一種の“くびき”が発生する。数値計算の過程をチェックしてみると、この原因は、式 (35) の第2項の分母に起因し、

$$[1+F(IS+\Sigma)][1-F(I(S+1)-\Sigma)] \cong 0 \quad (39)$$

となることに関係しているように思われる。この箇所での異常は  $IS/W$  の値がこの値以上大きな場合にはいつも出現する。

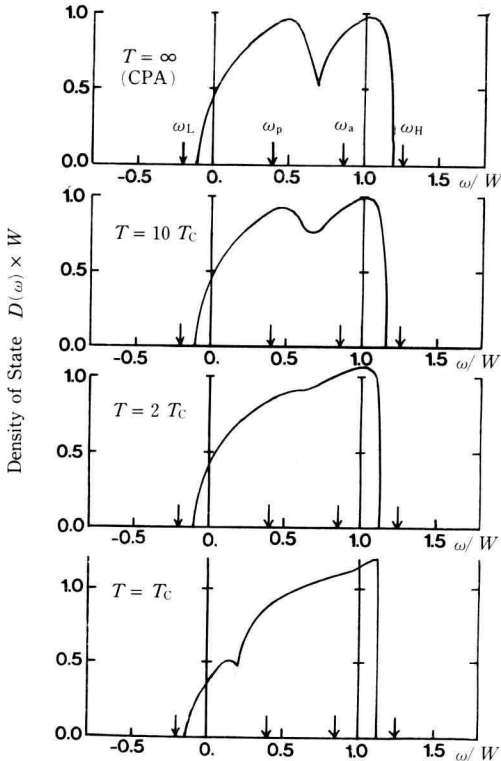


Fig. 5. Density of State:  $IS/W=0.2$

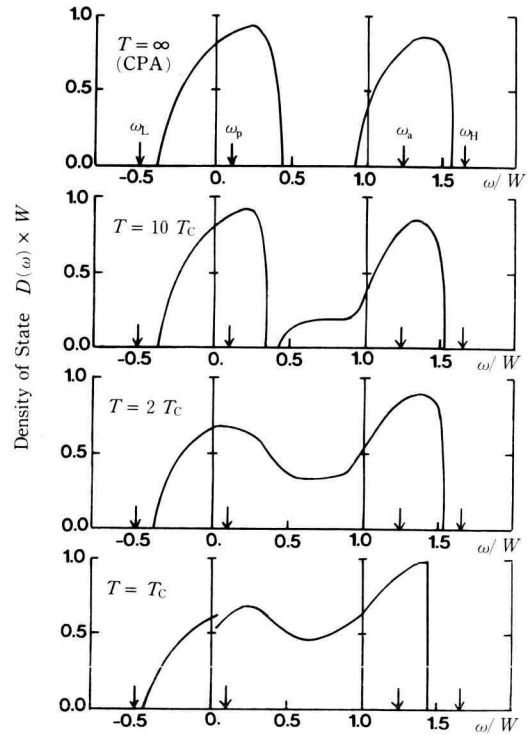


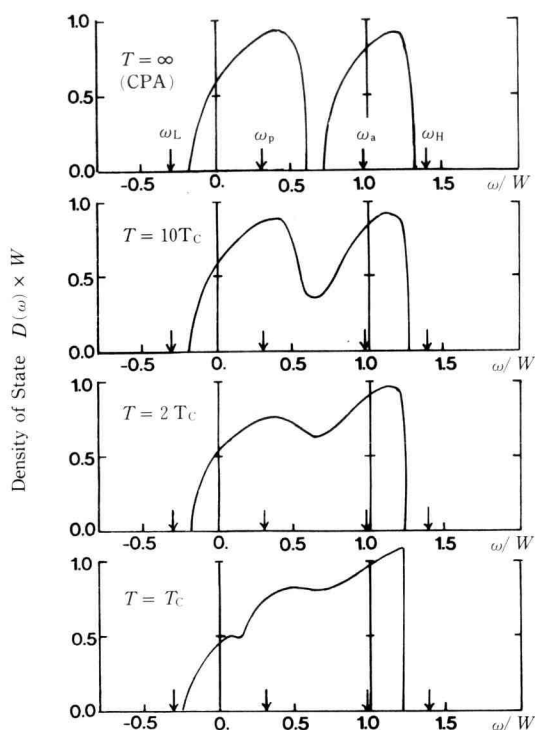
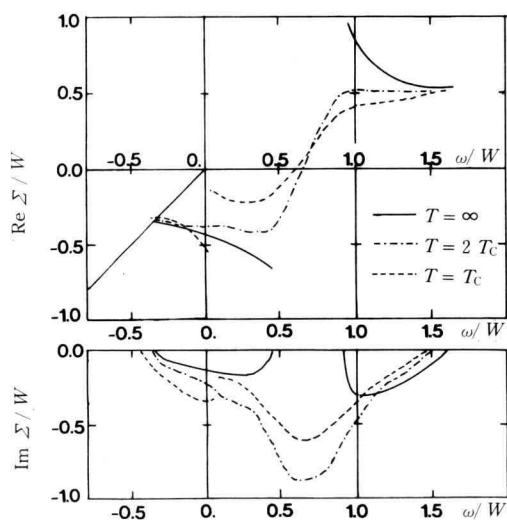
Fig. 6. Density of State:  $IS/W=0.3$

Fig. 6 に  $IS/W=0.3$  の場合を示す。この  $IS/W$  の値では  $T=\infty$  (CPA) では完全に平行型と反平行型の2つのバンドに分離している。ところが温度が下がり  $T=10T_c$  になると、2つのバンドは合流して1つのバンドとなる。 $T=2T_c$ ,  $T=T_c$  となるにつれ、Fig. 4 で指摘した2つの特徴 a), b) がここでも現われている。

Fig. 7 に  $IS/W=0.5$  の場合を示す。 $IS/W=0.3$  での指摘した傾向がここでは一層はっきり見えてきた。中でも  $T=10T_c$  のときの状態密度の図は、高温でランダムだった f スピン系が局所的に揃い始めるに従ってまず、反平行型のバンドの底が急速に低エネルギー側にと下がり始める様子を明らかに示している。 $T=2T_c$  では、2つのバンドは合流している。

Fig. 6 と Fig. 7 を見るときに見落とすといけないことは、グリーン関数法 II の計算では、状態密度の総数が  $T=T_c$  の増大していることである。すなわち CPA では、

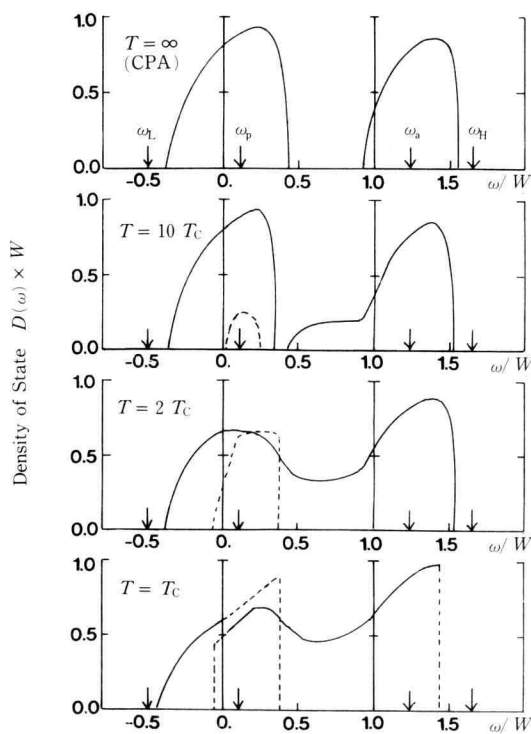
$$\int D(\omega) d\omega = 1 \quad (40)$$

Fig. 7. Density of State:  $IS/W=0.5$ Fig. 8. Self Energy  $\Sigma$ :  $IS/W=0.5$ 

となるように規格化していた状態密度の総数が,  $T=T_c$  では増大する傾向がある。

Fig. 8 に, 私達が決めた自己エネルギー  $\Sigma$  の実部 (上半面) と虚部 (下半面) を  $IS/W=0.5$  の場合について示す。CPA ( $T=\infty$ ) では,  $\Sigma$  の実部は, 平行バンドに対応するときには負の値であり, 反平行バンドに対応するときには正の値とはっきり分かれている。 $T=2T_c$  と  $T=T_c$  では, 2つのバンドが合流したのに対応して, 実数部は低エネルギー側の負の値から高エネルギー側の正の値へと連続的に移行する。ただ注意しなければならないのは  $\omega/W \sim 0.1$  のときで, このとき CPA と連続する解を追究していくと,  $T=T_c$  の  $\omega-\Sigma$  面では, 図に示したように不連続になるというおかしなことが起こる。数値計算のプロセスを解析すると, やはり (39) 式で示したような条件の下で異常が起きているように思われる。

更に詳細に調べてみると, 自己エネルギー  $\Sigma$  は  $\omega-\Sigma$  面面で不連続な解をもつということではなくて, ある範囲の  $\omega$  に対しては2つの解  $\Sigma$  が対応し,  $\omega/W \sim 0.1$  を境に, CPA と連続する解が断続的に入れ替

Fig. 9. Density of State:  $IS/W=0.5$

ることがわかった。2重になっている解の  $\Sigma$  に対してそれぞれ状態密度を求めてみると Fig. 9 のようになっている。すなわち、 $0 \leq \omega/W \leq 0.4$  の範囲に対して、それぞれの  $\Sigma$  から求められた状態密度が存在する。これらの計算に対して、(40) 式の条件を検討してみると、 $T = T_c$  で約 50% にも達する。これは数値計算の誤差の範囲を明らかに越えている。電子の状態密度の総数が f スピン系の秩序状態によって増減するとは考えられないから、これはグリーン関数法 II の限界を示すものと考えの方が妥当である。

## 6. 問題点と今後の課題

ここで、グリーン関数法 II にどのような改善を施せば前節で見たような物理的不合理性を取り除くことができるか、を検討してみる。

私達は (25) 式、すなわち、

$$T_{av} = \langle T \rangle_{av} = 0 \quad (41)$$

という条件から自己エネルギー  $\Sigma$  を決めることを目標にした。ところで、定義式 (22) より、

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{av} = & \sum_l \langle t_l \rangle_{av} + \sum_l \sum_{m(\neq l)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} \\ & + \sum_l \sum_{m(\neq l) n(\neq m)} \langle t_l P t_m P t_n \rangle_{av} \\ & + \sum_l \sum_{m(\neq l) n(\neq m) i(\neq n)} \langle t_l P t_m P t_n P t_i \rangle_{av} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (42)$$

であるが、この式において CPA では、

$$\langle t_l P t_m \rangle_{av} \approx \langle t_l \rangle_{av} P \langle t_m \rangle_{av} \quad (43.a)$$

$$\langle t_l P t_m P t_n \rangle_{av} \approx \langle t_l \rangle_{av} P \langle t_m \rangle_{av} P \langle t_n \rangle_{av} \quad (43.b)$$

$$\langle t_l P t_m P t_n P t_i \rangle_{av} \approx \langle t_l \rangle_{av} P \langle t_m \rangle_{av} P \langle t_n \rangle_{av} P \langle t_i \rangle_{av} \quad (43.c)$$

というように、異なるサイトの  $t$  行列の積の熱平均を、各  $t$  行列の積で置き換えるという近似をする。そうすると、任意のサイトに対して、 $\langle t_l \rangle_{av} = 0$  (44)

という条件を課すと、自動的に (41) 式を満足することになる。

ところで、f スピン間の相関の強い温度領域ではもはや (43) 式の近似は正しくない。そこで、(43) 式のかわりに、2つの  $t$  行列の積の熱平均と ( $t$  行列の数が奇数の場合には) 残る 1つの  $t$  行列の熱平均の積と近似することを考える。すなわち、(43) 式のかわりに、

$$\langle t_l P t_m P t_n \rangle_{av} \approx \langle t_l \rangle_{av} P \langle t_m P t_n \rangle_{av} \quad (45.a)$$

$$\begin{aligned} \langle t_l P t_m P t_n P t_i \rangle_{av} \\ \approx \langle t_l P t_m \rangle_{av} P \langle t_n P t_i \rangle_{av} \end{aligned} \quad (45.b)$$

と近似することを考える。すると (42) 式は、

$$\langle T \rangle_{av} \approx \sum_l \langle t_l \rangle_{av} + \sum_l \sum_{m(\neq l)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} \quad (46.a)$$

$$+ \sum_l \sum_{m(\neq l) n(\neq m)} \langle t_l \rangle_{av} P \langle t_m P t_n \rangle_{av} \quad (46.b)$$

$$+ \sum_l \sum_{m(\neq l) n(\neq m)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} P \langle t_n P t_i \rangle_{av} \quad (46.c)$$

$$+ \dots \quad (46.d)$$

と近似される。ここで注意しなければならないのは、CPA では (44) 式という条件を課すと自動的に  $T_{av} = 0$  という条件を満たしたのに対して、私達が解いた

$$t_l + \sum_{m(\neq l)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} = 0 \quad (47)$$

という条件式では  $T_{av} = 0$  を満たさないことである。

これを詳しく見るために、条件 (47) 式を書き直し、

$$\begin{aligned} \sum_l \langle t_l \rangle_{av} + \sum_l \sum_{m(\neq l)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} \\ \times [I - \sum_n \sum_{i(\neq n)} P \langle t_n P t_i \rangle_{av}]^{-1} \\ = \sum_l \langle t_l \rangle_{av} + \sum_l \sum_{m(\neq l)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} \end{aligned} \quad (48.a)$$

$$+ \sum_l \langle t_l \sum_n \sum_{i(\neq n)} P \langle t_n P t_i \rangle_{av} \rangle_{av} \quad (48.b)$$

$$+ \sum_l \sum_{m(\neq l)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} \sum_n \sum_{i(\neq n)} P \langle t_n P t_i \rangle_{av} \quad (48.c)$$

$$+ \dots = 0 \quad (48.d)$$

とし、(46) 式と比較してみる。すると  $t$  の 1 次と 2 次の項は全く同じであるが、 $t$  の 3 次の項 (48.b) は、 $n$  に関する和に  $n \neq l$  という制限がないため、(46.b) と比べて、

$$\sum_l \sum_{m(\neq l)} \langle t_l \rangle_{av} P \langle t_l P t_m \rangle_{av} \quad (49)$$

だけ余分な項をもっている。同様に、 $t$  の 4 次項 (48.c) も  $n \neq m$  という和の制限がないため、

$$\sum_l \sum_{m(\neq l) i(\neq m)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} P \langle t_m P t_i \rangle_{av} \quad (50)$$

だけ余分な項をもっている。(49) と (50) 式を見てわかることは、同じサイトの  $t$  行列が異なる熱平均操作の中に入ってきていることである。(49) あるいは (50) のような項が存在するために、グリーン関数法 II では、 $T_{av} = 0$  という条件を満たしていないのである。これらのずれは、当然  $IS/W$  の値の大きい領域で大きな意味をもってくる。換言すると、何らかの形で (40) あるいは (50) のような項を取り込まないといけな

次に, (30) 式中で, (34) 式のように  $\langle \mathbf{k} | \mathbf{P} | \mathbf{k}' \rangle$  を  $F$  で置き換え, しかも (30) 式の第 3 項は  $\mathbf{k}=0$  について計算を実行したことも再検討を要する。(30) 式の第 3 項は  $\mathbf{k}=0$  に対してではなく,

$$\langle \mathbf{k}^* | \mathbf{P} | \mathbf{k}^* \rangle = F \quad (51)$$

を満足するような  $\mathbf{k}^*$  に対して実行した方が, つじつまが合う。(51) 式を満たす  $\mathbf{k}^*$  が  $T$  や  $\omega$  の関数としてどのように変化するかもチェックしておく必要がある。

また CPA による  $G_{av}$  が解析的であるのに対して,

CPA を改良しようという試みで CPA の単純な拡張として求められた近似(クラスター効果を含めたもの, 非対角ランダム性を取り入れたもの)のあるものは, 解析性が破れたり, 計算があまりに複雑になりすぎたりするという指摘もあり<sup>19,20)</sup>, これも今後の課題である。

## 7. 謝 辞

寺西暎夫先生には, 本研究に関していろいろな御助言を賜りました。ここに記して, 感謝の意を表します。

## Appendix 式 (30) の証明

本文中の (29) 式, すなわち,

$$\langle t_l \rangle_{av} + \sum_{m(\neq l)} \langle t_l P t_m \rangle_{av} = 0 \quad (A.1)$$

を書き下す訳だが, (A.1) 式の第 2 項は  $\mathbf{k}$  空間で,  $T \geq T_c$  に対して, 次のように書ける。

$$\sum_{m(\neq l)} \langle \mathbf{k} \uparrow | t_l P t_m | \mathbf{k} \uparrow \rangle_{av} \quad (A.2a)$$

$$= \sum_{m(\neq l)} \{ \langle \mathbf{k} \uparrow | l \uparrow \rangle \langle l \uparrow | t_l | l \uparrow \rangle \langle l \uparrow | \mathbf{P} | m \uparrow \rangle \langle m \uparrow | t_m | m \uparrow \rangle \langle m \uparrow | \mathbf{k} \uparrow \rangle \\ + \langle \mathbf{k} \uparrow | l \uparrow \rangle \langle l \uparrow | t_l | l \downarrow \rangle \langle l \downarrow | \mathbf{P} | m \downarrow \rangle \langle m \downarrow | t_m | m \downarrow \rangle \langle m \downarrow | \mathbf{k} \uparrow \rangle \} \quad (A.2b)$$

$$= \frac{1}{[1+F(IS+\Sigma)]^2 [1-F(I(S+1)-\Sigma)]^2} \sum_{m(\neq l)} \{ \langle \mathbf{k} \uparrow | l \uparrow \rangle \langle l \uparrow | \mathbf{P} | m \uparrow \rangle \langle m \uparrow | \mathbf{k} \uparrow \rangle \\ \times \langle [-IS_{lx} - \Sigma + F(IS+\Sigma)(I(S+1)-\Sigma)] [-IS_{mx} - \Sigma + F(IS+\Sigma)(I(S+1)-\Sigma)] \rangle_{av} \\ + \langle \mathbf{k} \uparrow | l \uparrow \rangle \langle l \downarrow | \mathbf{P} | m \downarrow \rangle \langle m \downarrow | \mathbf{k} \uparrow \rangle \langle I^2 S_{l-} - S_{m+} \rangle_{av} \} \quad (A.2c)$$

ここで

$$\langle \mathbf{k} \uparrow | l \uparrow \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-ik \cdot l} \quad (A.3)$$

$$\langle S_{l-} - S_{m+} \rangle_{av} = \langle S_{lx} S_{mx} + S_{ly} S_{my} \rangle_{av} \quad (A.4)$$

$$\langle S_{lx} \rangle_{av} = \langle S_{mx} \rangle_{av} = 0 \quad (A.5)$$

$$\langle l | \mathbf{P} | m \rangle = \langle l \uparrow | \mathbf{P} | m \uparrow \rangle = \langle l \downarrow | \mathbf{P} | m \downarrow \rangle \quad (A.6)$$

などの関係式を用いると, 結局

$$\sum_{m(\neq l)} \langle \mathbf{k} \uparrow | t_l P t_m | \mathbf{P} \uparrow \rangle_{av} = \frac{1}{[1+F(IS-\Sigma)]^2 [1-F(I(S+1)-\Sigma)]^2} \frac{1}{N} \sum_{m(\neq l)} e^{ik \cdot (m-l)} \langle l | \mathbf{P} | m \rangle \\ \times \{ I^2 \langle S_{lx} S_{mx} + S_{ly} S_{my} + S_{lz} S_{mz} \rangle_{av} + [F(IS+\Sigma)(I(S+1)-\Sigma)-\Sigma]^2 \} \quad (A.7.a)$$

$$= \frac{1}{[1+F(IS-\Sigma)]^2 [1-F(I(S+1)-\Sigma)]^2} \left\{ \frac{I^2}{N} \sum_{m(\neq l)} e^{ik \cdot (m-l)} \langle l | \mathbf{P} | m \rangle \langle S_l \cdot S_m \rangle_{av} \right. \\ \left. + \frac{1}{N} [F(IS+\Sigma)(I(S+1)-\Sigma)-\Sigma]^2 \sum_{m(\neq l)} e^{ik \cdot (m-l)} \langle l | \mathbf{P} | m \rangle \right\} \quad (A.7.b)$$

ここで,

$$\frac{I^2}{N} \sum_{m(\neq l)} e^{ik \cdot (m-l)} \langle l | \mathbf{P} | m \rangle \langle S_l \cdot S_m \rangle_{av} = \left( \frac{I}{N} \right)^2 \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \Sigma} \sum_{m(\neq l)} \langle S_l \cdot S_m \rangle_{av} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (m-l)} \quad (A.8)$$

また,

$$\frac{1}{N} \sum_{m(\mp l)} e^{ik(m-l)} \langle l | P | m \rangle = \frac{1}{N} \langle k | P | k \rangle - \frac{1}{N} F \quad (\text{A.9})$$

ただし,

$$F = \frac{1}{N} \sum_{k'} \langle k' | P | k' \rangle \quad (\text{A.10})$$

を用いた。

すなわち,

$$\begin{aligned} & \sum_{m(\mp l)} \langle k \uparrow | t_l P t_m | k \uparrow \rangle_{\text{av}} \\ &= \frac{1}{[1+F(IS-\Sigma)]^2 [1-F(I(S+1)-\Sigma)]^2} \left\{ \left( \frac{I}{N} \right)^2 \sum_{k'} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{k'} - \Sigma} \sum_{m(\mp l)} \langle S_l \cdot S_m \rangle_{\text{av}} e^{i(k-k')(m-l)} \right. \\ & \quad \left. + [F(IS+\Sigma)(I(S+1)-\Sigma)-\Sigma]^2 \times \frac{1}{N} (\langle k | P | k \rangle - F) \right\} \quad (\text{A.11}) \end{aligned}$$

以上をまとめると (A.1) 式は (共通の分母をはらって),

$$\begin{aligned} & [-\Sigma + F(IS+\Sigma)(I(S+1)-\Sigma)] + \frac{[-\Sigma + F(IS+\Sigma)(I(S+1)-\Sigma)]}{[1+F(IS+\Sigma)][1-F(I(S+1)-\Sigma)]} (\langle k | P | k \rangle - F) \\ & + \frac{[-\Sigma + F(IS+\Sigma)(I(S+1)-\Sigma)]}{[1+F(IS+\Sigma)][1-F(I(S+1)-\Sigma)]} \left( \frac{I}{N} \right)^2 \sum_{k'} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{k'} - \Sigma} \sum_{m(\mp l)} \langle S_l \cdot S_m \rangle_{\text{av}} e^{i(k-k')(m-l)} = 0 \quad (\text{A.12}) \end{aligned}$$

を得る。これが本文中の (30) 式である。

## 参 考 文 献

- 1) 磁性半導体のレビューとしては, A. Mauger and C. Godart: Physics Report (Review Section of Physics Letters) **141** (1986) 51-176.
- 2) C. Haas: Phys. Rev. **168** (1968) 531.
- 3) F. Rhs, J.S. Helman, and W. Baltensberger: Phys. Kondens. Mater. **6** (1967) 105.
- 4) J. Sinkkonen: Phys. Rev. **B19** (1979) 6407.
- 5) 高橋正雄: 博士論文 (東北大学, 1981).
- 6) 糟谷忠雄: 日本物理学会誌 **29** (1974) 424.
- 7) K. Kubo and N. Ohata: J. Phys. Soc. Japan **33** (1972) 21.
- 8) 竹田恒治: 博士論文 (東北大学, 1973).
- 9) A. Rangette, A. Yanase and J. Kübler: Solid State Commun. **12** (1973) 171.
- 10) K. Kubo: J. Phys. Soc. Japan **36** (1974) 32.
- 11) S. von Molnar and T. Kasuya: Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1757. S. von Molnar: IBM J. Res. Develop. (1970) 269.
- 12) S. von Molnar and M.W. Shafer: J. Appl. Phys. **41** (1970) 1093.
- 13) M.R. Oliver, J.O. Dimmock, A.L. McWhorler and T.B. Reed: Phys. Rev. **B5** (1972) 1078.
- 14) Y. Shapia and T.B. Reed: Phys. Rev. **B5** (1972) 4877; Y. Shapia, S. Foner and T.B. Reed: Phys. Rev. **B8** (1973) 2299; Y. Shapia, S. Foner, R.L. Aggarwal and T.B. Reed: Phys. Rev. **B8** (1973) 2316.
- 15) 高橋正雄: 幾徳工業大学研究報告 **B-11** (1987) 143.  
高橋正雄: 日本物理学会第 41 回年会講演 31p-FB-9 予稿集 (1986) 第 2 分冊 p. 181.
- 16) 高橋正雄: 神奈川工科大学研究報告 **B-15** (1991) 279.  
高橋正雄: 日本物理学会 1991 年春の分科会講演 26a-M-8 予稿集第 2 分冊 p. 160.
- 17) 高橋正雄: 神奈川工科大学研究報告 **B-15** (1991) 285.  
高橋正雄: 日本物理学会第 46 回年会講演 27a-D-4 予稿集 (1991) 第 2 分冊, p. 122.
- 18) 高橋正雄・三井和博・梅原雅捷: 神奈川工科大学研究報告 **B-16** (1992), 349.
- 19) 米沢富美子: 岩波講座現代物理学の基礎 6 「物性 I」 (第二版, 1978) 補章 D コヒーレントポテンシャル近似 (CPA).

- 20) B.G. Nickel, W.H. Butler : Phys. Rev. Lett. **26** (1973) 373.