

s-f モデルと電子状態 XII (12)

—— スピン対相関関数の規格化の効果 ——

高橋 正雄*・三井 和博*・梅原 雅捷**

s-f Model and Electron States XII (12)

—— The normalization of f-spin correlation function ——

Masao TAKAHASHI, Kazuhiro MITSUI

and Masakatsu UMEHARA

Abstract

In the study of the conduction electron states in ferromagnetic semiconductors the spin-spin correlation function plays very important role. However, the correlation function previously used by us have not satisfied the the sum-rule condition. With the corrected coefficient associated with the two-spin correlation we recalculate the density of states by Green's function method I and III. The corrections do not influence at all the results for the high-temperature limit, although there are some quantitative changes in the results for the paramagnetic temperatures. The corrected coefficient lowers the energy of the bottom of the band as the temperature approaches to the Curie temperature from the high-temperature limit.

1. はじめに

私達は s-f モデルを用いて、これまで磁性半導体中の電子状態の理論的研究を行ってきた。その中でも、強磁性半導体中の電子状態は、温度が T_c (キュリー温度) 近くで生じる f スピン系の短距離秩序 (short-range order) によって大きく影響される。そのため、f スピン系を正確に記述することは非常に大切である。

私達は分子場近似から導いた f スピン対相関関数をこれまで用いてきたが、今まで用いてきた関数形は正しく規格化されていない。

今回は、私達はグリーン関数法 I と III の結果を、規格化された f スピン対相関関数を用いて全面的に計算し直した。

2. スピン対相関関数の規格

常磁性温度領域 ($T \geq T_c$) でのスピン対関数 $\langle S_m \cdot S_n \rangle_{av}$ として、分子場近似より求めた Ornstein-Zernike 表示を使用する (Appendix A)。

$$\sum_n \langle S_m \cdot S_n \rangle_{av} e^{ik(m-n)} = C(\epsilon) \frac{(\epsilon+1)S(S+1)}{\epsilon + A(k/q_D)^2} \quad (2.1)$$

ここで、 $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ は規格化された温度である。定数 A は結晶構造に関連した値をもち、fcc 構造では $A = \pi(\pi/3)^{1/3}$ である。規格化定数 $C(\epsilon)$ はスピン対相関関数が次の和則 (sum rule) を満足すべきであるという条件から決まる。すなわち、

$$\sum_k \sum_m \langle S_m \cdot S_n \rangle_{av} e^{ik(m-n)} = NS(S+1) \quad (2.2)$$

である。(2.1) 式を (2.2) 式の左辺に代入して、 k についての和を半径 q_D のデバイ球内での積分で置き換える。つまり

1994 年 9 月 16 日受理

* 一般教育科

** 無機材質研究所

$$\sum_k \sum_m \langle S_m \cdot S_n \rangle_{\text{av}} e^{ik(m-n)} = \sum_k \frac{C(\epsilon)(\epsilon+1)S(S+1)}{\epsilon + A(k/q_D)^2} \quad (2.3)$$

として, (2.2) と (2.3) を比較すれば

$$1 = C(\epsilon)(\epsilon+1) \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\epsilon + A(k/q_D)^2} \quad (2.4)$$

となる。これから, $k/q_D = x$ として

$$\frac{1}{C(\epsilon)(\epsilon+1)} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\epsilon + A(k/q_D)^2} \quad (2.5a)$$

$$= 3 \int_0^1 dx \frac{x^2}{\epsilon + Ax^2} \quad (2.5b)$$

$$= \frac{3}{A} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{\epsilon}{A}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{A}{\epsilon}} \right\} \quad (2.5c)$$

以上より

$$C(\epsilon)(\epsilon+1) = \frac{A}{3 \left(1 - \sqrt{\frac{\epsilon}{A}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{A}{\epsilon}} \right)} \quad (2.6)$$

または,

$$C(\epsilon) = \frac{A}{3(\epsilon+1) \left(1 - \sqrt{\frac{\epsilon}{A}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{A}{\epsilon}} \right)} \quad (2.7)$$

を得る。この関数形を Fig. 1 に示す。係数 $C(\epsilon)$ は $\epsilon = \infty$ (高温の極限) では $C(\epsilon) = 1.0$ であるが, $\epsilon = 0$ ($T = T_c$) では $A/3 = (\pi/3)^{4/3} = 1.063$ の値をとる。 $\epsilon = 0.41$ 付近でピーク値 $C(\epsilon) = 1.346$ を取る。

3. グリーン関数法 I に対する結果

3.1 状態密度

まず最初に指摘しておかなければならないことは, $T = \infty$ (高温の極限) では $C(\epsilon) = 1.0$ であるから従来の結果は全く変更を受けないということである。

Fig. 2 に状態密度 $D(\omega) \cdot W$ をエネルギー ω/W の関数として示した。論文 IV²⁾ の Fig. 6 比較すると, 定性的には大きな差異はないが次の点が特徴的である。つまり, $IS/W = 0.5$ で $T = \infty$ と $T = T_c$ のバンドの底のエネルギーを比較すると, 前回は T_c の方が高かったが, 今回の結果はわずかに低いが低い。 $T = \infty$ の結果は前回も今回も変わらないのだから, この結果は $C(\epsilon)$ を (2.7) 式と取ったことによる。物理的には f スピンの短距離秩序によって, 温度が $T = \infty$ から T_c へと低下するとき, バンドの底のエネルギーも低下されることも予想されるから, 正しい規格化定数によ

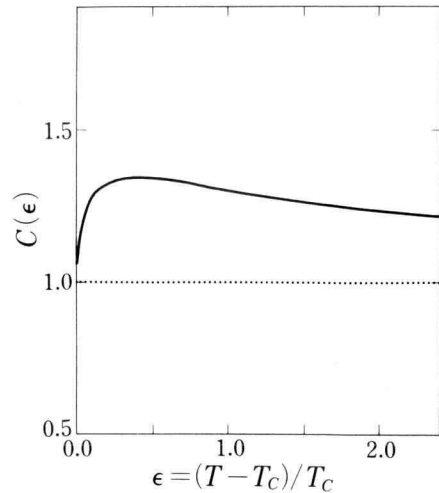


Fig. 1.

て物理的に納得がいく結論が得られたことになる。

なお, 数値計算で求めた状態密度の総和は

$$\int D(\omega) \cdot d\omega = 1.0 \quad (3.1)$$

を満たすことは確認した。

3.2 バンドの底のエネルギー

Fig. 3 に, バンドの底のエネルギー ω_b を s-f 交換エネルギーで割った値 ω_b/IS を, s-f 交換エネルギー IS をバンド幅 W で割った値 IS/W の関数として示した。この結果を, 前回の結果 (文献 1 の Fig. 9) と比べれば, バンド端エネルギーは低下している。 ω_b/IS は -1.0 より低くならないはずであるから, 新しい $C(\epsilon)$ を採用することによってグリーン関数法 I の適用範囲は更に狭くなり, $IS/W \lesssim 0.07$ くらいになる (前回は $IS/W \lesssim 0.1$)。

3.3 $IS/W \lesssim 0.1$ に対する結果

グリーン関数法 I は IS/W が小さい領域でのみ有効である。Fig. 4 は IS/W が 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 および 0.10 の値のときのバンドの底部の状態密度 $D(\omega) \cdot W$ をエネルギー ω/IS の関数として示したものである。前回の結果 (文献 1 の Fig. 10) と比べると, $T = T_c$ でバンドの裾は低エネルギー側へと大きく伸びているのがわかる。白抜き矢印 \uparrow は shinkkonen と似た近似によって求めた 3 次方程式の解のエネルギーを

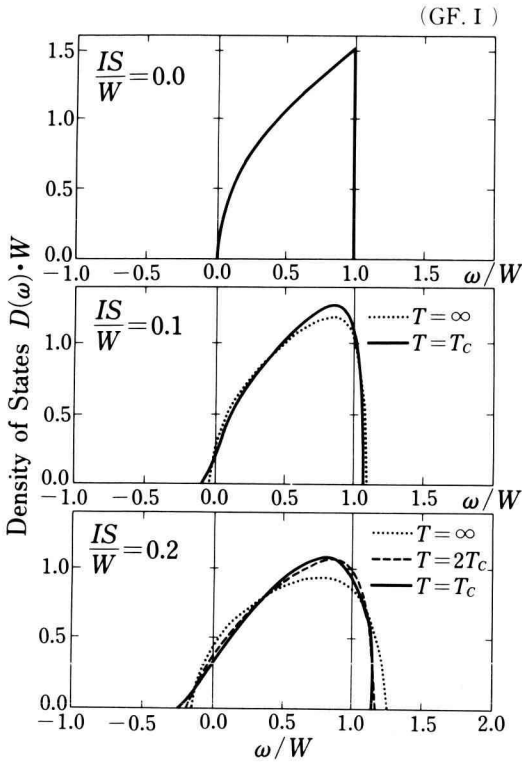


Fig. 2a.

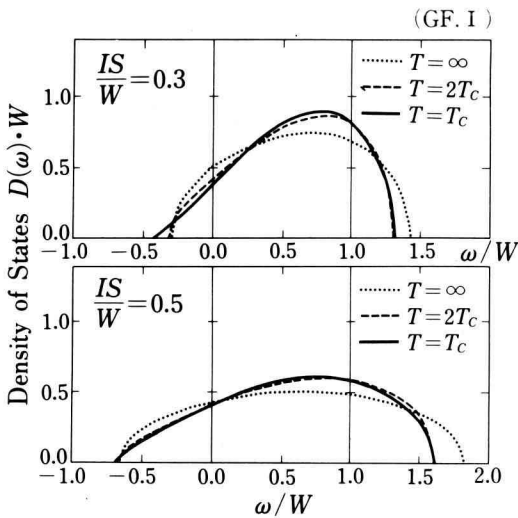


Fig. 2b.

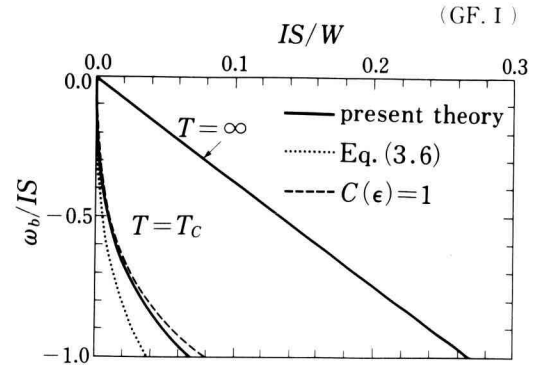


Fig. 3.

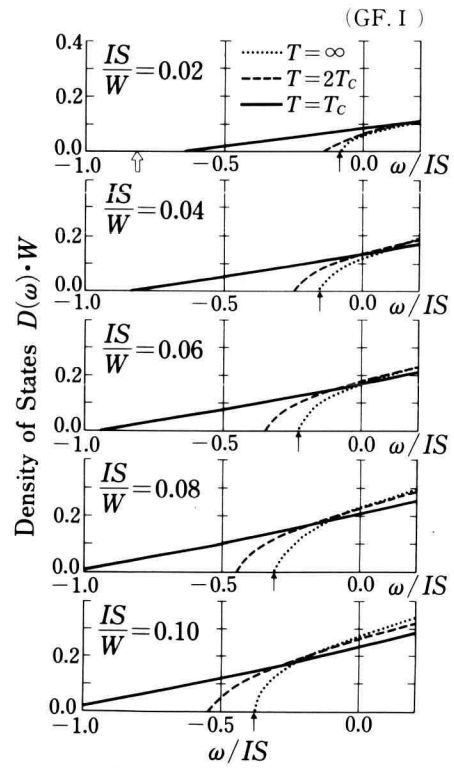


Fig. 4.

示すが、有効なのは $IS/W \leq 0.02$ で、それよりも IS/W の値が大きいと物理的意味をもたない。

3.4 自己エネルギー

Fig. 5 に $IS/W = 0.1$ の場合の自己エネルギー $\Sigma(k)$,

(GF. I)

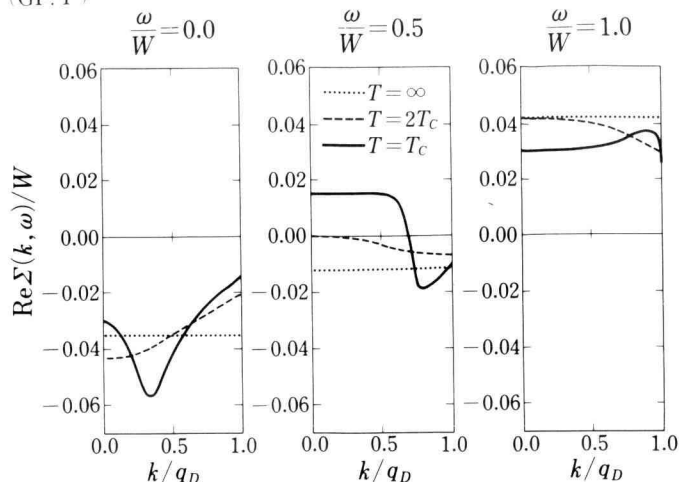


Fig. 5a.

(GF. I)

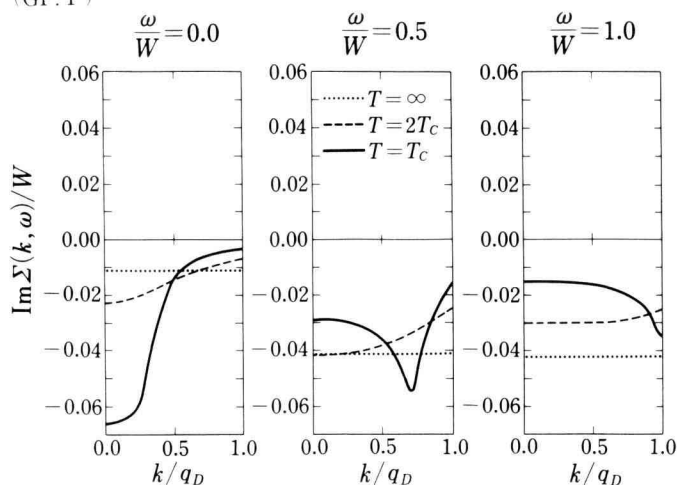


Fig. 5b.

ω) の k 依存性を, エネルギー $\omega/W=0.0, 0.5, 1.0$ の 3 つの場合について示す。(a) は実数部, (b) は虚数部である。前回の結果 (文献 1) の Fig. 11) 比べれば, 全体的に低エネルギー側へとシフトしていることがわかる。

3.5 $IS/W=0.04$ の状態密度

Fig. 6 に $IS/W=0.04$ の状態密度 $D(\omega) \cdot W$ を ω/IS の関数として示す。 $IS/W=0.04$ は EuO, EuS のに相当するものとして計算が実行された。前回 (文献 1 の

Fig. 12) と比べれば T が T_c に近づくにつれてバンドの底が低エネルギー側へと伸びていくことがわかる。

4. グリーン関数法 III に対する結果

4.1 状態密度

Fig. 7 にグリーン関数法 III で計算した状態密度の結果を示す。前回の結果 (論文 V³⁾ の Fig. 3) と比較すると, 全体としてはよく似た傾向を示している。まず $T=\infty$ では $C(\epsilon)=1$ であり, 両者とも CPA に一致す

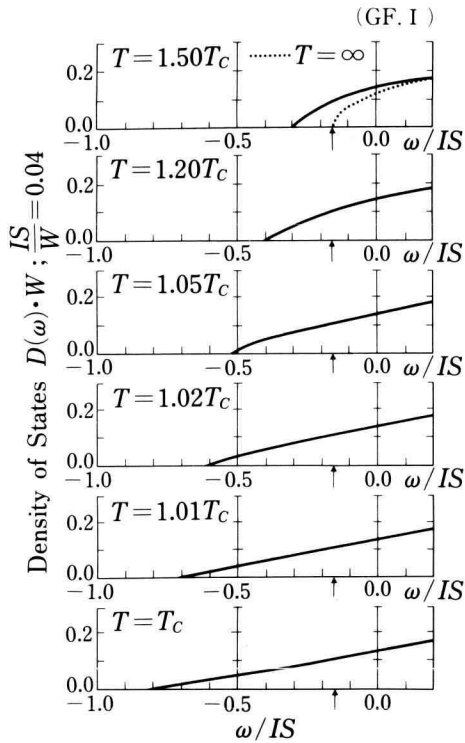


Fig. 6.

る。また、常磁性温度領域でも、状態密度の総和は一定であることは確かである。つまり

$$\int D(\omega) d\omega = 1.0 \quad (4.1)$$

である。ただ細部をよく見ると、次の特徴が目につく。

- (i) 正しい $C(\epsilon)$ で計算することによって、バンドの底のエネルギーは更に下がり、底部にできる状態密度のピークは大きくなる。
- (ii) $IS/W=0.5$ の場合には、 $T \geq T_c$ での全温度領域で、平行結合バンドと反平行結合バンドに分離している点は前回同様であるが、前は $T = T_c$ で結合バンドと反結合バンドがより接近する傾向にあったが、正しい $C(\epsilon)$ を用いた結果を見るとそれが弱まっている。そして、エネルギー値で $\omega/W \approx 1.1$ の付近で状態密度が急速に変化する。私達はこれが規格化定数 $C(\epsilon)$ の関数形によるものかどうかを調べるために、 $C(\epsilon)=1.0$ と固定して計算してみた。そ

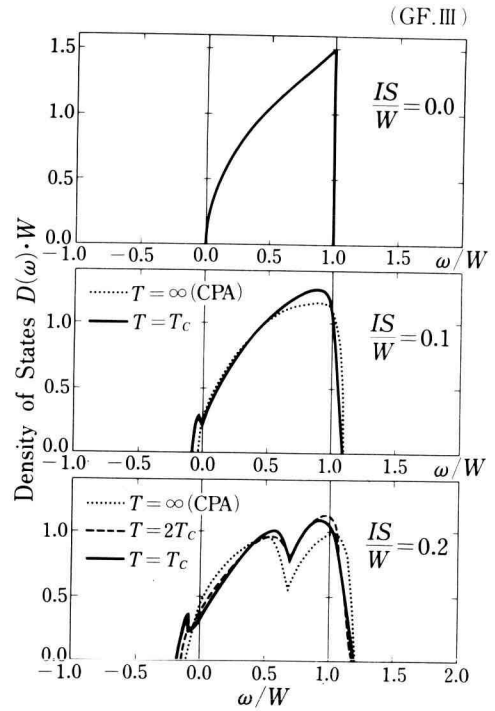


Fig. 7a.

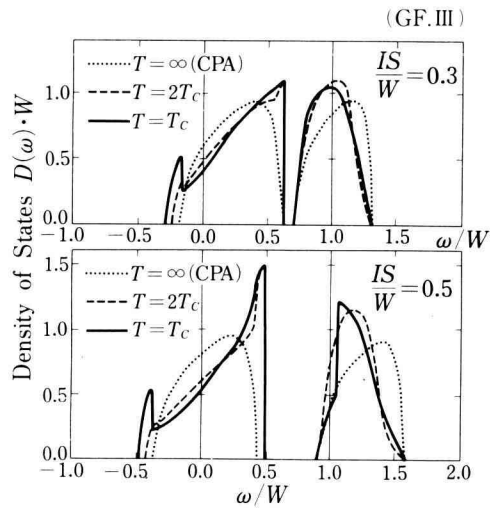


Fig. 7b.

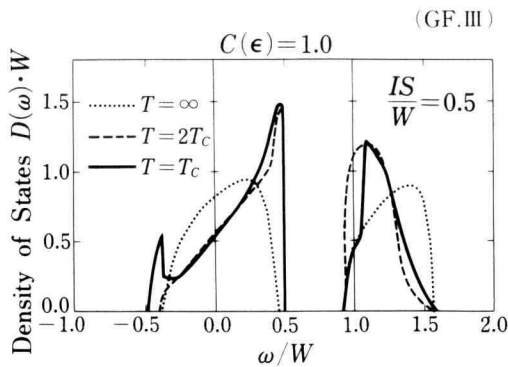


Fig. 8.

の結果を Fig. 8 に示すが、やはり $T = T_c$ では $\omega/W \approx 1.1$ で状態密度の大きな変化が存在する。これはグリーン関数法 III の適用限界を示唆しているのかもしれない。

4.2 自己エネルギー

Fig. 9 に $IS/W = 0.1$ の自己エネルギー $\Sigma_i(k, \omega)$ の k 依存性を示し、Fig. 10 に $IS/W = 0.5$ の場合を示す。それぞれ (a) は実数部で (b) は虚数部である。

Fig. 9 ($IS/W = 0.1$) では、エネルギー値 $\omega/W = 0.0, 0.5, 1.0$ の 3 つの場合について示す。前回の結果 (論文 V³⁾ の Fig. 4) と比較すると全体的によく似た傾向を示すが、 $T = T_c$ での自己エネルギーの振れがやや大き

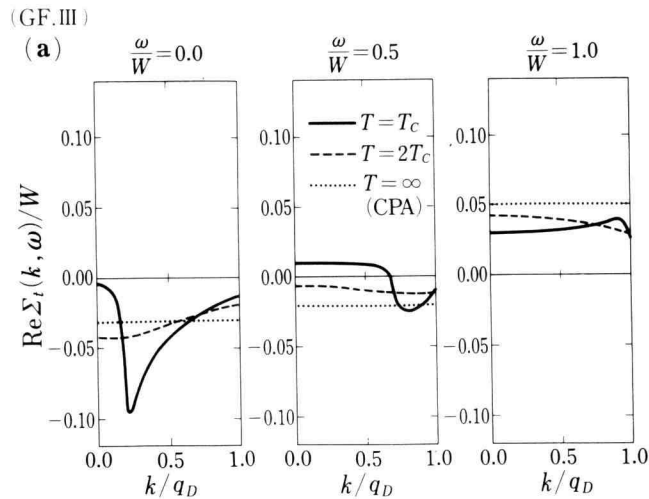


Fig. 9a.

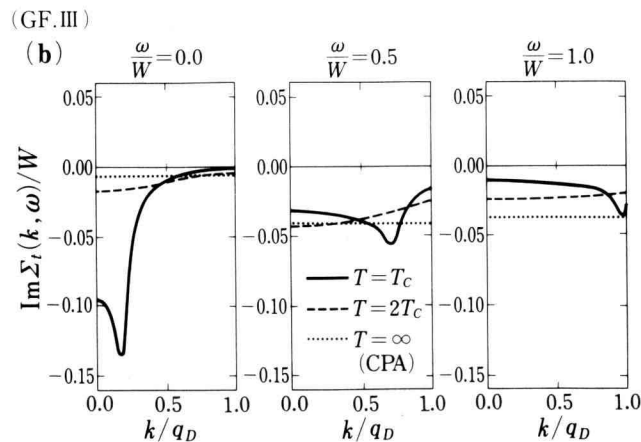


Fig. 9b.

(GF.III)

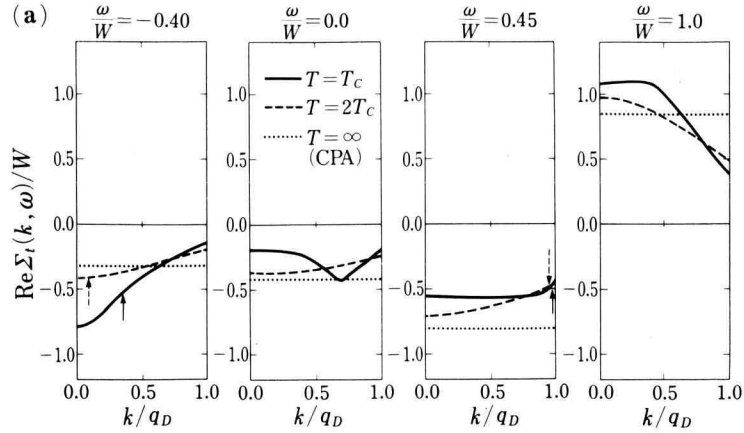


Fig. 10a.

(GF.III)

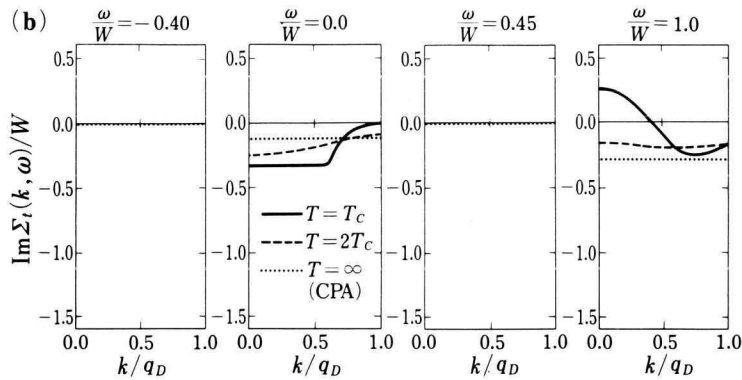


Fig. 10b.

くなっている。なおその傾向はグリーン関数法 I でも同様であり、実際 $IS/W=0.1$ では本論文の Fig. 5 (GF. I) と Fig. 9 (GF. III) とを対比させるとよく似ていることがわかる。

一方、 $IS/W=0.5$ (Fig. 10) では、エネルギー値 $\omega/W = -0.40, 0.0, 0.45, 1.0$ の 4 つの場合について示した。 $\omega/W = -0.40$ (バンドの裾) と $\omega/W = 0.45$ (平行結合バンドの高エネルギー部分) では CPA の Σ は実数であり、高温の極限では状態密度が 0 であるが、常磁性温度では、グリーン関数の分母が 0、つまり

$$\omega - \frac{k^2}{2m} - \Sigma_t(k, \omega) = 0 \quad (4.2)$$

となる k が存在するため状態密度は有限となる。(4.2) 式を満足する k の値を Fig. 10(a) の中では、 $T = T_c$ (実線矢印) と $T = 2T_c$ (破線矢印) で指してある。このことから、平行結合バンドの状態密度へは低エネルギーの裾は $k=0$ 近くの k が寄与し、高エネルギーの部分では $k=q_D$ 近くの k が寄与していることがわかる。これは物理的にみて納得できる結果である。また前回同様 $IS/W=0.5$ で $\omega/W=1.0$ の $\text{Im}\Sigma_t(k, \omega)$ は k の小さいところで正の値をとるが、これもやはり近似の限界を示唆しているものと考えられる。

4.3 バンドの底の振舞い

Fig. 11 に、バンドの底の近くの状態密度を $IS/W=$

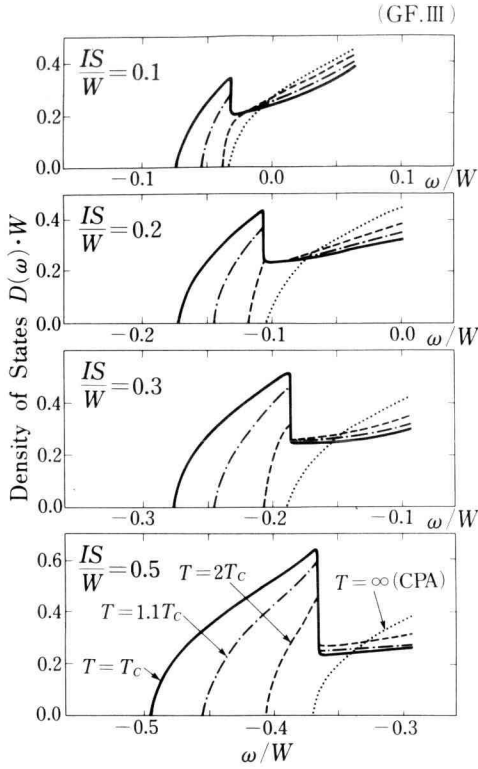


Fig. 11.

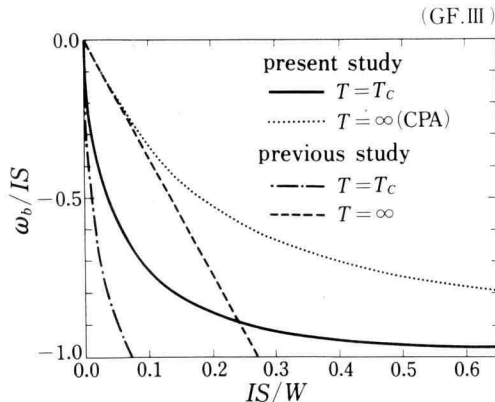


Fig. 12.

0.1, 0.2, 0.3, 0.5 の場合について示す。前回の結果 (論文 V³⁾ の Fig. 8) と比較すると、バンドの裾にできた状態密度のピークは大きくなり、バンドの底のエネルギーは低い方へとシフトしていることがわかる。

Fig. 12 に、 $T = T_c$ でのバンドの底のエネルギー ω_b/W を s-f 交換エネルギー IS/W の関数として示した。高温のバンドの底は CPA を適用することにより、

$$\left(\frac{\omega_b}{W}\right) = \frac{1}{6} \left\{ 1 + 3 \left(\frac{IS}{W} \right) \left(\frac{I}{S} \right) - \sqrt{1 + 6 \left(\frac{IS}{W} \right) \left(\frac{I}{S} \right) + 36 \left(\frac{IS}{W} \right)^2 \left(1 + \frac{I}{2S} \right)^2} \right\} \quad (4.3)$$

で与えられるが、 $T = T_c$ で計算されたバンド端のエネルギーはいずれもこの値より低く、光吸収のレッド・シフトを意味している。これは EuO, EuS など強磁性半導体で観測される結果と一致している。しかもグリーン関数法 I では $IS/W \geq 0.1$ で ω_b が $-IS$ より低い値を取るため近似は有効でないのに対し、グリーン関数法 III では $IS/W \leq 0.6$ の広い範囲で有効であることがわかる。

5. ま と め

本論文では、主として、f スピン相関関数の規格化と電子状態に与える効果について調べた。正しい規格化を行うことによって、グリーン関数法 I の適用範囲は狭くなったが、グリーン関数法 III は前回までと同じく広い範囲での適用が可能である。

Appendix A スピン対相関関数の導出

芳田 奎著「磁性 I」⁴⁾ p. 112 (4.13) 式によれば $T \geq T_c$ で $\langle Si \rangle = 0$ のとき

$$\begin{aligned} x^{a\beta}(q) &= \frac{N(g\mu_B)^2}{kT} \langle S q^a S - q^a \rangle \\ &= \frac{(g\mu_B)^2}{kT} \sum_{ij} \langle Si^a \cdot Sj^\beta \rangle e^{-iq(Ri - Rj)} \end{aligned} \quad (A.1)$$

であるから、これから

$$\sum_{ij} \langle Si^a \cdot Sj^\beta \rangle e^{-iq(Ri - Rj)} = \frac{kT}{(g\mu_B)^2 x^{a\beta}(q)} \quad (A.2)$$

ここで、 (α, β) の組として、 (x, x) , (y, y) , (z, z) の 3 組を考えると、 $T \geq T_c$ では $x^{a\beta}$ は等しい。つまり、 $\langle Si \cdot Sj \rangle = \langle Si^x Sj^x + Si^y Sj^y + Si^z Sj^z \rangle$ として、

$$\sum_{ij} \langle Si \cdot Sj \rangle e^{-iq(Ri - Rj)} = \frac{3kT}{(g\mu_B)^2} x^{aa}(q) \quad (A.3)$$

となる。ここで分子場近似による表式「磁性 I」p. 113

(4.17) 式を用いる。すなわち

$$x(q) = \frac{C}{T - T_q} \quad (\text{A.4a})$$

ただし

$$C = \frac{N(g\mu_B)^2}{3k} S(S+1) \quad (\text{A.4b})$$

$$T_q = \frac{2J(q)}{3k} S(S+1) \quad (\text{A.4c})$$

である。これらを用いると、

$$\sum_{ij} \langle S_i \cdot S_j \rangle e^{-iq(R_i - R_j)} = \frac{3kT}{(g\mu_B)^2} \times \frac{C}{T - T_q} \quad (\text{A.5})$$

から、

$$\sum_{i(\neq j)} \langle S_i \cdot S_j \rangle e^{-iq(R_i - R_j)} = \frac{S(S+1)T}{T - T_q} \quad (\text{A.6})$$

を得る。ここで、「磁性 I」の p. 77 (1.27) 式より

$$T_q = \frac{2S(S+1)}{3k} J(q) \quad (\text{A.7})$$

$$J(q) = \sum_n J(R_n) e^{iqR_n} = J \sum_{n=n.n.} e^{iq \cdot R_n} \quad (\text{A.8a})$$

$$\doteq zJ \left\{ 1 - \frac{1}{z} (qa)^2 \right\} \quad (\text{A.8b})$$

である。ただし、 $J(q)$ の計算では 1st n.n. のサイトののみを取ることとし、 $J = J(q)$ はその値である。1st n.n. の数は fcc の場合は 12 である ($z=12$)。 (A.8) の計算は Appendix B を見られたい。

分子場近似で求めた T_c は

$$T_c = \frac{2zJS(S+1)}{3kT} \quad (\text{A.9})$$

であるから、これを (A.7) , (A.8) に代入すれば

$$T_q = T_c(1 - Ax^2) \quad (\text{A.10a})$$

$$x = q/q_0 \quad (\text{A.10b})$$

$$A = \frac{1}{z} (q_0 a)^2 \quad (\text{A.10c})$$

を得る。すると (A.6) 式は、

$$\sum_{i(\neq j)} \langle S_i \cdot S_j \rangle e^{iq(R_i - R_j)} = \frac{S(S+1)(T/T_c)}{(T/T_c) - 1 + Ax^2} \quad (\text{A.11a})$$

$$= \frac{S(S+1)(\varepsilon + 1)}{\varepsilon + Ax^2} \quad (\text{A.11b})$$

となる。ただし、 $\varepsilon = T/T_c - 1 = (T - T_c)/T_c$ である。これは規格化定数を別にすれば、本論文の (2.1) 式に等しい。

Appendix B fcc 構造の $J(q)$

(A.8) で出てきた $J(q)$ を求めるのだが、ここでは結晶構造にのみ依存する $\gamma(q)$ を次式で定義した方が便利である。つまり

$$J(q) = zJ\gamma(q) \quad (\text{B.1})$$

$$\gamma(q) = \frac{1}{z} \sum_{n=n.n.} e^{iq \cdot R_n} \quad (\text{B.2})$$

fcc 構造の場合、最隣接磁気イオンの数 z は $z=12$ で、格子定数を a としたとき $a/2$ を単位として⁵⁾、

$$\begin{aligned} & (1, 1, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1) \\ & (1, -1, 0), (1, 0, -1), (0, 1, -1) \\ & (-1, 1, 0), (-1, 0, 1), (0, -1, 1) \\ & (-1, -1, 0), (-1, 0, -1), (0, -1, -1) \end{aligned}$$

である。従って、 $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ に対して、(B.2) 式を計算すると、

$$\gamma(q) = \frac{1}{z} \sum_l e^{iq \cdot l} \quad (\text{B.3a})$$

$$\begin{aligned} = & \frac{1}{12} \left\{ e^{ia/2(qx+qy)} + e^{ia/2(qx+qz)} + e^{ia/2(qy+qz)} \right. \\ & + e^{ia/2(qx+qy)} + e^{ia/2(qx+qz)} + e^{ia/2(qy+qz)} \\ & + e^{ia/2(-qx+qy)} + e^{ia/2(-qx+qz)} + e^{ia/2(-qy+qz)} \\ & \left. + e^{ia/2(-qx-qy)} + e^{ia/2(-qx-qz)} + e^{ia/2(-qy-qz)} \right\} \quad (\text{B.3b}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & \frac{1}{3} \left\{ \cos\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) + \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) \right. \\ & \left. + \cos\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right) \right\} \quad (\text{B.3c}) \end{aligned}$$

である。 $|x| \ll 1$ のとき $\cos x \doteq 1 - \frac{x^2}{2}$ であるから、 $|q| \ll 1$ としてその近似を使用すると、

$$\gamma(q) \doteq \frac{1}{3} \left\{ 3 - \frac{1}{4} a^2 (qx^2 + qy^2 + qz^2) \right\} = 1 - \frac{1}{12} (qa)^2 \quad (\text{B.4})$$

を得る。ただし $q^2 = q_x^2 + q_y^2 + q_z^2$ である。

参 考 文 献

- 1) M. Takahashi, K. Mitsui and M. Umehara; Phys. Rev. **48**, 17053, 1993.
- 2) 高橋・三井・梅原; 神奈川工科大学研究報告 **B17**, 219-238, 1993 (平成 5 年).
- 3) 高橋・三井・梅原; 神奈川工科大学研究報告 **B17**,

239-252, 1993 (平成 5 年).

ズ 2).

4) 芳田 奎「磁性 I」(朝倉書店, 物性物理学シリー

5) 花村栄一「固体物理学」p. 13 (勞華房).