

## 異方的強磁性体の熱力学的性質に対する スピン波不純物状態の効果

Effects of Spin Wave Impurity States on Thermodynamic  
Properties in an Anisotropic Exchange Ferromagnet

田 中 稔次郎  
Toshijiro TANAKA

(Received October 3, 1996)

The spin wave impurity states in a linear chain of anisotropic exchange ferromagnet with a single impurity spin are studied. It is seen that the low-lying  $s$  states in the energy gap are particularly important and cause significant effects on thermodynamic properties of the system at low temperature.

### § 1 はじめに

磁性体のスピン波状態に対する不純物問題は、1963年にWolframとCallaway<sup>1)</sup>およびTakeno<sup>2)</sup>によって最初に議論されて以来、非常に広範にわたって実験的および理論的に研究されてきた。彼等は強磁性的不純物スピンを1個含む、等方的な最近接交換相互作用のハイゼンベルグ型強磁性体におけるスピン波不純物状態を、グリーン関数の方法を用いて厳密に解き不純物モードのエネルギー準位を求めた。続いて、Ishii, Kanamori と Nakamura<sup>3)</sup> および Izyumov と Medvedev<sup>4)</sup> は、強磁性体で不純物スピンの母体スピンと反強磁性的に結合した場合の不純物状態を線形スピン波近似を用いて考察し、局在スピン波のエネルギー準位と基底状態でのスピンの零点振動による縮みを計算した。対応する系で不純物スピンの大きさが $\frac{1}{2}$ の場合に、その正確な基底状態がWangとCallen達<sup>5), 6)</sup>によって求められている。なお、磁性体における不純物摂動は、不純物スピンの大きさ $S$ 、不純物-母体スピン間の交換積分 $J'$  および $g$ -値等によって特徴付けられる。

さて、ハイゼンベルグ型反強磁性体における不純物状態は、TonegawaとKanamori<sup>7)</sup>、Tonegawa<sup>8)</sup> および Lovesey<sup>9)</sup> によって線形スピン波近似の範囲で詳しく研究され、不純物モードのエネルギー準位のみならずそれらのモードの出現条件も求められた。彼等はその結果を典型的な反強磁性体 $MnF_2$  や  $FeF_2$  等の不純物問題に適用して、不純物スピン波の存在の可能性を調べている。局在モードに対する外部磁場の効果も論じられている<sup>10)</sup>。なお、反強磁性体におけるTonegawa<sup>8)</sup>のそれは、反強磁性体の不純物問題を見通し良く取り扱う方法であり、それによって不純物スピン波の物理像がより明らかになったという意味で重要である。不純物スピンの2個存在

する場合の不純物状態は、強磁性体ではWhiteとHogan達<sup>11) - 13)</sup>により、また、反強磁性体ではMiyajimaとOkiji<sup>14)</sup>によって論じられた。

ところで、上述の結果はすべて絶対零度におけるスピン波の不純物問題であるが、MaradudinとDixon<sup>15)</sup>は強磁性体の自発磁化の温度変化に対する不純物の効果を最初に議論した。その後、不純物準位、比熱および局所的磁化等の温度依存性が、強磁性体<sup>15) 18)</sup>および反強磁性体<sup>16)</sup>において考察され、これらの物理量に対する共鳴準位からの寄与が調べられた。一般に、磁気物質は3次元結晶であってもそのスピン構造に注目すると、1次元のあるいは2次元の系と見なせるものなど非常に多彩であり、それらのスピン構造を余り変えることなく不純物を混入できるので、多くの詳細な実験的研究が行われてきた。実際、これらの豊富な系におけるスピン波不純物状態は、赤外吸収<sup>20)</sup>、ラマン散乱<sup>21)</sup>、中性子非弾性散乱<sup>22)</sup>、Mössbauer効果<sup>23)</sup>、磁気共鳴<sup>24)</sup>、および比熱の実験<sup>25)</sup>等によって観測されており、不純物-母体スピン間の交換積分や不純物イオンの電子状態に対する重要な知見が得られている。これらの実験についてのすぐれたレビューはCowlyとBuyers<sup>26)</sup>によって与えられている。

ところで、これまでに研究されたスピン波不純物状態は、典型的な強磁性体および反強磁性体におけるもので、交換相互作用が異方的な磁性体における不純物状態については、理論的にほとんど調べられていない。しかしながら、自然には、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{KCoF}_3$ など異方的交換相互作用によって記述される磁性体が存在している。MotokawaとDate<sup>28)</sup>は、 $\text{Fe}^{3+}$ または $\text{Mn}^{2+}$ を含む $\text{FeCl}_2$ の不純物状態を、さらにFujii, MotokawaとDate<sup>28)</sup>は $\text{Mn}^{2+}$ を含む $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ におけるそれを、電子スピン共鳴によって観測している。したがって、これらの磁性体におけるスピン波不純物状態の描像を明らかにし、さらにその状態がそれぞれの系の物理的性質にどのような効果を及ぼすかを調べることは興味のあることである。本論文の目的は、置換型不純物スピンを1個含む異方的交換相互作用強磁性体のスピン波不純物状態を理論的に研究することである。われわれはIshii達<sup>3)</sup>およびTonegawa<sup>8)</sup>によって展開された方法を適用して、スピン波不純物モードの準位を決める固有方程式を導く。すなわち、スピンハミルトニンをHolstein-Primakoff<sup>29)</sup>に従ってボーズ生成、消滅演算子を用いて表し、線型スピン波近似の範囲内で不純物状態を取り扱う。数値計算は1次元異方的強磁性体について行い、局在スピン波モードのエネルギーと波動関数を求める。不純物-母体スピン間の交換積分が母体スピン間のそれに比べて十分小さいときは、エネルギーギャップ内に局在s、p型モードが常に出現する。そこでわれわれは希薄な不純物を含む異方的強磁性体の、低温におけるスピン波比熱および不純物磁化等の温度変化に対するギャップモード<sup>30)</sup>の寄与を計算する。得られた結果を、異方的強磁性体の1次元鎖としてかなりよく記述される。 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に $\text{Mn}^{2+}$ 不純物が含まれる場合に適用して、その不純物状態を考察する。われわれが得た結果は、Takeda<sup>25)</sup>によって行われた $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ の比熱の実験と半定量的に一致する。さらに、不純物磁化の温度変化は、母体スピンのそれと比較して急激に減少することがわかる。不純物磁化のこの振舞い、すなわちs型ギャップモードの存在は、核磁気共鳴によって観測できることを指摘した。

## § 2 異方的強磁性体におけるスピン波不純物状態

考察する系のハイゼンベルグ型スピンハミルトニアンは、異方的交換相互作用およびZeemanエネルギーを含めて次のように表される。

$$H = -J_{\perp}/2 \sum_{(j, j+\rho \neq 0)} \sum (S_j^+ S_{j+\rho}^- + S_j^- S_{j+\rho}^+) - J_Z \sum_{(j, j+\rho \neq 0)} \sum S_j^Z S_{j+\rho}^Z - g \mu_B H \sum_j S_j^Z \quad (2.1)$$

$$-J'_{\perp} \sum_{\rho} (S_0^+ S_{\rho}^- + S_0^- S_{\rho}^+) - 2J'_Z \sum_{\rho} S_0^Z S_{\rho}^Z + g' \mu_B H S_0^Z$$

ただし、 $S_j^{\pm} = S_j^x \pm j S_j^y$  で、 $S_j^x$ 、 $S_j^y$  および  $S_j^Z$  は  $j$  番目の格子点における原子のスピン演算子である。 $J_Z$  および  $J_{\perp}$  はそれぞれ母体結晶の最近接スピン間の交換積分 ( $J_Z, J_{\perp} > 0$ ) で  $J_Z$  と  $J_{\perp}$  不純物と最近接母体スピンの間の交換積分 ( $J_Z, J_{\perp} > 0$ ) である。さらに、スピンの  $z$  軸方向を向くように、交換積分に  $J_Z > J_{\perp}$  および  $J'_Z > J'_{\perp}$  を仮定し、外部磁場  $H$  は  $z$  軸方向に加えられているものとする。 $j$  についての和は不純物とその最近接格子点を除くすべての格子点についてとる。 $j+\rho$  は  $j$  の格子点を示し、 $\rho$  についての和はその最近接格子点について行う。ここで、不純物スピンの位置を原点にとる。式 (2.1) の第1と2項は母体スピン間の強磁性的交換相互作用を表し、第3項は磁場による母体スピンの Zeeman エネルギーの項である。最後の3つの項は、不純物-母体スピン間の交換相互作用および不純物スピンの Zeeman エネルギーを表す。 $g$  および  $g'$  はそれぞれ母体および不純物スピンの  $g$ -値、 $\mu_B$  は Bohr 磁子である。これらの記号は今後説明なしで用いる。なお、 $J_{\perp} = J_Z = J$ 、 $J'_{\perp} = J'_Z = J'$  とおくと、式 (2.1) は等方的交換相互作用の強磁性体のスピンハミルトニアンになる。

### (A) 不純物スピン波に対する差分方程式

強磁性体に強磁性的不純物が存在するときの基底状態は、不純物スピンも含めてすべてのスピンの一つの方向 ( $z$  軸方向とする) にそろった状態であり、ハミルトニアン (2.1) の固有状態になっている。いま、この基底状態からのスピン反転状態を考察するが、それには Holstein-Primakoff<sup>29)</sup> によって導入されたスピン反転についてのボーズ (Bose) 生成、消滅演算子を用いる。スピン波間の相互作用を無視した線形スピン波近似を用いて2次の項まで残すと、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} X = & -J_{\perp} \sum_j \sum_{\rho} (a_j a_{j+\rho}^* + a_j^* a_{j+\rho}) + J_Z \sum_j \sum_{\rho} (a_j^* a_{j+\rho} + a_j a_{j+\rho}^*) \\ & (j, j+\rho \neq 0) \quad (j, j+\rho \neq 0) \\ & + g \mu_B H \sum_{j(\neq 0)} a_j^* a_j - 2J_{\perp} \sqrt{SS'} \sum_{\rho} (a_0 a_{\rho}^* + a_0^* a_{\rho}) \quad (2.2) \\ & + 2J'_Z S' \sum_{\rho} a_{\rho}^* a_{\rho} + 2J'_Z S Z a_0^* a_0 + g' \mu_B H a_0^* a_0 \end{aligned}$$

と表される。ただし、 $S$  および  $S'$  はそれぞれ母体および不純物スピンの大きさ、 $z$  は最近接スピ  
ン数である。このハミルトニアンは近似的であるが、われわれが考察する1個のスピ  
ン波励起状態に関する限り、そのエネルギー固有値は厳密に得られた結果に一致する。

ところで、全スピンの $z$ 成分  $S^Z \equiv \sum_j S_j^Z$  はハミルトニアン(2.2)と交換可能だから、ハミル  
トニアンの固有状態の部分空間を  $S^Z$  の固有値によって分類することができる。そうすると、スピ  
ン波励起(1粒子励起)状態は  $S^Z = NS - S + S' - 1$  の部分空間に属している。ここに、 $N$  は結晶内  
のスピンの総数である。不純物摂動が局所的であることから上述の部分空間を張る基底として、  
規格直交系を作る格子点に局在した1スピン反転状態、

$$|j\rangle = a_j^* |0\rangle \quad (2.3)$$

を用いる。ここで  $|0\rangle$  は系の基底状態を表す。そうすると  $|j\rangle$  の集合は  $N$  次元空間を張る基底  
ベクトルを構成するので、スピ  
ン波不純物状態  $|\phi_\lambda\rangle$  はこれらの基底を用いて次のように展開  
される。

$$|\phi_\lambda\rangle = c_\lambda^* |0\rangle = \sum_j \Gamma_j^\lambda a_j^* |0\rangle \quad (2.4)$$

ただし、 $\Gamma_j^\lambda$  は不純物スピ  
ン波モード  $\lambda$  の  $j$  番目の格子点における確率振幅であり、 $|\phi_\lambda\rangle$  の規  
格化条件から

$$\sum_j |\Gamma_j^\lambda|^2 = 1 \quad (2.5)$$

を満足する。さて、不純物スピ  
ン波に対する状態方程式は次のように表される。

$$H|\phi_\lambda\rangle = E_\lambda |\phi_\lambda\rangle \quad (2.6)$$

ここで  $E_\lambda$  は  $\lambda$  モードの励起エネルギーである。式(2.6)の左からブラ(bra)ベクトル、 $\langle j|$   
を作用させることによって、不純物スピ  
ン波の振幅  $\Gamma_j^\lambda$  に対する差分方程式を得る。それには式  
(2.2), (2.4), (2.6) および基底状態に対する消滅演算子  $a_j$  の条件

$$a_j |0\rangle = 0 \quad (2.7)$$

を用いて次のように導かれる。

田中：異方的強磁性体の熱力学的性質に対するスピン波不純物状態の効果

$$(-E_\lambda + 2J_Z S Z + g \mu_B H) \Gamma_j^\lambda - 2J_\perp S \sum_\rho \Gamma_{j+\rho}^\lambda = 0, \quad (j \neq 0, \rho) \quad (2.8a)$$

$$\begin{aligned} & (-E_\lambda + 2J_Z S Z + g \mu_B H) \Gamma_j^\lambda - 2J_\perp S \sum_\rho \Gamma_j^\lambda \\ &= -\{2(J'_Z - J_Z) S Z + \Delta g \mu_B H\} \Gamma_0 + 2(J'_\perp \sqrt{S S'} - J'_\perp S) \sum_\rho \Gamma'_\rho \quad (2.8b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (-E_\lambda + 2J_Z S Z + g \mu_B H) \Gamma_\rho^\lambda - 2J_\perp S \sum_\rho \Gamma_\rho^\lambda \\ &= -2(J'_\perp S - J_Z S) \Gamma_\rho^\lambda + 2(J'_\perp \sqrt{S S'} - J_\lambda S) \Gamma_0^\lambda \quad (2.8c) \end{aligned}$$

ただし、 $\Delta g = g' - g$ である。この差分方程式はスピン波不純物状態を記述する基礎方程式と見なすことができる。

#### (B) スピン波不純物状態の固有方程式

式(2.8)を1次元格子について解くと、この系の局在モードに対する固有方程式は次のように得られる。sモードについては

$$D_S(\varepsilon) = \begin{vmatrix} 1 + (\alpha - 1 + \Delta gh) g(0, 0; \varepsilon) & \sqrt{Z} \{(\alpha - 1 + \Delta gh) g(0, 1; \varepsilon)\} \\ -(\zeta \alpha \sqrt{\beta} - \eta) g(1, 0; \varepsilon) & -\frac{1}{Z} (\zeta \alpha \sqrt{\beta} - \eta) \sum_{\rho'} g(\rho, \rho; \varepsilon) \\ \frac{1}{\sqrt{Z}} \{(\alpha \beta - 1) g(1, 0; \varepsilon)\} & 1 - (\zeta \alpha \sqrt{\beta} - \eta) g(0, 1; \varepsilon) \\ -(\zeta \alpha \sqrt{\beta} - \eta) g(0, 0; \varepsilon) & +\frac{1}{Z} (\alpha \beta - 1) \sum_{\rho'} g(\rho, \rho; \varepsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.9)$$

pモードについては

$$D_p(\varepsilon) = 1 + \frac{1}{Z} (\alpha \beta - 1) \{g(1, 1; \varepsilon) - g(1, -1; \varepsilon)\} = 0 \quad (2.10)$$

である。ただし、異方的交換相互作用をもつスピン系の無次元のパラメータは

$$\eta = J_{\perp}' / J_z, \quad h = \mu_B^{\lambda} H / 2J_z SZ, \quad \varepsilon = E / 2J_z SZ$$

$$\alpha = J_z' / J_z, \quad \beta = S' / S, \quad \zeta = J_{\perp}' / J_z' \quad (2.11)$$

で定義され、また無次元のグリーン関数は

$$g(j, j'; \varepsilon) = 2J_z SZ G(j, j'; E) \quad (2.12)$$

である。 $g(j, j'; \varepsilon)$ の解析的な表式は $k$ についての和を積分で表し、留数の方法を用いることによって求められる<sup>30)</sup>。

ところで、固有方程式(2.9), (2.10)は幾つかの不純物パラメータを含んでているが、 $p$ モードのそれは $\alpha$ ,  $\beta$ 依存で $\zeta$ に依らない。これは $p$ モードのスピン波励起において、不純物スピンはその集団運動に関与しないことによる。

### § 3 熱力学量に対する不純物効果

ここでは、異方的強磁性体での熱力学量の温度変化に対する不純物スピン波の寄与を議論する。交換相互作用が等方的な系での熱力学量に対する不純物効果については、これまでに詳しく考察されてきた<sup>15)–18)</sup>。希薄な不純物を含む強磁性体のスピン波比熱は、Takeno達<sup>18)</sup>によって線形スピン波近似の範囲内で考察され、それに対する共鳴 $s$ モードからの寄与の著しいことが指摘された。また、Izyumov<sup>17)</sup>は不純物系における自発磁化が十分低温では純粹結晶の場合と同様に $T$ で減少するが、さらに温度が上がって共鳴 $s$ モードが励起されるようになると、磁化は急激に減少することを示した。ここに $T^{3/2}$ は絶対温度である。彼等はこれらの熱力学量の測定から共鳴 $s$ モードの熱励起検出が可能であり、また不純物摂動のパラメータ、 $J_z' / J_z$ ,  $S' / S$ および $g'$ 等が評価できることを指摘している。ところで、異方的強磁性体の熱力学量の温度変化に対する不純物効果は、これまで考察されていない。この系において、もしギャップモードが存在するならば、それは母体結晶のスピン波バンドモードがほとんど励起されていないような十分低温において、スピン波比熱や局所的磁化等の温度変化に重要な役割を演じると思われる。したがって、われわれは希薄な不純物を含む異方的強磁性体のスピン波比熱および不純物磁化に対する表式をTakeno達<sup>18)</sup>に従って線形スピン波近似の範囲で導き、ギャップモードに起因するこれらの熱力学量の温度依存性を論議する。励起エネルギー $E_{\lambda}$ のスピン波モードの固有状態は式(2.4)で与えられているので、ハミルトニアン(2.1)は $c_{\lambda}$ について対角型になる。ここでは希薄な不純物の場合、すなわち不純物濃度が十分小さく、それらの間の相互作用を無視して個々別々に取り扱うことが許される場合を論議する。

田中：異方的強磁性体の熱力学的性質に対するスピン波不純物状態の効果

### (A) スピン波比熱

異方性強磁性体におけるスピン波比熱  $C(T)$  の表式は、純粹結晶のそれと不純物からの寄与で表すと次のようになる<sup>18)</sup>。

$$C(T) = C_0(T) + \Delta C(T) \quad (3.1)$$

ただし

$$C_0(T) = k_B \int N_0(E) (E/2k_B T)^2 / \sinh^2(E/2k_B T) dE \quad (3.2)$$

$$\Delta C(T) = \sum_{\lambda=s,p} k_B \int_0^\infty \Delta N_\lambda(E) (E/2k_B T)^2 / \sinh^2(E/2k_B T) dE \quad (3.3)$$

である。ここで  $N_0(E)$  は純粹結晶における状態密度、 $\Delta N_\lambda(E)$  は不純物モード  $\lambda$  からの状態密度への寄与である。 $C_0(T)$  は純粹結晶におけるスピン波比熱、 $\Delta C(T)$  は不純物による比熱の変化、 $k_B$  は Boltzmann 定数である。式 (3.1) は任意の結晶格子について成り立つ式であるが、これを、先に議論した 1 次元異方的強磁性体にギャップモードが出現する場合に適用して、その比熱を調べる。まず、式 (3.2), (3.3) を無次元の量を用いて表すと

$$C_0(t) = \frac{Nk_B}{\pi} \int_{l-\eta+gh}^{l+\eta+gh} d\varepsilon (\varepsilon/2t)^2 \text{Im} g(0, 0; \varepsilon^+) / \sinh^2(\varepsilon/2t) \quad (3.4)$$

$$\Delta C(t) = k_B \sum_{\lambda=s,p} \int_0^\infty d\varepsilon (\varepsilon/2t)^2 \Delta \Omega_\lambda(\varepsilon) / \sinh^2(\varepsilon/2t) \quad (3.5)$$

となる。ただし

$$t = k_B T / 2 J_Z S Z \quad (3.6)$$

$$\Delta \Omega_\lambda(\varepsilon) = 2 J_Z S Z \Delta N_\lambda(\varepsilon) \quad (3.7)$$

である。ギャップモードが存在するときは、低温ではそれらの励起による比熱への寄与が重要であるので、バンド内の不純物の励起による寄与を無視すると、式 (3.5) は次のようになる。

$$\Delta C(t) \simeq N c \sum_{\nu=s,p} (\varepsilon_\nu / 2t)^2 / \sinh^2(\varepsilon_\nu / 2t) \quad (3.8)$$

この式はギャップモードの比熱への寄与を表す。

(B) 局所的磁化の温度変化

ここでは、不純物およびその最近接スピン磁化の低温における温度変化を議論する。不純物とその最近接スピンのZ成分の熱平均値は、スピン波近似を用いて次のように表される。

$$\langle S_0^Z \rangle = S' - \langle a_0^* a_0 \rangle \quad (3.9a)$$

$$\langle S_\rho^Z \rangle = S - \langle a_\rho^* a_\rho \rangle \quad (3.9b)$$

ここでは $\langle \dots \rangle$ はハミルトニアン(2.2)についての熱平均を意味する。さて、式(2.4)の演算子の定義から

$$a_j^* = \sum_\lambda \tilde{\Gamma}_j^\lambda c_\lambda^* \quad (3.10)$$

が得られる。ただし、 $\tilde{\Gamma}_j$  は  $\tilde{\Gamma}_j'$  の複素共役を表す。式(3.10)を(3.9)に代入すると

$$\langle S_0^Z \rangle = S' - \sum_\lambda |\Gamma_0^\lambda|^2 n_\lambda(T) \quad (3.11a)$$

$$\text{ただし} \quad \langle S_\rho^Z \rangle = S - \sum_\lambda |\Gamma_\rho^\lambda|^2 n_\lambda(T) \quad (3.11b)$$

$$N_\lambda(T) = \langle c_\lambda^* c_\lambda \rangle = \left[ \exp(E_\lambda / k_B T) - 1 \right]^{-1} \quad (3.12)$$

が得られる。式(3.11)におけるスピン波振幅 $\Gamma_0^\lambda, \Gamma_\rho^\lambda$ はモード $\lambda$ のエネルギーがバンドの外にあるときは、局在状態の波動関数として求めなければならない。振幅 $\Gamma_0^\lambda, \Gamma_\rho^\lambda$ を局在モードに対しては、 $\Gamma_0^\nu, \Gamma_\rho^\nu$  ( $\nu = s, p$ ) で表し、バンド内のモードについては $\Gamma_0^k, \Gamma_\rho^k$  と表す。不純物スピンに対する表式<sup>10)</sup>は

$$\begin{aligned} \langle S_0^Z \rangle &= S' - \sum_{\nu=s,p} |\Gamma_0^\nu|^2 n_\nu(T) - \frac{1}{N} \sum_k \left( \frac{J'_\perp}{J_\perp} \right)^2 \frac{S'}{S} \frac{n_k(T)}{|D_s(E_k^+)|^2} \\ &= S' - \sum_{\nu=s,p} |\Gamma_0^\nu|^2 n_\nu(T) - \frac{\alpha^2 \zeta^2 \beta}{\pi \mu^2} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\text{Im}g(0,0; \varepsilon^+)}{|D_s(\varepsilon^+)|^2} n_\varepsilon(T) \end{aligned} \quad (3.13)$$

で得られる。

ただし、

$$\text{Im}g(0,0; \varepsilon^+) = \frac{\pi}{N} \text{Im} \sum_k \delta(\varepsilon_k - \varepsilon) \quad (3.14)$$



田中：異方的強磁性体の熱力学的性質に対するスピン波不純物状態の効果

である。全く同様に、式 (3.11) と  $\Gamma_\rho^k$  から、不純物の最近接スピンの温度変化に対する表式は、

$$\begin{aligned}
\langle S_\rho^Z \rangle &= S - \sum_{\nu=s,p} |\Gamma_\rho^\nu|^2 n_\nu(T) - \frac{1}{N} \sum_k \left[ \frac{J_z'}{J_\perp} + \frac{g' \mu_B H}{2J_\perp S_Z} - \frac{E_k}{2J_\perp S_Z} \right]^2 \frac{1}{|D_s(E_\nu)|} \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{1 - \cos 2kR_\rho}{|D_p(E_k^+)|^2} n_k(T) \\
&= S - \sum_{\nu=s,p} |\Gamma_\rho^\nu|^2 n_\nu(T) - \frac{1}{\pi \eta^2} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon (\alpha + g'h - \varepsilon)^2 \frac{\text{Im} g(0, 0; \varepsilon^+)}{|D_s(\varepsilon^+)|^2} n_\varepsilon(T) \\
&\quad - \frac{1}{2\pi} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon \frac{n_\varepsilon(T)}{|D_p(E^+)|^2} \text{Im} \{g(1, 1; \varepsilon^+) - g(1, -1; \varepsilon^+)\}
\end{aligned} \tag{3.15}$$

となる。ここで、上式の導出に次の関係式を用いた。

$$\text{Im} \{g(1, 1; \varepsilon^+) - g(1, -1; \varepsilon^+)\} = \frac{\pi}{N} \sum_k (1 - \cos 2kR_p) \delta(\varepsilon_k - \varepsilon) \tag{3.16}$$

なお、式 (3.15) の表式は結晶の対称性により  $\rho$  によらない。次に純粋結晶におけるスピンの  $z$  成分の温度変化を考えると、その表式は容易に導くことができ次のようになる。

$$\langle S^Z \rangle = S - \frac{1}{N} \sum_k \langle a_k^* a_k \rangle = S - \frac{1}{\pi} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon \text{Im} g(0, 0; \varepsilon^+) n_\varepsilon(T) \tag{3.17}$$

われわれが注目するギャップモードは、それらの波動関数で示されるように局在性が非常によく、不純物あるいはその最近接位置に大きなスピン波振幅をもつ、すなわちギャップモードの励起は局所的なスピン反転を引き起こすことになる。このことは、スピン波バンド内モードが余り励起されないような低温では、不純物磁化等の温度変化に対してギャップモードが本質的であることを意味する。したがって、磁化の温度変化に対するギャップモードからの寄与のみ考えると、式 (3.15), (3.16) から不純物および最近接スピン磁化の表式は近似的に次のようになる。

$$M_0(T) / g' \mu_B S' = 1 - \frac{1}{S'} \sum_{\nu=s,p} |\Gamma_0^\nu|^2 n_\nu(T) \quad (3.18a)$$

$$M_\rho(T) / g \mu_B S = 1 - \frac{1}{S} \sum_{\nu=s,p} |\Gamma_\rho^\nu|^2 n_\nu(T) \quad (3.18b)$$

また、純粋結晶における1スピン当たりの磁化は式(3.17)から

$$M(T) / g \mu_B S = 1 - \frac{1}{\pi S} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon \int m g(0,0; \varepsilon^+) n_\varepsilon(T) \quad (3.19)$$

である。

ところで、熱力学的量の計算で注意することは、ギャップモードの局在性が非常によいため、温度の増加とともにこの準位のスピン波が多く励起されるとスピンが完全に励起してしまい、ボーズ粒子としてのスピン波(マグノン)による系の記述が、有効でなくなることがあることである。このスピン波近似が有効でなくなる温度は、ギャップモードが存在するとき、それらの内の最低準位 $\varepsilon$ とすると、

$$\left[ \exp(\varepsilon_\lambda / t - 1) \right]^{-1} < 1 \quad (3.20)$$

この条件から評価することができ、大体 $t \sim \varepsilon_\lambda$ の程度であると考えられる。しかしながら実際には結晶に有限濃度で不純物スピンが含まれるので、ギャップモードは各々の不純物位置に平均的に励起され、スピン波近似の有効な温度域は式(3.20)で決まる温度よりも幾分上がるかもしれない。

#### § 4 スピン波不純物状態のエネルギー

異方的な交換相互作用をもつ磁性体には、そのスピン構造に注目すると近似的に1次元強磁性鎖とみなせる物質 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{NHCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などが存在しており、これらの系のスピン波不純物問題は、電子スピン共鳴<sup>28)</sup>や比熱の測定など実験的に研究されてきている。

1次元異方的強磁性体における局在スピン波モードのエネルギー準位とそれらのモードの描像を明らかにするために波動関数を計算する。さて、この系のスピン波エネルギースペクトルは、交換積分の異方性によるギャップをもち磁場によってそれは変化するが、ここでは簡単のため磁場の存在しない場合を考える。そうすると、母体結晶のスピン波バンドの広がり、

$$1 - \eta \leq \varepsilon \leq 1 + \eta \quad (4.1)$$

となる。エネルギーギャップ $\Delta$ は、 $\Delta = 1 - \eta$ で表され、母体スピン間の交換積分の異方性 ( $\eta = J_{\perp}/J_Z$ ) が大きいほど、バンド幅は狭くなりギャップは大きくなる。ところで、1 イオンタイプの異方性エネルギー、 $-D \sum_j (S_j^Z)^2$ , ( $D > 0$ ) に起因するエネルギーギャップ内の局在モードについては、等方的交換相互作用の反強磁性体において Tonegawa<sup>8)</sup> および Lovesey<sup>9)</sup> によって詳しく調べられている。われわれは異方的な交換相互作用によって記述される系でのギャップモードの振動様式に興味がある。われわれは母体結晶の異方性が ( $\eta = J_{\perp}/J_Z$ ) = 0.5 の系で、不純物-母体スピン間の交換相互作用が等方的な場合について、局在スピンは状態を計算する。

## § 5 数値計算と議論

次に異方的強磁性体において得た結果を  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  系の不純物問題に適用してそのスピン波不純物状態を考察する。 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造は斜晶系 (monoclinic) で、 $\text{Co}^{2+}$  イオンは c 軸にそって  $-\text{CoCl}_2 - \text{CoCl}_2$  の 1 次元強磁性鎖を作る。しかし、この物質は鎖間の弱い反強磁性的相互作用のために 17.2° K 以下で反強磁性を示すが、同じ鎖内の  $\text{Co}^{2+}$  のスピン間の交換相互作用が強磁性的で最も強く、b 軸を容易軸とする一軸性の異方性をもつことが知られている<sup>32)</sup>。そうすると、鎖間の交換相互作用を内部磁場として考慮することにより、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を近似的に 1 次元異方的強磁性とみなすことができる。実際、この物質を異方的強磁性体の 1 次元鎖として取り扱うことによって、スピクラスター共鳴<sup>33)</sup>、遠赤外吸収等<sup>34)</sup> が非常にきれいに説明されている。

ここで考察するのは、スピン 5/2 の  $\text{Mn}^{2+}$  不純物が、スピン 1/2 の  $\text{Co}^{2+}$  の異方的強磁性鎖に含まれる場合である。母体スピン系の磁気的パラメータとしては、Torrance と Tinkham<sup>34)</sup> の遠赤外吸収の 1 次元モデルによる解析から求められた値  $J_Z = 12.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\perp}/J_Z = 0.16$ ,  $g = 6.7$  および内部磁場  $H_{\text{int}} = 35.8 \text{ Koe}$  を用いる。なお、Fujii, Mototawa および Date<sup>28)</sup> は  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  においてスピン波スペクトルのギャップ内にエネルギーが  $E = 3.43 \text{ cm}^{-1}$  の局在状態を電子スピン共鳴によって観測している。彼等はこの状態を低エネルギー励起の局在性のよい不純物状態と考え、分子場近似にもとづいた簡単な取り扱いで、 $\text{Mn}^{2+} - \text{Co}^{2+}$  スピン間の交換積分の縦成分の値を鎖内では  $J_Z = 0.59 \text{ cm}^{-1}$ , 最近接鎖間のそれに対しては  $J'_{1Z} = -0.73 \text{ cm}^{-1}$  および第 2 近接鎖間のそれについては  $J'_{2Z} = 0.23 \text{ cm}^{-1}$  と評価した。そうすると、 $J'_{1Z}$ ,  $J'_{2Z}$  から  $\text{Mn}^{2+}$  に働く内部磁場は  $H_{\text{int}} = 24.1 \text{ Koe}$  になる。したがって、これらの実験値から無次元のパラメータ、 $\eta = 0.16$ ,  $\beta = 5.0$ ,  $h_i = 0.062$ ,  $h'_i = 0.047$ ,  $\alpha = 0.049$  および  $\Delta g = -4.71$  を得る。ただし、 $\text{Mn}^{2+}$  の  $g$ -値  $g = 2.0$  を用いた。ここで  $h_i$  は母体の  $\text{Co}^{2+}$  スピンに働く内部磁場で、 $h'_i$  は不純物の  $\text{Mn}^{2+}$  スピンに働く内部磁場である。また、 $\text{Mn}^{2+} - \text{Co}^{2+}$  間の交換積分は等方的 ( $\xi = J'_{\perp}/J'_Z$ ) であると仮定する。これらの値を用いて固有方程式 (2.9), (2.10) を数値的に解くと、スピン波不純物ボードのエネルギー準位  $\varepsilon_{s1} = 0.138$ ,  $\varepsilon_p = 1.022$  および  $\varepsilon_{s2} = 1.028$  を得る。この系のスピン波バンドの底のエネルギー準位が  $\varepsilon_b = 1.256$  であるから、これらはいずれもギャップモードであることがわかる。また、不純物スピンが主に集団運動に寄与している低エネルギー励

起の  $s_1$  ギャップモードの準位と電子スピン共鳴から得られた不純物準位との一致はよい。Fujii<sup>28)</sup> 達の観測したこのモードは、バンドから十分離れた局在モードで、そのエネルギーは不純物とその最近接スピン間の交換相互作用の大きさによって決まり、母体スピン系の異方性に余り依らない。実際、この  $s_1$  準位はバンド幅を広げてもほとんど変わらないことが数値計算によって確かめられている。したがって、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に  $\text{Mn}^{2+}$  が存在する場合の低エネルギーの  $s_1$  ギャップモードについては、Fujii 達の分子場近似による取り扱いで十分であるが、もう一つの  $s_2$  および  $p$  ギャップモードは、その最近接スピンも含めたクラスター的な取り扱いが必要であると思われる。

次に、低温でのスピン波比熱に対する上述のギャップモードの寄与を調べる。 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$  系を記述する種々のパラメータは先の実験から決めた値を用いて、式 (3.4) (3.5) および (3.8) から不純物濃度が 0%, 3% および 5% の場合についてスピン波比熱を計算し、その結果を、最近 Takeda<sup>25)</sup> によって測定された  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$  の比熱の実験とともに図 1 に示す。この図における低温測での比熱のなだらかな丘は、明らかにギャップモードに起因する特徴である。図 1 に示された 3% および 5% の場合の実験値で、2.3°K 付近の小さな比熱のピークは、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶に共存する少量の  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の相転移点における比熱の異常によるものと推定されている。また、Takeda の実験によると格子比熱は 7°K 付近でもスピン波比熱より十分小さく、測定された比熱の特徴は不純物フォノンからの寄与ではないといえる。ところで、純粋結晶での比熱の計算値は実験値と比較して小さいが、これは  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を 1 次元鎖として近似したこと、すなわち鎖間を伝播するスピン波の励起を無視して取り扱ったことによると考えられる。実際、母体結晶のスピン波バンドを広げると母体の比熱の計算値は大きくなる

図 1

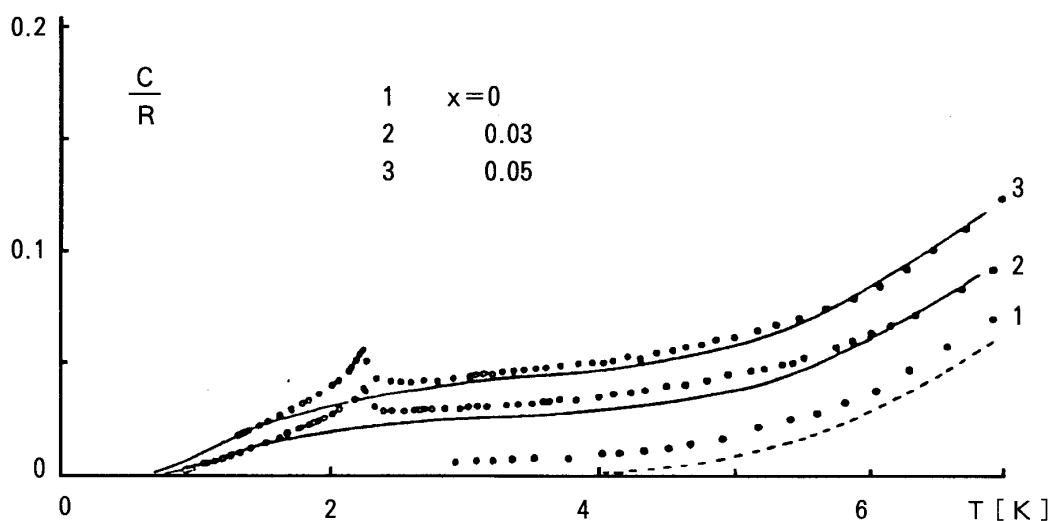
Magnon specific heat of  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ 

図 1 低温における  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$  のスピン波比熱。○印は不純物濃度が (1) 0%, (2) 3%, (3) 5% の場合の Takeda<sup>25)</sup> による実験値。点線および実線はそれぞれの濃度に対する理論値を示す。ただし、 $R=Nk_B$ 。

ことが確かめられている。ここで重要なことは、われわれの比熱の計算ではすべて実験値から決められた値を用い、調節可能なパラメータは含まれていないということである。これらの事情を考慮すると実験と理論値は半定量的に一致すると言える。さらに注意すべきことは高温側での計算結果についてであるが、温度の上昇と共に多数のギャップモードの励起による局所的なスピン反転が生じ、スピン波近似が有効でなくなる。この温度を式(3.20)から評価すると $\sim 6^\circ\text{K}$ 程度であり、そうすると図1における $6^\circ\text{K}$ により上側で、実験値と理論値の良い一致は余り意味のあることではない。

ところで、上述のスピン波比熱に対する不純物効果は、等方的な交換相互作用磁性体においても、もし1イオンタイプの異方性エネルギー、あるいは外部磁場によるエネルギーギャップ内に局在モードが存在するならば、同様に期待される。VogelsangとHone<sup>35)</sup>は磁場によって誘起されたギャップ内に、もし不純物の $g$ -値が母体スピンのそれより十分小さいならば、局在モードの出現の可能性があり、それが熱力学的量に重要な効果を及ぼすであろうことを指摘した。しかしながらこの磁場中比熱はまだ測定されていない。

図2

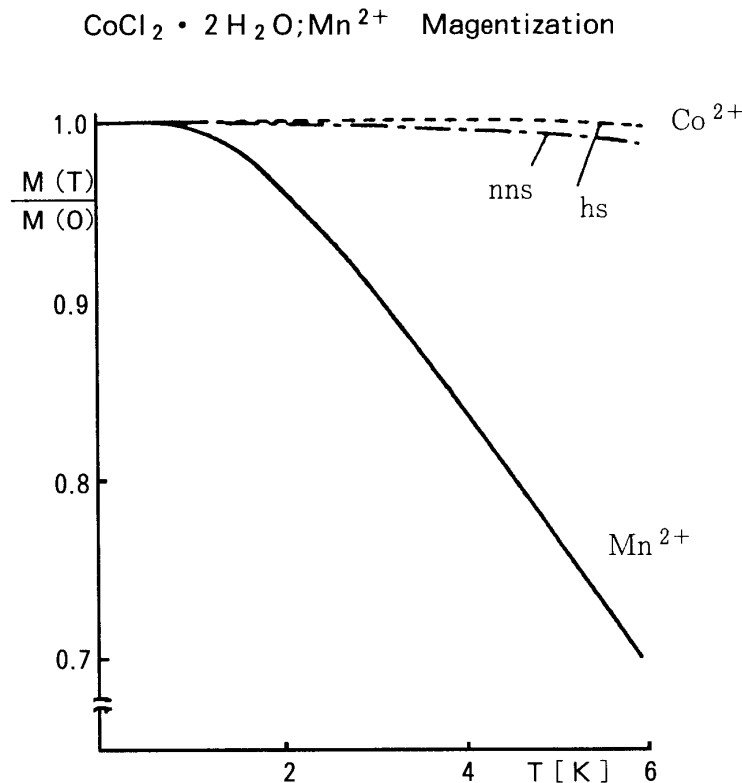


図2 低温における $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{2+}$ の不純物、その最近接および母体スピン磁化の温度変化、 $nns$ は不純物の最近接スピン、 $hs$ は純粋結晶の場合の母体スピンを表す。

最後に、低温における局所的磁化の温度依存性を考察する。特に不純物磁化の振る舞いには、 $s_I$  ギャップモードの存在が最も顕著に現れることが期待される。さて、比熱の計算の場合と同じパラメータを用い、二つの  $s$  および  $p$  ギャップモードが存在するときの局所的磁化を式 (3.18), (3.19) によって計算した。図2に、不純物とその最近接スピンの磁化および純粋結晶の場合のスピンの磁化の温度変化を示す。この結果から、不純物磁化は  $s_I$  ギャップモードの励起に対して非常に敏感であることがわかる。すなわち、このモードの波動関数は不純物位置に非常に良く局在しているので、低温でのスピン波励起は極めて局所的に起こり、不純物のスピン反転をもたらす訳である。図に示されるような不純物磁化の急激な温度変化は、母体スピンのそれと比較すると、著しい局所的なスピンのゆらぎとして各スピンに影響を及ぼすので、MMR振動数の温度変化の測定によって観測できると思われる。局所的な探りとして有力な実験手段を用いて、上述の不純物磁化の挙動を調べることにより、ギャップモードのエネルギー準位、不純物-母体スピン間の交換積分や不純物スピン  $g$ -値等の大きさを評価することができる。実際  $\text{Co}^{2+}$  スピン鎖内の不純物  $^{55}\text{Mn}$  のMMRを観測して、その振る舞いを明らかにすることは興味のあることである。

化合物磁性体における希薄不純物についての今後の問題は、スクリュースピン構造をもつ磁性体  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{VF}_2$  等のスピン波エネルギースペクトルに対する不純物効果を考察することであり、不純物スピンに起因する基底状態のスピン構造の変化と関連して興味ある問題であろう。

## 参 考 文 献

- 1) T. Wolfram and J. Callaway, Phys. Rev. **130** (1963) 2207 ;  
J. Callaway, Phys. Rev. **132** (1963) 2003.
- 2) S. Takeno, Progr. Theor. Phys. **30** (1963) 565 ;731.
- 3) H. Ishii, J. Kanamori and T. Nakamura, Progr. Theor. Phys. **33** (1965) 795.
- 4) Y. A. Izyumov, Advances in Phys. **14** (1965) 569.  
Y. A. Izyumov, and M.V. Medvedev, Soviet Phys. FETP **24** (1967) 347.
- 5) Y. Wang and H. Callen, Phys. Rev. **160** (1967) 358.
- 6) T. Oguchi and I. Ono, J. Phys. Soc. Japan **26** (1969) 130.
- 7) T. Tonegawa and J. Kanamori, Phys. Letters **21** (1966) 130.
- 8) T. Tonegawa, Progr. Theor. Phys. **40** (1968) 1995 ; **41** (1969) 1, ; Thesis, Osaka University, 1968 (unpublished).
- 9) S. W. Lovesey, J. Phys. C1 (1968) 102; 118.
- 10) V. G. Bar'yakhta, A. E. Dikshtein, I. E. Dikshtein and V. V. Tarasenko, Soviet

Phys. JETP **32** (1971) 971.

I. E. Kikshstein and V. V. Tarasenko, Soviet Phys. Solid State **14** (1972) 1221.

- 11) R. M. White and C.M. Hogan. Phys. Rev. **167** (1968) 480.
- 12) E. Frikee, J. Phys. C **2** (1969) 345.
- 13) T. Tonegawa, J. Phys. Soc. Japan **33** (1972) 348.
- 14) S. Miyazima and A. Okiji. J. Phys. Soc. Japan **32** (1972) 1188.
- 15) A. A. Maradudin and P. A Dixon. J. Appl. Phys. **31** (1960) 329S.
- 16) D. Hone, H. Callen and L. R. Walker, Phys. Rev. **144** (1966) 283.
- 17) Y. A. Izyumov and M. V. Dedvedev, Soviet Phys, JETP **22** (1966) 1289.
- 18) S. Takeno and S. Homma, Progr. Theor. Phys. **40** (1968) 452.
- 19) W. Watarai and T. Kawasaki, Solid State Commu. **8** (1970) 2177; J. Phys. Soc. Japan **32** (1972) 346.
- 20) R. Weber, Phys. Rev. Letters **21** (1968) 1260; J. Appl. Phys. **40** (1969) 955.  
R. Blewitt and R. Weber, J. Appl. Phys. **41** (1971) 884.  
M. A. Lowe, A. Missetich and C. R. Abeledo, Journal de Physique Suppl. **32** (1971) C1-1068.
- 21) A. Oseroff and P. S. Pershan, Phys. Rev. Letters **21** (1968) 1563.  
P. Moch, G. Parisot, R. E. Dietz and H. J. Guggenheim, Phys. Rev. Letters **21** (1968) 1596.  
G. Parisot, S. J. Allen, Jr., R. E. Dietz, H. J. Guggenheim, R. Moyal, P. Moch and C. Dugautier, J. Appl. Phys. **41** (1970) 890.
- 22) T. M. Holden, W. J. L. Buyers and R.W.H. Stevenson, J Appl. Phys. **40** (1969) 911.
- 23) G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim and D. N. E. Buchanan, J. Appl. Phys. **40** (1969) 1319.  
C. R. Abeledo, R. B. Frankel, A. Missetich and N. A. Blum, J. Appl. Phys. **42** (1971) 1723.
- 24) M. Butler, V. Jaccarruno and N. Kaplan, Phys. Rev. **B1** (1970) 3058.
- 25) K. Takada, J. Phys. Soc. Japan to be published.
- 26) R. A. Cowley and W. J. L. Buyers. Rev. Mod. Phys. **44** (1972) 406.
- 27) M. Date and M. Motokawa, Phys. Rev. Letters **15** (1965) 854.  
M. Motokawa and M. Date, J. Phys. Soc. Japan **23** (1967) 1216.
- 28) N. Fujii, M. Motokawa and M. Date, J. Phys. Soc. Japan **25** (1968) 700.
- 29) T. Holstein and H. Primakoff, Phys. Rev. **58** (1940) 1908.
- 30) T. Tanaka, J. Phys. Soc. Japan **36** (1974) 1010.

- 31) T.Tanaka, S. Terakawa and S. Miyajima, Progr. Theor. Phys. **49** (1973) 705;  
Osaka University, Faculty of Engineering, Technical Report, **25** (1975) 9.
- 32) T. Oguchi, J. Phys. Soc. Japan **12** (1965), 2236.
- 33) 竹田和義 : 日本物理学会 1975年秋の分科会予稿集3, P51
- 34) M.Date and Motokawa, J. Phys. Soc. Japan **24** (1968) 41.
- 35) J. B. Torrance, Jr., and M. Tinkham, Phys. Rev. **187** (1969) 595.
- 36) K. Vogelsang and D. Hone, J. Appl. Phys. **40** (1969) 1118.