

関西学院大学大学院
物理学特殊講義XVI

磁性の基礎から スピントロニクスまで(1)

佐藤勝昭
東京農工大学名誉教授
科学技術振興機構

集中講義・スケジュール

- ▶ 第1日
- ▶ 13:30~14:30: 1. 身の回りの磁性
- ▶ 14:40~15:40: 2. 磁性の微視的起源
- ▶ 15:50~17:00: 3. 鉄はなぜ強磁性になるのか第2日
- ▶ 第2日午前
- ▶ 9:00~10:30: 4. 磁区と磁壁
- ▶ 10:40~12:10: 5. 磁気ヒステリシス
- ▶ 第2日午後
- ▶ 13:30~15:00: 6. 磁気共鳴入門
- ▶ 15:10~16:40: 7. スピントロニクス入門
- ▶ 第3日 (セミナー)
- ▶ 10:00~11:30: 「光とスピン」

はじめに

- ▶ 磁性の初学者の多くが、『まぐねの国』の入口には、しかつめらしい顔をした『磁気物性』の鬼が門番をしていて、むずかしい『なぞなぞ』に答えないと門を開けてもらえないと考えているようですがそんなことはありません。
- ▶ この超入門講座では、『まぐねの国』で道に迷った初学者たちに対し、道しるべとなるガイドブックを提供することを目的としています。
- ▶ ときには、いきなり聞き慣れない『まぐね語』が出てくる場合がありますが、必ずどこかで説明しますので、とりあえずは『呪文』だと聞き流してください。



第1章 身の回りの磁性体



クルマと磁性体

- ▶ エコカーとして電気自動車EVやハイブリッドカーHVが注目されています。EV, HVでは動力源にモーターが使われます。EVに限らず自動車には、図1.1に示すようにたくさんのモーターが使われています。窓の開閉, パワーステアリング, ワイパー, ブレーキ, ミラー等々, 高級車では100個ものモーターが使われています。このほかにも磁性体は, センサー, トランスミッション, バルブなどにも使われています。

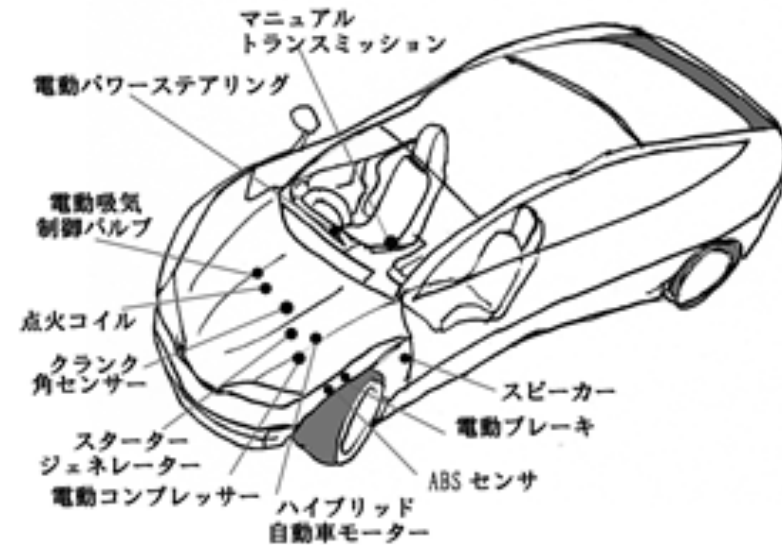


図 1.1 ハイブリッドカーには多数の磁性体が使われている

日立金属のサイト

[<http://www.hitachi.co.jp/environment/showcase/solution/materials/neomax.html>] を参考に作成

モーターと磁性体

- ▶ 図 1.2はブラシレス・モーターの仕組みを模式的に描いたものです。中央には永久磁石という磁性体が回転子として使われています。回転子を多数の固定子が取り囲んでいます。固定子は磁性体にコイルを巻いた電磁石です。電磁石に流す電流を、隣の電磁石に電子回路によって次々に切り替えることによって電磁石が発生する磁界を移動させ、磁界に回転子がついていくことで回転します。

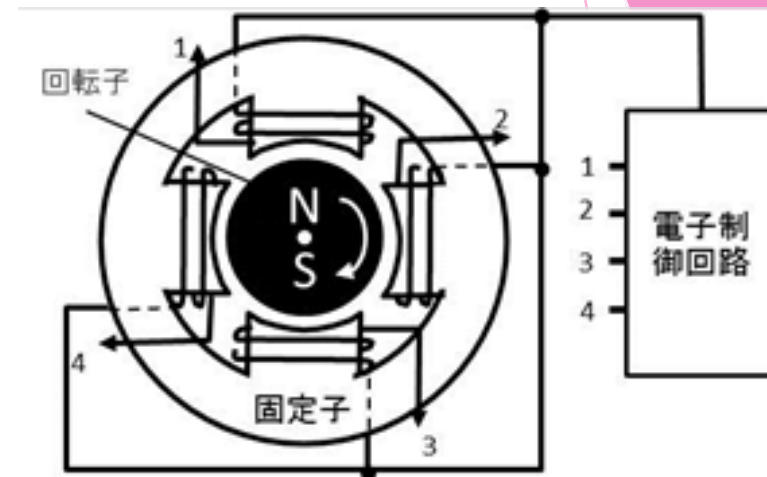


図 1.2 ブラシレスDCモーターの仕組みの模式図
TDKのサイト
(<http://www.tdk.co.jp/techmag/ninja/daa00253.htm>)を参考に
作図

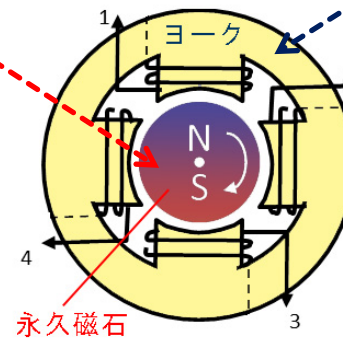
モーターの永久磁石

- ▶ 永久磁石としては、日本で開発されたネオジム磁石がつかわれています。この磁石は、レアアースであるネオジム(Nd)と鉄(Fe)の化合物 $\text{NdFe}_2\text{B}_{14}$ を主成分とするもので、温度特性を改善する目的でディスプロシウム(Dy)など他のレアアースが添加されています。磁力の強さを表す**エネルギー積** BH_{max} が一番高く、小型で性能のよいモーターが作れるのです。
近年、世界最大の供給国である中国の生産調整によってレアアースが高騰して、マスコミを賑わせていることはご存じだと思います。

硬い磁性体と軟らかい磁性体

- ▶ 回転子には永久磁石が使われています。モーターの性能は、永久磁石で決まると言っても過言ではありません。
- ▶ 永久磁石にちょっとやさそと外部磁界を加えてもN・Sをひっくり返すことができませんよね。このように磁化反転しにくい磁性体をかたい磁性体（**ハード磁性体**）といいます。
- ▶ 磁性体のかたさを表す尺度として、N・Sを反転させるために必要な磁界の強さ『保磁力 H_c 』を使います。

- ▶ 一方、固定子の電磁石においてコイルを巻くための磁心（コア）は、モーターの外枠（ヨーク）に取り付けられています。コアやヨークに使う磁性体は、電流によって発生する磁界によって直ちに大きな磁束密度が得られる磁性体でなければなりません。このためには、やわらかい磁性体（**ソフト磁性体**）が求められます。



コンピュータと磁性体

- ▶ コンピュータの大容量記憶を受け持つハードディスク(HDD)には、図1.3に掲げるように多数の磁性体が活躍しています。
- ▶ このうち回転する磁気記録媒体では、デジタルの情報をNSNS・・・という磁気情報の列（トラックと呼ばれる）として円周上に記録されています。
- ▶ 一度NSの向きを記録したら、永久磁石のようにいつまでも変わらないことが必要ですから、磁気的にかたい磁性体（ハード磁性体）が使われます。ただし、永久磁石とちがって、磁気ヘッドの磁界によってNSの向きを反転できないと記録できませんから、適当な保磁力をもつ磁性体が使われます。
- ▶ よく使われるのは、コバルト(Co)とクロム(Cr)と白金(Pt)の合金の多結晶薄膜です。磁性というと鉄が思い浮かびますが、HDDの記録媒体に鉄が使われていないのはビックリですね。

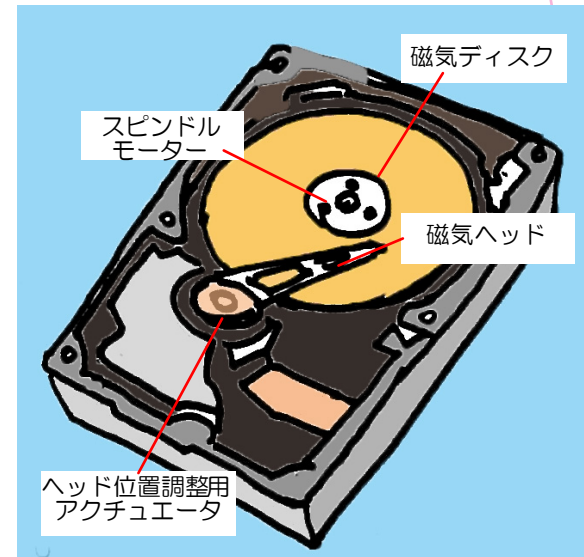


図1.3 パソコンのハードディスクドライブ(HDD)には、記録媒体としてハード磁性体が、記録ヘッドにはソフト磁性体が使われている

(図の出典：佐藤勝昭「理科力をきたえるQ&A」p101)

変圧器（トランス）

- ▶ 交流の電圧を上げたり下げたりするための仕掛けが変圧器です。トランスにおいては、コア（磁芯）と呼ばれる軟磁性体に1次コイルと2次コイルの2つのコイルが巻いてあります。
- ▶ 1次コイルに交流電圧を加えるとコア内に交流磁束が発生、2次コイルはこの交流磁束による磁気誘導で、巻き数比に応じた交流電圧を出力します。コアには、1次電流に磁束が追従するように磁氣的に軟らかい**ソフト磁性体**が使われます。
- ▶ トランスでは磁性体のヒステリシスや渦電流によってエネルギーが熱として失われるので、保磁力が小さく、**電気抵抗率の高い材料**が好まれます。このため、積層珪素鋼板やフェライトが使われます。
- ▶ 電柱の上に灰色の円筒が乗っていますが、あの円筒の容器には油の中にトランスが入っています。油は絶縁を保つとともに、トランスの熱を外に逃がす

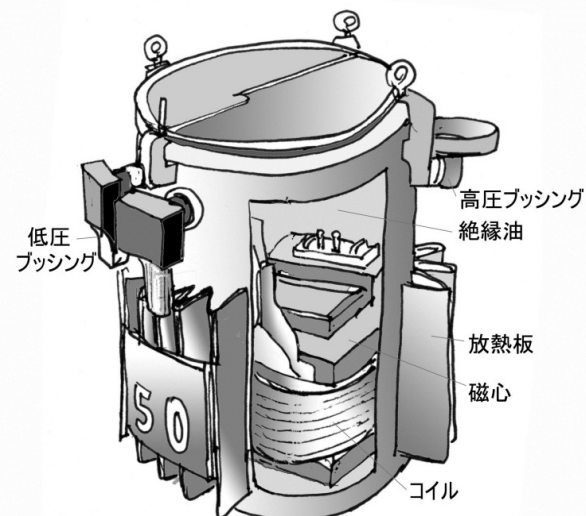


図1.4 柱上トランスには磁心としてソフト磁性体が使われている
中部電力のサイト
(http://www.chuden.co.jp/kids/kids_denki/home/hom_kaku/index.html) を参考に
作図

光ファイバー通信と磁性体

- ▶ 家庭にまで光ケーブルが敷かれ、私たちは高速のインターネット通信やデジタルテレビジョン放送を楽しめるようになりました。光ケーブルには光ファイバーが使われ、大量のデジタル情報を光信号として伝送しています。光ファイバー通信の光源は半導体レーザー(LD)です。レーザー光はデジタルの電気信号のオンオフにしたがってピコ秒という短い時間で点滅しています。
- ▶ もし通信経路のどこかから反射して戻ってきた光がLDに入るとノイズが発生して信号を送ることができなくなります。これを防ぐために、使われるのが光を一方通行にして戻り光をLDに入らなくする光アイソレーターです。これには、通信用の赤外光を透過する希土類鉄ガーネットという磁性体の磁気光学効果（ファラデー効果）が使われています。

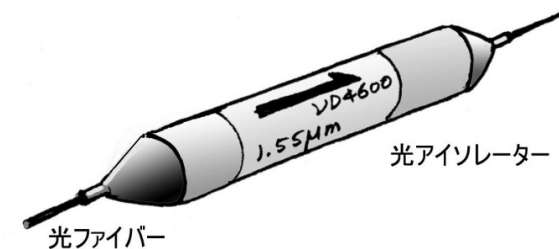
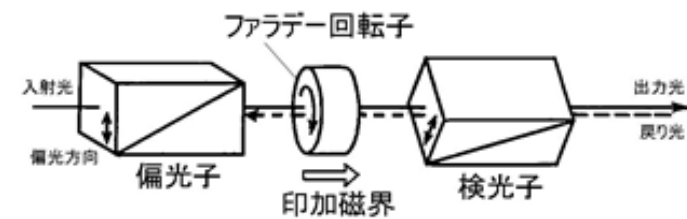


図1.5 光ファイバー通信において戻り光が半導体レーザーに入ることを防ぐための光アイソレーターには、通信用赤外線に対して透明な磁性体YIGがファラデー回転子として使われている

Q1.1：磁性がかたい、かやわらかいとは

- ▶ まぐねの国では、磁性体に磁界を加えたとき、弱い磁界でも磁化の反転（N・Sのひっくり返し）が起きるなら「やわらかい」、強い磁界を与えないと磁化が反転しないとき「かたい」と表現します。これを説明するには磁気ヒステリシスの知識が必要です。
- ▶ 図1.6は、磁性体を特徴付けるヒステリシス曲線です。横軸は、外部磁界Hの強さ、縦軸は磁化Mの大きさを表しています。くわしくは第3回に説明しますが、磁化Mが反転する磁界Hを保磁力Hcと呼び、磁性体の「かたさ」を表します。

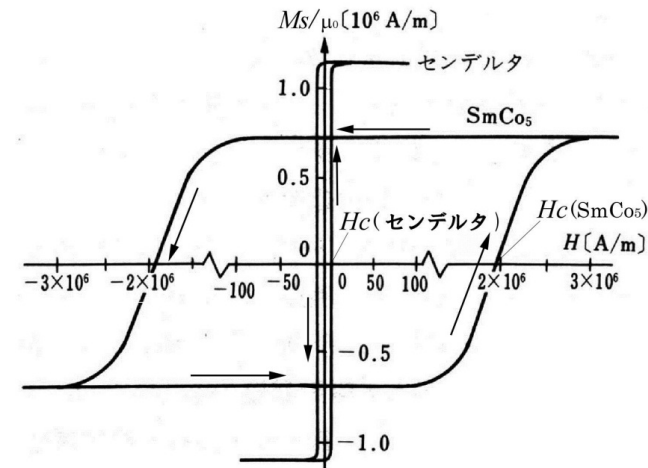


図 1.6 ハード磁性体SmCo₅とソフト磁性体センドルタの磁気ヒステリシス曲線(佐藤勝昭編著「応用物性」(オーム社)p.208図5.10による)

図において、永久磁石材料であるハード磁性体SmCo₅は磁化を反転させるのに200万A/m(約25 kOe)もの磁界が必要なのでかたいのですが、ソフト磁性体センドルタでは地磁気の大きさより小さい10A/m(約0.13 Oe)で簡単に反転するくらい軟らかいことがわかります。

Q1.2 : 磁界と磁場とはどう違う？ 磁性の単位がよくわからない。

- ▶ まぐねの国に入って、まず戸惑うのが、表記や単位が統一されていないことです。表記が学問体系によって異なる場合もあります。例えば、magnetic field という英語ですが、電気系では磁界と訳し、物理系では磁場と訳すなどの違いがありますが、同じことです。
- ▶ さらには、磁界の単位も、国際標準では、SI系の $[A/m]$ を使うことが推奨されていますが、いまでも多くの書物ではcgs-emuの $[Oe]$ を使っていたりします。
- ▶ A/m と Oe の関係は
 $1[Oe]=1000/4\pi[A/m]=79.7[A/m]$ です。逆に
 $1[A/m]=4\pi/1000[Oe]=0.01256[Oe]$ です。



物理学者は磁場という

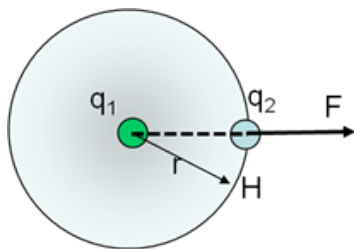


電気系は磁界という

Q1.3 : なぜ磁界をと電流であらわすのか？

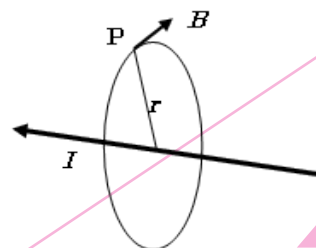
(1) 磁界は力で定義されていました

- ▶ 距離 r だけ離れた磁荷 q_1 と磁荷 q_2 の間に働く力 F は、磁気に関するクーロンの法則 $F=kq_1q_2/r^2$ で与えられます。
- ▶ k は定数です。 q_1q_2 が同符号なら反発し、異符号なら引き合います。磁極 q_1 がつくる磁界 H 中に置かれた磁極 q_2 に働く力 F は $F=q_2H$ で与えられるので、 q_1 のつくる磁界は $H=kq_1/r^2$ で表されます。
- ▶ ガウスの定理により、半径 r の球面上の全磁束は中心の磁荷に等しいので、 $4\pi r^2B=q_1$ となり、磁界は $H=q_1/4\pi\mu_0r^2$ で表されるのでクーロンの式の係数 k は $k=1/4\pi\mu_0$ であることがわかりました。



(2) 単磁極が存在しないのに、それを使って磁界を定義するのは合理的ではありません。そこで注目したのが電流のつくる磁界です。

- ▶ I [A]の電流がP点に作る磁界はビオサバールの法則によって $H=B/\mu_0=(I/2\pi r)$ です。
- ▶ 1[A]の電流が作るリング状の磁界にそって、仮想的な磁荷を一周させたときの仕事は1[J]だったとき、磁荷は1 [Wb]と定義します。
- ▶ 磁束密度 B は、磁界に垂直に流れる1[A]の電流の1[m]あたりに作用する力が1[N]となるとき $B=1$ [T]と定義されています。



Q1.4：ネオジム磁石のほかにどのような磁石があるのか、ネオジム磁石はどれほど強いのか。

- ▶ 磁石（永久磁石）を販売しているある会社の製品一覧をみると、ネオジム $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、サマコバ SmCo_5 、フェライト($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、アルニコ (FeAlNiCo) というのが書かれています。ネオジム磁石はレアアースNdと鉄とホウ素の金属間化合物、フェライトは鉄の酸化物です。サマコバの主成分は鉄ではありません。
- ▶ 図1.9は、永久磁石の性能指数であるエネルギー積 BH_{max} （磁石が給えることのできる最大の磁気エネルギーで、B-Hヒステリシス曲線の面積に相当）変遷を表すグラフです。ネオジム磁石の登場でいかに飛躍的に向上したかがわかるでしょう。

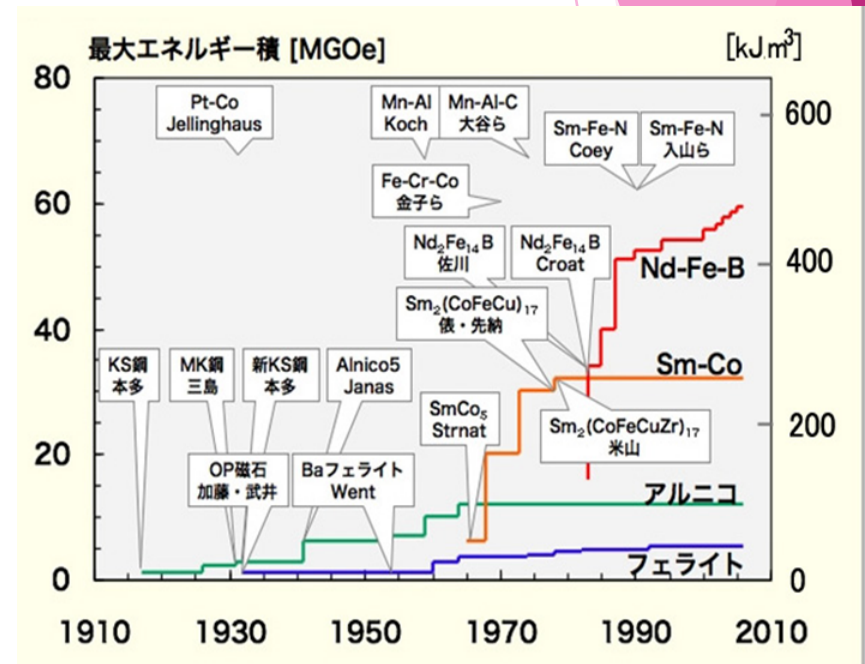


図1.9 永久磁石のエネルギー積 BH_{max} の変遷
 佐藤勝昭「理科力をきたえるQ&A」（ソフトバンククリエイティブ、2009）p.95の図「磁石特性の推移」に加筆

Q1.5: 磁化とは何か。

- ▶ 磁性体に磁界 H を加えたとき、図1.10 (a)に示すようにその表面には磁極が生じます。つまり磁性体は一時的に磁石のようになりますが、そのとき磁性体は磁化されたといいます。
- ▶ 磁性体の中には図1.10(b)に矢印で示す磁気モーメントがたくさんあります。磁気モーメントについてはQ1.6で説明しますが、矢の先がN、後ろがSであるような原子サイズの磁石だと考えてください。
- ▶ 単位体積内の磁気モーメントのベクトル和をとったものを磁化といいます。磁界を加える前に磁気モーメントがランダムに向いておれば、ベクトル和つまり磁化 M はゼロですが、磁界を加えると磁化はゼロでない値をもち、(a)のようにN極とS極が誘起されるのです。
- ▶ k 番目の原子の1原子あたりの磁気モーメントを μ_k とすると、磁化 M は式

$$M = \sum \mu_k \quad (1.5)$$

- ▶ で定義されます。和は単位体積について行います。Q1.6で述べるように磁気モーメントの単位は $[\text{Wb}\cdot\text{m}]$ ですから、磁化の単位は体積 $[\text{m}^3]$ で割って $[\text{Wb}/\text{m}^2]$ となります。これは磁束密度 B の単位である $[\text{T}] = [\text{Wb}/\text{m}^2]$ と同じです。

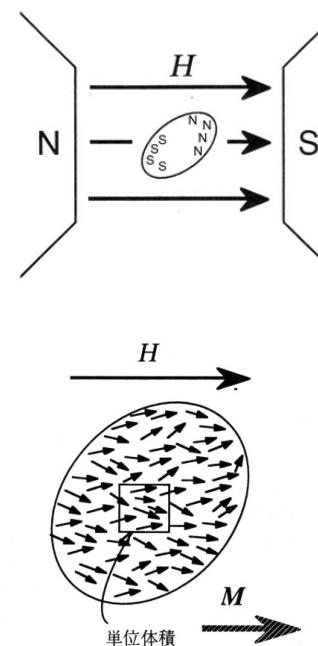


図1.10 磁化は単位体積あたりの磁気モーメントとして定義される
出典：高梨弘毅「磁気工学入門」
(共立出版, 2008) p10、図1.7、
図1.8

Q1.6:磁気モーメントとは？

- ▶ 電気の場合、 $+q$ と $-q$ の電荷のペア距離 r だけ離れているとき、電気双極子モーメントは qr であらわされます。
- ▶ 一方、磁気については、電荷と違って単磁荷はありませんから、磁極は必ず、N・Sの対で現れます。
- ▶ そこで、仮想的な磁荷のペア $+q$ と $-q$ を考え、磁荷間の距離 r を無限に小さくしても $m=qr$ は有限な値を保つと考えます。必ずN・Sが対で現れるなら

$$m=qr \quad (1.6)$$

というベクトルを磁性を扱う基本単位と考えることができます。これを磁気モーメントと呼び矢印で表します。単位は $[\text{Wb} \cdot \text{m}]$ です。

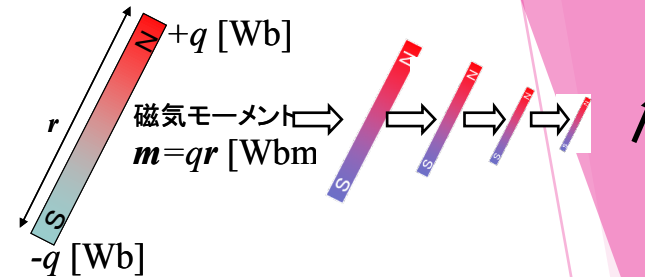


図1.11 仮想的な磁石の微細化の極限が磁気モーメントとなる

- ▶ 図1.11に示すように一様な磁界 H 中の磁気モーメント $m=qr$ を置いたとき、磁気モーメントに働くトルク T は磁界とモーメントのなす角を θ として次式で表されます。

$$T=qH r \sin\theta=mH \sin\theta \quad (1.7)$$

- ▶ 磁気モーメントのもつポテンシャルエネルギー E は、トルクを θ について積分することにより

$$E=mH\cos\theta=E \cdot H \quad (1.8)$$

となります。

Q1.7: 磁束密度 B と磁化 M の関係

- ▶ 図1.12(a)に示すように磁界 H [A/m]のあるとき、真空中の磁束密度は $\mu_0 H$ [T]ですが、磁化 M [T]の磁性体の中の磁束密度 B [T]は、(b)に示すように真空中の磁束密度に磁化 M による磁束密度 M を加えたものになります。

- ▶ すなわち、
$$B = \mu_0 H + M \quad (1.9)$$
と表されます。

$B = \mu_0(H + M)$ という表し方もあります。この場合、 M の単位は[A/m]です。

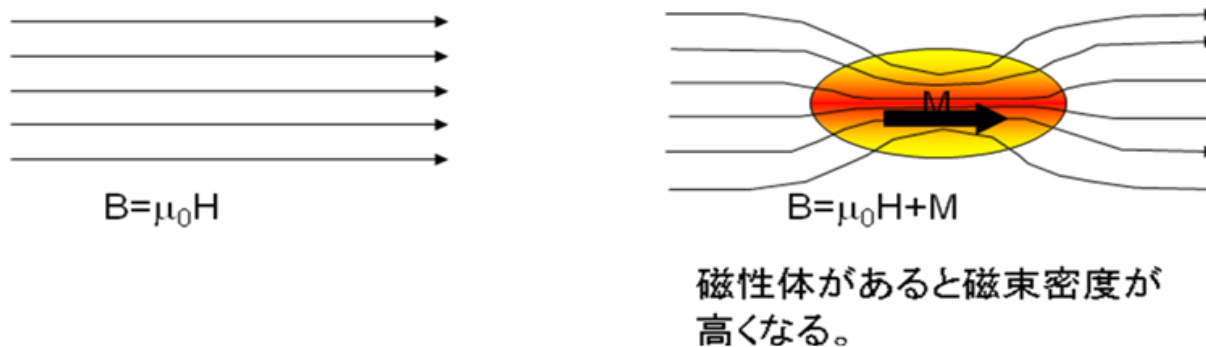


図1.12 (a) 真空中と (b) 磁化 M の磁性体における磁束密度 B

磁化率と比透磁率

- ▶ 磁化 M が外部磁界 H に比例するとき、その比

$$\chi = M / \mu_0 H \quad (1.10)$$

- ▶ を磁化率(susceptibility)と呼びます。物理の分野では帯磁率と呼ぶことがあります。磁化率を使うと、上の式は $B = \mu_0(1 + \chi)H$ と書き直すことができます。一方、電磁気学で学んだように B と H の関係は比透磁率 μ_r を用いて $B = \mu_r \mu_0 H$ と表せますから、比透磁率は磁化率を用いて

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.11)$$

- ▶ と書けます。

M-H曲線とB-H曲線では保磁力が異なる。

- ▶ 磁化曲線にヒステリシスがあるときは、図1.13のようにM-H曲線とB-H曲線では保磁力が異なります。M-Hにおける保磁力を MH_c 、B-Hにおける保磁力を BH_c と区別して書くことがあります。

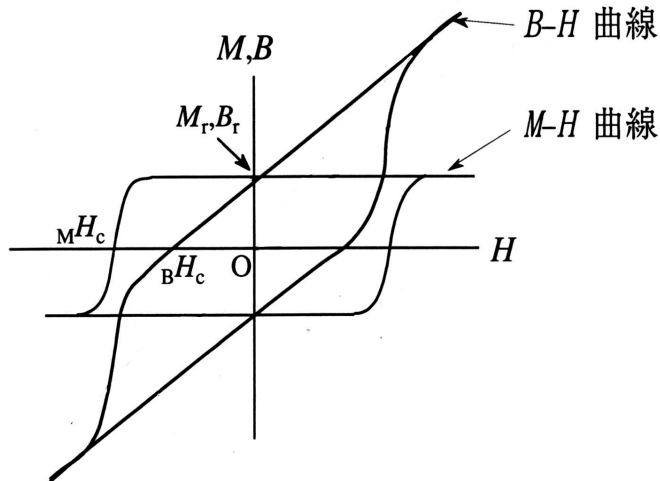


図1.13 B-H曲線とM-H曲線とでは保磁力が異なる

出典：高梨弘毅「磁気工学入門」
図2.8 p.45 (一部改変)

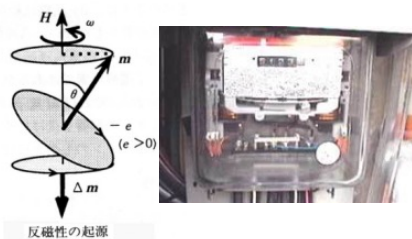
Q1.8 さまざまな磁性について

- ▶ 磁性とは、物質が磁界の中に置かれたときにおきる磁気的な変化のしかたを表すことばです。どんな物質もなんらかの磁性を示します。たとえばヒトの体でも、水分子の H^+ (プロトン)の核磁気モーメントが強磁界中で磁気共鳴することを用いてMRIという診断が行われていることはご存じですね。強磁界中に置くとリンゴも浮き上がります。このように、**どんな物質も磁性をもつ**のです。
- ▶ 磁性は、反磁性、常磁性、強磁性、フェリ磁性、反強磁性、らせん磁性、SDW(スピン密度波)、傾角反強磁性などに分類されます。巨視的な磁化をもつのは、強磁性、フェリ磁性、傾角反強磁性です。
- ▶ 超伝導状態にある物質には磁束が侵入できません。これをマイスナー効果と呼びます。第2種の超伝導では磁束は磁束量子として侵入します。

表 1.1

反磁性(diamagnetism)

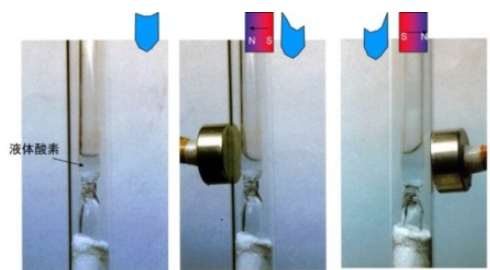
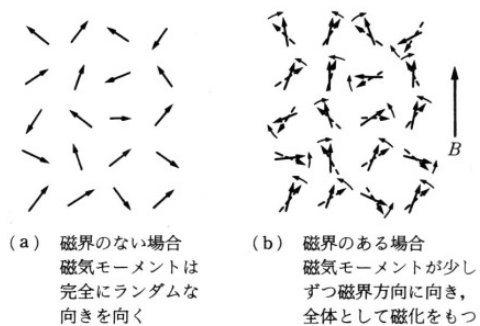
銅など導電性の物体に磁界を加えると、物質内に回転する電流が生じて、磁界の変化を弱めようとします。このような性質を**反磁性**と呼びます。積算電力計にはこの性質が使われています。超強磁界中でリングが浮上するのもリングが反磁性を示すからです。



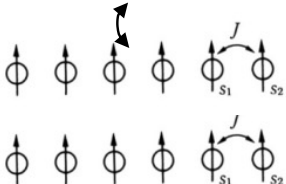
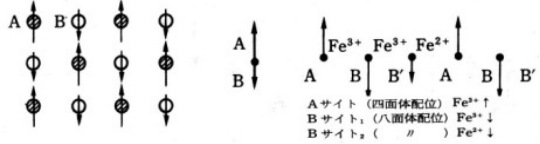

常磁性(paramagnetism)

ルビー(クロムを含む酸化アルミニウム)のように遷移金属を含む絶縁物の多くは、ランダムに向いている**磁気モーメント**を持っており、強い磁界を加えると磁界方向に向きを変えて、磁界に引きつけられる性質、**常磁性**を持ちます。液体酸素も常磁性をもつので図のように磁石に引き寄せられます。

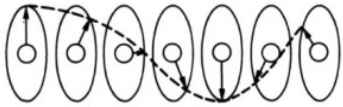
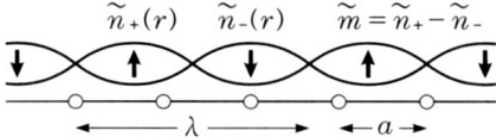
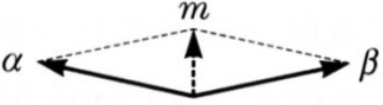
バナジウム、白金などの金属においては、自由電子が起源のパウリの常磁性と呼ばれる常磁性が見られます。



東大 小島憲道教授による

<p>強磁性(ferromagnetism)</p> <p>鉄やコバルトのように磁界を加えなくても磁気モーメントの向きがそろっていて自発磁化をもっている物質は強磁性体と呼ばれます。ハードディスクや電気自動車のモーターに使われるのは強磁性体です。</p>	
<p>フェリ磁性 ferrimagnetism)</p> <p>隣り合う原子の磁気モーメントが逆向きだが大きさが違うため全体では正味の磁化が残っている磁性。フェライトや磁性ガーネットはその代表格です。</p>	 <p>(a) フェリ磁性の概念</p> <p>(b) フェライトの磁性</p> <p>Aサイト (四面体配位) $Fe^{3+} \uparrow$ Bサイト (八面体配位) $Fe^{3+} \downarrow$ Bサイト (//) $Fe^{2+} \downarrow$</p>
<p>反強磁性(antiferromagnetism)</p> <p>隣り合う原子の磁気モーメントが逆向きで全体では磁化が打ち消されている磁性。磁化をもつ副格子Aと逆向きの磁化を持つ副格子Bの重ね合わせと見ることが出来ます。</p>	 <p>(a) 反強磁性の磁気モーメント</p> <p>(b) 副格子</p> <p>A副格子</p> <p>B副格子</p>



<p>らせん磁性 (screw magnetism)</p> <p>磁気モーメントが一定周期で回転しているため全体として磁化を持ちません</p>	
<p>スピン密度波(SDW: spin density wave)</p> <p>電子のスピンの大きさと向きが波状に分布している状態。全体として磁化は生じない場合(Cr)と一つの向きのスピンの優勢で正味の磁化を持つ場合(Mn₃Si)がある。スピン密度波の周期 a は必ずしも結晶格子の周期 λ と一致しない。</p>	
<p>傾角反強磁性 (canted antiferromagnetism)</p> <p>反強磁性において2つの副格子磁化が傾いたために、副格子磁化と垂直方向に正味の磁化が生じる場合を傾角反強磁性とよぶ。</p> <p>希土類オルソフェライトに見られる。</p>	 <p>反強磁性 (弱強磁性をとまなう)</p>



Q1.9: 磁石にくっつく磁性体はどれ？

- ▶ 実際につかわれる磁石にくっつく磁性体は、**自発磁化**をもつ強磁性体とフェリ磁性体です。磁石につくという点では、オルソフェライトなど傾角反強磁性体もくっつきますが磁化は非常に弱いです。
- ▶ 鉄やコバルトなどは、磁界を加えなくても原子の磁気モーメントの向きがそろっているため磁化があるのです。これを鉄の磁性という意味でferromagnet（強磁性体）といいます。
- ▶ フェライトでは、隣り合う原子磁気モーメントが反強磁性的に（互いに逆方向に）そろえあっているのですが、両方でモーメントの大きさが異なっているため、全体として正味の自発磁化が残っています。これをフェライトの磁性という意味でフェリ磁性体といいます。ふつう磁性体といえば、強磁性体とフェリ磁性体を指します。

Q1.10:自発磁化とは？

- ▶ 磁界を加えなくても磁気モーメントの向きがそろっている状態です。これは、磁気モーメントどうしの中にそろえあう力が働いているためです。自発磁化は強磁性体において見られます。
- ▶ 反強磁性体でも、同じ磁気モーメントの向きの集団（副格子）の中では自発磁化があるが、もう一つの副格子の自発磁化と打ち消しあって、マクロの磁化が失われています。フェリ磁性体では、副格子磁化のバランスが崩れているために、差し引きの結果、正味の自発磁化が残っています。

第2章 磁性の微視的起源

まぐねの国の探索。この回は、磁性体をどんどん小さくしてミクロの世界に入っていきます。マイクロメートル、ナノメートル・・・と小さくなっていくと、ついに電子の世界に入り、まぐねの国の核心であるスピンに到達します。

磁石を切り刻むとどうなる

- ▶ 磁石は図2.1のようにいくら分割しても小さな磁石ができるだけです。両端に現れる磁極の大きさ(単位 Wb/cm^2)はいくら小さくしても変わらないのです。N極のみ、S極のみを単独で取り出すことはできません。

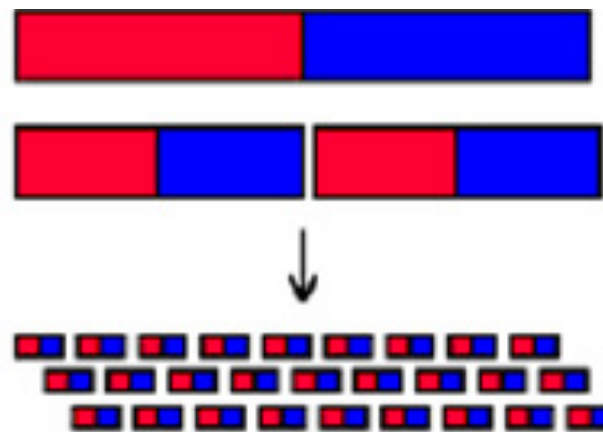


図2.1 磁石をいくら分割しても磁極の大きさはかわらない。

➤ 電子軌道の古典論

- ▶ 原子においては、電子が原子核の周りをくるくる回っています。電荷 $-e$ [C]をもつ電子が動くと電流が生じますが、この環流電流が磁気モーメントをつくるのです。周回電流のつくる磁気モーメントが、磁極のペアがもつ磁気モーメントと等価であることは、両者を静磁界中においた時に同じ形のトルクを受けることから証明できます。

➤ 環状電流によるトルク

- ▶ $-e$ [C]の電荷が半径 r [m]の円周上を線速度 v [m/s]で周回すると、1周の時間は $t=2\pi r/v$ [s]となるので、電子が一周するときに流れる電流は $i=-e/t=-ev/2\pi r$ [A] (2.1)となります。
- ▶ この環状電流を図2.17に示すように、一様な静磁界 H [A/m]の中に置いてみると、円周上の微小な円弧 ds [m]に働く力のベクトル dF [N]=[m kg/s²]は、フレミングの左手の法則から $dF=ids \times \mu_0 H$ (2.2)となり r の位置に働くトルク dT は $r \times dF$ これを円周にわたって積分するとトルク T [Nm]が

$$\begin{aligned} T &= \oint dT = (i/2) (\oint r \times ds) \times \mu_0 H \\ &= iS \times \mu_0 H \quad (2.3) \end{aligned}$$

と求まります。

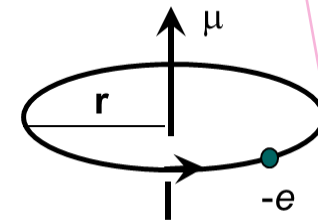


図2.16 原子内の電子の周回運動は磁気モーメントを生じる

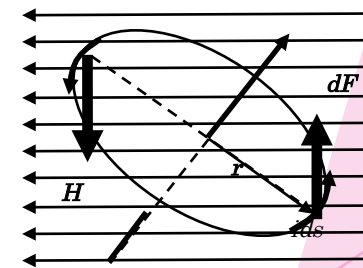


図2.17 磁界中に置かれた円電流に働く力

➤ 磁化のペアのつくる磁気モーメントが磁界 H の中に置かれたときのトルク

- ▶ 一方、仮想的な磁化のペア $+Q$ [Wb]、 $-Q$ [Wb] のつくる磁気モーメント $\mu=Qr$ [Wbm]が磁界 H の中に置かれたときのトルク T [Nm]は

$$T=Qr \times H = \mu \times H \quad (2.4)$$

と表されます。(2.4)式は(2.3)式 $T=iS \times \mu_0 H$ とは同じベクトル積の形ですから、比較することによって、電流がつくる磁気モーメント μ [Wbm]は、電流値 i [A]に円の面積 $S=\pi r^2$ [m²]とを μ_0 をかけることにより

$$\mu = \mu_0 i S n \quad (2.5)$$

と求めことができます。この式は環状電流があると電流および電流が囲む面積に比例する磁気モーメントが生じること、その向きは電流が囲む面の法線方向であることを示しています。

電子の周回運動が磁気モーメントは電子の角運動量に比例

電流 I に(2.1)式 $I=-e/t=-ev/2\pi r$ を、面積に $S=\pi r^2$ を代入して、電子の軌道運動による磁気モーメントを求めると、

$$\boldsymbol{\mu}=-\left(\mu_0 e v r / 2\right) \boldsymbol{n}=-\mu_0(e / 2) \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{v} \quad (2.6)$$

であることが導かれました。 $\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{v}$ は、角運動量 $\boldsymbol{\Gamma}=\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}=\boldsymbol{r} \times m \boldsymbol{v}$ の質量分の1なので、これを使って(2.5)式を表すと

$$\boldsymbol{\mu}=-\mu_0(e / 2 m) \boldsymbol{\Gamma} \quad (2.7)$$

となります。つまり原子磁石の磁気モーメントは電子のもつ角運動量 $\boldsymbol{\Gamma}$ に比例することがわかりました。

原子の軌道と量子数

▶原子内の電子の状態は、主量子数 n と軌道角運動量 l 、さらに量子化軸に投影した軌道角運動量の成分があり、磁気量子数 m で指定されます。主量子数 n が決まると軌道角運動量量子数 l は、0から $n-1$ までの1ずつ増える値をとることができます。例えば、 $n=1$ だと l は0しかとれません。 $n=2$ のときは、 l は0と1の2値をとります。

▶軌道角運動量量子数を l とすると、その量子化方向成分（磁気量子数） $m=l_z$ は、 $l, l-1 \cdots -l+1, -l$ の $2l+1$ とおりの値を持つことができます。

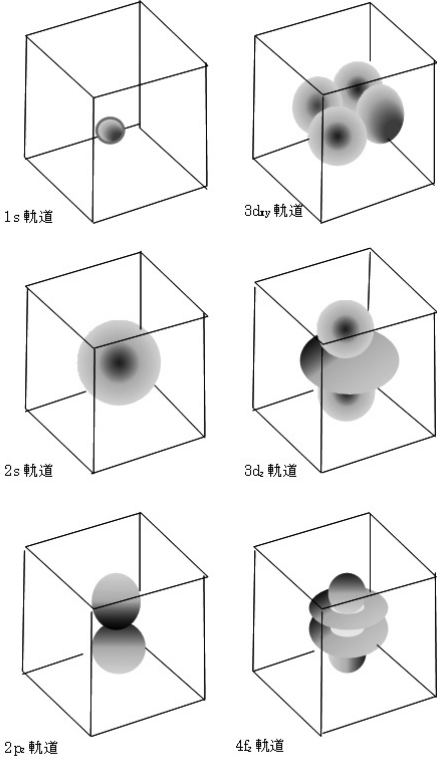
表2.1 主量子数と軌道角運動量量子数

n	l	m							軌道	縮重度
1	0				0				1s	2
2	0				0				2s	2
	1			1	0	-1			2p	6
3	0				0				3s	2
	1			1	0	-1			3p	6
	2		2	1	0	-1	-2		3d	10
4	0				0				4s	2
	1			1	0	-1			4p	6
	2		2	1	0	-1	-2		4d	10
	3	3	2	1	0	-1	-2	-3	4f	14

➤ 軌道角運動量量子と電子分布の形

- ▶ 表2. 1の s, p, d, fは軌道の型を表し、それぞれが軌道角運動量量子数 $l=0, 1, 2, 3$ に対応しています。図2.18は1s, 2s, 2p_z, 3d_{xy}, 3d_z, 4f_z軌道の電子の空間分布の様子を模式的に表したものです。図に示すようにS軌道には電子分布のくびれが0ですが、p軌道には1つのくびれが、d軌道には2つのくびれが存在します。このように、軌道角運動量量子数 l は電子分布の空間的なくびれを表しています。
- ▶ 実験から得られた原子磁気モーメントの値は、上の軌道角運動量だけ導いた式では十分ではありません。なぜなら、電子は軌道角運動量に加えて、スピン角運動量を持つからです。スピンについては次節で述べます。

電子軌道の電子分布の形：くびれに注目



スピン角運動量

- ▶ 電子は電荷とともにスピンをもっています。スピンはディラックの相対論的量子論の解として理論的に導かれる自由度なので、古典的なアナロジーはできないのですが、電子の自転になぞらえて命名されたいきさつがあるので、一般に説明する場合は電子がコマのように回転していて、回転を表す軸性ベクトルが上向きか下向きかの2種類しかないと説明されています。
- ▶ 1個の電子のスピン角運動量量子 s は $1/2$ と $-1/2$ の2つの固有値しかもちません。

電子がスピン角運動量をもつ

- ▶ 電子がスピン角運動量をもつという考え方は、NaのD₁発光スペクトル線（598.6nm： $3s_{1/2} \leftarrow 3p_{1/2}$ ）が磁界をかけると2本に分裂するゼーマン効果を説明するために導入されました。
- ▶ また、磁界中を通過する銀の原子線のスペクトルが2本に分裂するというシュテルン・ゲルラッハの実験からもスピンの存在を支持しました。

多電子原子の合成角運動量と磁気モーメント

- ▶ 原子の磁気モーメントには電子軌道による軌道量子数 l による寄与およびスピン量子数 s の寄与があることがわかりました。
- ▶ 原子には、たくさんの電子があります。
- ▶ この場合、原子に属する電子系の軌道角運動量量子数の総和 $L = \sum_i l_i$ およびスピン角運動量量子数の総和 $S = \sum_i s_i$ を求めます。
- ▶ この両者をベクトル的に足し合わせたものが原子の全角運動量量子数 $J = L + S$ です。

全角運動量の合成

原子磁石の磁気モーメントの大きさを全角運動量で表すのは簡単ではありません。全軌道角運動量による磁気モーメント μ_L は

$$\mu_L = -\mu_0(e\hbar/2m)L = -\mu_B L \quad (2.13)$$

であるのに対し、全スピンによる磁気モーメントには

$$\mu_S = -(e/m)\hbar S = -2\mu_B S \quad (2.14)$$

と2がつくからです。合成磁気モーメント μ は

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -\mu_B(L + 2S) \quad (2.15)$$

で表されますが、 J は運動の際に保存される量です。その方向を一定とすると、 L と S は図2.6のように関係を保ちながら、 J を軸としてそのまわりを回転しているものと考えられ、磁気モーメント μ は、

$$\mu = -g_J \mu_B J \quad (2.16)$$

とあらわすことができます。 g_J はランダウの g 因子と呼ばれ、量子力学を使ったちょっとめんどろな計算によって、

$$g_J = 1 + \{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)\} / 2J(J + 1) \quad (2.17)$$

と与えられます。

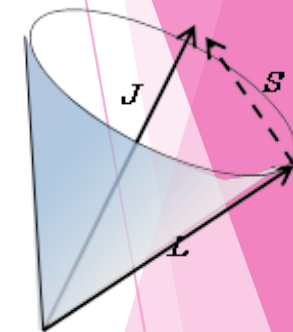


図 2.20 L と S は三角形の関係を保ちながら、 J を軸としてそのまわりを回転している

▶ ランデのg因子

- ▶ J が一定の条件の下での磁気モーメント μ は、 J に平行で $L+2S$ (図2.21の線分OP)の J 軸への投影(線分OQ)を成分とする大きさをもつので

$$\mu = -g_J \mu_B J \quad (2.13)$$

とあらわすことができます。

$$g_J J = |OQ| = |\mathbf{OP}| \cos \alpha = |L+2S| \cos \alpha = J + S \cos \beta$$

ここに、 $\cos \beta = \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} / JS$ および $2\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = J^2 + S^2 - L^2$ を使うと

$$g_J = 1 + (J^2 + S^2 - L^2) / 2J^2$$

となります。しかし、この式は正しい値を与えません。

- ▶ 量子力学の教えるところによれば、 L, S, J などは角運動量演算子であって、 L^2, S^2, J^2 の固有値はそれぞれ $L(L+1), S(S+1), J(J+1)$ と書くべきなのです。従って、 g_J は

$$g_J = 1 + \{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\} / 2J(J+1) \quad (2.17)$$

によって与えられます。 g_J をランデのg因子と呼びます。

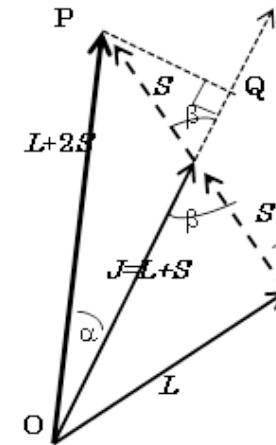


図2.21 OP($L+2S$)の J への投影OQが磁気モーメントを与える

▶ 多電子原子の電子配置

- ▶ いままでは、原子のもつ電子数が少ないので単純でしたが、もっと多くの電子があるときに原子磁石の軌道、スピンの値、さらには全角運動量を求めるのは簡単ではありません。このためのガイドラインがフントによって示され、フントの規則と呼ばれています。
- ▶ 多電子原子において電子が基底状態にあるときの合成角運動量量子数 L , S を決める規則は、次の通りです。前提となるのは**パウリの排他律**です。
- ▶ 原子内の同一の状態(n, l, m_l, m_s で指定される状態)には1個の電子しか占有できない。

➤ フントの規則

▶ フントの規則は次の2項目です。

1. フントの規則1 基底状態では、可能な限り大きな S と、可能な限り大きな L を作るように、 s と l を配置する。
2. フントの規則2 上の条件が満たされないときは、 S の値を大きくすることを優先する。

▶ さらに基底状態の全角運動量 J の決め方は、

less than half $J=|L-S|$

more than half $J=L+S$

となっています。

➤ 多重項の表現

- ▶ 分光学では、多重項を記号で表します。記号は $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ に対応してS, P, D, F, G, H, I...で表し、左肩にスピン多重度 $2S+1$ を書きます。左肩の数値は、 $S=0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$ に対応して、1, 2, 3, 4, 5, 6となります。読み方singlet, doublet, triplet, quartet, quintet, sextetです。さらに J の値を右の添え字にします。
- ▶ この決まりによると、水素原子の基底状態は $^2S_{1/2}$ （ダブルットエス 2分の1）、ホウ素原子は $^2P_{1/2}$ （ダブルットピー 2分の1）となります。
- ▶ 3d遷移金属の場合、不完全内殻の電子軌道とスピンのみを考えればよく、たとえば、 $Mn^{2+}(3d^5)$ では、 $S=5/2$ ($2S+1=6$), $L=0$ (→記号S)、 $J=5/2$ なので、多重項の記号は $^6S_{5/2}$ （セクステットエス 2分の5）となります。

3d遷移金属イオンの電子配置と磁気モーメント

- ▶ 図2.22は3d遷移金属イオンにおいて、フントの規則に従って3d電子の軌道にどのように電子が配置されるかを示しています。各準位は、 $l_z = -2, -1, 0, 1, 2$ に対応します。ただし、孤立した原子においては、これらの軌道のエネルギーは縮重して（同じエネルギーをもって）いるので図で分離して書いたのは、わかりやすさのためです。

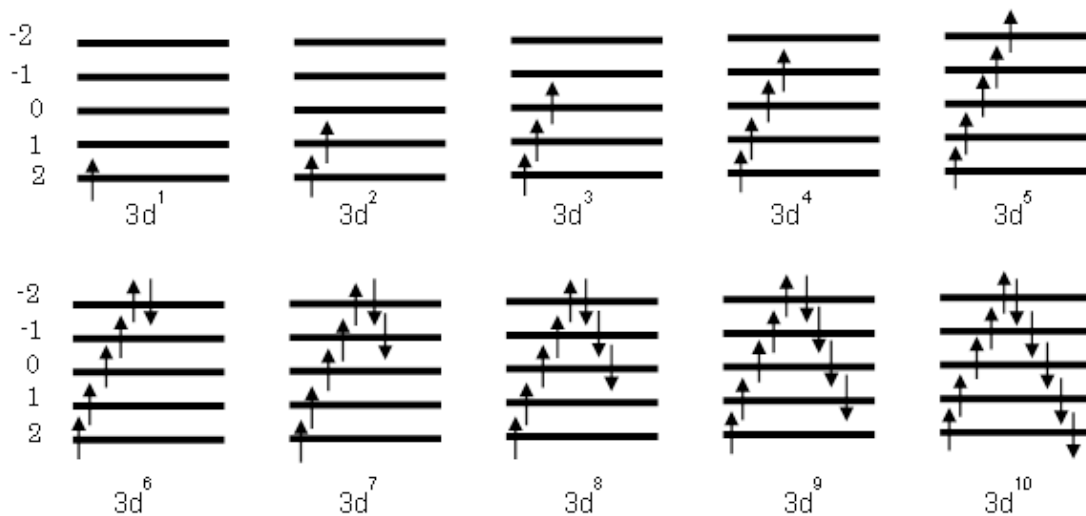


図 2.22 3 価の 3d 遷移金属イオンにおけるフントの規則に従う電子の配置

表2.2遷移金属イオンのL,S,J,多重項,磁気モーメント

イオン	電子配置	L	S	J	μ_J	μ_S	exp	多重項
Ti ³⁺	[Ar]3d ¹	2	1/2	3/2	1.55	1.73	1.7	² D _{3/2}
V ³⁺	[Ar]3d ²	3	1	2	1.64	2.83	2.8	³ F ₂
Cr ³⁺	[Ar]3d ³	3	3/2	3/2	0.78	3.87	3.8	⁴ F _{3/2}
Mn ³⁺	[Ar]3d ⁴	2	2	0	0	4.90	4.8	⁵ D ₀
Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	0	5/2	5/2	5.92	5.92	5.9	⁶ S _{5/2}
Co ³⁺	[Ar]3d ⁶	2	2	4	6.71	4.90	5.5	⁵ D ₄
Ni ³⁺	[Ar]3d ⁷	3	3/2	9/2	6.63	3.87	5.2	⁴ F _{9/2}

表2.2には、図2.22に示す電子配置のときに各イオンがもつ量子数 L , S , J からで計算される磁気モーメント (J を使った場合と S を使った場合)、実験で得られた磁気モーメントの値を示します。

軌道角運動量とスピン角運動量の寄与

常磁性体の磁化率 χ はキュリーの法則が成り立ち温度Tに反比例します。

$$\chi = C/T \quad (2.18)$$

Cはキュリー定数と呼ばれ、全角運動量量子数Jを用いて

$$C = N g_J^2 \mu_B^2 J(J + 1) / 3k \quad (2.19)$$

と表されます。Nはイオンの数、kはボルツマン定数です。

磁化率にはモル磁化率、グラム磁化率、体積磁化率などがあり、それによってNが異なるので磁化率の表を見るときはどの磁化率であるかを見極める必要があります。

磁化率がキュリーの法則に従う場合、(2.18)式において χ の逆数をとると、Tに比例します。この傾斜からCが求まり、有効磁気モーメント

$$\mu = g_J \sqrt{J(J + 1)} \quad (2.20)$$

が求められます。

➤ 遷移金属と希土類の常磁性

- ▶ 3d遷移イオンの磁気モーメントの実験値と計算値は表2.2に掲げてあります。また実験値は図2.23(a)の白丸で示してあります。
- ▶ 一方、 μ の値は L, S, J がわかれば計算できます。例えば表2.2の $V^{3+}(3d^2)$ の場合、 $L=3, S=1, J=2$ から $g_J=2/3$, $\sqrt{J(J+1)} = \sqrt{6}$ から $\mu=1.64$ となりますが3d電子数2の実験値2.8を説明できません。
- ▶ もし、 $L=0$ と仮定すると $g_S=2$, $\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{2}$ となり、 $\mu=2.83$ となり、実験結果を説明できます。
- ▶ これに対して4f希土類イオンの磁気モーメントの実験値は図2.23(b)の白丸です。この場合は、全角運動量 J を使った計算値（実線）が実験結果をよく再現します。このように希土類では、原子の軌道が生き残っているのです。（ただし、4f電子数6(Sm^{3+})のときはバンブレックの常磁性を考慮しないと実験とは一致しません。）

➤ 磁性イオンの磁気モーメント

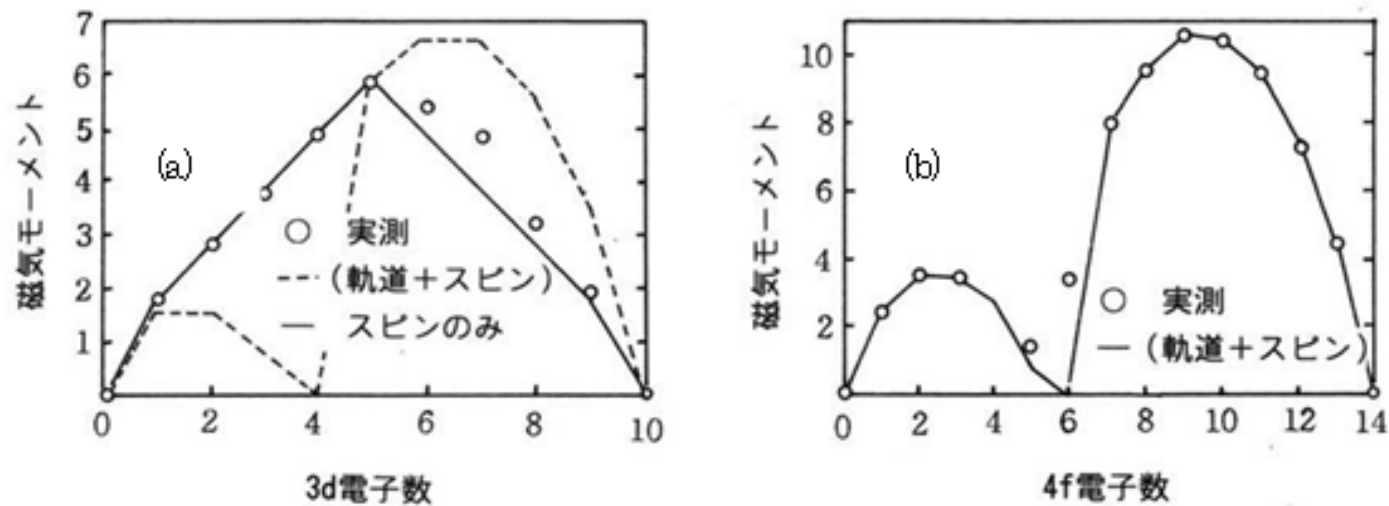


図 2.23 磁性イオンの磁気モーメントの実測値と理論値
(a) 3d 遷移金属イオンの場合 (b) 4f 希土類イオンの場合

Q2.7: 金属磁性体の場合、磁性に寄与する電子は原子の位置にとどまっていなくて磁性体全体に広がっていると聞きました。こんな場合にも原子磁石という見方は正しいのでしょうか。

- ▶ するどい質問です。いままでの記述では、わかりやすさを考え、原子の位置に磁気モーメントが存在するとして話をしてきましたが、3d遷移金属磁性体では電子は原子の位置に局在していないので、電子の集団がもつスピン角運動量が磁気モーメントのもとになっていますから、原子の位置にのみ磁気モーメントがあるという見方は正確ではありません。このような金属磁性については、第3章で説明します。

第3章 鉄はなぜ強磁性になるのか？



鉄の磁気モーメントは原子磁石で説明できない

- ▶ 磁石というとほとんどの人が鉄Feを思い浮かべますね。にもかかわらず、鉄がなぜ強い磁性をもつかは、長い間なぞでした。
- ▶ はじめに、磁石をどんどん小さくしていくと、最後は原子磁石（まぐね語では、原子の磁気モーメント）に到達することを学びました。そして、原子磁石の磁気のもとには電子の周回運動（軌道角運動量）と電子の自転（スピン角運動量）であるということを知りました。
- ▶ 原子磁石どうしの中にそろえあう力が働かなければ、原子磁石の向きはランダムになって自発磁化をもちません。磁界を加えるとすこしずつ磁化が磁界の方を向いて磁化が誘起されます。これを常磁性といいます。
- ▶ 4f希土類イオンを含む常磁性体の磁化率の温度依存性は、軌道角運動量とスピン角運動量の両方が寄与するとしてよく説明できるが、3d遷移金属イオンを含む常磁性体の磁化率はスピン角運動量のみが寄与するとしてよく説明できます。

交換相互作用

- ▶ もし、隣接する原子磁石の間に磁石の向きを同じ方向にそろえあう力が働いたら、この物質は強磁性になり、隣接する原子磁石を逆方向にそろえ合う力が働いたら、反強磁性になります。原子磁石をそろえ合う力は、電子が担っており、交換相互作用といいます。強磁性体にはキュリー温度があり、この温度を超えると自発磁化を失うのですが、熱揺らぎが交換相互作用に打ち勝ったため自発磁化を失うのだと考えることができます。

Fe原子あたりの磁気モーメント

▶ 鉄の強磁性が、原子磁石が方向をそろえていることによって生じているとしたら、鉄の1原子あたりの磁気モーメントの大きさはいくらになるでしょうか。

▶ 鉄原子は、アルゴンArの閉殻 $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$ の外殻に $3d^6 4s^2$ という電子配置をもちます。閉殻はスピン角運動量も軌道角運動量もゼロなので、外殻電子のみが磁性に寄与します。

▶ 3d遷移金属では軌道角運動量が消失しているので、磁気モーメントはスピンのみから生じます。2個の4s電子のスピンは打ち消しています。

▶ 3d電子が6個なのでフントの規則によって、図3.1に示すように全スピン角運動量は $S=4 \times 1/2=2$ です。従って、原子あたりの磁気モーメントの大きさは $\mu=2S\mu_B=4\mu_B$ であるはずですが。

▶ ところが、実験から求めた鉄1原子あたりの磁気モーメントは $2.219\mu_B$ しかないのです。鉄だけでなく、コバルトCo($1.715\mu_B$)やニッケルNi($0.604\mu_B$)においても、磁気モーメントは原子磁石から期待される値よりずっと小さくなっています。

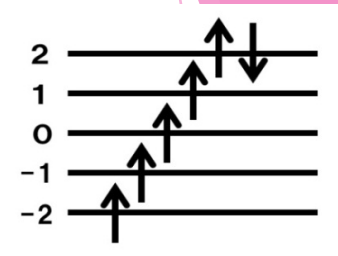


図3.1 フントの規則による $3d^6$ 電子系のスピンの配置

遍歴電子モデル

- ▶ 「金属では、電子は原子の位置に束縛されていないのに、原子磁石で考えるのはおかしいのではないか」という質問があり、「あとでお答えする」と書きました。金属磁性体では、まさに、原子磁石では説明できない現象が起きているのです。
- ▶ 金属では、電子が原子位置に束縛されずに金属全体に広がって「金属結合」に寄与しています。このように、金属全体に広がった電子という考えに沿って磁気モーメントを考える立場を「遍歴電子モデル(itinerant electron model)」または「バンド電子モデル(band electron model)」とといいます。

鉄のバンド構造

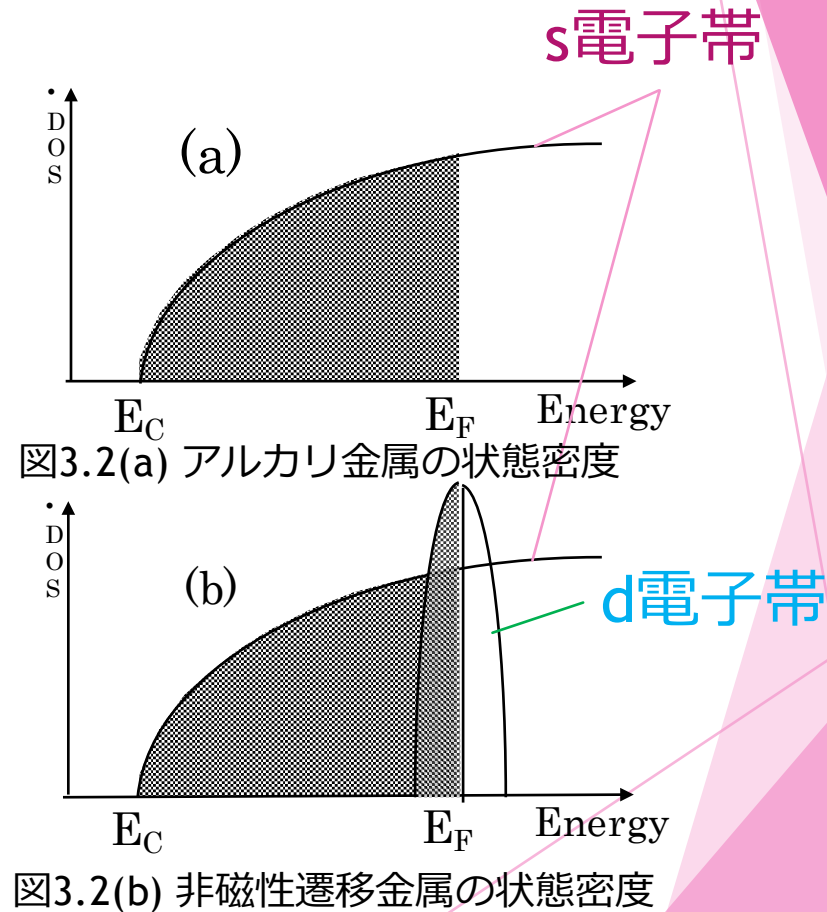
- ▶ Feは金属です。
- ▶ 一般に金属であればエネルギーバンドモデルでは伝導帯の電子状態の一部が占有され残りが空いているような電子構造を持つはずですが。
- ▶ Feでは、後に示すように、スピン偏極したバンド構造を考えます。

非磁性金属のバンド構造と磁性金属のバンド構造

金属においては、一般に伝導帯の電子状態の一部が電子で占有され、残りが空いているような電子構造をもちます。電子が占有された最も上のエネルギーはフェルミエネルギー E_F といいます。

(a) アルカリ金属 (Na, K など) のs電子に由来するバンド状態密度です。

(b) 磁性をもたない遷移金属のバンド状態密度です。s電子帯に加えて、狭く状態密度の高いd電子帯が重畳しています。



常磁性金属と強磁性遷移金属

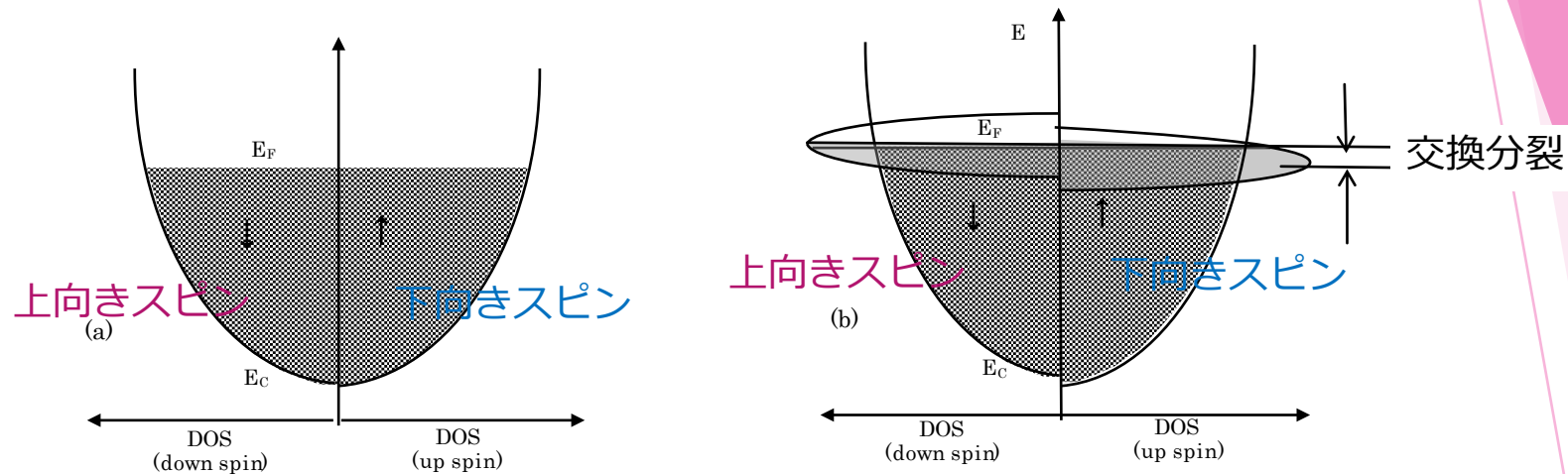


図3.3(a)通常金属のスピンの偏極バンド

図3.3(b)遷移金属のスピンの偏極バンド

- ▶ 磁性がある場合のエネルギーバンドを考えるに当たっては、電子のスピンのごとくバンドを考えなければなりません。右側が上向きスピン、左側が下向きスピンを持つ電子の状態密度です。
- ▶ 普通の非磁性金属では図3.3(a)のように、左右対称となります。これに対し、強磁性体では、図3.3(b)に示すように上向きスピンバンドと下向きスピンバンドとに分裂します。分裂は、狭い3dバンドで大きく、広いspバンドでは小さい。この分裂を**交換分裂**といいます。

バンドモデルでの磁気モーメントの起源

- ▶ バンドモデルでは、上向きスピンバンドと下向きバンドの占有された電子密度の差 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}$ が磁気モーメントの原因になると考えます。すなわち $\mu=(n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\mu_B$ です。ここに、 μ_B はボーア磁子です。図3.4は3d遷移金属および合金における原子あたりの磁気モーメントの大きさをボーア磁子を単位として、電子数に対してプロットした実測曲線（スレーター・ポーリング曲線1）です。

鉄の磁気モーメントはバンドモデルで説明できる スレーター・ポーリング曲線

- ▶ 種々の遷移金属合金について1原子あたりの原子磁気モーメントと平均電子数の関係を示した曲線。
- ▶ Crから始まって45°の傾斜で上昇する半直線か、Fe₃₀Co₇₀付近からNi₆₀Cu₄₀に向かって-45°で下降する半直線のいずれかに載っています。

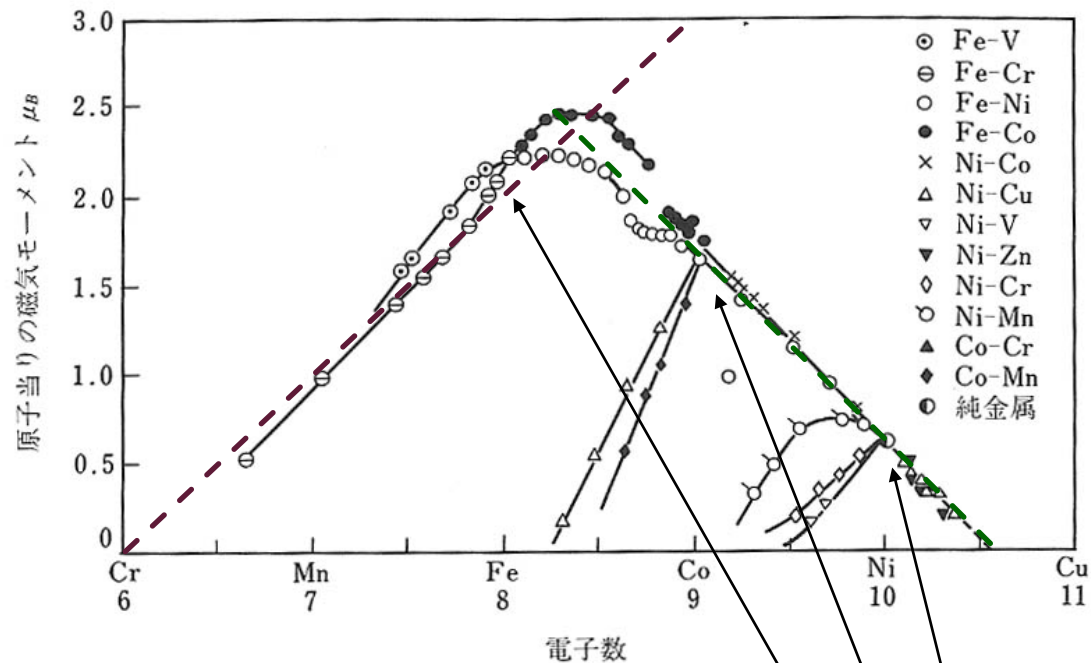


図3.4 スレーター・ポーリング曲線

Fe, Co, Niの磁気モーメントはそれぞれ2.2, 1.7, 0.6 μ_B 、この値はフント則から期待される値より小さい。

強磁性金属のスピンの偏極バンド構造

↑スピンバンドと↓スピンバンドの占有状態密度の差によって磁気モーメントが決まる

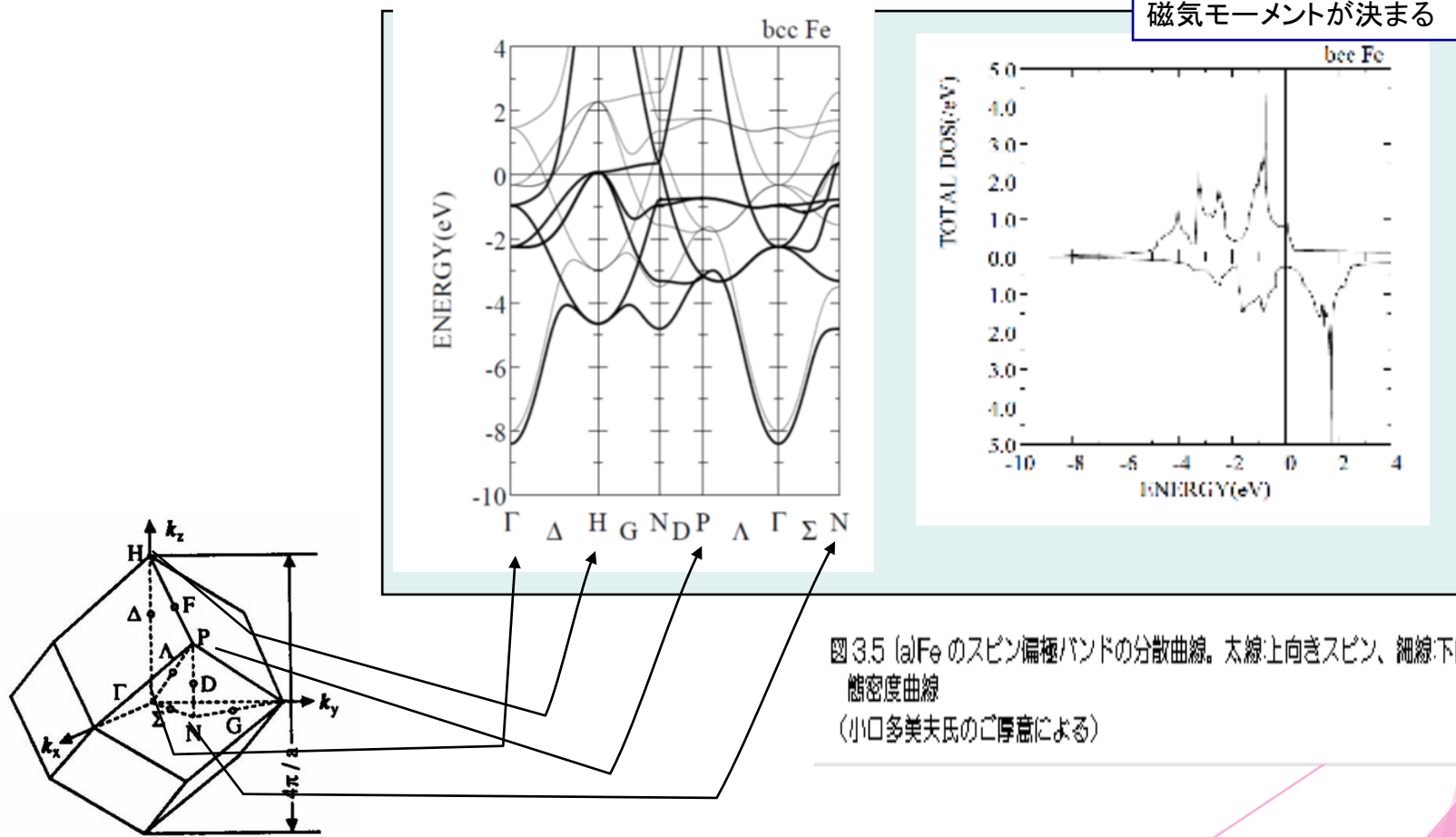
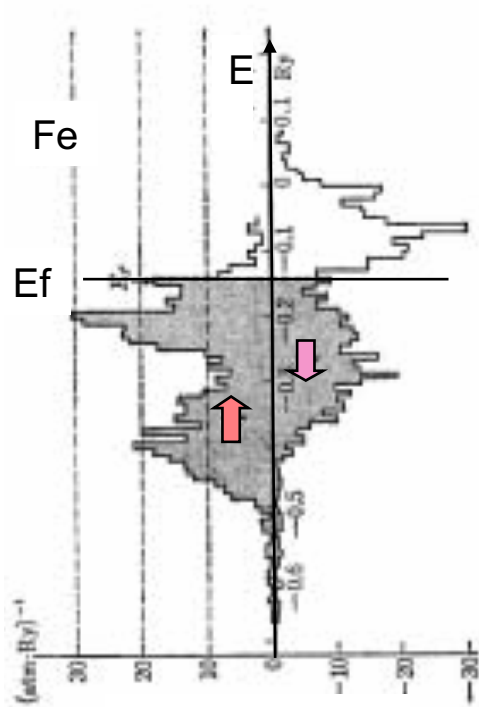


図 3.5 (a) Fe のスピンの偏極バンドの分散曲線。太線: 上向きスピン、細線: 下向きスピン。(b) スピンの偏極状態密度曲線 (小口多美夫氏のご厚意による)

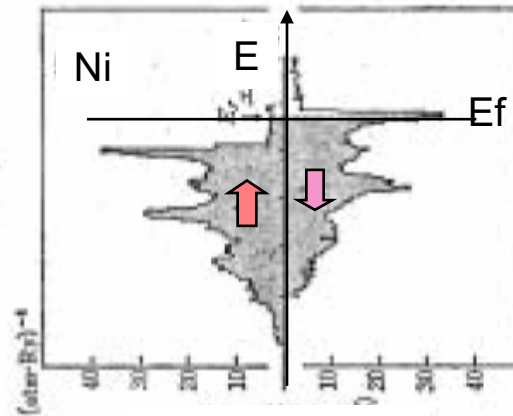
FeとNiのバンド状態密度

- ▶ Feは↑スピンバンドに比し↓バンドの状態密度がかなり小さい。 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}=2.2$
- ▶ Niは↑スピンバンドは満ち、↓バンドにはわずかな正孔しかない。 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}=0.6$



スピン状態密度

図3.5(c)Feのスピン偏極状態密度



スピン状態密度

図3.5(d)Niのスピン偏極状態密度

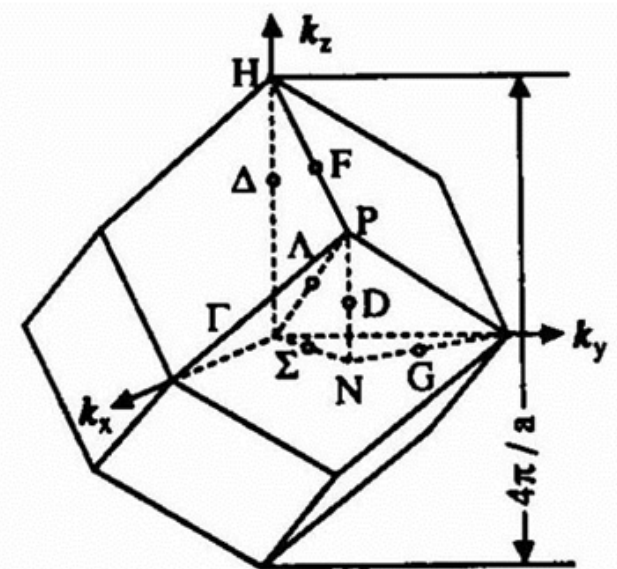
- ↓バンドに0.6個の空孔があると、Cuからs電子が流れこみ、Cuが40%合金したときモーメントを失う。

Q3.1. クーロン相互作用が大きいと交換相互作用も大きいのですか？両者の関係がわかりません。

- ▶ 磁性体中の磁気モーメントが互いに向きを揃え合うように働くのが交換相互作用(exchange interaction)です。
- ▶ なぜ「交換」というのでしょうか。これはもともと、原子内の多電子系において、電子と電子の間に働くクーロン相互作用の総和を考えると、電子同士が区別できないことによる「数えすぎ」を補正するために導入された項に由来します。
- ▶ 従って、交換相互作用は、クーロン相互作用に比例するのです。

Q3.2: バンド図の横軸に書いてある Γ とか Δ とかHとかの記号は何を表しているのですか。

- ▶ エネルギーバンド分散曲線の横軸は電子の波の波数 k です。結晶の周期性のため、バンドは逆格子の周期性をもち、隣接する逆格子点の中間点がブリルアンゾーン(BZ)の端になり、バンドはここで折り返されます。
- ▶ 3次元のBZは複雑な形になります。図は、bcc構造の結晶のBZです。 Γ 点は原点で $k=(0,0,0)$ に対応します。H点は $k=(1,0,0)$ 点に対応します。原点(Γ)から $\langle 100 \rangle$ 方向にH点にいたる直線には Δ という名前がついています。
- ▶ E-k分散曲線は、BZの原点(Γ)からH点 ($k=(1,0,0)a^*$) に沿ってのダイアグラム、H点からN点 ($k=(1,1,0)a^*/2^{1/2}$) に沿ってのダイアグラム、N点からP点 ($k=(1,1,1)a^*/3^{1/2}$) に沿ってのダイアグラム、P点から原点に沿ってのダイアグラムを屏風のようにつなぎ合わせて示したものです。



Q3.3: バンド分散曲線って何に役立つのですか

- ▶ 私の知るところでは、Feの Γ - Δ -Hに沿っての分散曲線は、(1)Fe/Au多層膜の磁気光学スペクトルを理解するときおよび、(2)Fe/MgO/Fe TMR素子を設計するときにたいそう役立つということです。
- ▶ 図3.6は、Fe/Au接合においてバンド構造がどのように接続するかを表したものです。Feのバンドで網をかけた範囲には、Auのバンド分散曲線がありませんから、この範囲に励起された電子は、Feの内部に閉じ込められ、Auに進むことができません。一方、Auのバンド構造で網をかけた範囲には、対応する下向きスピンのバンドの分散がないので、AuからFeに上向きスピンの電子は進むことができますけれども、下向きスピンの電子はFeに向かって進めず、Au内に閉じ込められ量子準位をつくります。

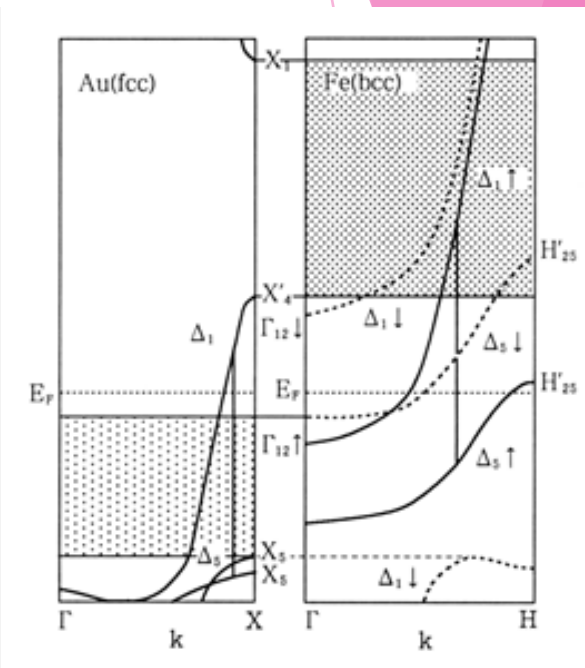


図3.6 Fe/Au 接合におけるバンド構造の接続

自発磁化が生じるメカニズム：局在電子モデル

- ▶ 金属の強磁性の発現は、スピン偏極したバンドにおける上向きスピン電子と下向きスピン電子の数の差によって説明されました。
- ▶ 一方、鉄の酸化物など絶縁性の磁性体では、原子磁石（磁気モーメント）が向きをそろえて並ぶならば、自発磁化の大きさが説明できます。なぜそろえあうのでしょうか？これに回答を与えたのはワイスでした。ここでは、ワイス (Weiss)による現象論的な理論である「分子場理論」を紹介します

ワイスの分子場理論

- ▶ ワイスは、図3.7(a)に示すように、強磁性体の中から1つの磁気モーメント（図では○で囲んである）を取り出し、その周りにおけるすべての磁気モーメントから生じた有効磁界 H_{eff} によって、考えている磁気モーメントが常磁性的に分極するならば自己完結的に強磁性が説明できると考えました。
- ▶ これがワイスの分子場理論です。このとき磁気モーメントに加わる有効磁界を分子磁界 (molecular field) と呼びます。

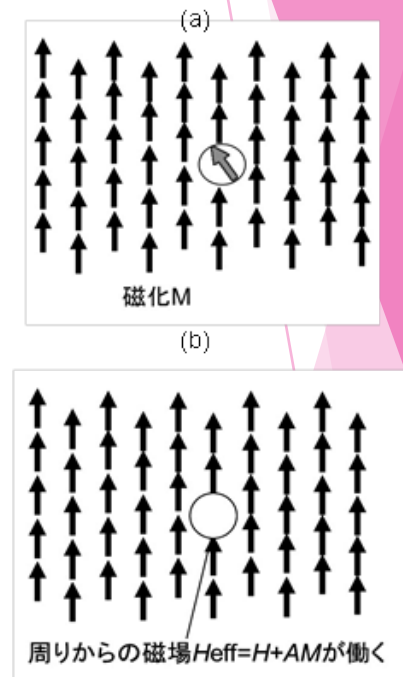


図 3.7 ワイスの分子磁界の考え方

分子場理論で磁化の温度依存性を説明する

磁化 M をもつ磁性体に外部磁界 H が加わったときの有効磁界は $H_{\text{eff}}=H+AM$ と表されます。 A を分子場係数と呼びます。量子力学によれば、 A は $A=2zJ_{\text{ex}}/(N(g\mu_{\text{B}})^2)$ で与えられます。ここに J_{ex} は交換相互作用、 z は配位数です。

この磁界によって生じる常磁性磁化 M は、すべての磁気モーメントが整列したときに期待される磁化 $M_0=Ng\mu_{\text{B}}J$ で規格化して、

$$M/M_0=B_J(g\mu_{\text{B}}H_{\text{eff}}J/kT) \quad (3.1)$$

という式で表されます。ここで、 $B_J(x)$ という関数は、全角運動量子数 J をパラメータとするブリルアン関数 という非線形関数です。

強磁性状態では外部磁界がなくても自発磁化が生じるので、 $H=0$ のときの有効磁界 $H_{\text{eff}}=AM$ を(3.1)に代入し

$$M/M_0=B_J(g\mu_{\text{B}}AMJ/kT)=B_J((2zJ_{\text{ex}}J^2/kT) M/M_0) \quad (3.2)$$

が成立しなければなりません。

自発磁化が存在する条件

ここで左辺を y とおき($y=M/M_0$)、 B_J の引数を x と置くと、(3.2)式は

$$y = (kT/2zJ_{\text{ex}}J^2)x \quad (3.3)$$

$$y = B_J(x) \quad (3.4)$$

の連立方程式となります。これを図解したのが図3.8です。図3.8の曲線は式(3.4)を $J=1/2, 3/2, 5/2$ の場合についてプロットしたものです。

一方、図3.8の細い直線は、式(3.3)を表します。その勾配は T に比例するので、温度が高いほど急に立ち上がります。

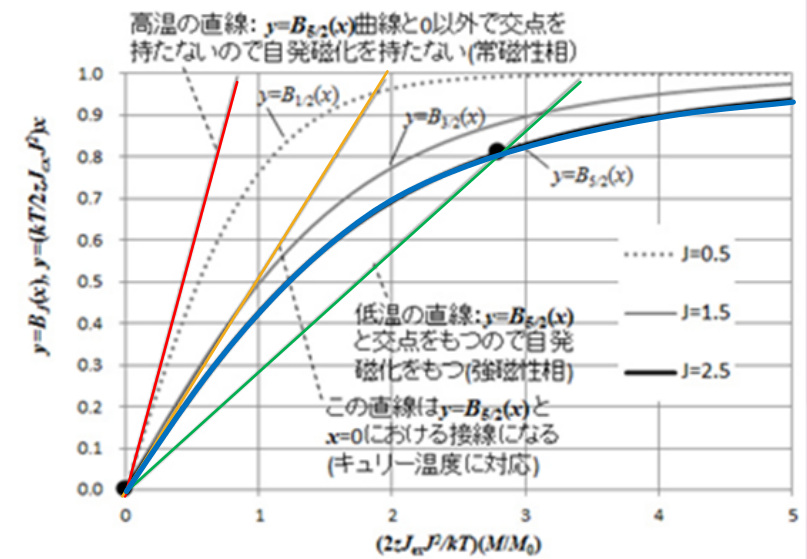


図3.8 分子場近似による自発磁化の求め方。横軸は kT で規格化した磁化。曲線はブリルアン関数。

自発磁化が生じるのは、直線(3.3)と曲線(3.4)の交点がある場合です。

低い温度(T_1)では交点があるので自発磁化が存在しますが、高い温度 $T > T_c$ では交点がなく、自発磁化は存在しません。

自発磁化の温度変化

- ▶ 図3.9は、両者の交点から自発磁化 M の大きさを温度 T の関数として求めた曲線です。多くの強磁性体の磁化の温度依存性の実験値は、FeやNiのような金属であっても分子場理論によってよく説明できます。

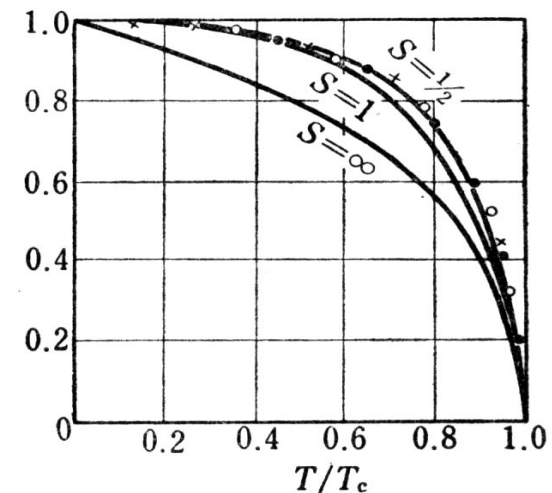


図3.9 自発磁化の温度変化
×は鉄、●はニッケル、○はコバルトの実測値、実線はJとしてスピン $S=1/2, 1, \infty$ をとったときの計算値

キュリーワイスの法則

磁気モーメント間に相互作用がない場合、常磁性体の磁化率 $\chi = M/H$ の温度変化は、キュリーの法則に従い、

$$\chi = C/T \quad (3.5)$$

で与えられます。もし、 $1/\chi$ を T に対してプロットして図3.10の上の直線のように原点を通れば常磁性です。

強磁性体のキュリー温度以上では、磁気モーメントがランダムになり常磁性になります。このときの磁化率は、キュリーワイスの法則

$$\chi = C/(T - \theta_p) \quad (3.6)$$

で与えられます。 θ_p のことを常磁性キュリー温度と呼びます。 $1/\chi$ を T に対してプロットしたとき図3.10の下の直線のように、外挿して横軸を横切る値が θ_p です。この値が正であれば強磁性、負であれば反強磁性です。

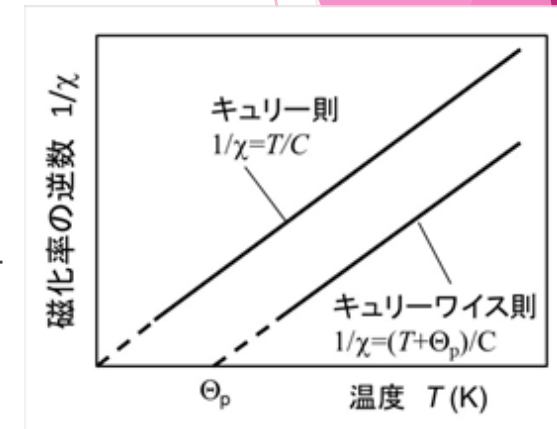


図3.10 キュリーの法則とキュリーワイスの法則

分子場理論によるキュリーワイス則

- ▶ キュリーワイス則はワイスの分子場理論にもとづいて説明されます。有効磁界は $H_{\text{eff}}=H+AM$ で与えられます。
- ▶ 一方、 M と H_{eff} の間にはキュリー則が成立するので、 $M/H_{\text{eff}}=C/T$ と表せます。これらを連立して解くと、
- ▶ $M=CH/(T-AC)$ が得られます。 $\Theta_p=AC$ とすれば、

$$\chi=M/H= C/(T-\Theta_p) \quad (3.7)$$

となって、キュリーワイス則が導かれました。

Q3.4: 鉄は遍歴電子で、鉄の酸化物は局在電子で説明できるとありましたが、何が両者を分けているのですか

- ▶ 遍歴電子で考えるか、局在電子で考えるかの分かれ目は、バンドの幅 W 、すなわち電子の動きやすさと、電子相関 U 、すなわちクーロン相互作用の強さのどちらが優勢かで決まります。
- ▶ 3d電子系は不完全内殻をもっているなので、単純に考えれば3dバンドは部分的にしか満ちておらず、金属的な電気伝導を示すはずですが、電子が隣の原子のある軌道に移ろうとすると、すでにその軌道に電子が1個占有しているなら、同じスピンの電子が移ってきてても同じ軌道に入れないので、別の空いた軌道を占めるのでエネルギーの増加はないのですが、逆向きスピンの電子が移ってくると、同じ軌道に入ることができるためクーロン相互作用が強くなり、電子相関 U だけ高いエネルギーが必要になります。
- ▶ もしバンド幅 W が U より十分大きいならば、電子が移動したほうがエネルギーを得るので金属的になりますが、 W が U より小さいと、電子の移動が妨げられ、電子は原子位置に局在するのです。これをモット局在と言います。ワイドギャップの酸化物などでは、金属に比べバンド幅が狭いので、局在しやすいのです。

Q3.5: どうして、金属である鉄やニッケルの磁化の温度依存性が局在電子系を出発点としている分子場理論で説明できるのでしょうか？

- ▶ 鉄やニッケルの3dバンドは、図3.5(a)に示すように波数に対してエネルギーが大きく変化する広い3dバンドと、波数を変えてもエネルギーがほとんど変化しない狭いバンドから成り立っています。幅の狭いバンドは、局在性の強いバンドです。つまり、3d遷移金属の電子密度は結晶全体に広がる成分と、原子位置付近に局在する成分から成り立っています。原子付近に振幅をもつ成分に関しては、局在電子的に振る舞うと考えることができます。そのことは、実験で得られた磁化曲線が $S=1/2$ でよくフィットできることにも見られます。
- ▶ ちなみに、MB. Stearnsは、Feに不純物を添加したときのメスバウア効果の研究から、不純物の磁気モーメントが、Feからの距離に応じて振動的に変化していることを見出しました。これに基づいて、鉄には局在3d電子と遍歴3d電子とがあって、遍歴3d電子が間接交換(RKKY)相互作用を通じて局在3d電子のスピンをそろえるために強磁性になるという解釈をしました。遍歴電子磁性も物理的にはいろいろな解釈ができるようです。

Q3.6: 常磁性相でのキュリーワイス則は金属磁性体では成り立たないのでしょうか

- ▶ 金属伝導性をもつ物質でも、キュリーワイス則に従う物質が見られます。原子位置付近に局在する成分があるとすればキュリーワイス則が成立しても不思議ではありません。
- ▶ また、金属伝導性をもつ強磁性体 CoS_2 において磁化率は T^* と呼ばれる温度以上でキュリーワイス的振る舞いをします。これは守谷理論によって、縦モードのスピンの揺らぎが飽和することによって説明されています。

遍歴電子磁性体の常磁性相では交換分裂はなくなるのですか？

- ▶ 「スピン偏極光電子分光によって上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの温度変化を見ると、Niでは、分裂幅は磁化率と対応して小さくなるのに対し、Feでは分裂幅は変化せずに強度比が変化して磁化率に対応する。」とされています。単純ではないようです。

第1 – 3章のまとめ

- ▶ 第1章では、身の回りの磁性体から出発して、磁性体を分類しました。
- ▶ 第2章では、磁石を切り刻むと原子磁石に達すること、原子磁石の磁気のは古典的には電子の周回運動の角運動量にあることを示しました。
- ▶ さらに量的には、角運動量が量子化されており、軌道角運動量量子 L およびスピン S で記述できることを述べました。
- ▶ 第3章では、鉄の強磁性がスピン偏極バンド電子系の状態密度の差で説明されました。