スピントロニクスセミナー 2005.12.08

磁性入門 磁性とスピンエレクトロニクスの基礎

農工大 佐藤勝昭 応用物理学会 スピンエレクトロニクス研究会幹事

1. はじめに

- 半導体の人は「磁性はわかりにくい」という。まず、基礎となる原子の磁気モーメント、原子間交換相互作用などの概念が難しい。それも、金属磁性体と絶縁性磁性体とで異なった電子状態を考える必要があり概念がつかみにくい。
- スピンに依存するバンド構造、それにもとづくハーフメタルの概念や、スピンに依存するトンネル電気伝導、スピン注入磁化反転のように、難解な先端的な話題が多い。
- その一方では、強磁性体の特徴ともいえる磁気ヒステリシスや磁 区が、物質固有のものではなく形状、サイズ、構造に対する敏感 性をもち、ミクロな磁性では説明できず、巨視的な磁気モーメント の運動を考えなければならないこと・・・等々、大学、特に工学部、 の学士課程では教えきれないくらい多岐にわたる物理現象が関 連していることが、「わかりにくさ」の原因である。
- この解説では、細かい枝葉の厳密性には目をつぶって、磁性についてのおよその概念をつかんでいただくことをめざす。

半導体と磁性体の対比

• 半導体

- 電子物性パラメータは基本的 にバンド構造で決まる。キャリ ア密度は人為的に制御され る
- 量子構造を考えない限り電子 を古典粒子として有効質量近 似で扱える
- 応用されるのは電子構造で 決まる移動度などのミクロな 電子物性である
- 電子物性が寸法、方位、形状 にほとんど依存しない
- 単位系は、CGSをもとにした 実用単位系が使われる。

磁性体

- 金属磁性体の磁性は<u>スピン</u>
 <u>偏極バンド構造</u>で決まるが、
 非金属磁性体の磁性は局在
 多電子系のフント則で決まる
- 交換相互作用、スピン軌道相 互作用など量子力学が基本
- 応用されるのは磁区により生じるヒステリシスに関連したマクロ磁気物性である
- 磁性は磁気異方性の影響を
 受け、寸法、方位、形状により大幅に変化する。
- 単位系が複雑で、CGSとSI が混在して使われている

磁性体と誘電体の対比

● 磁性体	 誘電体
-磁気モーメント <	→ - 電気双極子
μ (軸注ハクトル) - 磁化M	q(極注ハクトル) → _ 雷気分極P
──自発磁化Ms <	> – 自発分極Ps
-反磁界 ← ──	───> – 反電界
- 磁気ヒステリシス	──> – 誘電ヒステリシス
• 飽和磁化、残留磁化、保磁力	• 飽和分極、残留分極、抗電界
–磁区(ドメイン) ←	──> – 分域(ドメイン)
-キュリー温度 ←	→> – キュリー温度

2. 磁性の起源

バンドモデル(遍歴電子磁性) - 遷移金属・合金

- 局在モデル(局在電子磁性)
 - 遷移金属酸化物
- 共存モデル
 - 希土類金属
 - 希薄磁性半導体

強磁性(Ferromagnetism)

- Ferroというのは「鉄の」という意味で鉄に代表されるよう な磁気的性質という意味である。
- 鉄に代表される性質とは、外部磁界を加えなくても磁化 をもつ、即ち、自発磁化をもつことである。
- 強磁性体の例:

遷移金属 Fe, Co, Ni,

遷移金属合金: $Fe_{1-x}Ni_x$, $Fe_{1-x}Co_x$, $Co_{1-x}Cr_x$, $Co_{1-x}Pt_x$, $Sm_{1-x}Co_x$ 金属間化合物: PtMnSb, MnBi, NdFe₂B₁₄ 酸化物・カルコゲナイド・ニクタイド、ハライド: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, CrO_2 , $CdCr_2S_4$, Cr_3Te_4 , MnP, $CrBr_3$

(1)バンドモデル

- 通常の磁性の教科書は、原子磁石から出発して常磁性 を説明し、原子間交換相互作用をつかって強磁性、反強 磁性などを説明し、分子場理論で磁化の温度変化、キュ リー温度などを説明する局在電子モデルに基づいており、 金属のバンドモデルにもとづく遍歴電子磁性に触れるの はその後になっている。
- 一方、半導体を学んできた研究者にとっては、バンドモデルを出発点にすることに慣れている。またスピンエレクトロニクスにおいては、スピン偏極バンドをベースに考えることが多い。
- ここでは、バンドモデルにもとづく金属磁性を出発点に とって、電子相関の強い極限として局在モデルを扱う。

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る。







WebElementsTM Periodic table (<u>http://www.webelements.com/</u>)より

鉄のバンド構造

- 磁性体といえば、だれもが鉄Feを思い浮かべる。
 Feは金属である。
- 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ある。

通常金属と遷移金属の状態密度



(b)は、磁性をもたない
 遷移金属のバンド状
 態密度である。S電子
 帯に加えて、狭く状態
 密度の高いd電子帯
 が重畳している。



Fig.1 (a) アルカリ金属の状態密度曲線と(b) 遷移金属の状態密度曲線

常磁性金属と強磁性遷移金属 Ε $\mathbf{E}_{\mathbf{F}}$ $E_{\rm F}$ (a)(b) E_{C} E_{C} DOS DOS DOS DOS (up spin) (down spin) (up spin) (down spin)

- 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、電子のスピンごとにバンドを考えなければならない。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ある。
- 普通の非磁性金属では図(a)のように、左右対称となる。これに対し、強磁性体では、図(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する。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う

パウリのスピン常磁性の説明図











広いバンド・狭いバンド

バンド幅:電子の広がりの尺度



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_↑-n_↓=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_↑-n_↓=0.6



↓ 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。



ハーフメタルとは?



(a)通常の強磁性体金属はup spin, down spinとも金属的 (b)Half metalではup spinは金属、down spinは半導体

ハーフメタル: PtMnSb



↑ スピンは金属、↓ スピンは半導体

ハーフメタルとスピンエレクトロニクス

- たとえば、磁気トンネル接合(MTJ)素子のところで出てくるホイスラー合金Co₂CrAlなどがその例
- 上向きスピンのバンドを見る限り金属のように伝導帯の 一部が占有された構造をとるのに対し、下向きスピンの バンドにおいては、半導体のように電子に占有された価 電子帯と電子に占有されない伝導帯がバンドギャップを 隔てて分かれており、フェルミ準位はバンドギャップの中 に存在する。
- このような構造をとると、フェルミ準位における電子状態は100%スピン偏極する。MTJにおいて磁気抵抗比はスピン偏極率の関数で与えられるので、ハーフメタルが注目される

バンドと電子相関

- 通常のバンド計算では、電子間の位置の相関を平均的なものに置き換える近似を行うので真の電子間相互作用は求まらない。
- バンドモデルが適用できるのは、金属磁性体に限られる。MnOや NiOのような絶縁性の磁性体を単純にバンド計算すると金属になっ てしまう。これは、電子相関が考慮されていないからである。
- 電子相関とは、フントの規則のように電子同士のクーロン相互作用 がスピンに依存することから生じる。つまり、同じ向きのスピンをも つ2つの電子は同じ軌道に入ることがないので重なりが小さくクーロ ン相互作用も小さいが、逆向きスピンの2つの電子は同じ軌道を運 動できるのでクーロン相互作用が強くなって、エネルギー的に不安 定になるため、電子の移動を妨げる効果である。この2つの状態の 間のエネルギー差は電子相関エネルギーと呼ばれ、Uで表され、数 eVのオーダーである。

ハバードモデル

- バンドモデルに電子相関を導入する 手法がハバードモデルである。 Fig. 3は、横軸を△/Uにとったとき、電 子のエネルギー準位が△/Uに対しどの ように変わるかを示した図である。 ここに△はバンド幅で電子の移動のし やすさの尺度である。T₀は満ちたバン ドの平均エネルギーである。
- バンド幅が電子相関エネルギーに比 ベト分小さなとき、すなわち、
 △/U<<2/3^{1/2}のときは<mark>禁制帯</mark>が現れ、
 系は絶縁体となる。△/U→0は局在性の強い極限で、電子移動が起きるにはUだけ余分のエネルギーが必要である。このため、電子は原子付近に束縛され、局在電子系として振る舞う。



Fig.3 電子相関を考慮したエネルギーバンド図

電荷移動型絶縁体



(2) 局在電子モデル

- 原子の位置に局在した多電子系では、通常フントの規則に従うように軌道角運動量とスピン角運動量が決められる。
- 3d遷移金属イオンでは、3d電子が配位子のp軌 道と混成し、軌道角運動量はほぼ消失している。
- 4f希土類では、4f軌道は孤立原子内の状態とあ まり変わらないので、全角運動量がよい量子数で ある。

磁界(磁場)H、磁束密度B、磁化M

磁界H中に置かれた磁化Mの磁性体が磁束密度
 は、真空中の磁束密度に磁化による磁束密度を
 加えたものである。すなわち、B=µ₀H+M



 $B = \mu_0 H + M$

磁性体があると磁束密度が 高くなる。

真空中での磁束密度

磁化とは?

(a)

 物質に磁界を加えた とき、物質の表面に 磁極が生じ、一時的 に磁石のようになる が、そのとき物質が 磁化されたという。



(高梨:初等磁気工学講座)より

磁化の定義

- K番目の原子の1原子あ たりの磁気モーメントをμ_k とするとき、その単位体積 についての総和Σμ_kを磁 化Mと定義する。M=Σμ_k
- 磁気モーメントの単位は Wb·mであるから磁化の 単位はWb/m²となる。



(高梨:初等磁気工学講座)より

磁極と磁気モーメント

- 磁石には、N極とS極がある。
- 磁界中に置かれた磁性体にも磁極が誘起される。磁極 は必ず、NSの対で現れる。(単極は見つかっていない)
- 磁極の大きさをq [Wb]とすると、磁界によってNSの対に 働くトルクは- $qdH\sin\theta$ [N·m]= $qd\sin\theta$ [Wbm] H[A/m]
- 必ずNとSが対で現れるならm=qrを磁性を扱う基本単位 と考えることが出来る。これを磁気モーメントという。単位 は[Wbm]



- m//Hのときエネルギーは極小になる。
- mはHに平行になろうとする。

単位:*E*[J]=-*m*[Wb·m] · *H*[A/m];

(高梨:初等磁気工学講座)より

環状電流と磁気モーメント

- 電子の周回運動→環状電流 -e[C]の電荷が半径a[m]の円周上を 線速度v[m/s]で周回
 →1周の時間は2πa/v[s]
 →電流はi=-ev/2πa[A]。
- 磁気モーメントは、電流値*i*に円の面積
 S=πa²をかけることにより求められ、 μ=iS=-eav/2となる。
- 一方、角運動量は*Г=mav*であるから、
 これを使うと磁気モーメントは
 μ=-(e/2m) Γとなる。



Ν

S

軌道角運動量の量子的扱い

 量子論によると角運動量は ħ を単位とするとびとびの値を とり、電子軌道の角運動量は *「_l=ħL*である。*L*は整数値をと る



- μ=-(e/2m) Πこ代入すると次式 を得る。軌道磁気モーメント
- $\mu_l = -(e\hbar/2m)L = -\mu_B L$ ボーア磁子 $\mu_B = e\hbar/2m = 9.27 \times 10^{-24} [J/T]$ 単位: [J/T]=[Wb²/m]/[Wb/m²]=[Wb·m]

もう一つの角運動量:スピン

- 電子スピン量子数sの大きさは1/2
- 量子化軸方向の成分s_zは±1/2の2値をとる。
- スピン角運動量はħを単位としてΓ_s=ħsとなる。
- スピン磁気モーメントはµ_s=-(e/m)Г_sと表される。
- 従って、µ_s=-(*eħ/m*)*s*=-2µ_Bs
- 実際には上式の係数は、2より少し大きな値g(自由電子の場合g=2.0023)をもつので、 µ_s=-gµ_Bsと表される。

スピンとは?

- ディラックの相対論的電磁気学から必然的に導 かれる。
- スピンはどのように導入されたか
 - Na(ナトリウム)のD線のゼーマン効果(磁界をかける とスペクトル線が2本に分裂する。)を説明するために は、電子があるモーメントを持っていてそれが磁界に 対して平行と反平行とでゼーマンエネルギーが異なる と考える必要があったため、導入された量子数である。
- 電子スピン、核スピン

NaのD線のゼーマン効果



http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/sodzee.html#c3

軌道角運動量量子と電子分布の形

s, p, d, f は軌道の型を表し、それぞれが方位量子数*l*=0, 1, 2, 3に対応する。sには電子分布のくびれが0であるが、pには1つのくびれが、dには2つのくびれが存在する。



局在した原子(多電子系)の合成角運動量

- 軌道角運動量の加算
 軌道角運動量(方位)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 ···-l+1, -l
 の2l+1とおりの値を持ちうる。
- 1原子に2個のp電子があったとする。
 p電子の方位量子数/は1であるから、磁気量子数
 は*m*=1,0,-1の3つの値をもつ。原子の合成軌道角
 運動量L=2、Lz=2,1,0,-1,-2をとる。
フントの規則

- 原子が基底状態にあるときのL, Sを決める規則
 - 1. 原子内の同一の状態(*n*, *l*, *m*, *m*, *c*指定される状態) には1個の電子しか占有できない。(Pauli排他律)
 - 2. 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。(Hundの規則1)
 - 3. 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。(Hundの規則2)
 - 4. 基底状態の全角運動量Jは、less than halfでは J=|L-S|、more than halfではJ=L+Sをとる。

多重項の表現

- 左肩の数字 2S+1 (スピン多重度)
 - S=0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2に対応して、1, 2, 3, 4, 5, 6
 - 読み方singlet, doublet, triplet, quartet, quintet, sextet
- 中心の文字 Lに相当する記号
 L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6に対応してS, P, D, F, G, H, I・・・
- 右下の数字 J_z
- 例: Mn²⁺(3d⁵) S=5/2 (2S+1=6), L=0 (→記号: S) ⁶S_{5/2}

遷移金属イオンの電子配置



これだけは覚えておいてキュリーの法則

- ピエールキュリーは「種々の温度における物体の磁気的性質」(1895)
 で、多くの金属、無機物、気体の磁性を調べて論じた。
- キュリーの法則とは、「物質の磁化 率が絶対温度に反比例する」という 法則である。(これは「常磁性物質」 において磁界が小さい場合に成り 立つ)
- $\chi = M/H = C/T$



キュリーの法則χ=C/Tの例 CuSO₄·K₂SO₄·6H₂O

(中村伝:磁性より)

ランジェバンの常磁性

(a) 磁界のない場合
 磁気モーメントは
 完全にランダムな
 向きを向く

(佐藤・越田:応用電子物性工学)

(b) 磁界のある場合
 磁気モーメントが少し
 ずつ磁界方向に向き,
 全体として磁化をもつ

ちょっと面倒な式が続きますが ランジェバンの理論

- 原子(あるいはイオン)が磁気モーメントµをもち、互いに 相互作用がないとする。
- 磁界Hの中に置かれると、そのエネルギーは
 E=-µ・Hで与えられるので、平行になろうとトルクが働くが、これを妨げるのが熱運動kTである。両者のせめぎ合いで原子磁気モーメントの向きが決まる
- 統計力学によると磁界方向に極軸をとって、 $\theta \geq \theta + \Delta \theta$ の間にベクトル μ を見出す確率は

 $P(\theta) = \frac{2\pi \exp(\mu H \cos\theta / kT) d(\cos\theta)}{2\pi \int_{-1}^{+1} \exp(\mu H \cos\theta / kT) d(\cos\theta)}$

ちょっと面倒な式が続きますが ランジェバンの理論つづき

. .**U**

• 従って、磁界方向のµの平均値は次式で与えられる。

$$\mu \langle \cos \theta \rangle = \mu \int_{-1}^{+1} \cos \theta P(\theta)$$

$$=\mu \frac{\int_{-1}^{+1} \cos\theta \exp(\mu H \cos\theta / kT) d(\cos\theta)}{\int_{-1}^{+1} \exp(\mu H \cos\theta / kT) d(\cos\theta)}$$

$$= \mu L(\frac{\mu T}{kT})$$

ここにL(x)はランジェバン関数と呼ばれ、次式で表される
$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots$$

ランジェバン理論により キュリー則を導く

- x=µH/kTが小さいとして、展開の第1項のみをとると、1モルの原子数Nとして
- M=Nµ・(µH/3kT)=(Nµ²/3kT)H が得られる。
- これを磁化率の定義式 *x* =M/Hに代入すると、 *x* =Nµ²/3kTが得られ、キュリーの式 *x* =C/Tが得られた。 ここにキュリー定数はC=Nµ²/3kである。
- μ=n_{eff}μ_Bとおく。ここにn_{eff}はボーア磁子を単位にしたときの原子磁気モーメントの大きさを表し、有効ボーア磁子 数と呼ばれる。C=(Nμ_B²/3k) n_{eff}²



ランジェバンの式

 外部磁界のもとで、相互作用-µ・Hによって、M_J=J-1, J-2,...-J+1,-Jの縮退した状態は2J+1個に分裂する。温度T でこれらの準位にどのように分布するかを考慮して平均 の磁気モーメントを計算する。結果を先に書いておくと、 磁界が小さいとき、近似的に次式で表される。

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} J(J+1)$$

古典的ランジェバンの式と比較して、有効ボーア磁子数は 右のように得られる。

$$n_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$$

ちょっと面倒ですが 量子論によるランジェバンの式の導出

温度TにおいてM_Jが 2J+1個の状態のうち1つをとる確率は次式のようになる。

$$P(M_J) = \frac{\exp(g\mu_B M_J H / kT)}{\sum_{MJ} \exp(g\mu_B M_J H / kT)}$$

 磁界方向の平均の磁気モーメントは、gµ_BM」にP(M」)を かけてM」について和をとれば良く下記のようになる。

$$\left\langle \mu_{J} \right\rangle = \sum_{MJ} g \mu_{B} M_{J} P(M_{J}) = g \mu_{B} \frac{\sum_{MJ} M_{J} \exp(g \mu_{B} M_{J} H / kT)}{\sum_{MJ} \exp(g \mu_{B} M_{J} H / kT)}$$

ちょっと面倒ですが 量子論によるランジェバンの式の導出

 ちょっと面倒な数学的手続きによって、<µ」>は次のように 求められる。

$$\left\langle \mu_J \right\rangle = Jg\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left\{ \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \frac{Jg\mu_B H}{kT} \right\} - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{Jg\mu_B H}{2JkT} \right) \right]$$
$$= Jg\mu_B B_J \left(\frac{Jg\mu_B H}{kT} \right)$$

ここに $B_J(x)$ はブリルアン関数と呼ばれ、xの増加とともにはじめは1次関数的に増大し、xの大きな極限では1に飽和する非線形な関数である。xの小さな時次のように展開できる。
 $B_J(x) = \frac{J+1}{3I}x$



 磁化の磁界依存性はブリルアン関数で表され、H/kTが 小さいときは直線で、大きくなると飽和する。





ブリルアン関数に従う常磁性磁化曲線

- 常磁性塩の磁気モーメン トのH/T依存性 (Henry:PR 88 ('52) 559)
- ・ 強磁界、低温では常磁性 磁化は飽和する



ちょっと面倒ですが 量子論によるランジェバンの式の導出

 単位体積あたりN個の磁性原子が存在するときM はN<µ」>で表され、磁化率χはM/Hで表されるか ら、結局次式を得る。

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\langle \mu_J \rangle}{H} = \frac{NJg\mu_B}{H} B_J \left(\frac{Jg\mu_B H}{kT}\right)$$
$$\approx \frac{NJg\mu_B}{H} \frac{J+1}{3J} \frac{Jg\mu_B H}{kT} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT}$$
(Hが小さいとき) キュリーの法則



3d遷移金属イオンの角運動量と磁性

• 実測した常磁性磁化率から得られた有効ボーア磁子数 n_{eff} は、全角運動量Jから理論的に求めた値 $n_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ を使ってうまく説明できず、JではなくSを使って説明できる。

イオン	電子配置	基底状	$g\sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$	n _{eff} 実測値
		態			
Ti ³⁺	[Ar]3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.7
V ³⁺	[Ar]3d ²	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺	[Ar]3d ³	⁴ F _{3/2}	0.70	3.87	3.8
Mn ³⁺	[Ar]3d ⁴	⁵ D ₀	0.00	4.90	4.8
Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶	⁵ D ₄	6.71	4.90	5.5-5.2
Co ²⁺	[Ar]3d ⁷	⁴ F _{9/2}	5.59	3.87	5.2-4.4



4f希土類イオンの角運動量と磁性

 希土類イオンの有効ボーア磁子数は(Sm, Euをのぞき) Jによってよく説明できる。

イオン	電子配置	基底状態	$g\sqrt{J(J+1)}$	n _{eff} 実測値
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	² F _{5/2}	2.54	2.5
Pr ³⁺	4f ² 5s ² 5p ⁶	³ H ₄	3.58	3.6
Nd ³⁺	4f ³ 5s ² 5p ⁶	4 _{9/2}	3.62	3.8
Pm ³⁺	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶	5 ₄	2.68	
Sm ³⁺	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶	⁶ H _{5/2}	0.84	1.5
Eu ³⁺	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶	⁷ F ₀	0.00	3.6
Gd ³⁺	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	⁸ S _{7/2}	7.94	7.9
Tb ³⁺	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶	⁷ F ₆	9.72	9.7
Dy ³⁺	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	⁶ H _{15/2}	10.63	10.5
Ho ³⁺	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	5 ₈	10.60	10.5
Er ³⁺	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶	⁴ _{15/2}	9.59	9.4
Tm ³⁺	4f ¹² 5s ² 5p ⁶	³ H ₆	7.57	7.2
Yb+	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶	² F _{7/2}	4.54	4.5

遷移金属イオンと希土類イオン

- 3d遷移イオン:磁気モーメントの実験値:スピンのみの値に一致(軌道角運動量は消滅している)
- 4f希土類イオン:磁気モーメントの実験値:全角運動量による値と一致(軌道は生きている)



3d および4f 電子の磁気モーメント(参考図書 22)参照)









 $Y_{8}AI_{s}O_{12}\,:\,Cr$



 $Dy_{a}Al_{a}O_{1a}$



 $AI_2O_5\,:\,Cr$



 $RbNiF_3$



 $BaAl_{12}O_{12}\ ;\ Fe$

局在電子系と多重項

局在電子系では、多電子系の多重項という状態が基底状態になる。遷移元素のイオンの電子状態は、元素を取り囲む配位子の対称性の影響を受けて縮退が解け分裂する。これを「配位子場分裂」という。

遷移金属イオンを取り囲む酸化物イオンの 配位子八面体(上)および四面体(下)





t_{2g}(dγ-π)軌道とe_g(dε-σ)軌道の広がり



結晶中の $t_{2g}(d\gamma - \pi)$ 軌道と $e_g(d\epsilon - \sigma)$ 軌道



(a) t_o 軌道 xy, yz, zx の三つの波動関数の うち zx について示してある

(b) e_g 軌道 $x^2 - y^2$, $2z^2 - (x^2 + y^2)$ の二つの波動 関数のうち $x^2 - y^2$ について示してある

8面体配位と4面体配位の比較



4面体配位

8面体配位

8面体配位:イオン結合性強い
 – 反転対称性をもつ

- t2g軌道はeg軌道より低エネル ギー
- 4面体配位:共有結合性強い
 反転対称性なし

-e軌道はt2軌道より低エネルギー

• ∆tet=(4/9)∆oct





(d) Al₂O, 中の Cr³⁺の多電子エネル

ルビーの光吸収スペクトル



O_h対称におけるCr³⁺イオンの 田辺・菅野ダイアグラム



局在モデルと強磁性

- これに対して、強磁性体では、磁界を印加しなく ても10³emu/ccという大きな自発磁気モーメントを 持っている。
- ワイスは、原子の磁気モーメントが周りの磁気
 モーメントからの場(分子場)を受けて整列しているというモデルを立てて、強磁性体の自発磁化を説明した。

ワイスの分子場理論

- 1つの磁気モーメントを取り出し、その周りにあるすべての磁気モーメントから生じた有効磁界によって、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
- これを分子場理論、有効磁界を分子磁界または分子場 (molecular field)と呼ぶ。

周りからの磁場Heff=H+AMが働く

 $H_{\rm eff}$

磁化M



分子場係数

- 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_{eff}=H+AMと表される。Aを分子場係数と呼ぶ。
- 分子場係数Aは \mathcal{J}_{ex} を交換相互作用係数、zを配位数として $A=2z\mathcal{J}_{ex}/N(g\mu_B)^2$ で与えられる。
- この磁界によって生じる常磁性磁化Mは、 $M=M_0B_J(g\mu_BH_{eff}J/kT)$ という式で表される。

 $-M_0 = N_g \mu_B J$ 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。

分子場理論

自発磁化が生じる条件を求める

- H_{eff} =H+AMであるから、H=0のとき H_{eff} =AM
- 自発磁化が生じるには $H_{eff} = AM$ を $M = M_0 B_J(g \mu_B H_{eff} J/kT)$ に代入して
- $M/M_0 = B_J(g\mu_B JH_{eff}/kT) = B_J(g\mu_B JAM/kT)$ が成立しなければならない。
- Aに分子場係数の式 $A=2z\mathcal{J}_{ex}/N(g\mu_B)^2$ を代入して $M/M_0=B_J(2z\mathcal{J}_{ex}g\mu_BMJ/N(g\mu_B)^2kT)$
- ・ここで $M_0 = Ng\mu_B J$ を使って書き直すと $M/M_0 = B_J((2z \mathcal{J}_{ex} J^2/kT) M/M_0)$ を得る。

$M/M_0 = B_J((2zJ_{ex}J^2/kT) M/M_0)を解く$

 y=M/M₀、x=(2zJ_{ex}J²/kT) M/M₀とすると、上の方程式を解 くことは、曲線y=B_J(x)と直線 (2zJ_{ex}J²/kT) y=xを連立して 解くことと同じである。





キュリー温度

- ・温度が低いとき、直線の傾斜はゆるく、ブリルア ン曲線と直線ははy=M/M₀=1付近で交わる。
- 温度が上昇するとyの小さいところ交わる。
- 高温になると、0以外に交点を持たなくなる
- $(2_z \mathcal{I}_{ex} J^2 / kT) y = x$ の勾配と $y = B_J(x)$ の接線の勾配が 等しいときがキュリー温度を与える。
- x=0付近ではy~x/3であるから、3y=xと書ける。
- 従って、Tcは $2_{zJ_{ex}}J^2/kTc=3$ によってきまる。即ち $Tc=2_{zJ_{ex}}J^2/3k$ となる。

分子場理論

自発磁化の温度変化

 さまざまな」につい て、分子場理論で 交点のM/M_oをTに 対してプロットする と磁化の温度変化 を求めることができ る。ニッケルの磁 化温度曲線は J=1/2でよく説明さ れる。



×は鉄、●はニッケル、Oはコバルトの実測 値、実線はJとしてスピンS=1/2,1,∞をとった ときの計算値



キュリーワイスの法則

 キュリー温度Tc以上では、磁気モーメントはバラバラの 方向を向き、常磁性になる。分子場理論によれば、この ときの磁化率は次式で与えられる。

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}$$

- この式をキュリーワイスの法則という。
- Cはワイス定数、のは常磁性キュリー温度という
- 1/χをTに対してプロットすると1/χ=(T- Θ_p)/Cとなり、横軸
 を横切る温度がΘ_pである。

分子場理論

キュリーワイスの法則を導く

- Heff=H+AM
- M/Heff=C/T (MとHeffの間にキュリーの法則が成 立すると仮定する)
- M/(H+AM)=C/T→MT=C(H+AM)
 従って、M(T-CA)=CHより

自発磁化の温度変化

- ・ 強磁性体の自発磁化の 大きさは温度上昇ととも に減少し、キュリー温度 Tcにおいて消滅する。
- Tc以上では常磁性である。
 常磁性磁化率の逆数は
 温度に比例し、ゼロに外
 挿するとキュリー温度が
 求まる。


「ちょっと量子カ学」コーナー 交換相互作用(exchange interaction)

- 交換相互作用という言葉はもともとは多電子原子の中で働くクーロン相互作用の算出において、電子同士を区別できないことから来るエネルギーの補正項のことで、原子内交換相互作用といいます。 (intra-atomic exchange interaction)
- この概念を原子間に拡張したのが、原子間交換 相互作用(inter-atomic exchange interaction)で

ウンチクコーナー

イントラ(intra)とインター(inter): イントラは内部のといういみの接頭辞、インターは複数のものの間のという意味の接頭辞です。イントラネット、インターネットということばもここから来ています

「ちょっと量子カ学」コーナー原子内交換相互作用

- 原子内交換相互作用は、本質的にクーロン相互作用で す。2つの電子(波動関数を φ_1, φ_2 とする)の間に働く クーロン相互作用のエネルギー*H*は、 $H = K_{12} - (1/2) J_{12}(1+4s_1s_2)$ で表されます。
- K₁₂は、次式で与えられるクーロン積分です。

$$K_{12} = \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}}\right) \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2)$$

J₁₂は次式で与えられる交換積分で、電子が区別できないことからくる項です。

$$J_{12} = \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}}\right) \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1)$$

「ちょっと量子カ学」コーナー 原子<mark>内</mark>交換相互作用

- $H = K_{12} (1/2) J_{12}(1+4s_1s_2)$ の固有値は、 $= K_{12} - J_{12} (s_1 \ge s_2 \times s$
- Hと平均のエネルギー($H_0 = K_{12} J_{12}/2$)との差 -2 $J_{12}s_1s_2$ のことを原子内交換エネルギーという。



「ちょっと量子カ学」コーナー原子間交換相互作用

•本来磁気秩序を考えるには物質系全体のスピンを考え ねばならないのであるが、電子の軌道が原子に局在して いるみなして電子のスピンを各原子/の位置に局在した 全スピンSiで代表させて、原子1の全スピンS1と原子2の 全スピンS2との間に原子間交換相互作用が働くと考える のがハイゼンベルグ模型である。このとき交換エネル ギーHexは、原子内交換相互作用を一般化して見かけ の交換積分J12を用いて

H_{ex} =-2J₁₂S₁S₂ で表される。Jが正であれば相互作用は強磁性的、負で あれば反強磁性的である。

「ちょっと量子力学」コーナー 交換相互作用:

- ハイゼンベルグ模型 *H_{ex}* =-2*J*₁₂S₁S₂
- Jが正であれば相互作用は強磁性的、負であれば反強磁性的
- 交換積分の起源
 - 隣接原子のスピン間の直接交換(direct exchange)
 - 酸素などのアニオンのp電子軌道との混成を通してス ピン同士がそろえあう超交換(superexchange)
 - 伝導電子との相互作用を通じてそろえあう間接交換 (indirect exchange)
 - - 電子の移動と磁性とが強く結びついている二重交換 相互作用(double exchange)

さまざまな交換相互作用

- 直接交換
- 超交換
- 間接交換(RKKY)
- 二重交換

超交換相互作用

酸化物磁性体では、局在電子系の磁気モーメントの間に働く相互作用は、遷移金属の3d電子どうしの重なりで生じるのではなく、配位子のp電子が遷移金属イオンの3d軌道に仮想的に遷移した中間状態を介して相互作用する。これを、超交換相互作用と称する。主として反強磁性的に働く。



超交換相互作用模式図

- 90度: 強磁性
- 180度:反強磁性 (Goodenough)



間接交換(RKKY)相互作用

- 希土類金属の磁性は4f電子が担うが、伝導電子である5d 電子が4f電子と原子内交換相互作用することによってス ピン偏極を受け、これが隣接の希土類原子のf電子と相互 作用するという形の間接的な交換相互作用を行っている と考えられている。
- これをRKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)相 互作用という。
- 伝導電子を介した局在スピン間の磁気的相互作用は、距離に対して余弦関数的に振動し、その周期は伝導電子のフェルミ波数で決められる。





二重交換相互作用

- LaMnO3では、すべてのMn原子は3価なので egバンドには1個の電子が存在し、この電子が隣接Mn原子のeg軌道に移動しようとすると電子相関エネルギーUだけのエネルギーが必要であるため電子移動は起きずモット絶縁体となっている。
- LaをSrで置き換え4価のMnが生じると、Mn⁴⁺のe。軌道は 空であるから、他のMn³⁺から電子が移ることができ金属 的な導電性を生じる。
- このとき隣接するMn原子の磁気モーメントのなす角のとすると、eg電子の飛び移りの確率はcos(の/2)に比例する。
 0(スピンが平行)のとき飛び移りが最も起きやすく、運動エネルギーの分だけエネルギーが下がるので強磁性となる。







 Mn^{3+} Mn^{4+}

Fig. 12 二重交換相互作用

3. 磁気ヒステリシスの由来

- 磁気ヒステリシスについて
- 反磁界と静磁エネルギー
- 磁気異方性
- 磁区と磁壁;磁壁移動と磁化回転
- 保磁力

磁化曲線

- 磁性体を磁界中に置き、磁界を増加していくと、 磁性体の磁化は増加していき、次第に飽和する。
- 磁化曲線は磁力計を使って測定する。



VSM:試料振動型磁力計

試料を0.1~0.2mm程度のわずかな振幅 で80Hz程度の低周波で振動させ、試料の 磁化による磁束の時間変化を、電磁石の 磁極付近に置かれたサーチコイルに誘起 された誘導起電力として検出する。誘導起 電力は試料の磁化に比例するので、磁化 を測定することができる。

> ~スピーカーと同じ振動機構 ──磁極付近に置いたサーチコイル ~ 電磁石

VSMブロック図



$Y_2BiFe_4GaO_{12}の磁気ヒステリシス$



磁性体を特徴づけるもの(1) 磁気ヒステリシス



磁気ヒステリシスと応用

- 保磁力のちがいで
 用途が違う
- *H*_c小:軟質磁性体
 磁気ヘッド、変圧器鉄(磁気シールド
- *H*_c中:半硬質磁性体
 磁気記録媒体
- *H*_c大:硬質磁性体

- 永久磁石



このループの面積が磁石に蓄積される磁気エネルギー 高周波の場合はヒステリシス損失となる。



(http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/history.htm)



なぜ初磁化状態では磁化がないのか: 磁区(magnetic domain)

- 磁化が特定の方向を向くとすると、N極からS極に向かって磁力線が生じます。この磁力線は考えている試料の外を通っているだけでなく、磁性体の内部も貫いています。この磁力線を反磁界といいます。反磁界の向きは、磁化の向きとは反対向きなので、磁化は回転する静磁力を受けて不安定となります。
- 磁化の方向が逆方向の縞状の磁区と呼ばれる領域に分かれるならば、反磁界がうち消し合って静磁エネルギーが低下して安定するのです

反磁界(demagnetization field)

- 磁性体表面の法線方向の磁化 成分をMnとすると、表面には単 位面積あたりσ= Mという大き さの磁極(Wb/m²)が生じる。
- 磁極からはガウスの定理によって全部でσ/μ。の磁力線がわき出す。このうち反磁界係数Nを使って定義される磁力線NMは内部に向かっており、残りは外側に向かっている。すなわち磁石の内部では、Mの向きとは逆方向の反磁界が存在する。
- 外部では磁束線は磁力線に一 致する。



反磁界係数N(近角強磁性体の物理より)

- $NOx, y, z 成分をN_x, N_y, N_z とすると、H_{di} = -N_i M_i / \mu_0 (i=x,y,z)$ と表され、 N_x, N_y, N_z の間には、 $N_x + N_y + N_z = 1$ が成立する。
- 球形: $N_x = N_y = N_z = 1/3$
- z方向に無限に長い円柱: $N_x = N_y = 1/2$ 、 $N_z = 0$
- ・ 無限に広い薄膜の場合: N_x= N_y= 0、N_z=1となる。
- 実効磁界 $H_{eff} = H_{ex} NM/\mu_0$





- $N \sigma x, y, z 成分 \delta N_x, N_y, N_z と する$ $\delta L, H_{di} = -N_i M_i / \mu_0 (i = x, y, z) と 表 d$ $h, N_x, N_y, N_z \sigma 間 には, N_x + N_y + N_z = 1 が 成 立 す る$
- 球形: $N_x = N_y = N_z = 1/3$
- z方向に無限に長い円柱: $N_x = N_y = 1/2$ 、 $N_z = 0$
- 無限に広い薄膜の場合: $N_x = N_y = 0$ 、 $N_z = 1$ となる。
- 実効磁界 $H_{eff} = H_{ex} NM/\mu_0$



(近角強磁性体の物理より)

反磁界と静磁エネルギー

- 磁化Mが反磁界-Hdのもとにおかれると U=M·Hdだけポテンシャルエネルギーが高くなる。
- 一様な磁界 H中の磁気モーメントMに働くトルクTは T=-MH sin θ
- 磁気モーメントのもつポテンシャル*E*は $U=\int Td\theta= -\int_0^{\theta} MH \sin\theta d\theta = MH (1-\cos\theta)$
- エネルギーの原点はどこにとってもよいので ポテンシャルエネルギーはU=-M・Hと表される。H=-Haを代入すると反磁界によるポテンシャルの増加は U=M・Ha

表面磁極の分割による静磁エネルギー の減少

- 結晶表面をxy面にとる
- 表面でz=0とする
- 磁区の磁化方向は±z
- 磁区のx方向の幅d
- 磁極の表面密度ω
 =IS 2md<x<(2m+1)d
 =-IS (2m+1)d
- 磁気ポテンシャルφを
 Laplaceの方程式で求める



- 境界条件
 (∂φ/∂z)_{z=-0}=ω/2µ₀
- 境界条件のもとにラプラス方程式を解くと $\varphi = \sum_n A_n \sin n(\pi/d) x \exp n(\pi/d) z$
- 係数 A_n は次式を満たすように決められる (π/d) $\Sigma_n n A_n \sin n(\pi/d) x = I/2 \mu_0$; 2md < x < (2m+1)d= - $I/2 \mu_0$; (2m+1)d < x < 2(m+1)d

$$\rightarrow A_n = 2I_s d/\pi^2 \mu_0 n^2$$

- $\varphi_{(x=0)} = (2I_{s}d/\pi^{2}\mu_{0}) \Sigma_{n} (1/n^{2}) \sin n(\pi/d)x$
- 単位表面積あたりの静磁エネルギー $\varepsilon = (2I_s^2/\pi^2\mu_0) \Sigma_n (1/n^2) \int_0^d \sin n(\pi/d)x$ $= (2I_s^2d/\pi^2\mu_0) \Sigma_{n=odd} (1/n^3) = 5.40 \times 10^4 I_s^2 d$

磁気異方性

- 磁性体は半導体と違って形状・寸法・結晶方位とか磁化の方位など によって物性が大きく変化する。
- 1つの原因は上に述べた反磁界係数で、形状磁気異方性と呼ばれます。反磁界によるエネルギーの損を最小化することが原因です。
- このほかの原因として重要なのが結晶磁気異方性です。結晶磁気 異方性というのは、磁界を結晶のどの方位に加えるかで磁化曲線 が変化する性質です。
- 電子軌道は結晶軸に結びついているので、磁気的性質と電子軌道 との結びつき(スピン軌道相互作用)を通じて、磁性が結晶軸と結び つくのです。半導体にも、詳しい測定をすると異方性を見ることがで きます。これに比べ一般に半導体の電子軌道は結晶全体に広がっ ているので、平均化されて結晶軸に依存する物性が見えにくいです。

結晶磁気異方性

- 磁化しやすさは、結晶の方位に依存する。
- 鉄は立方晶であるが、[100]が容易軸、[111]は困難軸



円板磁性体の磁区構造

- 全体が磁区に分かれることにより、
 全体の磁化がなくなっている。これが
 初磁化状態である。
- 磁区の内部では磁化は任意の方向 をランダムに向いている訳ではない。
- 磁化は、結晶の方位と無関係な方向 を向くことはできない。磁性体には磁 気異方性という性質があり、磁化が 特定の結晶軸方位(たとえばFeでは [001]方向および等価な方向)を向く 性質がある。
- [001]容易軸では図のように(001)面内では[100][010][-100][0-10]の4つの方向を向くので90°磁壁になる。
- [111]容易軸では





磁気異方性の大きい立方 晶円板の磁区構造 磁気異方性の大きい一軸晶 円板の磁区構造

(近角: 強磁性体の物理)

ヒステリシスと磁区



核発生

さまざまな磁区とマイクロマグネティクス



Fig. 21 さまざまな磁区

 Fig. 21は、結晶の対称性により磁区が変わる様子の 例として、結状磁区(stripe domain)と環流磁区 (closure domain)を示している。磁性体を微細化して 直径1µm付近になると、スピンは面内に分布して vortex状態となり中心部に垂直方向のスピン成分をも つようになる。さらに微細化すると単磁区になる。



 磁区の観察には、ビッター法といって、磁性微粒子を含むコロイドを 磁性体上に滴下して光学顕微鏡で観察する方法が古くから使われ ている。このほか磁気光学顕微鏡、ローレンツ電子顕微鏡、磁気力 顕微鏡、走査型ホール顕微鏡、走査型SQUID顕微鏡、スピン偏極 電子顕微鏡、X線MCD顕微鏡などで観察することが可能である。 Fig. 22には、いくつかの例について筆者のMFM観察結果を示す



Fig. 22 MFM で観察した微細ドットのスピン構造 (a) 縞状磁区(Co円形ドット 1.2μmφ)、(b) 環流磁区(パーマロイ正方 ドット 1.2μm)、(c) ボルテックス(パーマロイ円形ドット 300nmφ)、(d) 単磁区(Co円形ドット 100nmφ)

LLG 方程式を用いた マイクロ磁気解析

Saturation magnetization (Ms)	800 emu/cm^3
Exchange field (A)	$1 imes10^{-6}\mathrm{erg/cm^3}$
Anisotropic constant (Ku)	1000 erg/cm^3
Gyro magnetic constant (γ)	$-1.76 \times 10^7 \text{ rad/(s \cdot Oe)}$
Damping constant (α)	0.2
Easy axis	Y direction
Dot Size	200 nm×200 nm×100 nm
Number of dot	1
Mesh size	$10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$



$$H_y = 10 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe}$$













Magnetic moment

- dv **M**

Force gradient

Isolated square dot





Spin structure



-divM

Calculation of a single dot

Four-dot system



Force gradient image

Spin distribution image
Comparison between MFM and simulation of spin distribution

- Simulation was carried out in the model structure consisting of four square dots with a dimension of 200 nm × 200 nm × 20 nm with 50nm separation between dots.
- The calculated spin structure shows a closure domain structure with the 90°-wall appears.
- The chirality of the spin direction in adjacent dots is opposite to each other as shown by white arrows.
- The Z-component forcegradient image taking into account the tip-sample interaction is overlapped





MFM image with low-moment tip (CoPtCr/240 Å in HV)

Spin distribution image with the force-gradient image overlapped

Inversion of chirality

Calculated magnetization configuration of Y-shaped permalloy dot • Single domains appear in two arms.



Calculated magnetization configurations of Y-shaped permalloy mirror-dots

Calculation parameters

Width: 200 nm Thickness: 40 nm Easy axis: X 1000 erg/cm³



-div**M**



Experimental MFM images

- Calculated spin-flows similar to experimental result
- Vortices with same chirality appear at the ends of all arms.
- Chirality of adjacent dot shows a mirror-reflection.



Force gradient



Single dot —div**M**

おわりに

- 磁性特有のテクニカルタームがあるが、慣れれば それほど難しいものではない。
- 大部分の話は、量子力学なしでも理解できる。電磁気学の知識があればよい。
- 応用につながるのは、磁区、磁壁の物理である。
- メゾスコピック系では、量子的な現象が現れる。これが、得意なスピン依存伝導現象をもたらす。



- 中村 伝:「磁性」、槙書店(1965)
- 金森順次郎:「新物理学シリーズ 磁性」、培風館(1969)
- 芳田 奎:「物性物理学シリーズ 磁性I,II」、朝倉書店(1972)
- 太田恵造:「磁気工学の基礎I,II」、共立全書(1973)
- 近角聡信編:「磁性体ハンドブック」、朝倉書店(1975)
- 近角聡信:「強磁性体の物理(上•下)」、裳華房(1977, 1984)
- 芳田 奎:「磁性」、岩波書店(1991)
- 高梨弘毅:「初等磁気工学講座」、日本応用磁気学会(1996)
- 川西健次郎編:「磁気工学ハンドブック」、朝倉書店(1999)
- 近桂一郎、安岡弘志編:「実験物理学講座6 磁気測定I」、丸善(2000)