

磁石に親しもう (3)

佐藤勝昭



Eri Ando

1. はじめに

前回は、原子磁石と分子場理論の立場に立って、交換相互作用で原子磁石がそろえ合って強磁性が生じること、磁気転移温度（キュリー温度）以上の温度では、常磁性となり、キュリー・ワイスの法則が成り立つことを述べました。

今回は、金属磁性体のように、磁気モーメントを担う電子が原子の位置に束縛されないで雲のように磁性体全体に広がって分布するイメージに立って、鉄の磁性について学びます。このような系では、電子のエネルギーをバンドで扱う必要があります。化学系の初学者にとって、バンド理論はなじみが薄いと思いますので、バンド理論の手ほどきを文末に付録として紹介しました。

2. 鉄の強磁性の起源

表1は、さまざまな強磁性体の強磁性転移温度 T_c と原子当

表1 さまざまな強磁性体のキュリー温度 T_c と原子当たりの磁気モーメント n_e

強磁性体	構造	T_c (K)	n_e (μ_B)	電気伝導性
Fe	bcc	1043	2.219	金属
Co	hcp	1404	1.715	金属
Ni	fcc	631	0.604	金属
MnBi	NiAs	630	3.52	金属
PtMnSb	Heusler	582	5.14	金属
Cr ₃ Te ₄	NiAs	316	1.79	金属
CdCr ₂ Se ₄	spinel	129.5	3.0	半導体
EuO	NaCl	77	7.0	半導体
CrBr ₃	trigonal	32.5	2.8	絶縁体

りの磁気モーメント n_e をまとめたものです。半導体や絶縁体では、原子当たりの磁気モーメント（ボーア磁子 μ_B 単位）は、原子の磁気モーメントにほぼ一致しますが、高い転移温度を示すFe, Coなど遷移金属やCr₃Te₄, MnBiなど金属間化合物では、原子当たり磁気モーメントは、かなり小さな非整数値をとることがわかります。

以下では、金属磁性体の代表格であるFeに焦点を当てて、その磁性の起源に迫ります。

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原子当たりの磁気モーメントの大きさはいくつになるのでしょうか。

鉄原子は、Arの閉殻[1s²2s²2p⁶3s²3p⁶]の外殻に3d⁶4s²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ています。

2個の4s電子のスピンは打消しています。3d電子が6個なので図1に示すように、フントの規則によって全スピン角運動量は $S=4 \times 1/2=2$ です。

したがって、原子当たりの磁気モーメントの大きさ μ は $\mu=2S\mu_B=4\mu_B$ となるので $n_e=4$ となるはずですが、

ところが、実験から求めた鉄1原子当たりの磁気モーメントは表1に示すように2.219 μ_B しかありません。鉄だけで

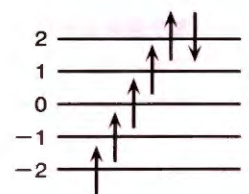


図1 フントの規則による3d⁶電子系のスピンの配置

なく、コバルトCo (1.715 μ_B) やニッケルNi (0.604 μ_B) で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。

金属では、電子が原子位置に束縛されないで金属全体に広がって「金属結合」に寄与しています。その結果、電子のエネルギーの値は帯状になり、バンドで表されるのです。

3. 非磁性金属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。電子はフェルミエネルギー E_F まで占有しています(付録記事参照)。

図2aはアルカリ金属の状態密度を電子のエネルギーに対してプロットしたものです。アルカリ金属のs軌道は結晶全体に広がり自由電子に近い状態です。この場合の状態密度はバンドの底 E_c から測った電子エネルギーの平方根で表されます。電子は図2aで陰を付けた部分を占有します。

これに対し、Feなど遷移金属ではs, p電子のほかに3d電子をもちますが、3d電子は比較的原子付近に局在化しているので、図2bに示すように幅が狭く状態密度が大きなバンドとなってs, pバンドに重なって現れ、図2bのようになります。

強磁性体のバンドを考えるには、電子のスピンを考慮しなければなりません。上向きスピンの電子のつくるバンド

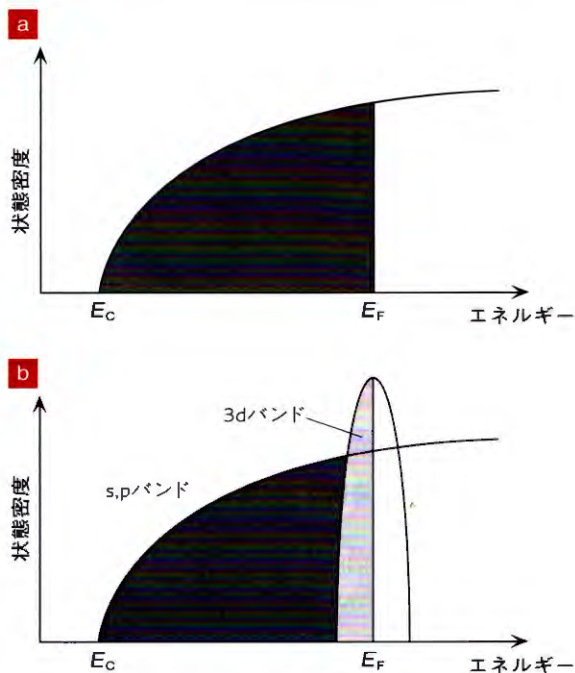


図2 a) アルカリ金属の状態密度曲線と、
b) 遷移金属の状態密度曲線

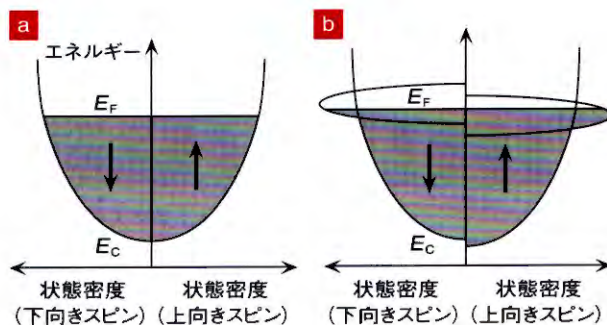


図3 a) 非磁性金属、b) 強磁性遷移金属の
バンド状態密度の模式図

と下向きスピンの電子がつくるバンドに分けて考えるのです。図3はスピンを考慮した状態密度曲線です。右半分が上向きスピン、左半分が下向きスピンの電子の状態密度です。

磁性をもたない金属では、図3aに示すように上向きスピンと下向きスピンの状態密度曲線は、左右対称となります。一方、強磁性金属の状態密度は図3b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の状態密度曲線の縦軸(エネルギー)位置が上下にずれています。このずれは、3dバンドにおいては大きく、s, pバンドでは小さいと考えられます。

上向きスピンバンドと下向きスピンバンドのずれは、電子間の交換相互作用から生じ、交換分裂(exchange splitting)とよばれます。

3d電子系の方がs, p電子系より大きな交換分裂を示すのは、3d電子系の電子雲の広がりがs, p電子系の広がりに比べて小さいため電子どうしの間のクーロン相互作用が大きいことによります。

4. バンドモデルでわかる鉄の磁気モーメント

上の考えに従うと、上向きスピンバンドと下向きスピン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ります。すなわち

$$\mu = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B \quad \text{①}$$

です。図4は3d遷移金属および合金における原子当たりの磁気モーメントの大きさをボーア磁子単位で、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)です(文献1)。図に示すように、3d遷移金属の原子当たりの磁気モーメントは整数ではない値を取ります。Feでは2.219 μ_B 、Coでは1.715 μ_B 、Niでは0.604 μ_B です。このような非整数の磁気モーメントは、上述のように上向きスピン電子と下向きスピン電子のバンド占有の差として説

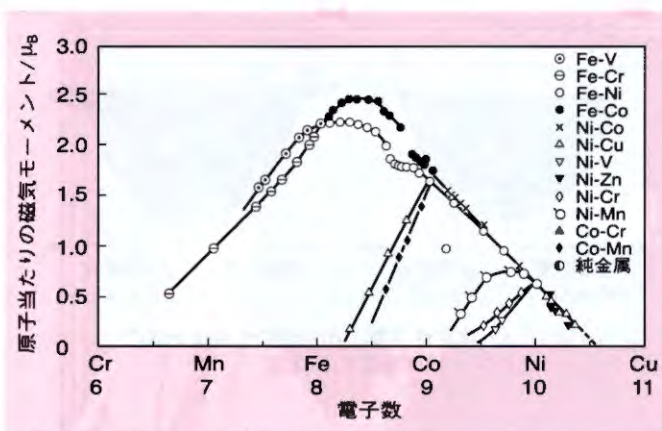


図4 スレーター・ポーリング曲線

明できます。

このような考え方をモデルの提唱者にちなんでストナーモデルといいます(文献2)。Feは体心立方構造(bcc)、Coは六方稠密構造(hcp)、Niは面心立方構造(fcc)というように、構造が異なりバンド構造の詳細も異なるので、同じバンド構造における占有のみで磁性を説明するのは正しくありませんが、現在では、それぞれのバンド構造を第一原理計算から導くことができ、交換分裂の大きさや、モーメントの大きさが理論的に求められています。

図5は小口多美夫によりFLAPW法*で計算されたFeのバンド分散曲線(上)と状態密度曲線(下)です(文献4)。上向きスピンの狭い3dバンドがフェルミエネルギー E_F の直下にあり、下向きスピンの狭い3dバンドが E_F の直上にあることがわかります。これらの計算結果は、光電子分光によって実験的に検証されています。

5. まとめ

今回は、バンド電子モデルに立って、遷移金属の強磁性について述べました。

後ほどの回で、スピントロニクス of 最近の展開について述べますが、現在ハードディスクドライブの再生用磁気ヘッドに使われているTMR(トンネル磁気抵抗)素子の原理を理解するにもバンドの知識が必要です。

化学系の初学者のために、付録として、バンド電子モデルの手ほどきを述べます(文献3)。

参考文献

1. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **49**, 537 (1936) および L. Pauling,

* Full potential Linearized Augmented Plane Wave. フルポテンシャル化されたLAPW法のこと。全電子計算手法のなかでは、最も精度の高い結果を与えるバンド計算手法。

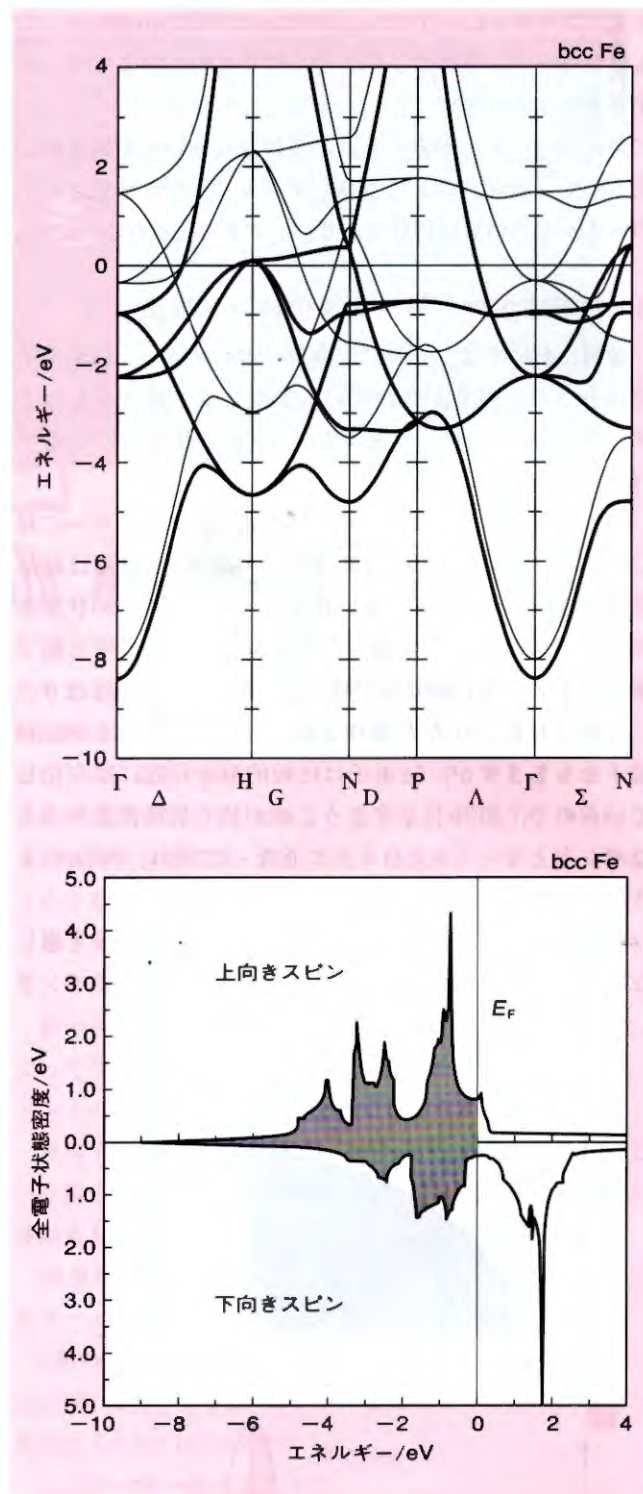


図5 上) Feのスピンの偏極バンド構造と、下) 状態密度曲線

Phys. Rev., **54**, 899 (1938).

2. E. C. Stoner, *Proc. Royal Soc. A*, **165**, 372 (1938), **169**, 339 (1939).

3. 佐藤勝昭著、『磁気工学超入門』, 第2章付録A, 共立出版(2014).

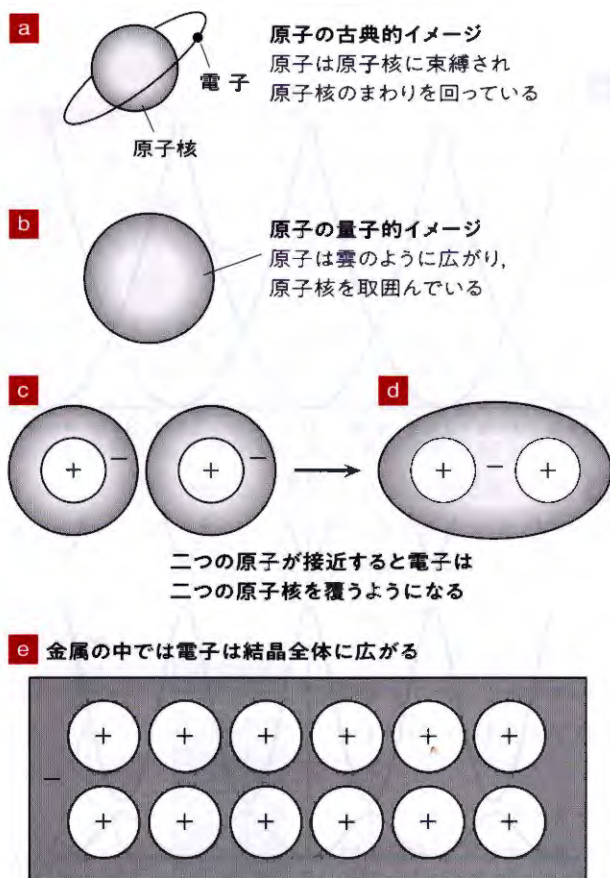
4. 小口多美夫氏のご厚意による。

付録 バンド電子モデルの手ほどき

古典的には、電子は、図A1 (a) に示すように、プラスの電荷をもつ原子核にクーロン力で引きつけられてそのまわりを回っているイメージですが、量子力学によれば、電子は (a) のようなシンプルな形ではなく、(b) に示すように雲のように広がって原子核のまわりを取囲んでいると考えます。原子が2個寄り集まり (c) から (d) のように接近すると、電子は隣の原子の位置にまで広がります。金属では (e) のように原子が接近して並んでいるので、電子が隣の原子、さらにその隣の原子へと広がっていきます。

このため、ある原子の位置にほかの原子からきた負電荷をもつ電子がくると原子核との間のクーロン力が遮蔽されて、もともといた電子に対する束縛力が弱くなり、電子はもっと広がってついには結晶全体に広がるのです。

原子核は電子の海に浮かんでいて、規則的に並びます。こ

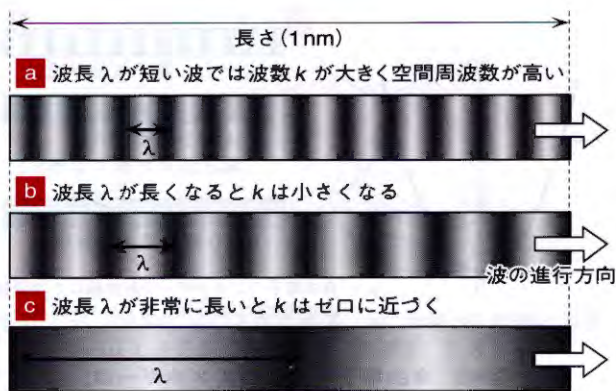


二つの原子が接近すると電子は二つの原子核を覆うようになる

e 金属の中では電子は結晶全体に広がる

金属原子が接近すると電子が原子核の束縛から離れ、結晶全体に広がる。

図A1 金属中の電子の描像



波数は空間周波数である。

図A2 バンド理論では、電子の波長の代わりに電子の波数 k を使って表す

れが「金属結合」です。ナトリウムNaは、外殻電子を1個もつ単純な金属ですが、 1 cm^3 当たりになると 2.5×10^{22} 個もの電子をもちます。これが金属の自由電子のイメージです。

自由電子の波数

金属の自由電子は、平面波として扱うことができます (図A2)。電子の運動量 p と電子の波の波長 λ の関係は、 $p = h/\lambda$ で与えられます。ここで h はプランク定数です。バンド理論では、波長の代わりに、波長の逆数に 2π をかけた $k = 2\pi/\lambda$ を用います。 k は波数とよばれ、単位長さにくいつ波が存在するかを表します。いわば空間周波数です。

図A2において、 1 nm の長さの中の波の数を考えます。(a)では $\lambda = (1/12)\text{ nm}$ で $k = 2\pi \times 12 \times 10^9\text{ m}^{-1} \approx 7.5 \times 10^{10}\text{ m}^{-1}$ 、(b)では $\lambda = (1/8)\text{ nm}$ なので、 $k \approx 5 \times 10^{10}\text{ m}^{-1}$ 、(c)では $\lambda = (1/2)\text{ nm}$ なので、 $k = 1.25 \times 10^{10}\text{ m}^{-1}$ となり、波長が短いほど単位長さの中に多くの波が入るので波数 k は大きく、波長が長いと波数 k は小さくなります。

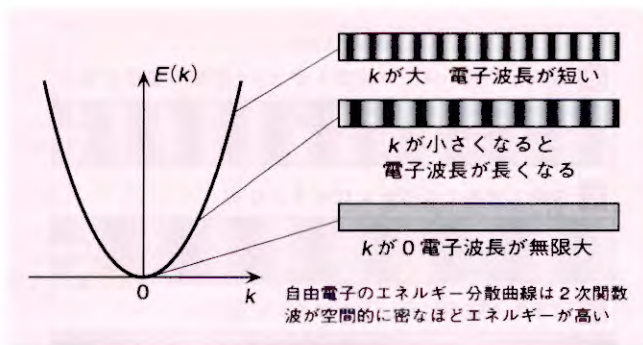
自由電子の運動エネルギーは？

速度 v をもって運動している質量 m の粒子の運動エネルギー E は、 $E = (1/2)mv^2$ で表されますが、運動量 $p = mv$ を使って書き直すと、 $E = p^2/2m$ で表されます。

波の運動量はプランク定数 h を用いて $p = h/\lambda$ で表されるので、 $p = (h/2\pi)(2\pi/\lambda) = \hbar k$ と書き直せます。ここで \hbar はプランク定数 h を 2π で割った物理定数です。したがって、自由電子のエネルギーは波数 k の関数として、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{A} \cdot 1)$$

と書き表せます。つまり、自由電子の波のエネルギーは波数 k の2次関数で表されるのです。式(A・1)を図示したのが図



図A3 自由電子の波動のエネルギーは、波数 k の二乗に比例する

A3です。このように横軸を波数で表す方法を、 k 空間での表示とよびます。

周期ポテンシャルのもとでバンドが生じる

結晶には、図A4 (a) のように空間的に周期的に並んだ正電荷をもつ原子核が存在し、(b) のような周期的なポテンシャルエネルギー $V(x)$ が生じます。

シュレーディンガー方程式は、 $p = \hbar \frac{\partial}{\partial x}$ を用い

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + V(x)\psi = E\psi \quad (\text{A} \cdot 2)$$

となります。周期ポテンシャル中の電子の波動関数は、原子配列の周期（格子定数）をもつ周期関数 $u(x)$ で振幅変調された平面波で表すことができ、式で書くと

$$\psi = u_k(x) e^{ikx} \quad (\text{A} \cdot 3)$$

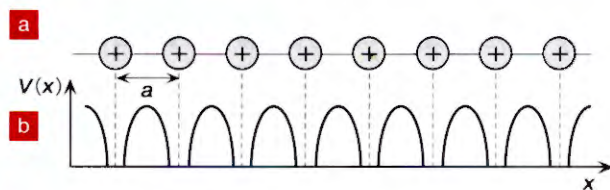
です。波動関数がこのように書き表されることをブロッホの定理、関数をブロッホ関数とよびます。

関数 $u_k(x)$ は周期 a をもつ周期関数なので、

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (\text{A} \cdot 4)$$

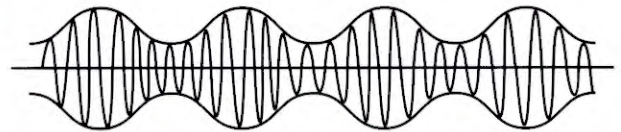
の関係が成り立ちます。

図A5は、ブロッホ関数の空間的な変動を表します。格子の周期で振幅変調された波で表されます。



原子核の位置ではクーロン引力のため、ポテンシャルエネルギーが低下する。

図A4 周期的ポテンシャル



平面波の波動関数が格子の周期関数で振幅変調された波となっている。

図A5 ブロッホ関数の模式図

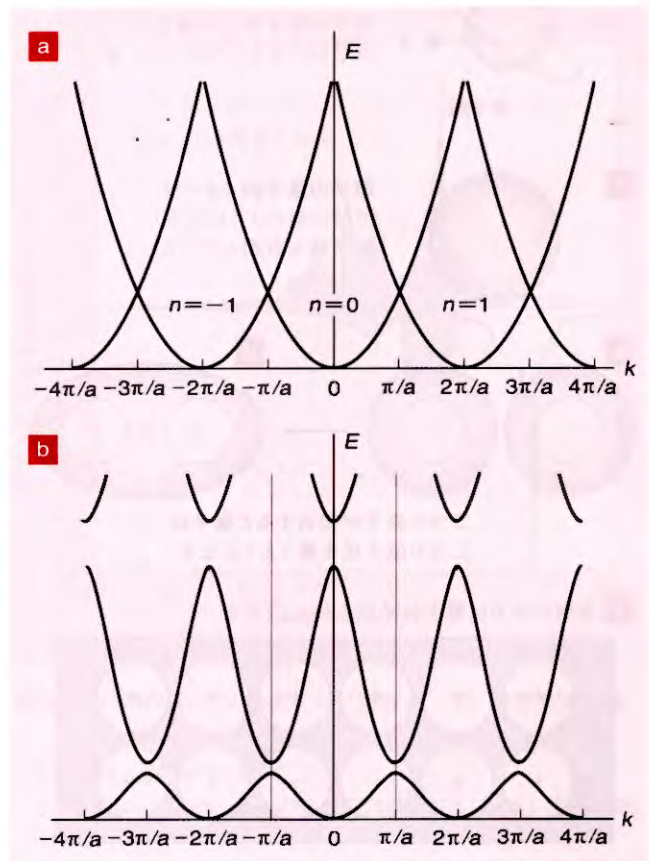
いま、式 (A・2) においてポテンシャル $V(x)$ を0とおいた極限（空格子近似）を考えます。このときブロッホ関数の固有エネルギーは式 (A・1) ではなく、

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k + na^*)^2 \quad (\text{A} \cdot 5)$$

で与えられます (n は任意の整数)。ここで a^* は逆格子の単位格子の大きさで

$$a^* = \frac{2\pi}{a} \quad (\text{A} \cdot 6)$$

で表される k 空間の格子定数です。結晶中の電子のエネル



a) 空格子近似, b) 周期ポテンシャル考慮。

図A6 ブロッホ関数に対応する電子バンド分散

ギーは、図A6(a)のように k に任意の逆格子 na^* を付け加えた量の2次曲線で表されます。

ここで、周期ポテンシャルを導入すると、 $n=0$ のエネルギー曲線に対応する波動関数と、 $n=1$ のエネルギー曲線に対応する波動関数との間に相互作用による混じりが起き、図A6(b)のように、エネルギー分散曲線の交点付近で反発するような形となり、バンドギャップが生じます。

周期ポテンシャルのもとでの電子のエネルギー分散曲線は、図A6(b)に示したように、逆格子の周期で繰返されるので、1周期分(これを第一ブリルアン域という) $[-\pi/a, \pi/a]$ の範囲を切り出した図A7のエネルギー分散図を使うのが普通です。

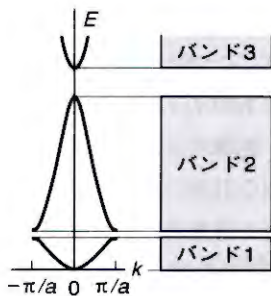
電子のエネルギーが取りうる値は、右図の網をかけたところに示すように幅をもっており、エネルギー帯(バンド)とよび、バンドとバンドの間の電子が取れないエネルギー範囲をバンドギャップとよびます。各バンドにはスピンも入れて2個の状態があるので、Naの場合、外殻電子は3s電子1個がバンド1の半分だけを占有し、バンド1が伝導帯となります。ちなみに、半導体のシリコンでは4個の外殻電子がバンド1とバンド2を占有し価電子帯となる一方、バンド3は電子が占有しない伝導帯となります。

状態密度(DOS)曲線とは?

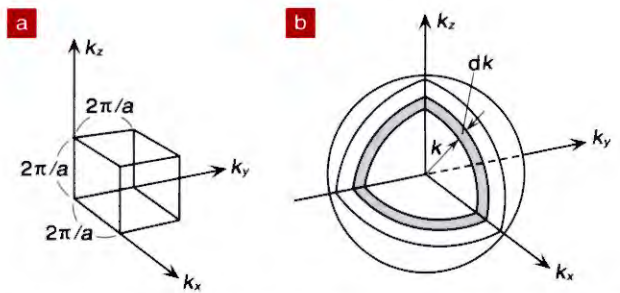
バンド構造において、 E と $E+dE$ の間のエネルギーに電子の取りうる状態がどれくらいあるかを表すのが状態密度(DOS: density of states) $N(E)$ です。状態密度はそこを実際に電子が占めているかどうかにかかわらず、バンド構造が決まれば決まるもので、いわば座席のようなものです。

長さ a の立方体に閉じ込められた自由電子においては、図A8(a)のように、波数 k の x, y, z のどの成分についても逆格子 $2\pi/a$ を単位として等間隔に飛び飛びの値を取ります。したがって、 k 空間における一辺 $2\pi/a$ の立方体には、 \uparrow スピン電子と \downarrow スピン電子の二つの状態が含まれると考えられます。一方、エネルギー E と波数 k の間には式(A・1)の $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ の関係が成り立ち、 $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ なので、 E が与えられると波数ベクトル k は半径 k の球面上にあります。

したがって、 E と $E+dE$ の間のエネルギー幅に電子の取りうる状態の数を計算するには、波数ベクトルの長さが k の球と $k+dk$ の球の間にある



図A7 第一ブリルアン域におけるバンド構造



図A8 a) k 空間における単位格子、b) 半径が k の球と半径が $k+dk$ の球の間にある球殻(色部分)を考える

状態の数を計算すればよい。図A8(b)の半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻の体積($4\pi k^2 dk$)の中に含まれる単位体積 $(2\pi/a)^3$ の立方体の数は $4\pi k^2 dk / (2\pi/a)^3$ であるが、スピンも含めるとこの2倍の状態の数があります。これは E と $E+dE$ の間のエネルギー領域に含まれる状態数 $N(E)dE$ に等しいはずなので、

$$N(E)dE = \frac{8\pi k^2}{(2\pi/a)^3} dk$$

ここで、 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ より $dE = (\hbar^2 k / m) dk$ となり、上の式に代入することにより、

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{a^3 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (\text{A} \cdot 7)$$

となり、放物線形のバンドにおいて状態密度曲線はエネルギーの平方根に比例することが導かれました。

フェルミエネルギー

上で導いた状態密度(電子の席)に電子を置いていくと、どの席まで満たされるかを考えてみましょう。金属の電子系において結合に使われる電子の密度を n とすると、価電子はエネルギー0からこの状態密度曲線に従って占有していき、満たされた席の数が全部で $N = na^3$ 個になるまで占めていきます。このときの占められた一番上のエネルギーをフェルミエネルギー(Fermi energy) E_F とよびます。フェルミエネルギーは、

$$N = \int_0^{E_F} N(E) dE \quad (\text{A} \cdot 8)$$

によって決定されます。この式に式A・7の $N(E)$ を代入して積分を実行すると、フェルミエネルギーとして

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi N}{a^3} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi n)^{2/3} \quad (\text{A} \cdot 9)$$

が得られます。