

連載講座

超入門 ようこそ、まぐねの国に
第3回 鉄はなぜ強磁性になるのか？Ultra-Primer: Welcome to Land of Magnetism
Chapter 3 Why Is Iron Ferromagnetic?

佐藤勝昭 (独)科学技術振興機構

K. Sato, Japan Science and Technology Agency

Tel: +81-3-3512-3547, Fax: +81-3-3512-3548, E-mail: katsuaki.sato@nifty.com

The third chapter is dedicated to show why iron is ferromagnetic. We discuss origin of ferromagnetism in terms of spin-polarized band for magnetic metals. We also discuss ferromagnetism in magnetic insulators using molecular field theory. A brief review of band theory is given in appendix for beginners.

はじめに

まぐねの国の探索. この回は、なぜ鉄は強磁性になるかです。鉄は金属磁性体なので、スピン偏極バンドの考えを使って強磁性を説明します。次いで、絶縁性磁性体の強磁性を分子場理論で説明します。なお、バンド理論の初心者のために簡単な解説を付録につけました。

第3章 鉄はなぜ強磁性になるのか？

3.1 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。

前回、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。

原子磁石どうしにそろえ合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。磁界を加えると少しずつ磁化が磁界のほうを向いて磁化が誘起されます。これを常磁性といいます。

前回、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る(これを軌道角運動量の消失という)ことを学びました。

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合う力が働いたら、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。

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。第2回に述べたように、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、Fig.1に示すように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原子当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($0.604 \mu_B$)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。

第2回に「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」

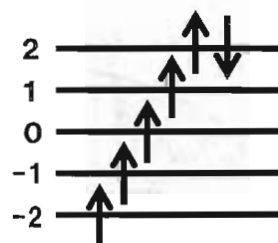


Fig. 1 フントの規則による3d電子系のスピンの配置

という質問があり、「項を改めてお答えする」と書きましたが、それが今回です。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ないで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)」といいます。これに対し、原子磁石の考えに立って話を進めるやり方を「局在電子モデル (localized electron model)」といいます。

物理系・電気電子系の読者は、固体物理学および半導体物性を始めに学んでおられるので、バンド電子モデルから出発したほうが入り込みやすいでしょう。一方、化学系の読者は、原子や分子から出発する「局在電子モデル」のほうがなじみ深いかもしれません。本稿では、鉄の磁性がテーマなので、「バンド電子モデル」から話をスタートします。バンドに土地勘がない初学者のために、付録Aでバンドモデルの手ほどきを扱いました。

鉄酸化物の多くは電気的に絶縁性です。この場合は、電子が遍歴することにより得するエネルギーより電子間のクーロン相互作用が強いため、電子は物質全体に広がることなく、原子付近にとどまっているので「局在電子モデル」で扱うほうが好都合です。今回の後半では、分子場理論で局在電子系の強磁性を説明します。

3.2 非磁性金属のバンド構造と磁性金属のバンド構造

金属の電子エネルギーは、付録Aに示すように、自由電子から出発して、周期ポテンシャルを取り込み、電子状態を求めると帯状になります。これをバンドといいます。

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。

Fig. 2 (a) はアルカリ金属 (例えば, K, Na) の状態密度

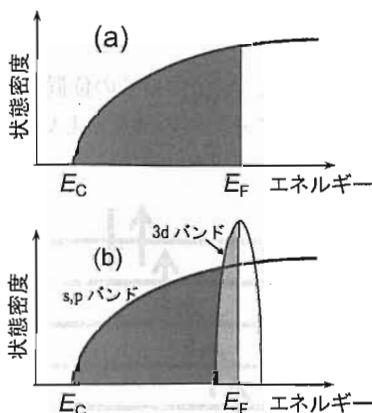


Fig. 2 (a) アルカリ金属の状態密度曲線と(b) 遷移金属の状態密度曲線

(density of states; DOS) を電子のエネルギーに対してプロットしたものです。DOSとは、付録A-5に示すように、単位エネルギー幅の中に何個の電子状態が入るかを表すものです。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DOSはバンドの底 E_C から測った電子エネルギーの平方根 $(E - E_C)^{1/2}$ で表されます。電子は Fig. 2 (a) で陰をつけた E_C から E_F までを占有します。

これに対し、Feなど遷移金属ではs, p電子のほかに部分的に占有された3d電子殻をもちますが、3d電子は、比較的原子付近に局在化しているため、Fig. 2 (b) に示すように幅が狭くDOSが高いバンドとなって、spバンドに重なって現れます。Fig. 2 (b) は、磁性をもたない場合の遷移金属のバンド状態密度図を模式的に描いた概念図です。

磁性体のバンド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作るバンドと下向きスピンの電子が作るバンドに分けて考えるのです。

Fig. 3にはスピンを考慮したDOS曲線を示します。慣習に従って、Fig. 2を90度回転して、縦軸にエネルギーを、横軸に状態密度をとって表します。右半分が上向きスピン、左半分が下向きスピンをもつ電子のDOSです。

通常非磁性金属では、Fig. 3 (a) に示すように上向きスピンと下向きスピンのDOSは等しく、左右対称となります。一方、強磁性金属の場合のDOSは Fig. 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のDOS曲線のエネルギー位置がずれています。このずれは、3dバンドにおいては大きく、sp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) と呼ばれます。交換相互作用については付録Bを参照してください。3d電子系のほうがsp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sp電子系の広がりに比べて小さいため電子同士の間のクーロン相互作用が大きいことによります。

Q&A

Q1: クーロン相互作用が大きいと交換相互作用も大きい

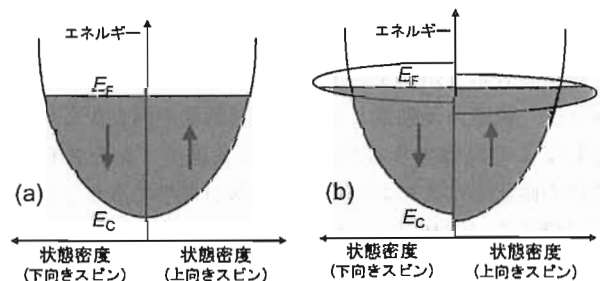


Fig. 3 (a) 非磁性金属、(b) 強磁性遷移金属のバンド状態密度の模式図

のですか？ 両者の関係がわかりません。

A1: 磁性体中の磁気モーメントが互いに向きをそろ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。(詳細は付録B-1を参照してください。) したがって、交換相互作用は、クーロン相互作用に比例するのです。

3.3 鉄の磁気モーメントはバンドモデルで説明できる
 遍歴電子モデルでは、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。

Fig. 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。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

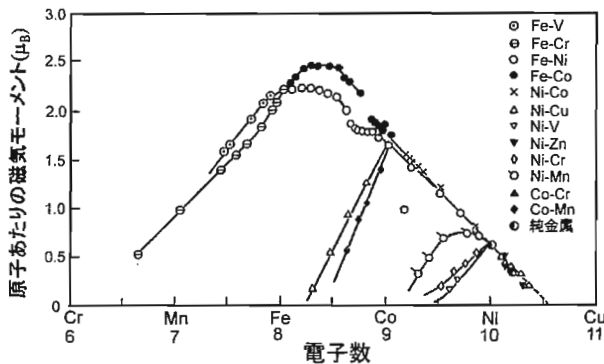


Fig. 4 スレーター・ポーリング曲線

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明できます。このような考え方を、ストーナーモデル²⁾といいます。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を考え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。

一例として Fig. 5 に小口により FLAPW 法で計算された Fe のバンド分散曲線 (a) と状態密度曲線 (b) を示します。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。

Q&A

Q2: Fig. 5 (a) 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。

A2: 付録A-3に記したようにエネルギーバンド分散曲線

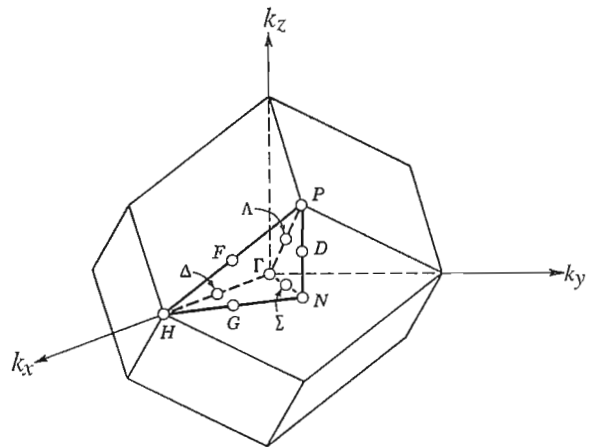


Fig. 5 (c) bcc 構造のブリルアンゾーン (BZ)

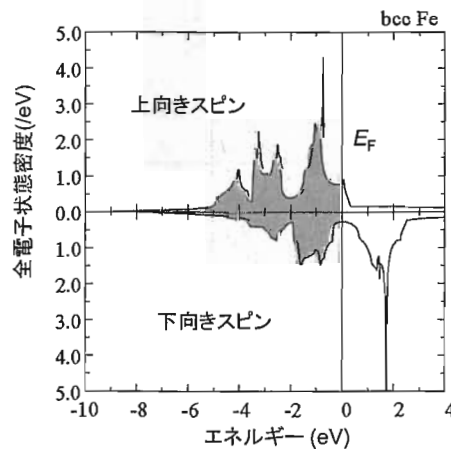
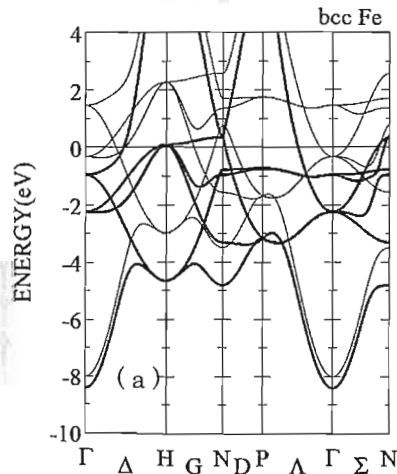


Fig. 5 (a) Fe のスピンの偏極バンドの分散曲線。太線：上向きスピン，細線：下向きスピン。(b) スピンの偏極状態密度曲線 (小口多美夫氏のご厚意による)

の横軸は電子の波の波数 k です。結晶の周期性のため、付録Fig. A6のように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。

付録のFig. A6の場合は1次元でしたが、3次元になるとBZは複雑な形になります。Fig. 5(c)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)から方向に H 点に至る直線には Δ という名前がついています。

Fig. 5(a)の $E-k$ 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。 $(a^*$ は逆格子の格子定数です)

Q3: バンド分散曲線って何に役立つのですか

A3: 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はたいそう役立つということです。Fig. 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。

(1) 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るけれども、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単位を作ります。これによって、Au/Fe/Au超薄膜の磁気光学スペクトルにおけるピーク構造の層厚依存性が説

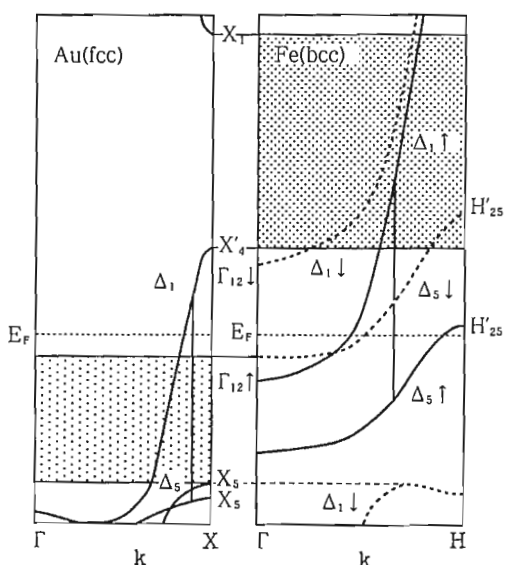


Fig. 6 Fe/Au接合におけるバンド構造の接続

明されました³⁾。

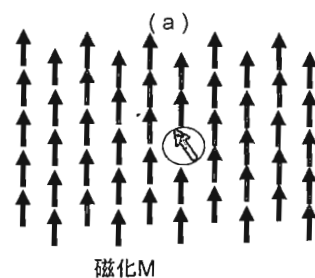
(2) 同様に、Fe/MgO/Feのトンネル素子においては、Feの $\langle 100 \rangle$ 方向の sp 電子(Δ_1 バンド)がトンネルに寄与するのですが、フェルミ準位 E_F においては上向きスピンバンドにはこの Δ_1 バンドが存在するのに対し、下向きスピンバンドには存在しません。このため、磁化が平行のときはトンネルするが、反平行のときには全くトンネルできない、したがって大きなTMRを得るのです⁴⁾。このためには、電子の Δ_1 対象性が保たれていることが必要で、アモルファスの Al_2O_3 では散乱によって対称性が保たれないため、大きなTMRが得られなかったのですが、単結晶MgOを使うことでこれが可能になったのです。

3.4 自発磁化が生じるメカニズム：局在電子モデル

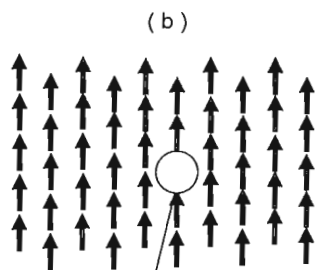
3.3では金属の強磁性の発現がスピン偏極したバンドにおける上向きスピン電子と下向きスピン電子の数の差によって説明されました。

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として、自発磁化の大きさが説明できます。それではなぜそろえ合うのでしょうか? 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⁵⁾。

ワイスは、Fig. 7 (a)に示すように、強磁性体の中から一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。



磁化M



周りからの磁場 $H_{eff}=H+AM$ が働く

Fig. 7 ワイスの分子磁界の考え方

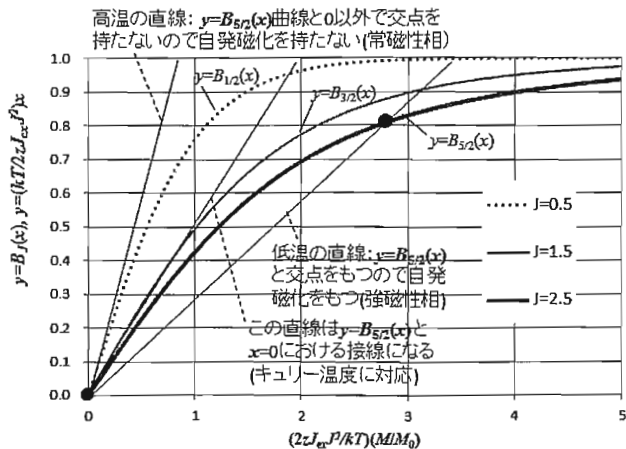


Fig. 8 分子場近似による自発磁化の求め方. 横軸は kT で規格化した磁化. 曲線はブリルアン関数.

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 $A = 2zJ_{\text{ex}}J/(N(g\mu_B)^2)$ 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 $M_0 = N g \mu_B J$ で規格化して,

$$M/M_0 = B_J(g\mu_B H_{\text{eff}} J / kT) \quad (1)$$

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^{*1} 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 $H_{\text{eff}} = AM$ を式(1)に代入し

$$\begin{aligned} M/M_0 &= B_J(g\mu_B AM J / kT) \\ &= B_J((2zJ_{\text{ex}} J^2 / kT) M/M_0) \end{aligned} \quad (2)$$

が成立しなければなりません.

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, 式(2)は

$$y = (kT / 2zJ_{\text{ex}} J^2) x \quad (3)$$

$$y = B_J(x) \quad (4)$$

の連立方程式となります.

これを図解したのが Fig. 8 です. Fig. 8 の曲線は式(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, Fig. 8 の細い直線は, 式(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.

自発磁化が生じるのは, 直線(3)と曲線(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

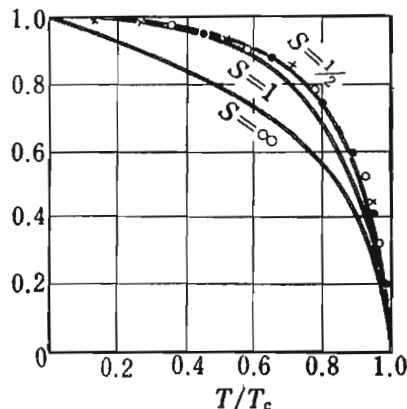


Fig. 9 自発磁化の温度変化. \times は鉄, \bullet はニッケル, \circ はコバルトの実測値, 実線は J としてスピン $S = 1/2, 1, \infty$ をとったときの計算値.

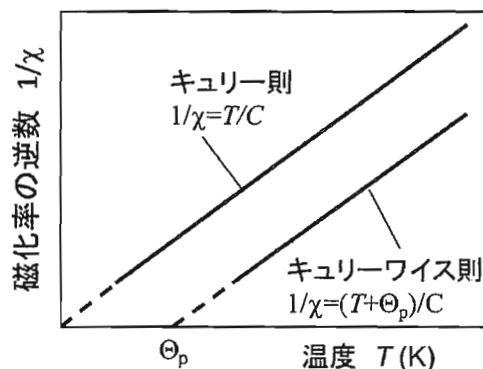


Fig. 10 キュリーの法則とキュリーワイスの法則

は存在しません.

Fig. 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.

3.5 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,

$$\chi = C/T \quad (5)$$

で与えられます. $1/\chi$ を T に対してプロットしたとき Fig. 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

$$\chi = C/(T - \theta_p) \quad (6)$$

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 Fig. 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.

キュリーワイス則はワイスの分子場理論に基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

*1 ブリルアン関数とは $B_J(x) = \{(2J+1)/2J\} \coth((2J+1)x/(2J)) - (1/2J) \coth(x/2J)$ で定義される関数である.

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,

$$\chi = M/H = C/(T - \theta_p) \quad (7)$$

となって, キュリー-ワイス則が導かれました.

Q&A

Q4: 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

A4: 遍歴電子で考えるか, 局在電子で考えるかの分け方は, 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ため, 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, しかし, 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, これをモット局在といいます. 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.

Q5: 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?

A5: 鉄やニッケルの 3d バンドは, Fig. 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, 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いだしました. 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 (付録 B-3 参照) 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⁶⁾. 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.

Q6: 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

A6: 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⁷⁾.

Q7: 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?

A7: 「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.

3.6 第3回の終わりに

第3回は鉄がなぜ強磁性になるかを出発点にして, 磁気秩序と自発磁化の起源について探索しました. 遍歴磁性を出発点としたのは, 実用的な磁性体の大部分は金属または合金であること, および, スピンエレクトロニクスにおいては, バンドモデルが出発点になっていることなどを考慮したからです. バンドモデルの基本については付録 A で手ほどきをしましたが, 詳しくは固体物理学の教科書をお読みください.

局在電子系における磁気秩序を考えるには, 交換相互作用について論じる必要があるのですが, 紙数の制限もあるので本文では扱わず, 付録 B で簡単に解説しました.

付録 A: バンドモデルの手ほどき

A-1 金属の電子と金属結合

原子の中の電子は Fig. A1(a) に示すように, クーロン力によって原子核 (プラスの電荷) に引きつけられてその周りを回っているイメージですが, 量子力学によると, 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周りを取り囲んでいるというのです. 原子が 2 個寄り集まって, (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ますから, 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, よそからきたマイナスの電荷をもつ電子が原子の位置にいて, 原子核からのクーロン力が弱まって, もともといた電子に対する束縛力が弱くなります. すると電子は, もっと広がって, ついには結晶全体に広がります. 原子核は電子の海に浮かんでいて, 規則的に並びます.

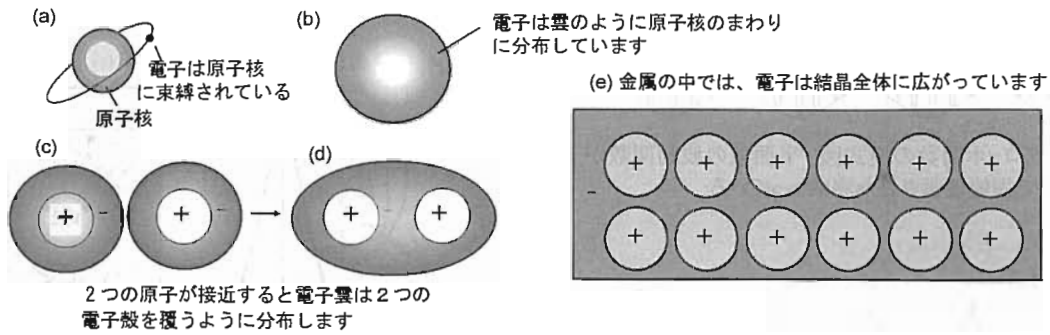


Fig. A1 金属中の電子の描像. 金属原子が接近すると, 電子が原子核からの束縛を離れて, 隣接原子, さらには結晶全体に広がる.

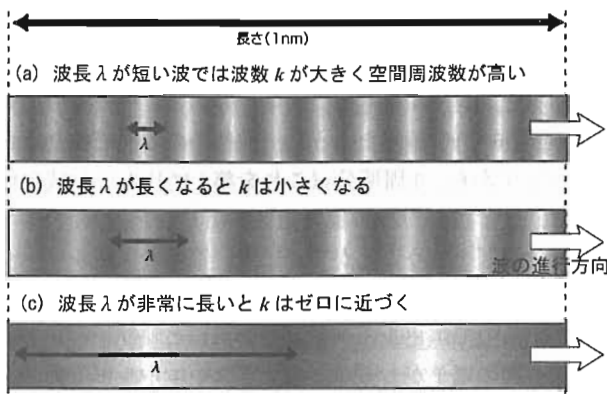


Fig. A2 電子の波数 k は, 空間における周波数のようなものです.

これが「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 2.5×10^{22} 個もの電子がうようよしているのです. これが金属の自由電子です.

A-2 自由電子の波数

自由電子は, Fig. A2 のような平面波として扱うことができます. 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. 金属のバンド理論では, 波長を使う代わりに, 波長の逆数に 2π をかけた $k = 2\pi/\lambda$ を使います. この k は波数と呼ばれ, 単位長さにいくつ波が存在するかを表します. いわば空間周波数です.

Fig. A2 において, 1 nm の長さの中の波の数を考えます. (a) では $\lambda = (1/16)\text{ nm}$ で $k = 2\pi \times 16 \times 10^9\text{ m}^{-1} \approx 10^{11}\text{ m}^{-1}$, (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, 波長が短いときは単位長さの中に波がたくさん入るので波数 k は大きくなり, 波長が長くなると波数 k は小さくなります. このように, 波数 k は空間における周波数と考えられます.

A-3 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 $p = h/\lambda$ で表されますが, $p = (h/2\pi)(2\pi/\lambda)$

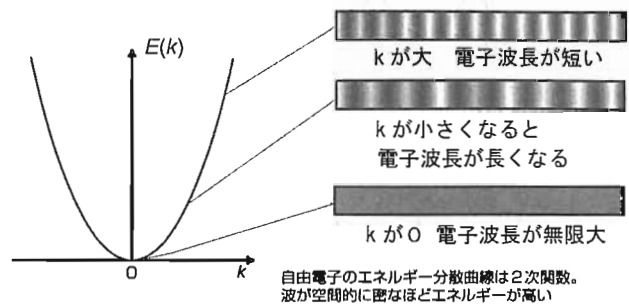


Fig. A3 自由電子の運動エネルギーは波数 k の2次関数で表されます.

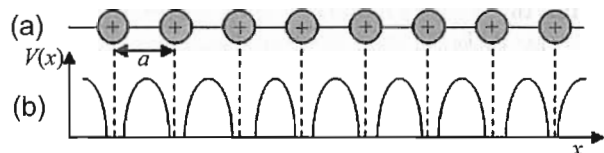


Fig. A4 周期的原子配列と電子の感じるポテンシャルエネルギー: 原子核の位置には正電荷があるので, 電子に対するポテンシャルエネルギーは低くなっています.

$= \hbar k$ 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の関数として,

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (\text{A1})$$

と書き表せます. エネルギーは波数 k の2次関数で表されます. この式を図示したのが Fig. A3 です. このように横軸を波数で表す方法を, k 空間での表示といいます.

A-4 周期ポテンシャルのもとでバンドが生じる

結晶には, Fig. A4 の (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するので, (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.

このときシュレディンガー方程式は,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + V\varphi = E\varphi \quad (\text{A2})$$

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ます. 式で書くと

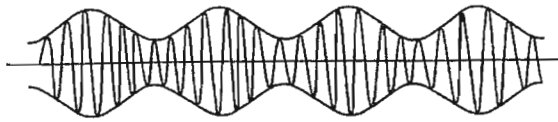


Fig. A5 ブロッチ関数の模式図. 平面波の波動関数が, 格子の周期で振幅変調された波になっている.

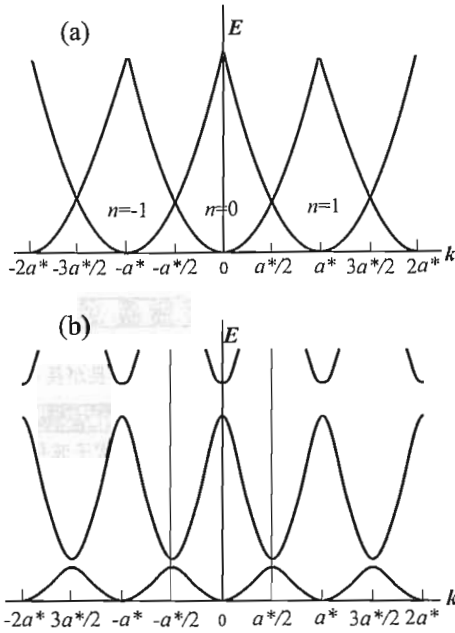


Fig. A6 ブロッチ関数に対するバンド分散曲線. (a) 空格子近似, (b) 周期ポテンシャルのある場合.

$$\varphi = u_k(x)e^{ikx} \quad (\text{A3})$$

です. このように書き表されることをブロッチの定理, 関数をブロッチ関数と呼びます.

関数 $u_k(x)$ は周期 a をもつ周期関数ですから,

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (\text{A4})$$

の関係が成り立ちます.

Fig. A5 は, ブロッチ関数の空間的な変動を表す模式図です.

いま, 式(A2)においてポテンシャル $V(x)$ を 0 とおいた極限を考えます. これを空格子近似と呼びます. ブロッチ関数の固有エネルギーは式(A1)ではなく,

$$E(k) = \hbar^2(k + na^*)^2 / 2m \quad (n \text{ は任意の整数}) \quad (\text{A5})$$

で与えられます. ここに a^* は逆格子 (k 空間の格子) の単位格子の大きさで

$$a^* = 2\pi/a \quad (\text{A6})$$

で表されます. 結晶中の電子のエネルギーは, Fig. A6 (a) のように k に任意の逆格子 na^* を付け加えた量に対して 2 次関数になっています. 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ざりが起き, Fig. 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, バンド構造

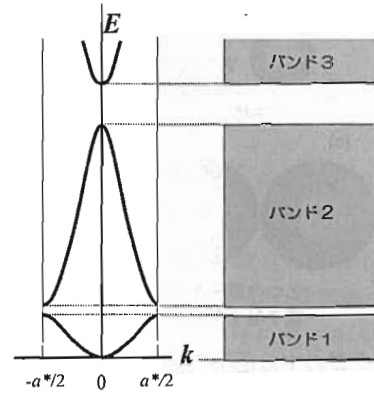


Fig. A7 第1ブリルアン域におけるバンド構造

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, Fig. A6 (b) に示したように, 逆格子の周期で繰り返されていますから, 1 周期分 (これを第1ブリルアン域といいます) $[-a^*/2, a^*/2]$ の範囲を切り出した Fig. A7 のエネルギー分散図を使うことができます. 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持っているのでエネルギー帯 (バンド) と呼び, バンドとバンドの間の電子がとることのできないエネルギー範囲をバンドギャップと呼びます.

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 は電子のない伝導帯となります. (正確にはシリコンのバンドは Fig. A7 より複雑です.)

A-5 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 L の立方体に閉じ込められた自由電子においては, Fig. A8 (a) のように, 波数 k が x, y, z のどの成分についても $2\pi/L$ を単位として等間隔にとびとびの値をとるので, k 空間において一辺が $2\pi/L$ の立方体にスピンを含めて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 の間には近似的に $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ の関係が成り立ちます. $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ 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 と $k+dk$ の間にある状態の数を計算すればよいことに

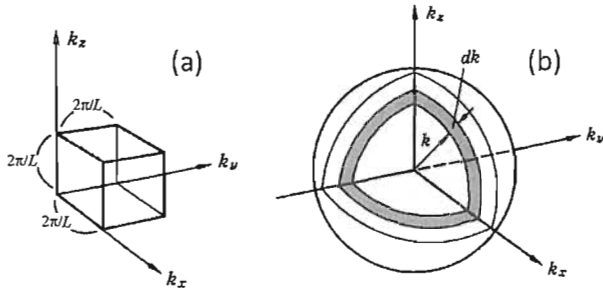


Fig. A8 (a) k 空間における単位格子. (b) 半径 k の球と半径 $k + dk$ の球との間にある球殻を考える.

なります. Fig. 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 $(2\pi/L)^3$ の立方体の数は $4\pi k^2 dk / (2\pi/L)^3$ ですが, 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, $N(E) dE = \{8\pi k^2 / (2\pi/L)^3\} dk$

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,

$$N(E) = (8 \times 2^{1/2} \pi m^{3/2} / L^3 \hbar^3) E^{1/2} \quad (A7)$$

となり, 放物線型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.

A-6 フェルミエネルギー

A-5 で導いた状態密度 (電子の席) に電子をおいていくと, 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 $N = nL^3$ 個になるまで占めていきます. このときの一番上のエネルギーをフェルミエネルギー (Fermi energy) E_F と呼びます. フェルミエネルギーは,

$$N = \int_0^{E_F} N(E) dE \quad (A8)$$

によって決定されます. この式に式 (A7) 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

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi N}{L^3} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi n)^{2/3} \quad (A9)$$

が得られます.

付録 B

B-1 原子内交換相互作用

二つの電子 (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ハミルトニアン \mathcal{H} の固有値を計算しましょう. まず, 空間的な位置 r_1 にある電子1の波動関数を $\varphi_1(r_1)$, 位置 r_2 にある電子2の波動関数を $\varphi_2(r_2)$ とすると, これらの二つの電子の間に働くクーロン相互作用のエネルギー K_{12} は

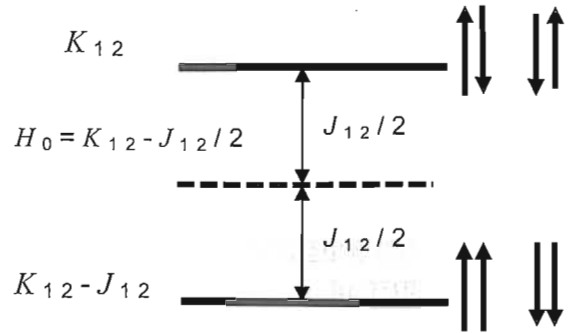


Fig. B1 交換相互作用によるエネルギーの低下

$$K_{12} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \quad (B1)$$

与えられます. しかし, 電子に印を付けることができませんから, もし電子1と電子2が同じスピンをもっていたとしたら, 空間的な位置 r_2 に電子1の波動関数 $\varphi_1(r_2)$ があり, 位置 r_1 に電子2の波動関数 $\varphi_2(r_1)$ がある場合とを区別することができません. すなわち, 数えすぎになっているのです. この数えすぎのエネルギー J_{12} を見積ると,

$$J_{12} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1) \quad (B2)$$

となります. この補正が必要になるのは, スピンが同じときのみです. なぜなら両電子のスピンが逆向きであれば必ず区別が付くからです. これを図示したのが Fig. B1 です.

スピン s_1, s_2 を使って二つの電子の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン \mathcal{H} を書き表すと,

$$\mathcal{H} = K_{12} - J_{12}(1 + 4s_1 s_2) / 2 \quad (B3)$$

と表されます.

式 (B3) のハミルトニアン固有値 E は s_1 と s_2 が同符号 (したがって, $s_1 s_2 = +1/4$) ならば, $E = K_{12} - J_{12}$ となりますが, 異符号 (したがって, $s_1 s_2 = -1/4$) ならば $E = K_{12}$ となります. E と平均のエネルギー $H_0 = K_{12} - J_{12}/2$ との差, すなわち $-2J_{12}s_1 s_2$ のことを原子内交換エネルギーといいます. 二つの電子のスピンが同じであれば, エネルギーは交換相互作用の半分 $J_{12}/2$ だけ低くなり, スピンが逆向きであれば, $J_{12}/2$ だけ高くなります.

B-2 原子間交換相互作用

この原子内交換相互作用の概念を, 原子間に拡張したのが, ハイゼンベルグのモデルです. 物質の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すが, 電子の軌道が原子に局在しているとみなして, 電子のスピンを各原子 i の位置に局在した全スピン S_i で代表させて, 原子1の全スピン S_1 と原子2の全スピン S_2 との間に原子間交換相互作用が働くと考えられます.

このとき交換エネルギーのハミルトニアン \mathcal{H}_{ex} は, 原子内交換相互作用を一般化した「見かけの交換積分」 J_{12} を用いて

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -2J_{12} S_1 S_2 \quad (B4)$$

で表されます。

J_{12} が正であれば、 \mathcal{H}_{ex} の固有値は二つの原子のスピンの S_1 と S_2 が平行のときに負となり、エネルギーが低くなるので、二つの原子スピン間には強磁性相互作用が働きます。一方、 J_{12} が負であれば反平行のときエネルギーが下がり、二つのスピン間には反強磁性相互作用が働きます。

B-3 さまざまな交換相互作用

(1) 直接交換相互作用

原子間の交換積分の起源として最も単純なのが、隣接原子のスピン間の直接交換 (direct exchange) です。隣接原子間の電子雲のかさなりが十分に大きければ、直接交換が起きてよいのですが、電子雲のかさなりが大きい場合、本文の3.3節に紹介したストーナーモデルのようにバンドの描像のほうがよい近似となり、電子のスピンを各原子の位置に局在した全スピンの代表させるわけにいかないのです。このため直接交換の例はあまり見当たりません。

(2) 超交換相互作用

固体中でよく起きるのが、遷移元素の3d電子が酸素などのアニオン（負イオン）のp電子軌道との混成を通して働く超交換相互作用 (superexchange)、および、伝導電子との相互作用を通じてそろえ合う間接交換相互作用 (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) です。

イットリウム鉄ガーネット YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) など多くの遷移元素酸化物は絶縁性のフェリ磁性体となります。遷移元素イオンの磁気モーメントはボーア磁子の整数倍の大きさを持ち、イオンの位置に束縛された局在電子系モデルを使ってよく説明できます。酸化物磁性体において原子スピン間に働くのは、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の交換相互作用です。これを、超交換相互作用⁹⁾と呼びます。電子の移動を通じて相互作用しているという意味でAnderson⁹⁾は運動交換 (kinetic exchange) と名づけました。

Goodenough は、実験データを整理して、アニオンを介して180度の位置にある二つの遷移元素の間に働く超交換相互作用は反強磁性的であり、90度の位置にある場合は強磁性的であるとししました (Fig. B2)。

(3) 間接交換相互作用

伝導電子を介した間接交換相互作用をRKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yoshida) 相互作用といいます。Rudermann-Kittel相互作用は、異なる原子の核スピン間に働く交換相互作用です。ルーダーマンとキッテルは核スピンの間に伝導電子を介した相互作用が働くと考えました¹⁰⁾。糟谷は、この考え方を希土類金属の4f電子系に適用しその磁気秩序を説明しました¹¹⁾。4f電子は原子に強く束縛されているので、直接交換も超交換も起きないはずですが、Fig. B3に示すように、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

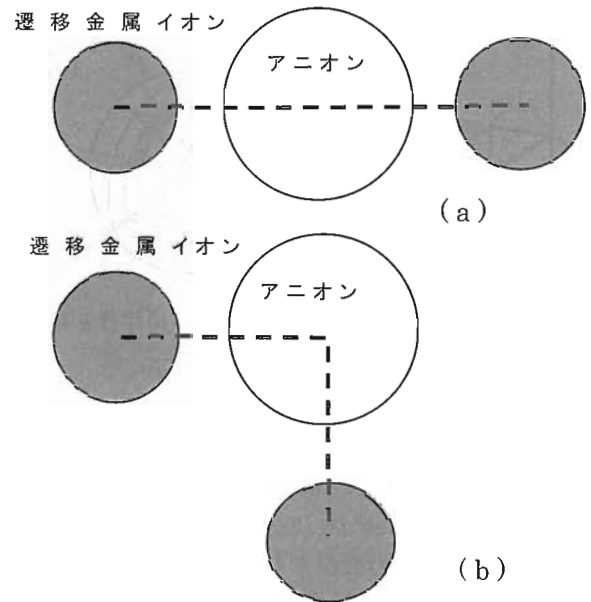


Fig. B2 超交換相互作用の模式図

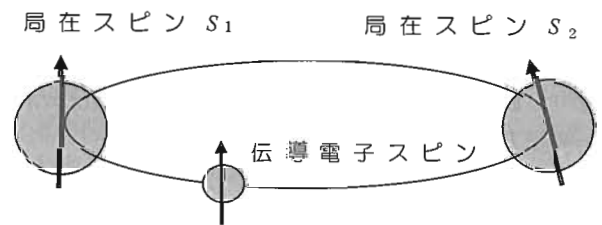


Fig. B3 間接交換相互作用

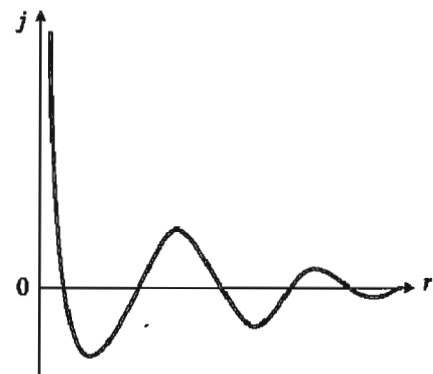


Fig. B4 フリーデル振動

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で、伝導電子を介する間接的な交換相互作用を行っていると考えられるのです。芳田はこの概念を拡張して、3d遷移金属を含む合金の磁性を説明しました¹²⁾。

伝導電子を介した局在スピン間の間接交換相互作用はFig. B4のように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 k_F で決まると考えられます。この振動をフリーデル振動またはRKKY振動といいます。隣接スピがこの振動の正となる位置にくると強磁性、負となる位置にくると反強磁性です。

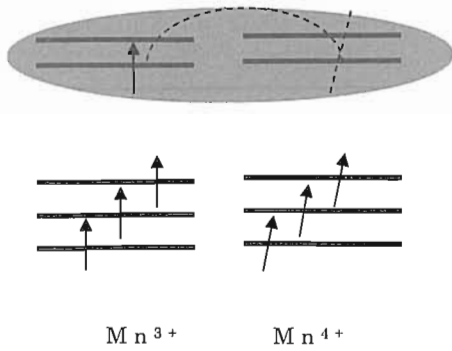


Fig. B5 二重交換相互作用

$$\mathcal{H}_{\text{RKKY}} = -9\pi \frac{J^2}{\epsilon_F} \left(\frac{N_e}{N} \right)^2 f(2k_F R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (\text{B5})$$

$$f(x) = \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (\text{B6})$$

最近、磁性超薄膜と非磁性の超薄膜からなる多層構造膜やサンドイッチ膜において、層間の相互作用が距離とともに振動する現象がRKKY相互作用または量子閉じ込め効果によって解釈されています。

(4) 二重交換相互作用

ペロブスカイト型酸化物 LaMnO_3 は絶縁性の反強磁性体ですが³, Laの一部をCaで置換した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 < x < 0.4$) を作ると、強磁性となるとともに金属的な高い伝導性が生じます。このように電気伝導と磁性の絡み合う機構を説明するために導入されたのが、二重交換相互作用の考えです¹⁹⁾。

3d電子軌道のうち、酸化物イオンの2p σ 軌道と混成してできた t_{2g} 軌道は局在性が強いのに対し、2s, 2p π 軌道と混成してできた e_g 軌道はバンドを作って隣接Mn原子にまで広がっています。

フントの規則により、原子内では t_{2g} 軌道と e_g 軌道のスピンは平行になっています。すべてのMn原子は3価(3d⁴)なので e_g バンドには1個の電子が存在しますが、この電子が隣接Mn原子の e_g 軌道(反強磁性構造であるからスピンが逆向き)に移動しようとする電子相関エネルギー U だけのエネルギーが必要なため電子移動は起きずモット絶縁体となっています。

3価のLaを2価のCaで置換すると、電荷補償のためFig. B5の右のように、4価のMnが生じます。Mn⁴⁺(3d³)

においては t_{2g} 軌道が満ち、 e_g 軌道は空なので、ほかのMn³⁺から電子が移ることができ、金属的な導電性を生じます。このとき隣接するMn原子の磁気モーメントのなす角を θ とすると、 e_g 電子の飛び移りの確率は $\cos(\theta/2)$ に比例します。 $\theta=0$ (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ります。これを二重交換相互作用といいます。

References

- 1) J. C. Slater: *Phys. Rev.*, **49**, 537 (1936); L. Pauling: *ibid.*, **54**, 899 (1938).
- 2) E. C. Stoner: *Proc. R. Soc.*, **165A**, 372 (1938); *ibid.*, 339 (1939).
- 3) 鈴木義茂, 片山利一: 応用物理学会誌, **63**, 1261 (1994).
- 4) W. H. Butler, X. G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren: *Phys. Rev.*, **B63**, 054416 (2001); J. Mathon, A. Umersky: *ibid.*, **B63**, 220403R (2001).
- 5) P. R. Weiss: *Phys. Rev.*, **74**, 1493 (1948).
- 6) M. B. Stearns: *Physics Today*, **31**, 34 (1978).
- 7) 守谷 亨: 日本物理学会誌, **34**, 473 (1979).
- 8) H. A. Kramers: *Physica*, **1**, 182 (1934).
- 9) P. W. Anderson: *Phys. Rev.*, **79**, 350 (1950).
- 10) M. A. Ruderman and C. Kittel: *Phys. Rev.*, **96**, 99 (1954).
- 11) T. Kasuya: *Prog. Theor. Phys.*, **16**, 45 (1956).
- 12) K. Yoshida: *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957).
- 13) C. Zener: *Phys. Rev.*, **81**, 446; *ibid.*, **82**, 403; *ibid.*, **83**, 299; *ibid.*, **85**, 324 (1951).

(2012年5月2日受理)

佐藤勝昭 さとう かつあき

1966 京都大学大学院工学研究科修士課程修了工学博士, 1966 日本放送協会, 1984 東京農工大学助教授, 1989 同教授, 2005 同理事・副学長, 2007 同退職・名誉教授, 2007 科学技術振興機構現在に至る。

主な著書 光と磁気, 応用物性, 金色の石に魅せられて, 理科力をきたえるQ & A, 太陽電池のキホン

〈訂正〉

まぐね Vol. 7 No. 2に掲載の連載講座第1回p. 82下から1行目に「サマコバもアルニコも主成分は鉄ではありません。」と書きましたが、アルニコは、鉄+AlNiCoが正しい主成分構成でした。お詫びして「サマコバの主成分は鉄ではありません。」と訂正します。ご指摘いただいた浜野正昭様に感謝します。