

第9回スピントロニクス入門セミナー
2010.12.07

磁性の基礎

JSTさきがけ「次世代デバイス」研究総括
佐藤勝昭
(東京農工大学名誉教授)

1. はじめに

- 半導体の人には「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。

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氣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: $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$, $\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x$, $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_x$
 - 金属間化合物: PtMnSb , MnBi , $\text{NdFe}_2\text{B}_{14}$
 - 酸化物・カルコゲナイド・ニクタイト、ハライド：
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, CrO_2 , CdCr_2S_4 , Cr_3Te_4 , MnP , CrBr_3

2.1 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。

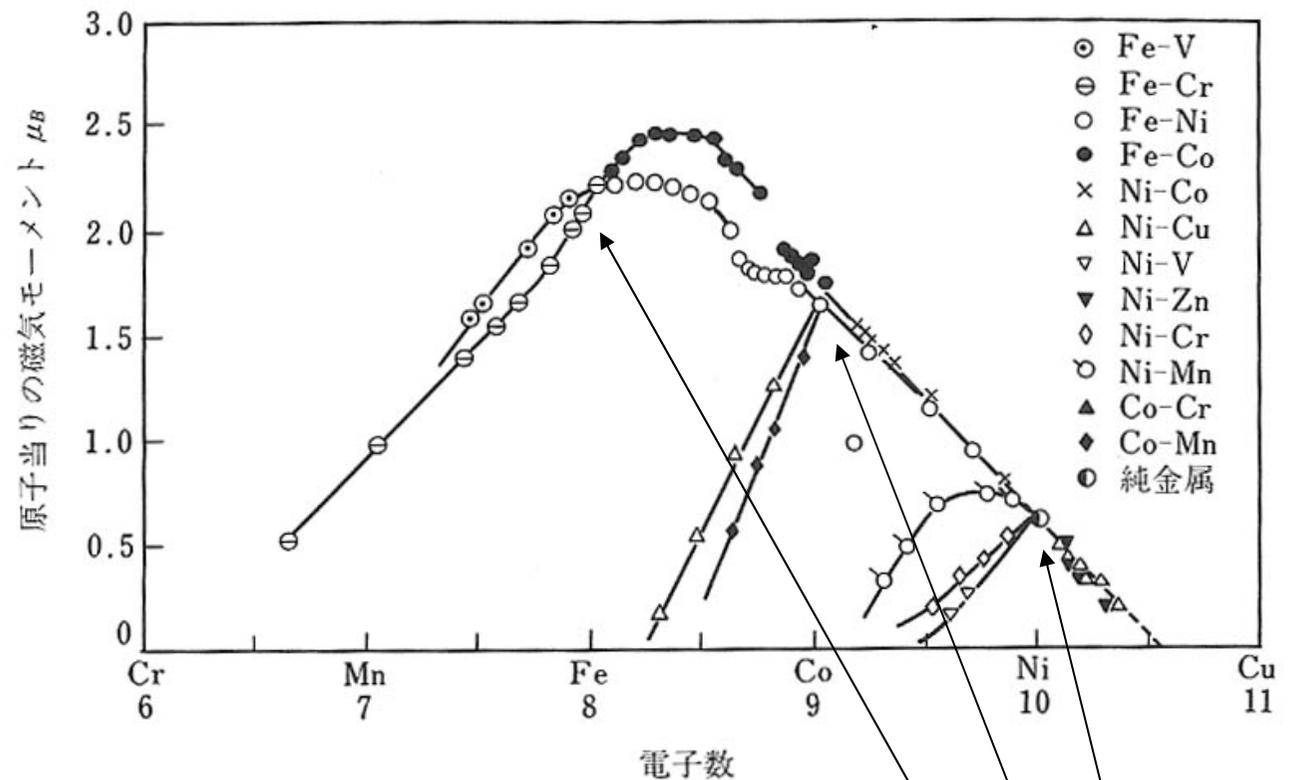


図 5・1 スレーター・ポーリング曲線

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。

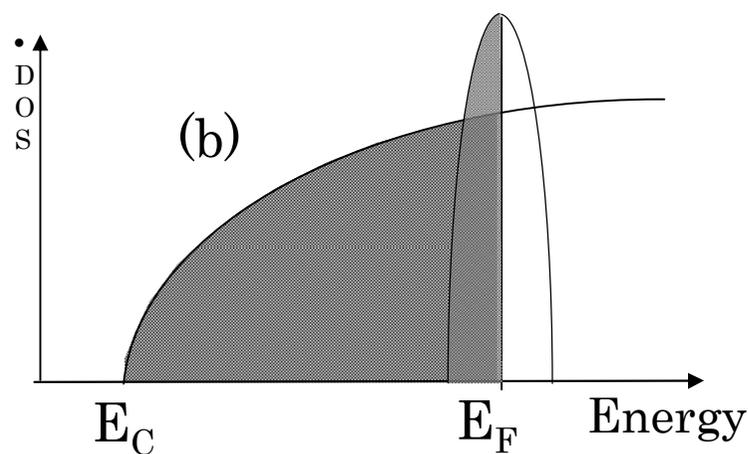
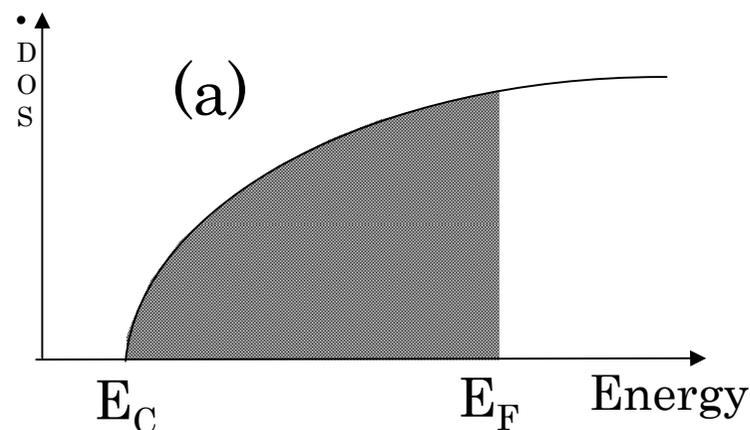
鉄のバンド構造

- 磁性体といえ、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。

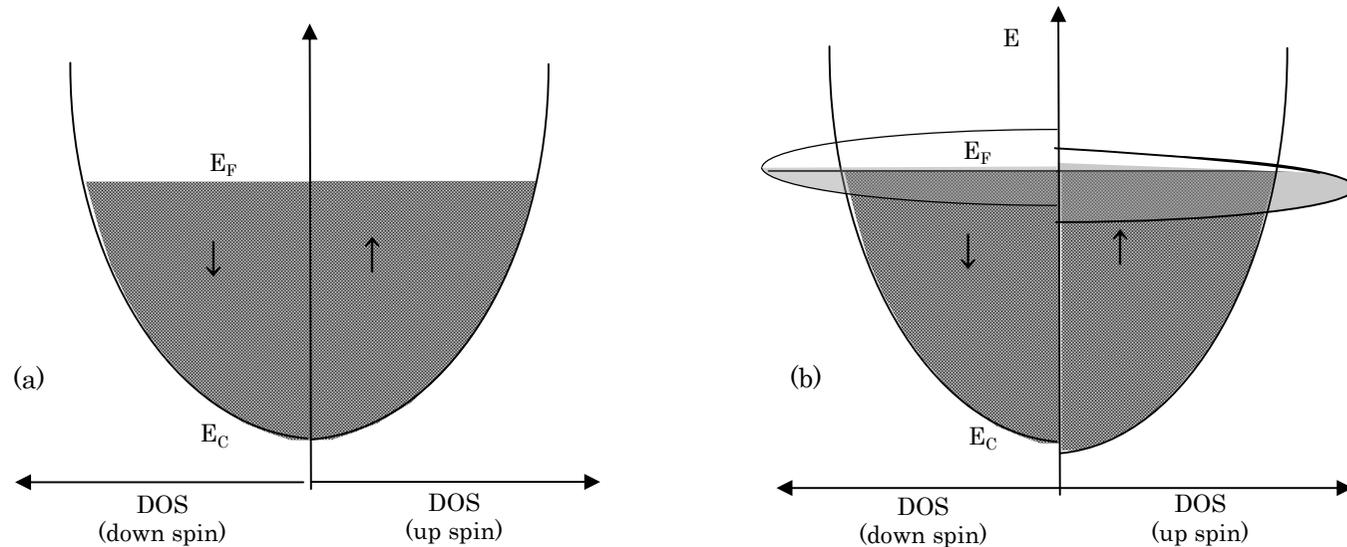
通常金属と遷移金属の状態密度

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

(b)は、磁性をもたない
遷移金属のバンド状
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。

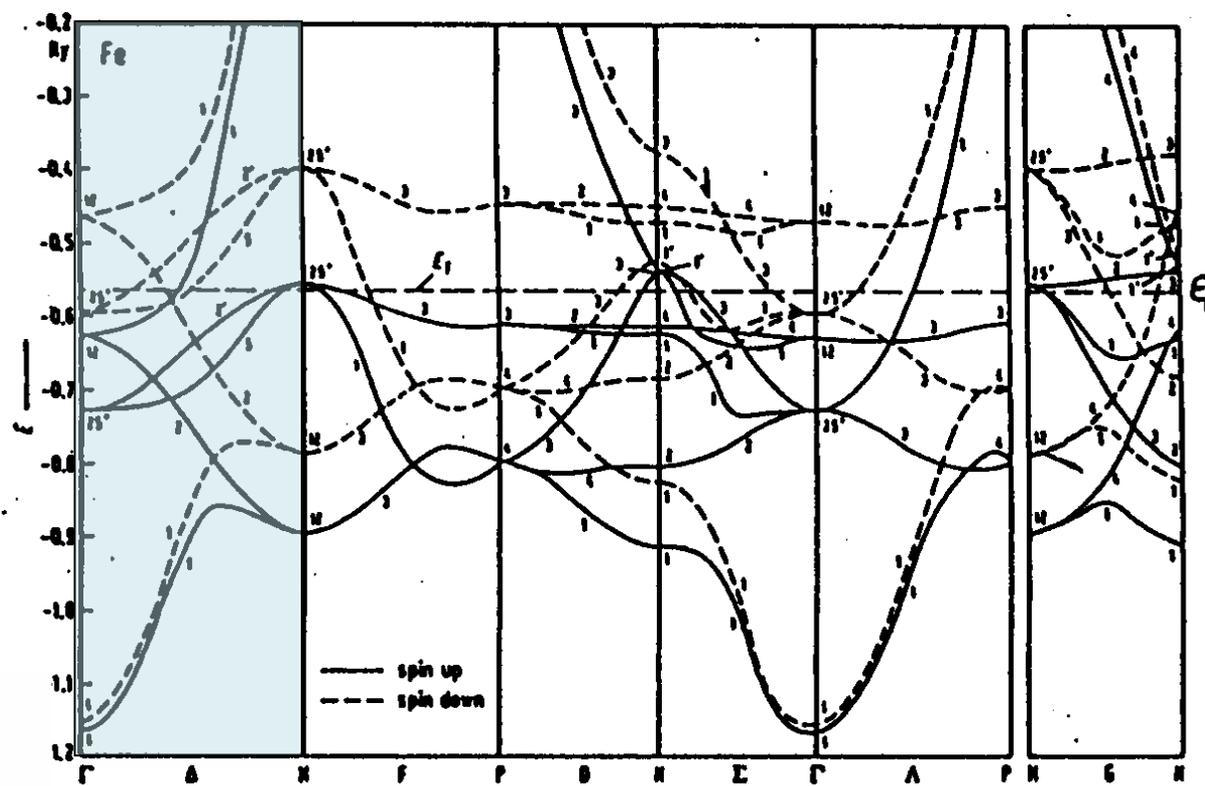


常磁性金属と強磁性遷移金属



- 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

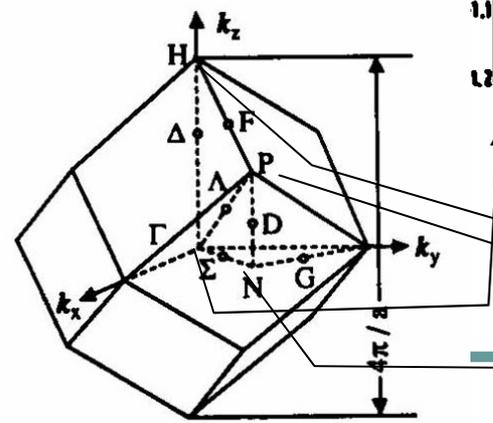
強磁性金属のスピンの偏極バンド構造



— ↑ スピンバンド

- - - ↓ スピンバンド

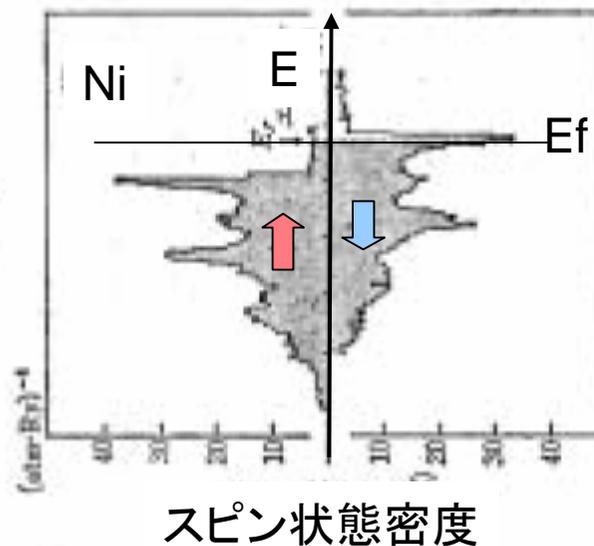
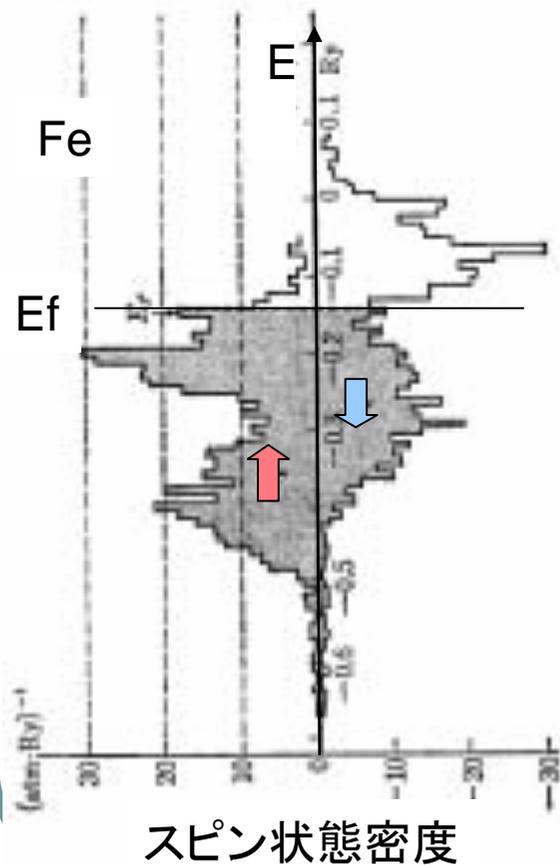
↑ スピンバンドと ↓ スピンバンドの占有状態密度の差によって磁気モーメントが決まる



(b) Fe のバンドダイヤグラム [2]

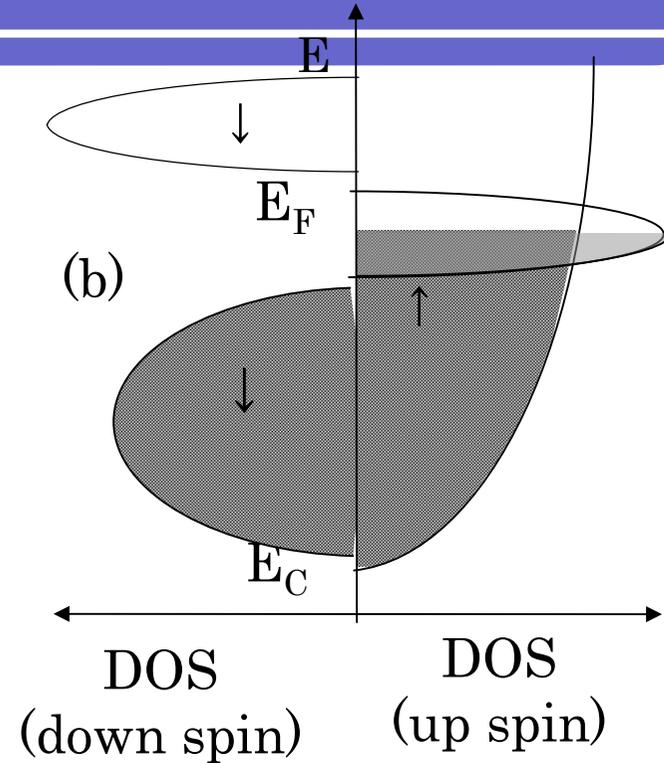
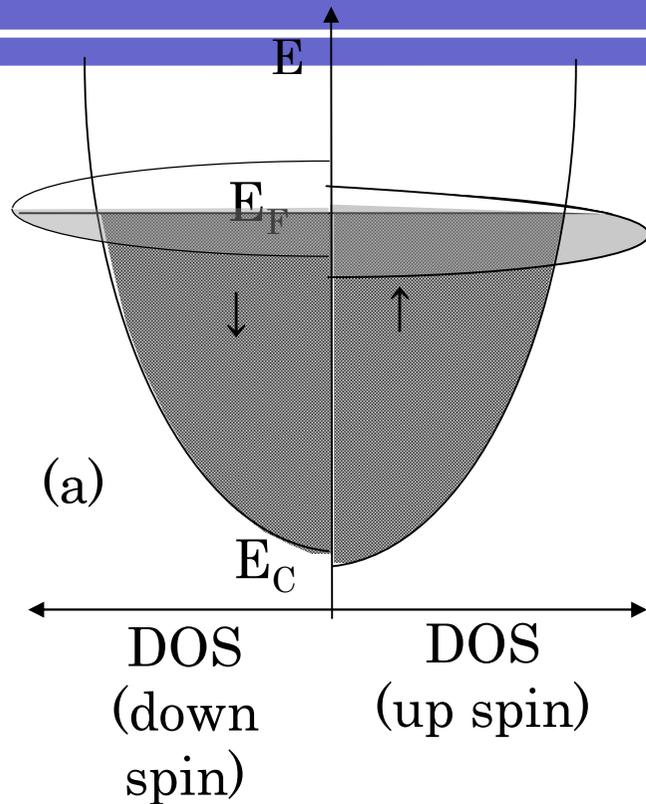
FeとNiのバンド状態密度

- 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。 $n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = 0.6$



↓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？



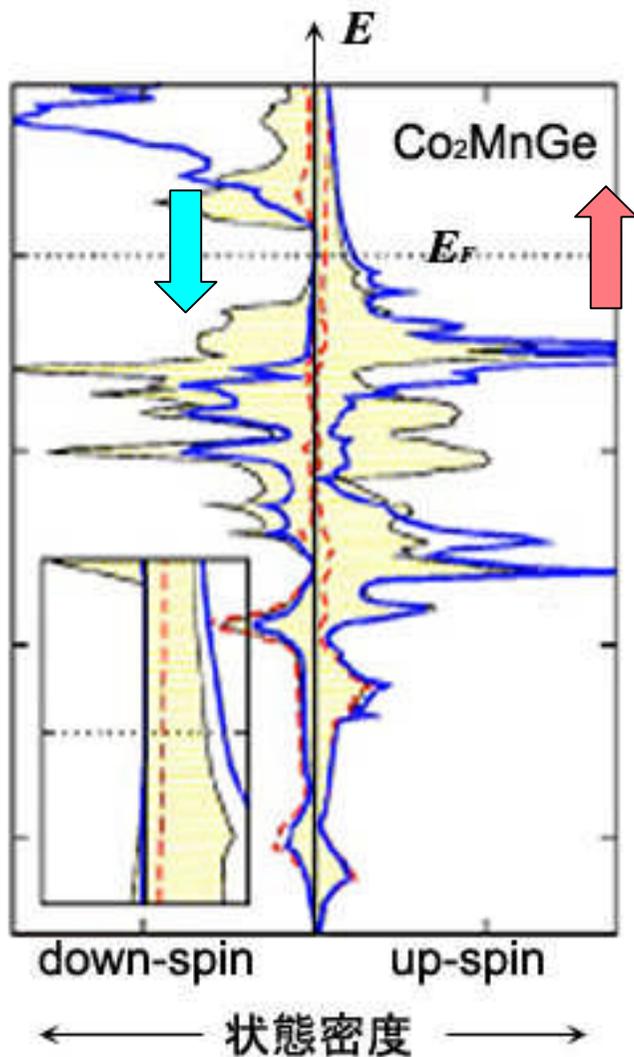
(a) 通常の強磁性体金属はup spin, down spinとも金属的

(b) Half metalではup spinは金属、down spinは半導体

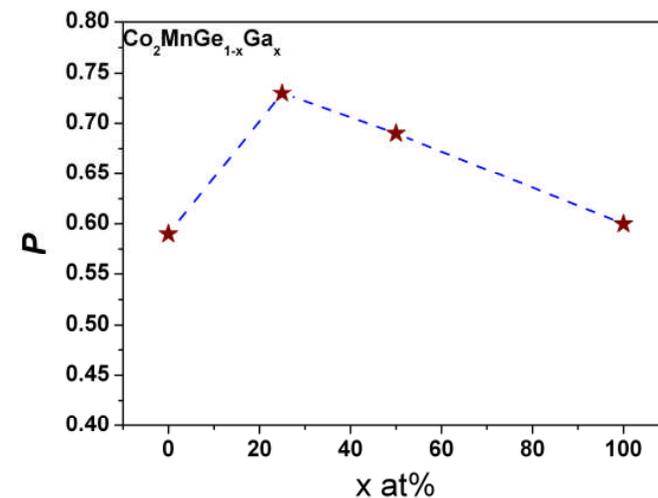
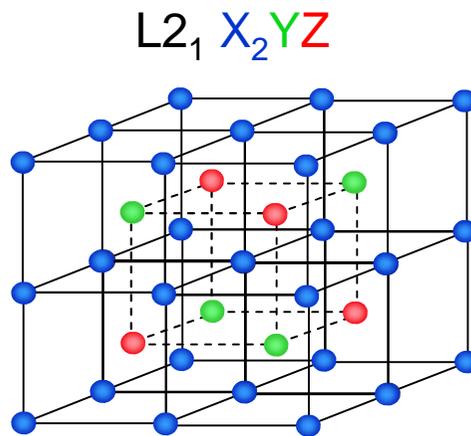
ハーフメタルとスピンエレクトロニクス

- たとえば、磁気トンネル接合(MTJ)素子のところから出てくるホイスラー合金 Co_2CrAl 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

ハーフメタル: Co_2MnGe



- ↑ スピンは金属、
- ↓ スピンは半導体
- Geの一部をGaに置き換えるとスピン偏極率が上がる

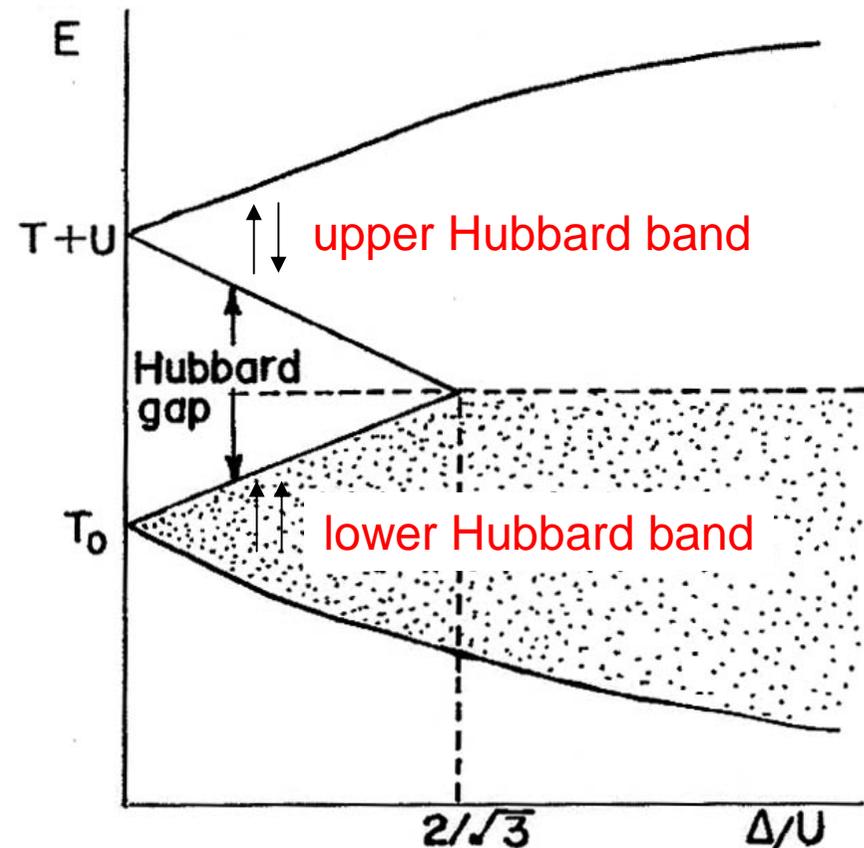


バンドと電子相関

- 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の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。

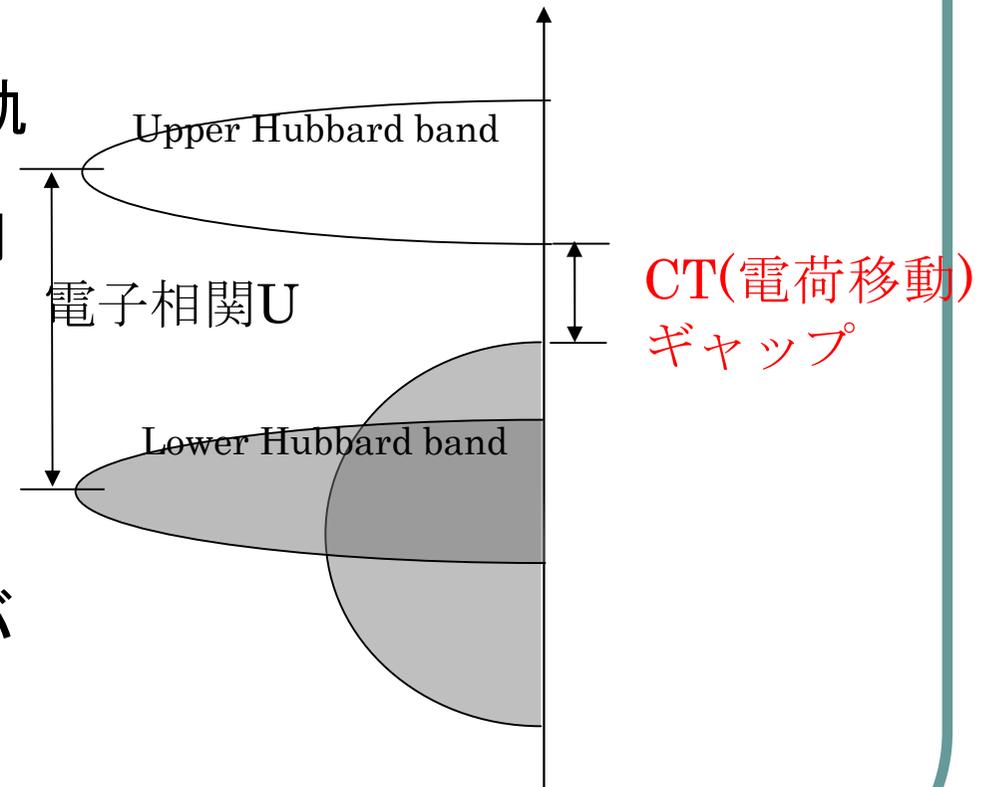
2.2 ハバードモデル

- 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 Δ/U にとったとき、電子のエネルギー準位が Δ/U に対してどのように変わるかを示した図である。ここに Δ はバンド幅で電子の移動のしやすさの尺度である。 T_0 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べて十分小さなとき、すなわち、 $\Delta/U \ll 2/3^{1/2}$ のときは**禁制帯**が現れ、系は絶縁体となる。 $\Delta/U \rightarrow 0$ 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。



電荷移動型絶縁体

- MnOは電荷移動型絶縁体とされている。Mn²⁺においては3d電子5個がスピンを揃えてlower Hubbard bandの5個の軌道を占有している。ここに1個電子を付け加えようとする、逆向きのスピンを付け加えなければならないので、upper Hubbard bandに入り、電子相関Uだけエネルギーを損する。
- 実際には、酸化物イオンのp軌道からなる価電子帯が満ちたバンドの頂にくるので、ギャップはこの状態と3d電子系のupper Hubbard bandの間に開いている。これを電荷移動型ギャップという。



2.3 局在電子モデル

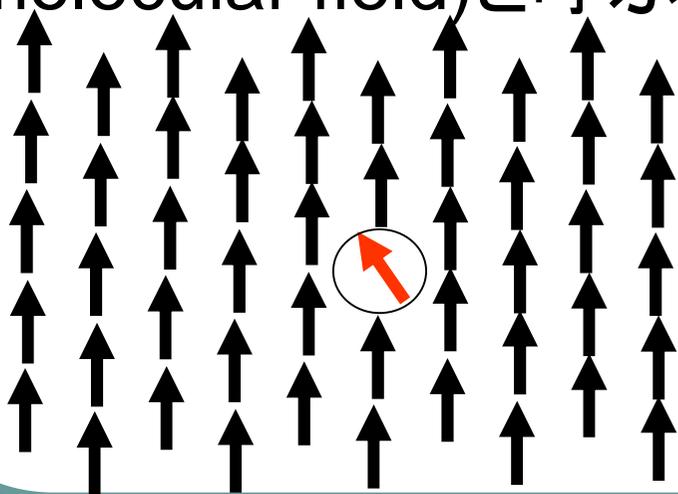
- 原子の位置に局在した多電子系では、通常フントの規則に従うように軌道角運動量とスピン角運動量が決められる。
- **3d遷移金属**イオンでは、3d電子が配位子のp軌道と混成し、**軌道角運動量はほぼ消失**している。
- **4f希土類**では、4f軌道は孤立原子内の状態とあまり変わらないので、**全角運動量がよい量子数**である。

局在電子系の磁性

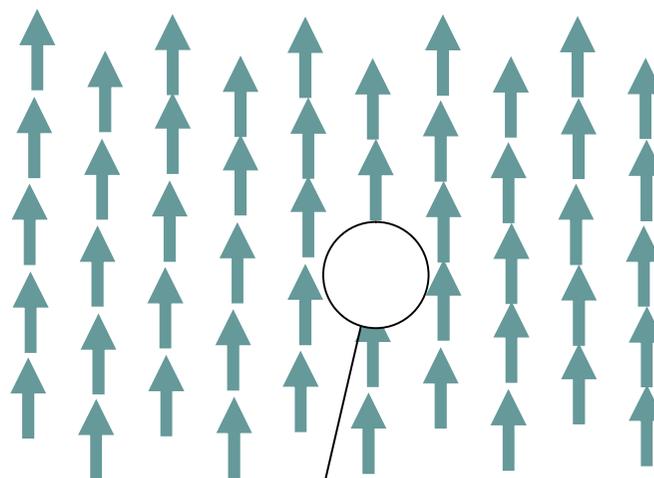
- 常磁性体に誘起される平均の磁気モーメントは室温で $B=100\text{mT}$ の磁界のもとでも 10^{-2}emu/cc 程度の小さな量である。
- これに対して、強磁性体では、磁界を印加しなくても 10^3emu/cc という大きな自発磁気モーメントを持っている。
- ワイスは、原子の磁気モーメントが周りの磁気モーメントからの場(分子場)を受けて整列しているというモデルを立てて、強磁性体の自発磁化を説明した。

2.4 ワイスの分子場理論

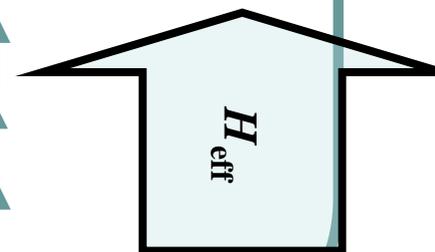
- 1つの磁気モーメントを取り出し、その周りにおけるすべての磁気モーメントから生じた有効磁界によって、考えている磁気モーメントが常磁性的に分極するならば自己完結的に強磁性が説明できる
- これを分子場理論、有効磁界を分子磁界または分子場 (molecular field) と呼ぶ。



磁化M



周りからの磁場 $H_{\text{eff}} = H + AM$ が働く



分子場理論

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 $H_{\text{eff}} = H + AM$ と表される。 A を分子場係数と呼ぶ。
- 分子場係数 A は J_{ex} を交換相互作用係数、 z を配位数として $A = 2zJ_{\text{ex}}/N(g\mu_B)^2$ で与えられる。
- この磁界によって生じる常磁性磁化 M は、 $M = M_0 B_J(g\mu_B H_{\text{eff}}/kT)$ という式で表される。
 - $M_0 = Ng\mu_B J$ 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。

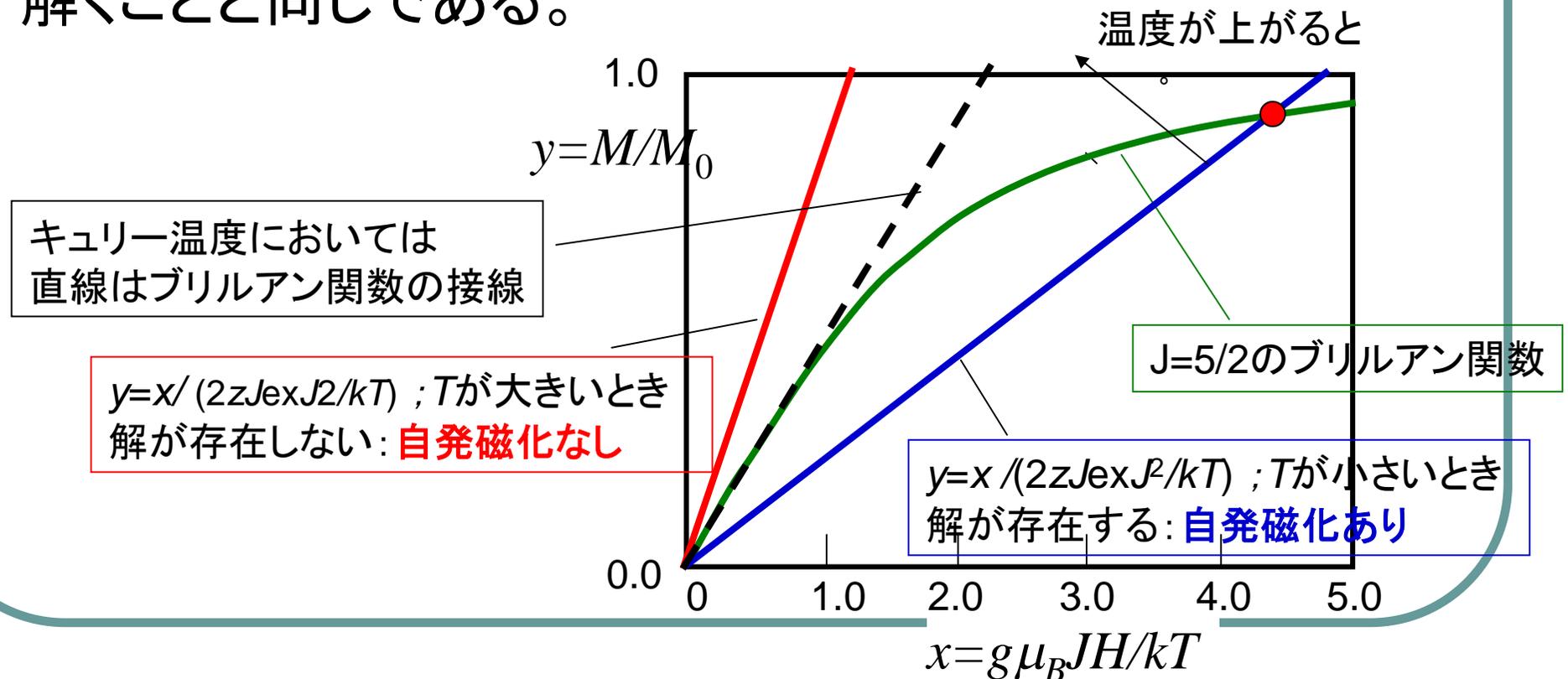
分子場理論

自発磁化が生じる条件を求める

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

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

- $y=M/M_0$ 、 $x=(2zJ_{\text{ex}}J^2/kT) M/M_0$ とすると、上の方程式を解くことは、**曲線** $y=B_J(x)$ と**直線** $y=x/(2zJ_{\text{ex}}J^2/kT)$ を連立して解くことと同じである。



分子場理論

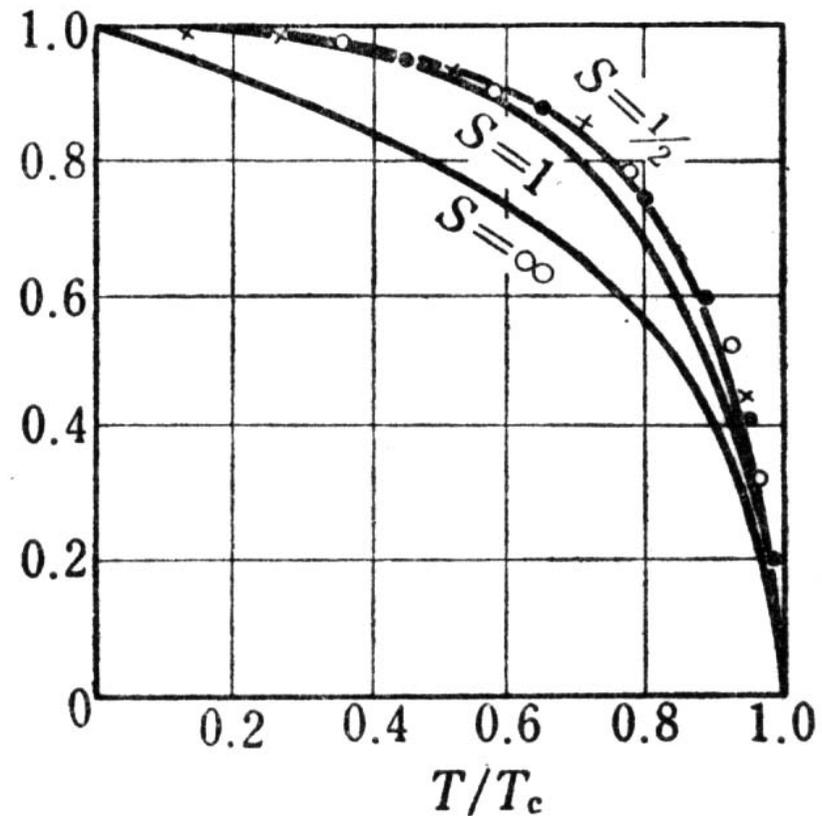
キュリー温度

- 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 $y=M/M_0=1$ 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
- $(2zJ_{\text{ex}}J^2/kT)$ $y=x$ 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 $y \sim x/3$ であるから、 $3y=x$ と書ける。
- 従って、 T_c は $2zJ_{\text{ex}}J^2/kT_c=3$ によってきまる。即ち $T_c=2zJ_{\text{ex}}J^2/3k$ となる。

分子場理論

自発磁化の温度変化

- さまざまな J について、分子場理論で交点の M/M_0 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、○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

分子場理論

キュリーワイスの法則

- キュリー温度 T_c 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、 Θ_p は常磁性キュリー温度という
- $1/\chi$ を T に対してプロットすると $1/\chi = (T - \Theta_p)/C$ となり、横軸を横切る温度が Θ_p である。

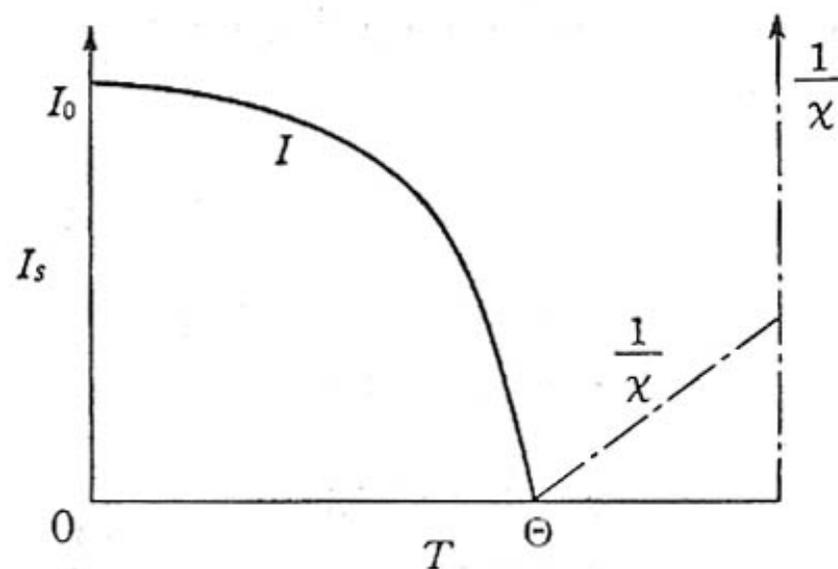
分子場理論

キュリーワイスの法則を導く

- $H_{eff} = H + AM$
- $M/H_{eff} = C/T$ (M と H_{eff} の間にキュリーの法則が成立すると仮定する)
- $M/(H + AM) = C/T \rightarrow MT = C(H + AM)$
従って、 $M(T - CA) = CH$ より
- $\chi = M/H = C/(T - CA)$ となる。 $CA = \Theta_p$ と置けば
キュリーワイスの法則が導かれる。すなわち
 $\chi = C/(T - \Theta_p)$

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 T_c において消滅する。
- T_c 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。



4-3 図 自発磁化の温度変化と Curie 点以上の磁化率

2.5 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)です

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

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。

- K_{12} は、次式で与えられるクーロン積分です。

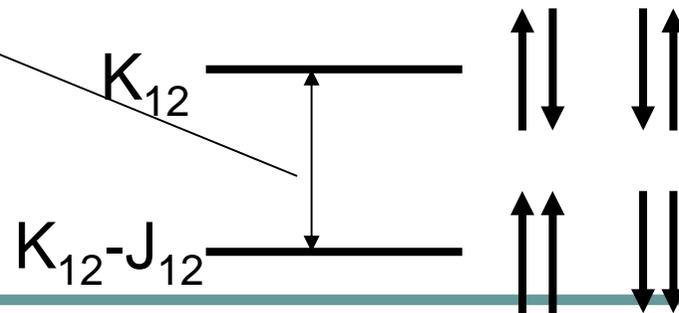
$$K_{12} = \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2)$$

- J_{12} 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。

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

原子内交換相互作用

- $H = K_{12} - (1/2) J_{12}(1 + 4s_1s_2)$
の固有値は、
= $K_{12} - J_{12}$ (s_1 と s_2 が同符号のとき)
= K_{12} (s_1 と s_2 が異符号のとき)
- H と平均のエネルギー ($H_0 = K_{12} - J_{12}/2$)との差 $-2J_{12}s_1s_2$ のことを原子内交換エネルギーという。



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*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*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*H_{ex}*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

$$H_{\text{ex}} = -2J_{12}S_1S_2$$

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。

交換相互作用:

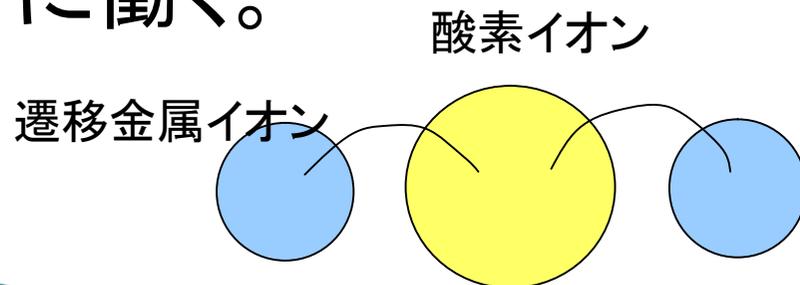
- ハイゼンベルグ模型 $H_{\text{ex}} = -2J_{12}S_1S_2$
- J が正であれば相互作用は強磁性的、負であれば反強磁性的
- 交換積分の起源
 - 隣接原子のスピンの間の直接交換 (direct exchange)
 - 酸素などのアニオンのp電子軌道との混成を通してスピンの同士がそろえあう超交換 (superexchange)
 - 伝導電子との相互作用を通じてそろえあう間接交換 (indirect exchange)
 - 電子の移動と磁性とが強く結びついている二重交換相互作用 (double exchange)

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)

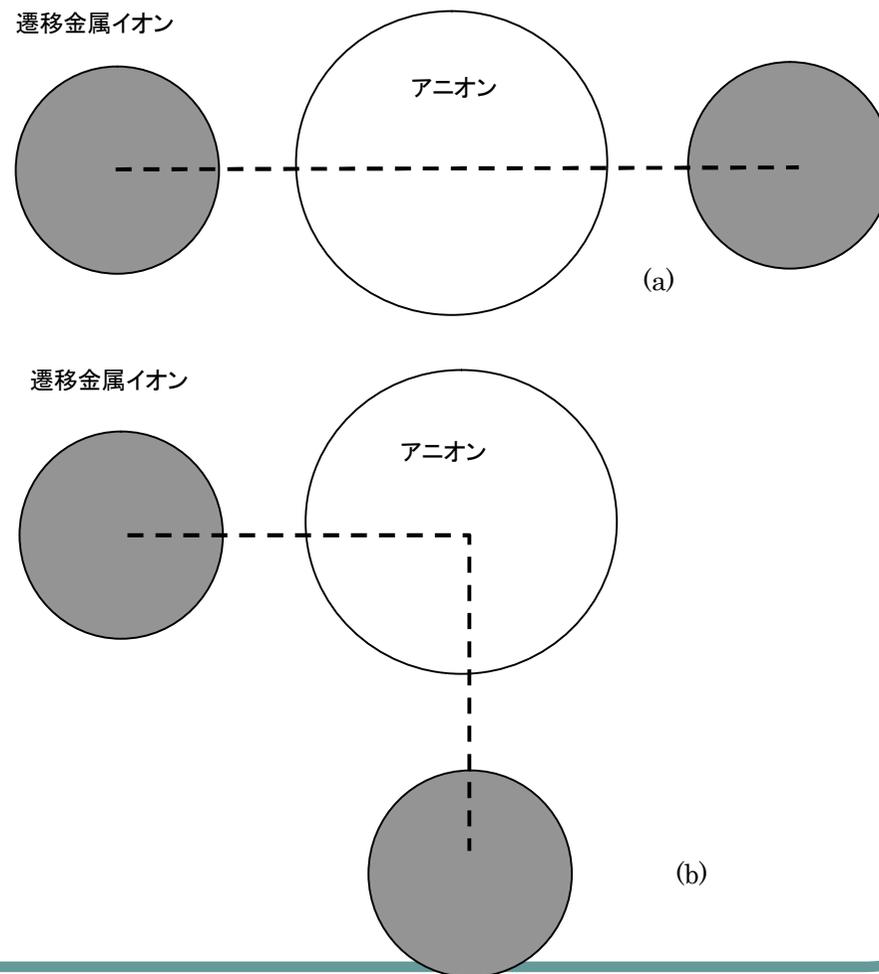
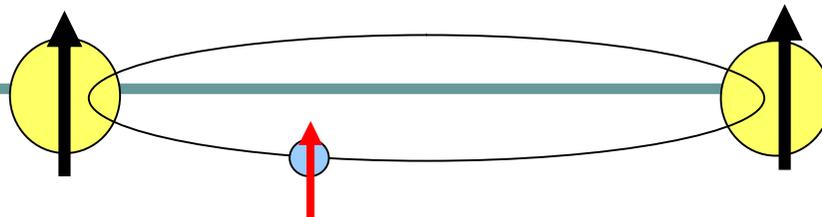


Fig. 9 超交換相互作用の模式図

間接交換(RKKY)相互作用

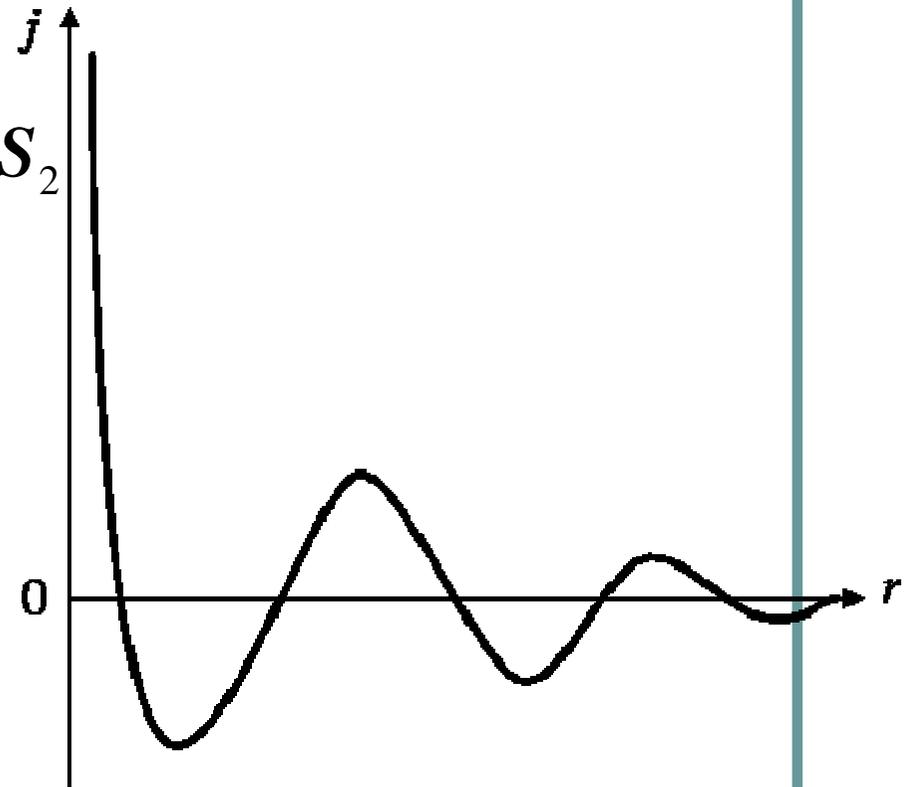
- 希土類金属の磁性は4f電子が担うが、伝導電子である5d電子が4f電子と原子内交換相互作用することによってスピン偏極を受け、これが隣接の希土類原子のf電子と相互作用するという形の間接的な交換相互作用を行っていると考えられている。
- これをRKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)相互作用という。
- 伝導電子を介した局在スピン間の磁氣的相互作用は、距離に対して余弦関数的に振動し、その周期は伝導電子のフェルミ波数で決められる。



RKKY振動

$$H_{\text{RKKY}} = -9\pi \frac{J^2}{\varepsilon_{\text{F}}} \left(\frac{N_e}{N} \right)^2 f(2k_{\text{F}}R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

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



- フリーデル振動

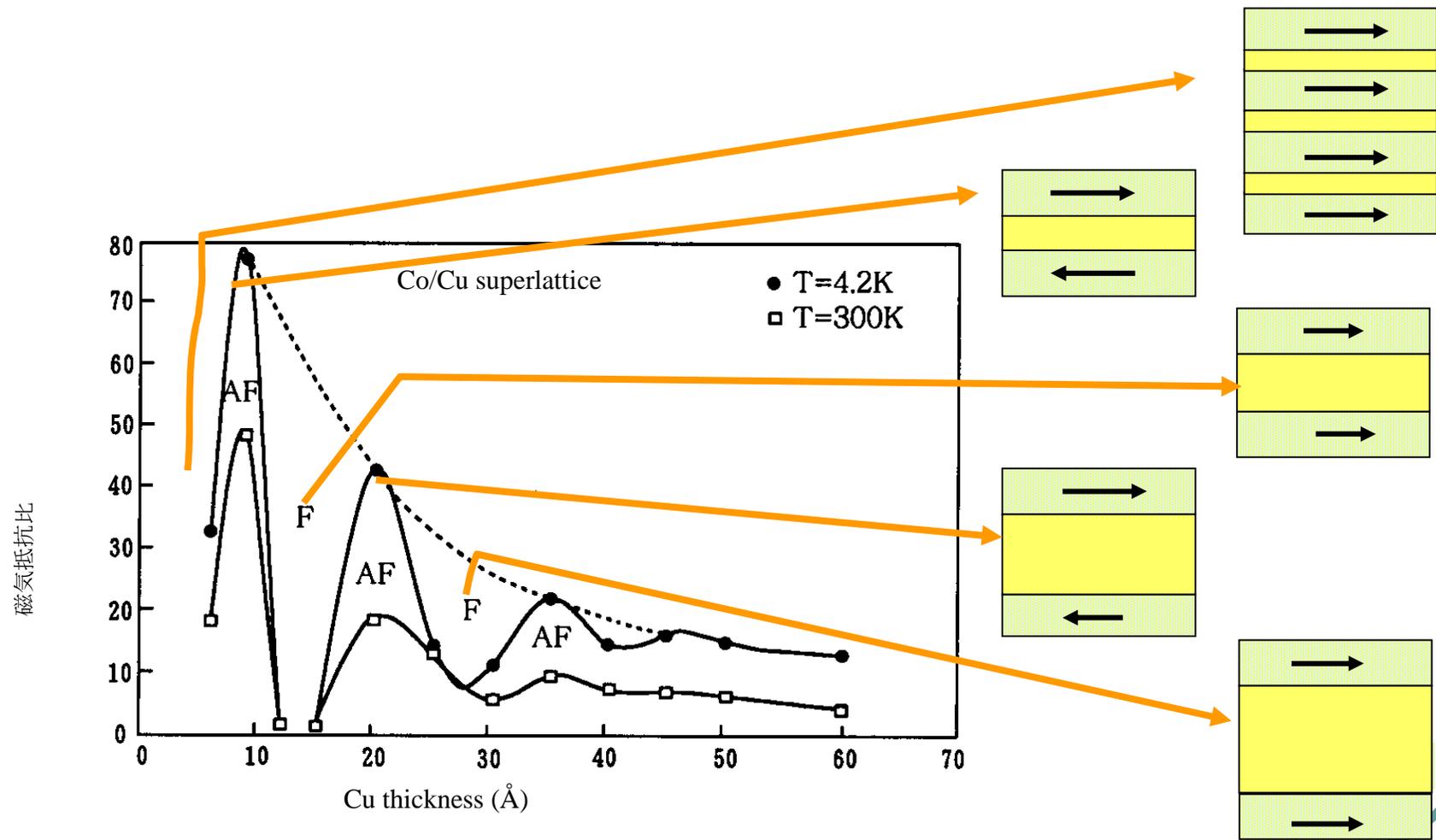
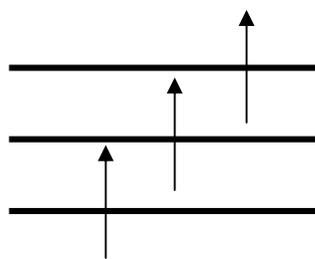
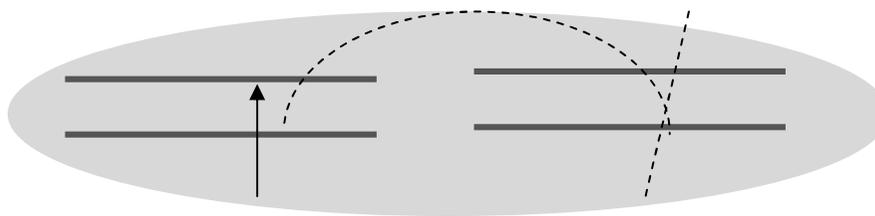


图15

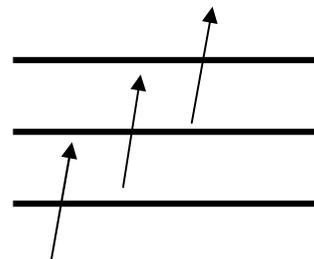
二重交換相互作用

- 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き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_g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 θ とすると、e_g電子の飛び移りの確率は $\cos(\theta/2)$ に比例する。 $\theta=0$ (スピンの平行)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。

二重交換の模式図



Mn^{3+}



Mn^{4+}

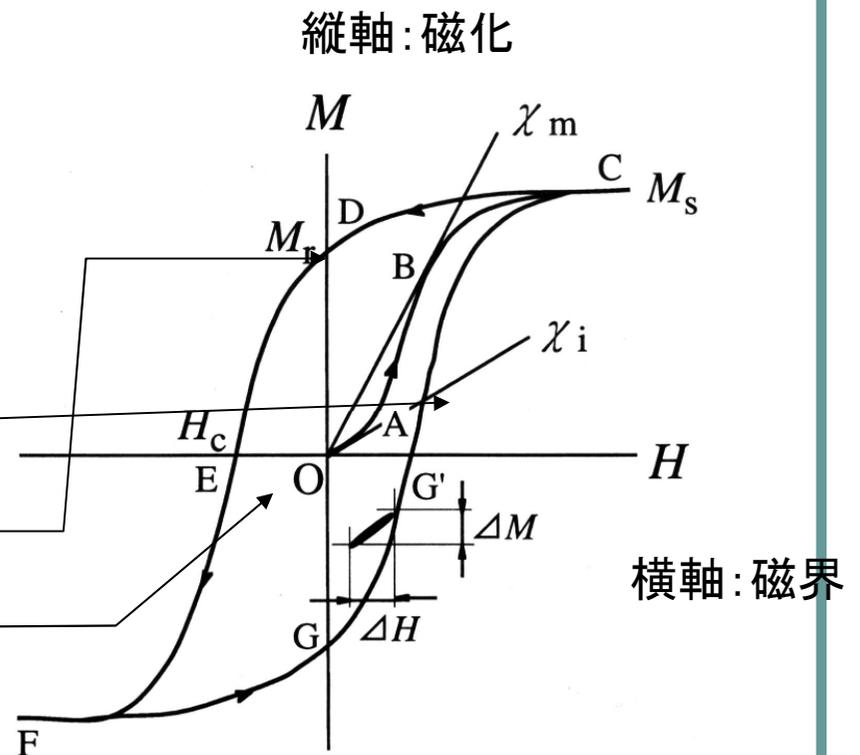
3. 磁気ヒステリシス曲線と磁区

- 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

3.1 磁気ヒステリシス

- 強磁性体においては、その磁化は印加磁界に比例せず、ヒステリシスを示す。

- $O \rightarrow B \rightarrow C$: 初磁化曲線
- $C \rightarrow D$: 残留磁化
- $D \rightarrow E$: 保磁力
- $C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow C$: ヒステリシスループ



(高梨：初等磁気工学講座テキスト)

[参考]

磁化曲線の測定法

- 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。

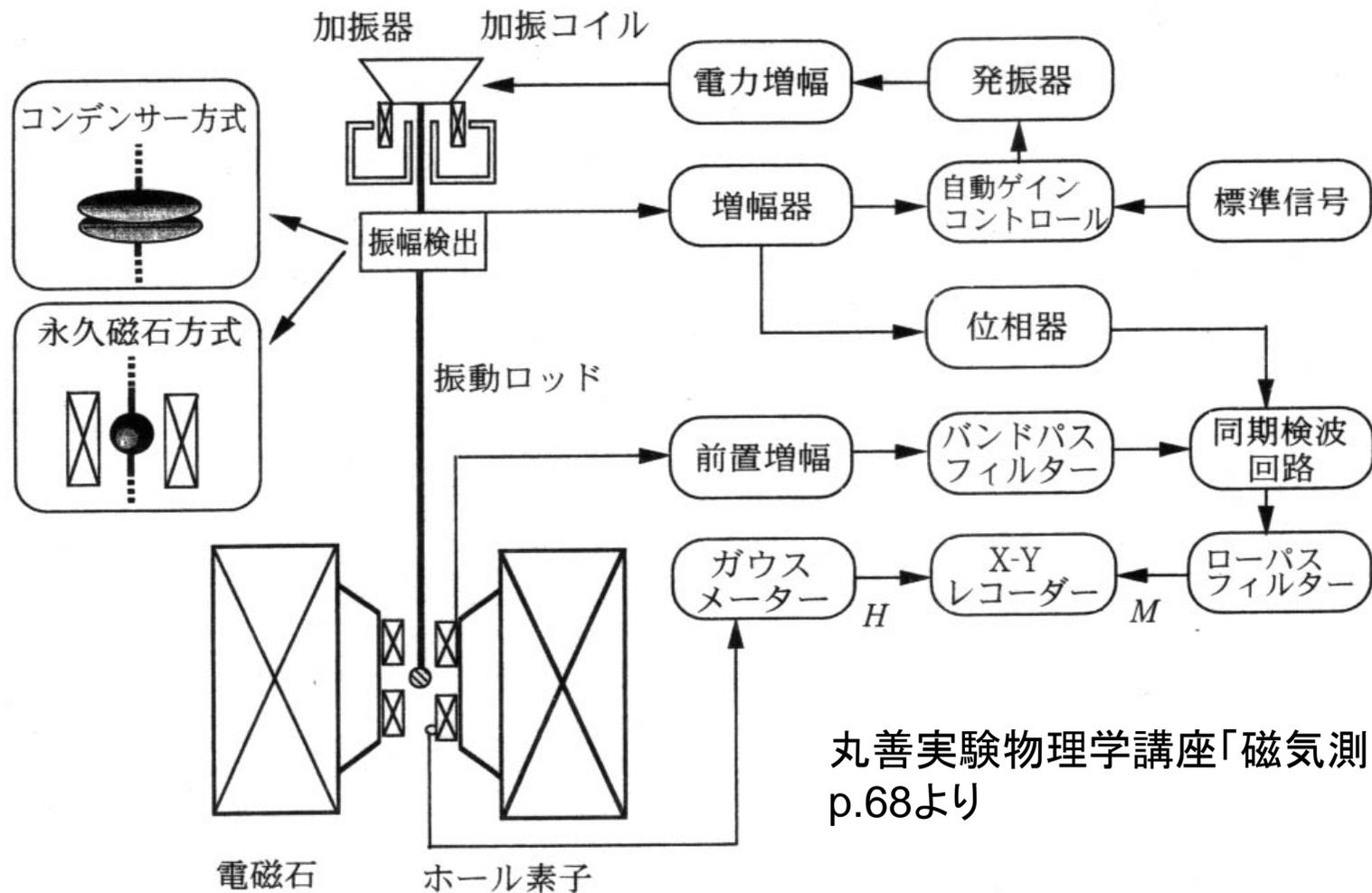
スピーカーと同じ振動機構

磁極付近に置いたサーチコイル

電磁石

[参考]

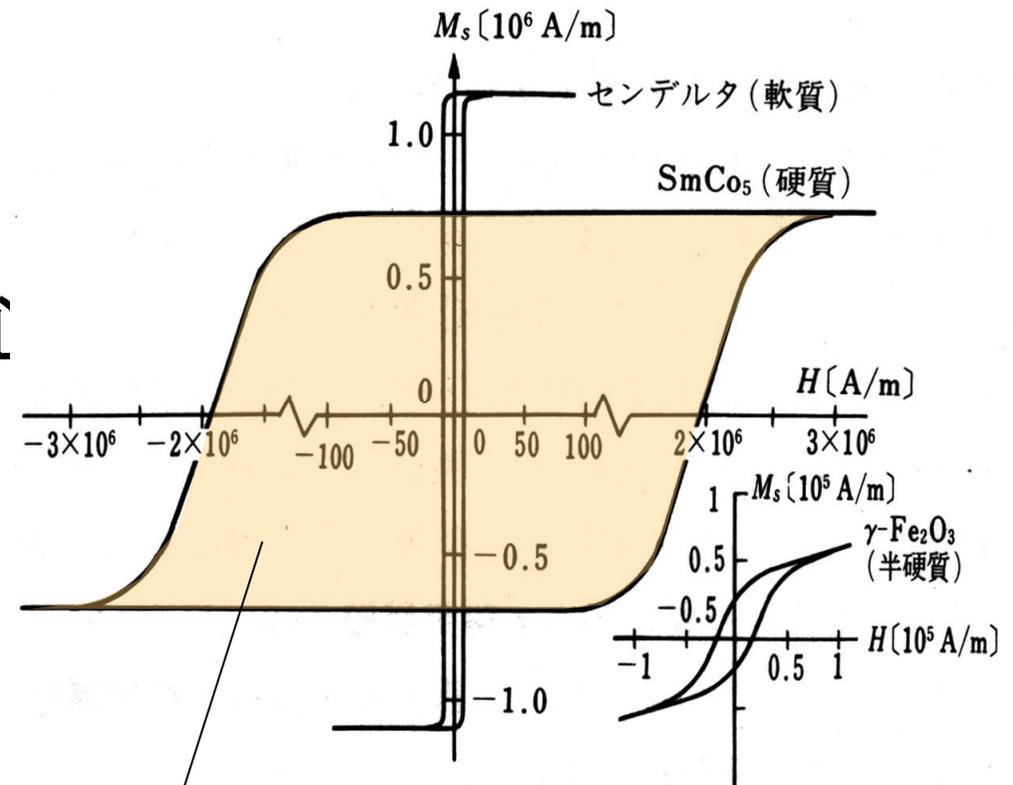
VSMブロック図



丸善実験物理学講座「磁気測定I」
p.68より

磁気ヒステリシスと応用

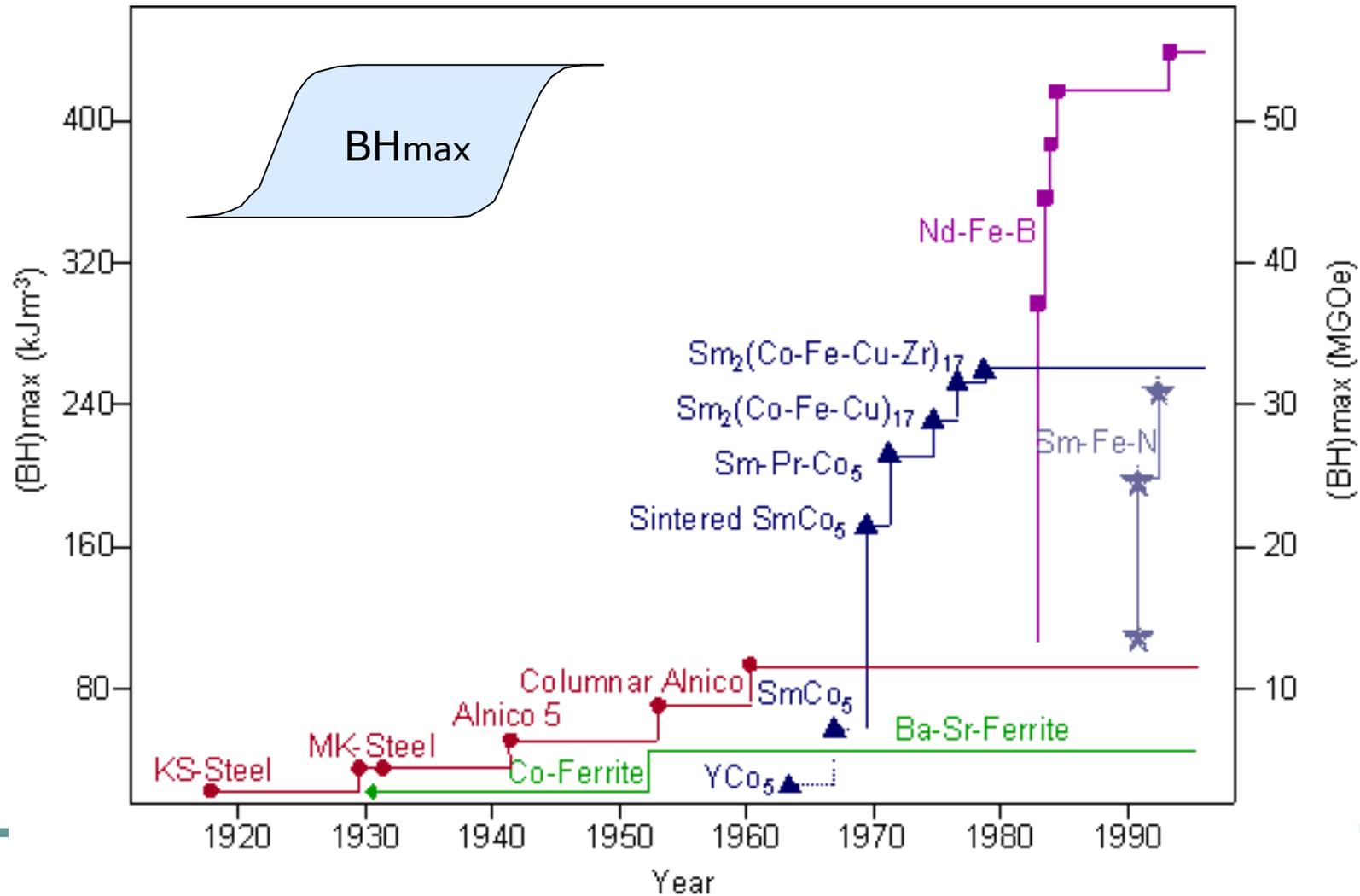
- 保磁力のちがいで用途が違ふ
- H_C 小: 軟質磁性体
 - 磁気ヘッド、変圧器鉄心
磁気シールド
- H_C 中: 半硬質磁性体
 - 磁気記録媒体
- H_C 大: 硬質磁性体
 - 永久磁石



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。

永久磁石の最大エネルギー積(BH)max

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

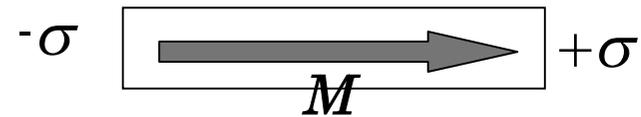


3.2 なぜ初磁化状態では磁化がないのか： 磁区(magnetic domain)

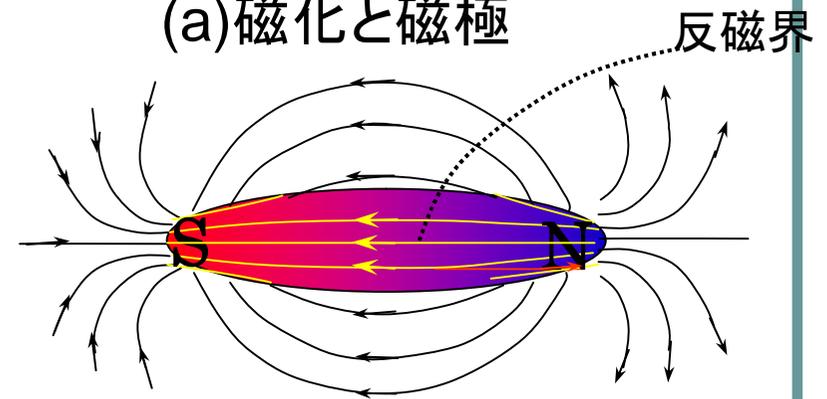
- 磁化が特定の方向を向くとすると、N極からS極に向かって磁力線が生じます。この磁力線は考えている試料の外を通っているだけでなく、磁性体の内部も貫いています。この磁力線を**反磁界**といいます。反磁界の向きは、磁化の向きとは反対向きなので、磁化は回転する静磁力を受けて不安定となります。
- 磁化の方向が逆方向の縞状の**磁区**と呼ばれる領域に分かれるならば、反磁界がうち消し合って静磁エネルギーが低下して安定するのです

反磁界(demagnetization field)

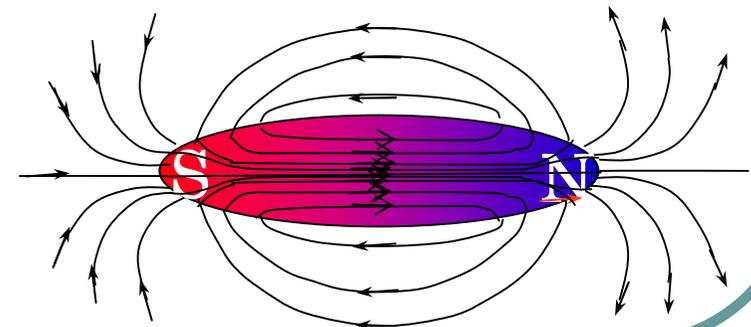
- 磁性体表面の法線方向の磁化成分を M_n とすると、表面には単位面積あたり $\sigma = M_n$ という大きさの磁極(Wb/m²)が生じる。
- 磁極からはガウスの定理によって全部で σ / μ_0 の磁力線がわき出す。このうち反磁界係数 N を使って定義される磁力線 NM は内部に向かっており、残りは外側に向かっている。すなわち磁石の内部では、 M の向きとは逆方向の**反磁界**が存在する。
- 外部では磁束線は磁力線に一致する。



(a) 磁化と磁極



(b) 磁力線

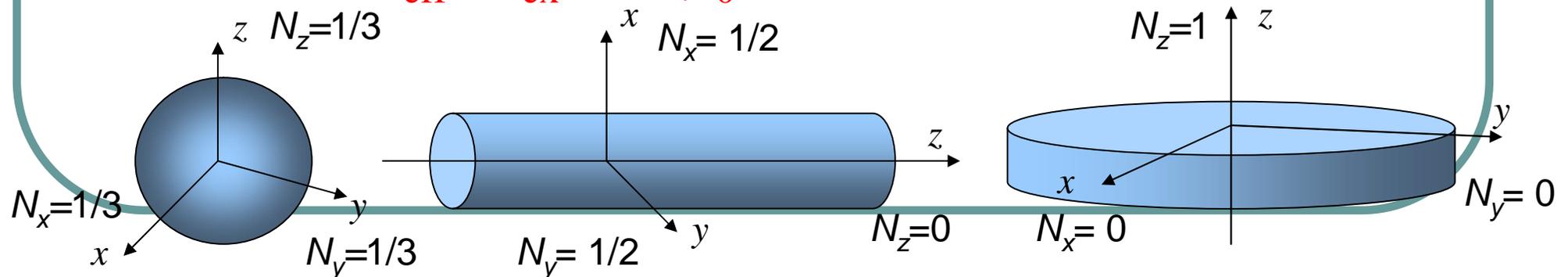


(c) 磁束線

反磁界係数 N (近角強磁性体の物理より)

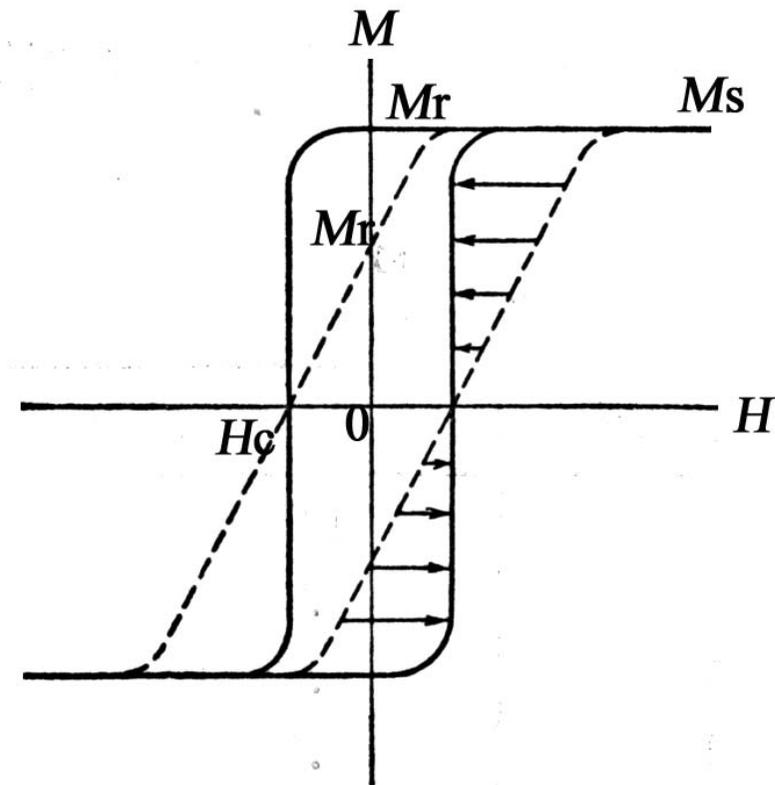
N の x, y, z 成分を N_x, N_y, N_z とすると、 $H_{di} = -N_i M_i / \mu_0$ ($i=x, y, z$) と表され、 N_x, N_y, N_z の間には、 $N_x + N_y + N_z = 1$ が成立する。

- 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 $H_{\text{eff}} = H_{\text{ex}} - NM / \mu_0$



反磁界補正

- N の x, 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 $H_{\text{eff}} = H_{\text{ex}} - NM / \mu_0$



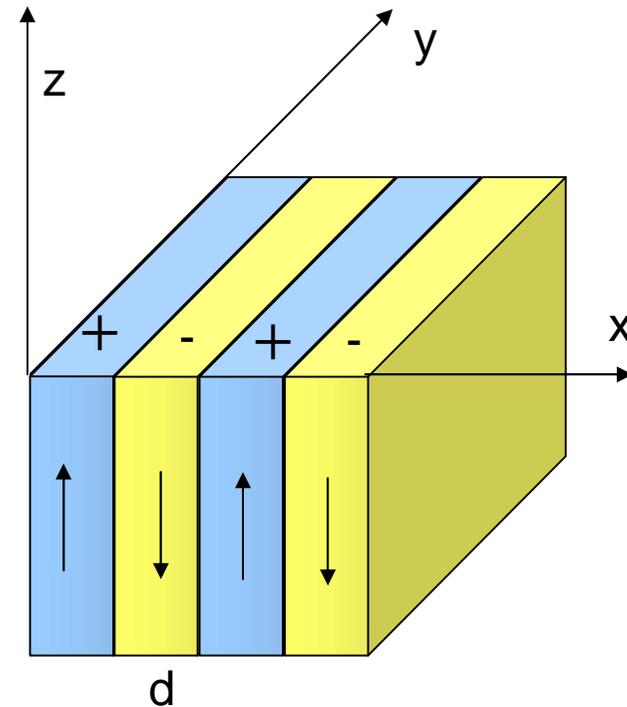
(近角強磁性体の物理より)

反磁界と静磁エネルギー

- 磁化 M が反磁界 $-H_d$ のもとにおかれると
 $U=M \cdot H_d$ 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
 $T=-MH \sin \theta$
- 磁気モーメントのもつポテンシャル E は
 $U=\int T d\theta = -\int_0^\theta MH \sin \theta d\theta = MH (1 - \cos \theta)$
- 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 $U=-M \cdot H$ と表される。 $H=-H_d$ を代入すると反磁界によるポテンシャルの増加は
 $U=M \cdot H_d$

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 $\pm z$
- 磁区のx方向の幅 d
- 磁極の表面密度 ω
 - $=+S \quad 2md < x < (2m+1)d$
 - $=-S \quad (2m+1)d < x < 2(m+1)d$
- 磁気ポテンシャル ϕ をLaplaceの方程式で求める



- 境界条件

$$(\partial\varphi/\partial z)_{z=0} = \omega/2\mu_0$$

- 境界条件のもとにラプラス方程式を解くと

$$\varphi = \sum_n A_n \sin n(\pi/d)x \cdot \exp n(\pi/d)z$$

- 係数 A_n は次式を満たすように決められる

$$\begin{aligned} (\pi/d) \sum_n n A_n \sin n(\pi/d)x &= I/2\mu_0; 2md < x < (2m+1)d \\ &= -I/2\mu_0; (2m+1)d < x < 2(m+1)d \end{aligned}$$

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

- $\varphi_{(x=0)} = (2I_s d / \pi^2 \mu_0) \sum_n (1/n^2) \sin n(\pi/d)x$

- 単位表面積あたりの静磁エネルギー

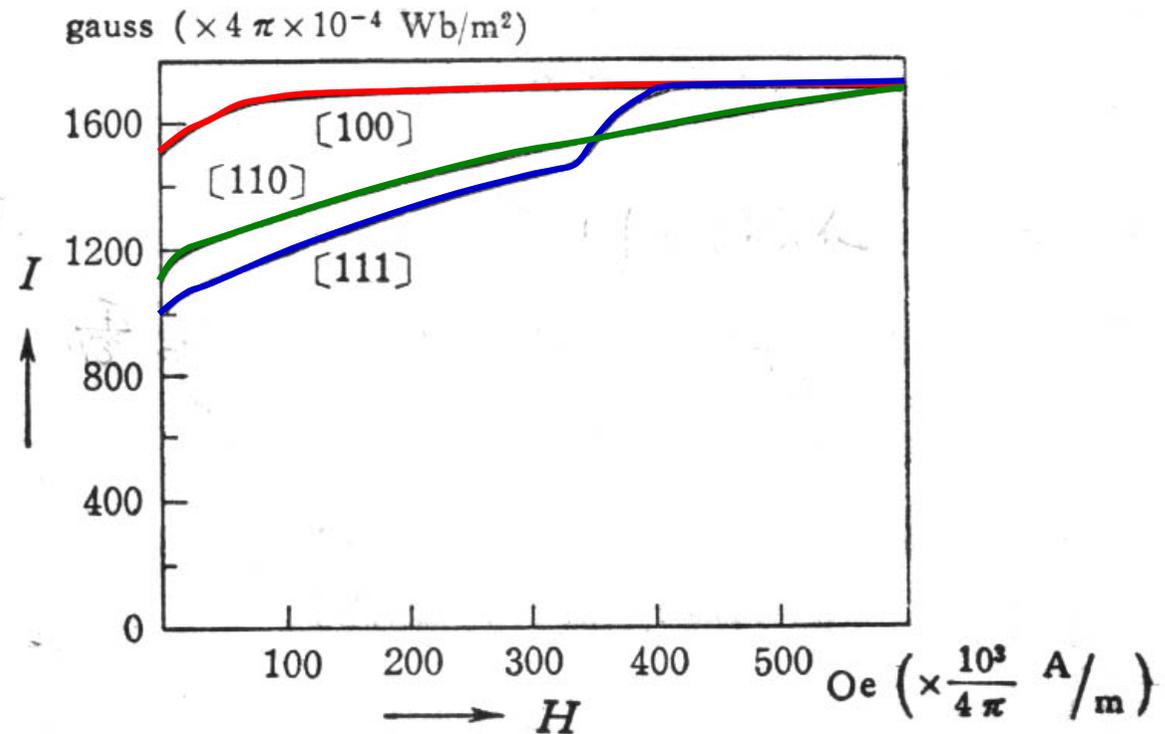
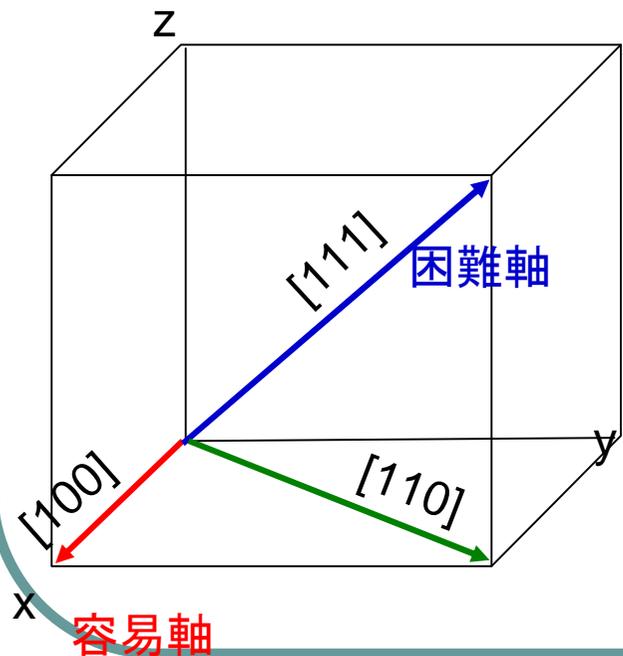
$$\begin{aligned} \varepsilon &= (2I_s^2 / \pi^2 \mu_0) \sum_n (1/n^2) \int_0^d \sin n(\pi/d)x \\ &= (2I_s^2 d / \pi^2 \mu_0) \sum_{n=odd} (1/n^3) = 5.40 \times 10^4 I_s^2 d \end{aligned}$$

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、磁氣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ため、平均化されて結晶軸に依存する物性が見えにくいのです。

結晶磁気異方性

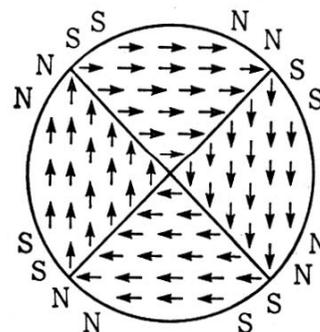
- 磁化しやすさは、結晶の方位に依存する。
- 鉄は立方晶であるが、 $[100]$ が容易軸、 $[111]$ は困難軸



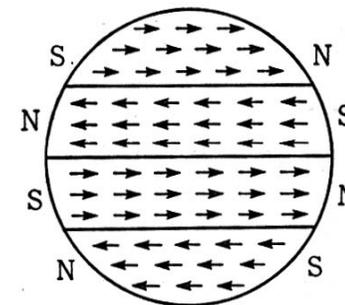
6-20 図 鉄単結晶の磁化曲線

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



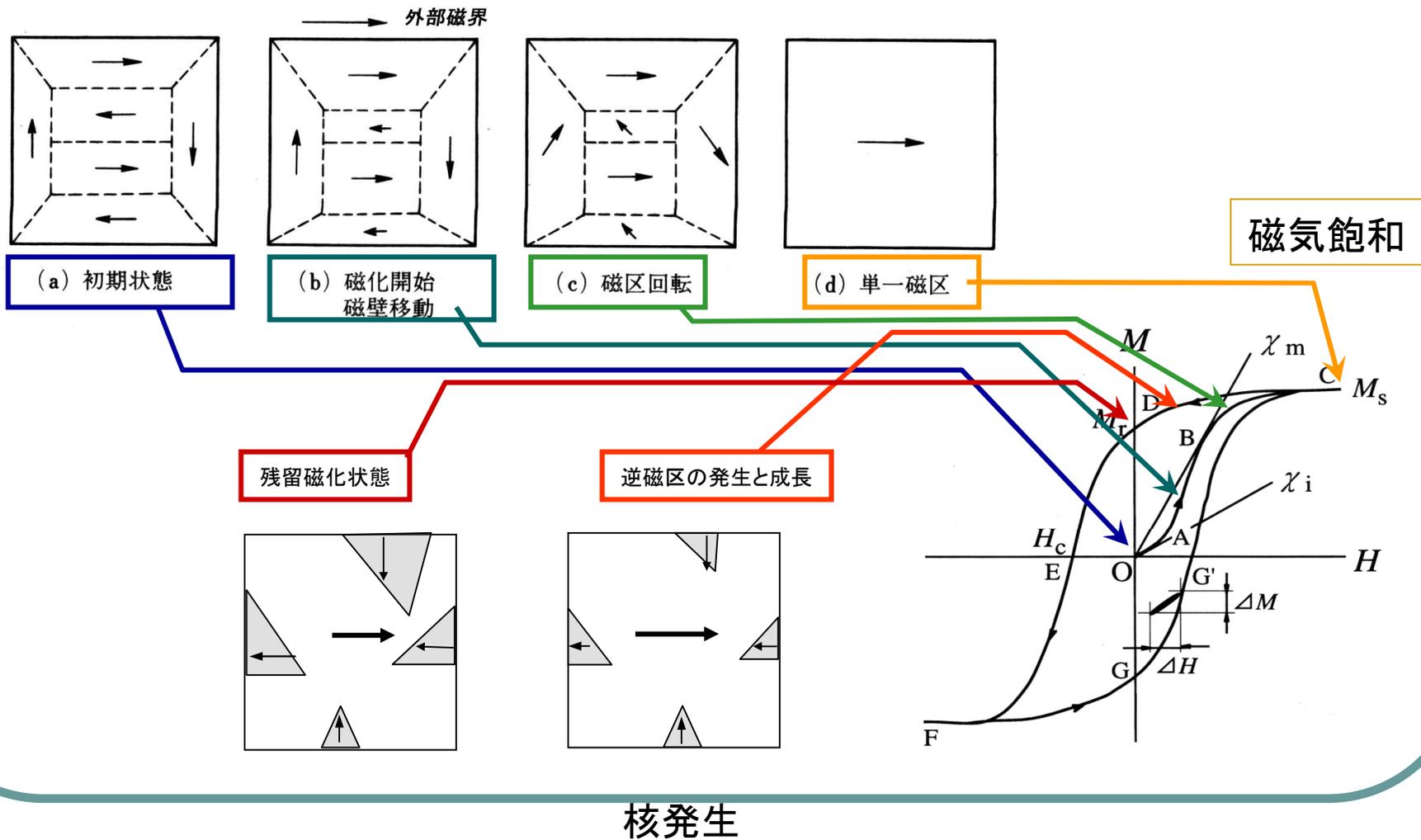
(a) 磁気異方性の大きい立方晶円板の磁区構造



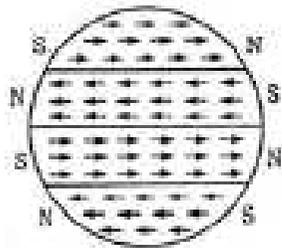
(b) 磁気異方性の大きい一軸晶円板の磁区構造

(近角：強磁性体の物理)

3.3 ヒステリシスを磁区で説明する

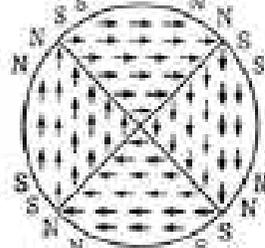


3.4 さまざまな磁区とマイクロマグネティクス



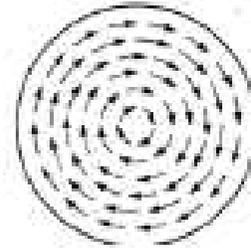
縞状磁区

表面磁極が分割され180度磁壁ができる



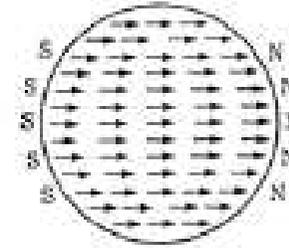
環流磁区

90度磁壁ができ、磁壁付近に磁極が生じる



ボルテックス

静磁エネルギーは下がるが交換エネルギーが増加



単磁区

磁極が生じ静磁エネルギーが上がる

- Figは、結晶の対称性により磁区が変わる様子の例として、縞状磁区 (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 $1 \mu\text{m}$ 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 spin 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。

微小磁区のMFM観察

- 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

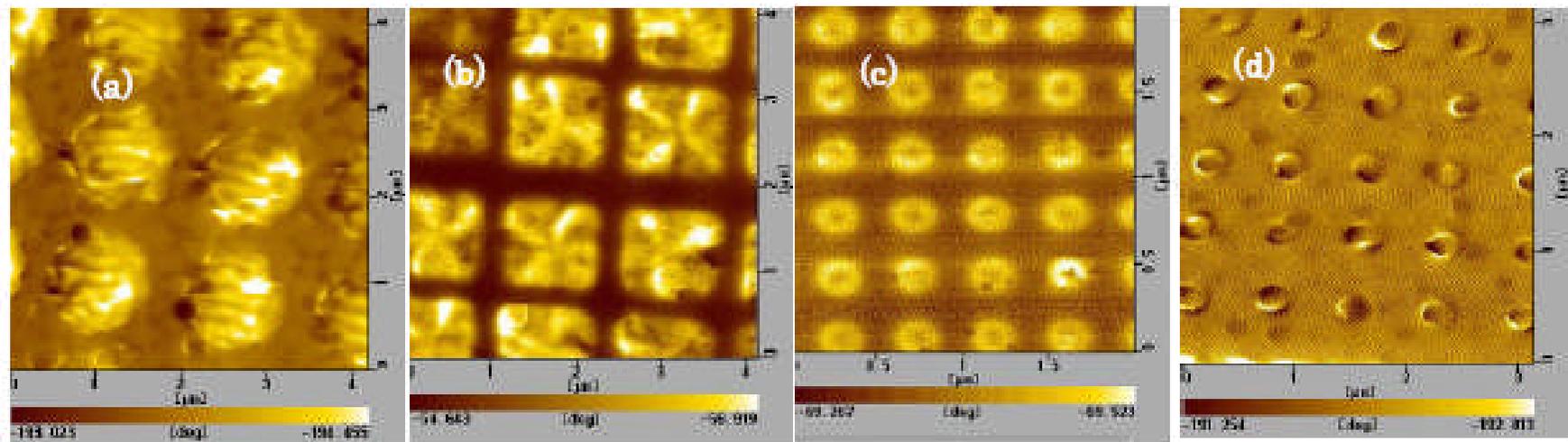
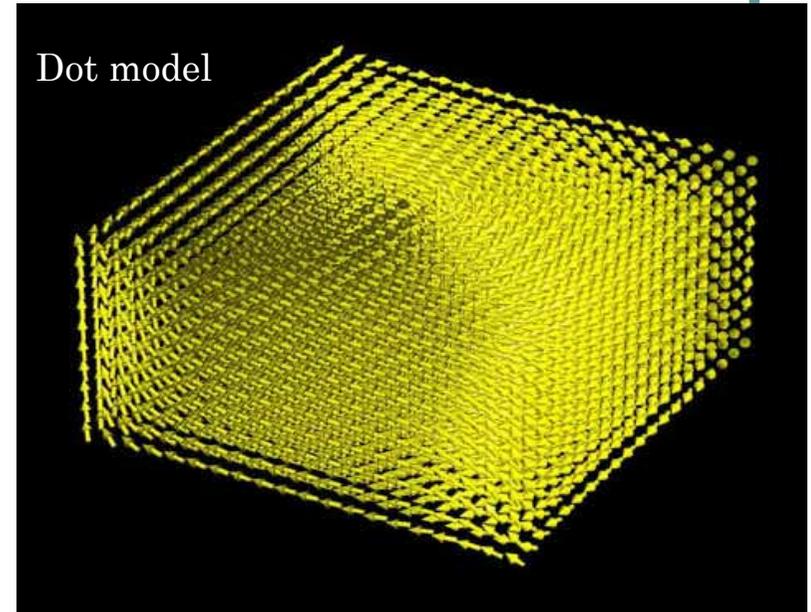


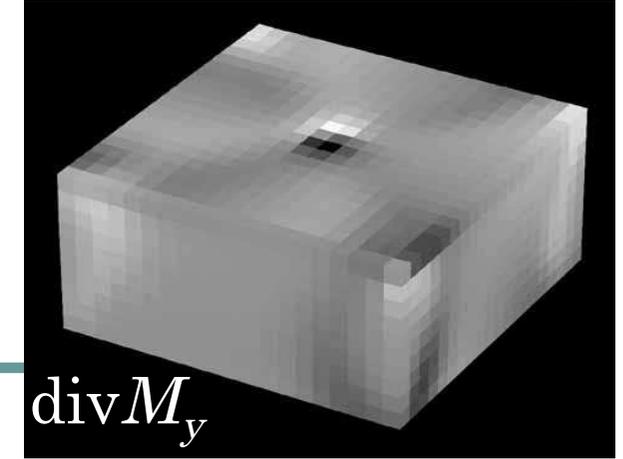
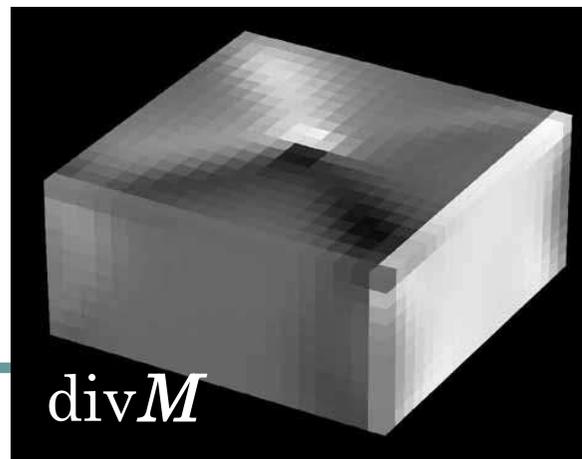
Fig. 22 MFMで観察した微細ドットのスピ構造 (a) 渦状磁区(Co円形ドット 1.2 $\mu\text{m}\phi$)、(b) 環流磁区(パーマロイ正方形ドット 1.2 μm)、(c) ボルテックス(パーマロイ円形ドット 300nm ϕ)、(d) 単磁区(Co円形ドット 100nm ϕ)

LLG 方程式を用いた マイクロ磁気解析

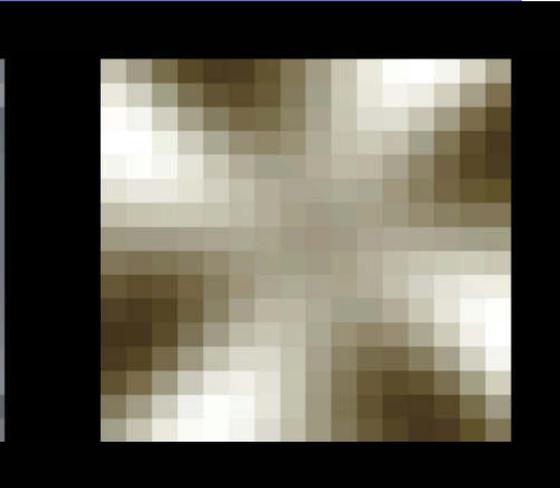
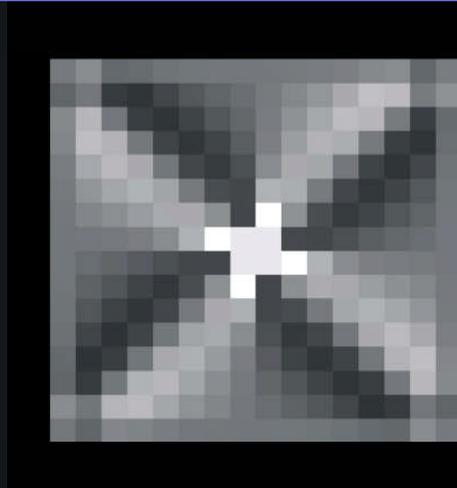
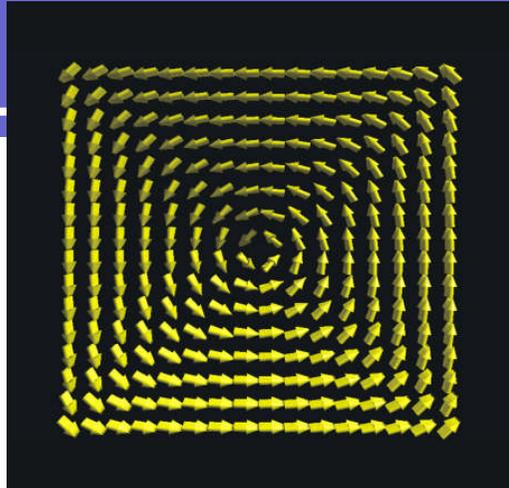
| | |
|-------------------------------|--|
| Saturation magnetization (Ms) | 800 emu/cm ³ |
| Exchange field (A) | 1 × 10 ⁻⁶ erg/cm ³ |
| Anisotropic constant (Ku) | 1000 erg/cm ³ |
| Gyro magnetic constant (γ) | -1.76 × 10 ⁷ rad/(s · Oe) |
| Damping constant (α) | 0.2 |
| Easy axis | Y direction |
| Dot Size | 200 nm × 200 nm × 100 nm |
| Number of dot | 1 |
| Mesh size | 10 nm × 10 nm × 10 nm |



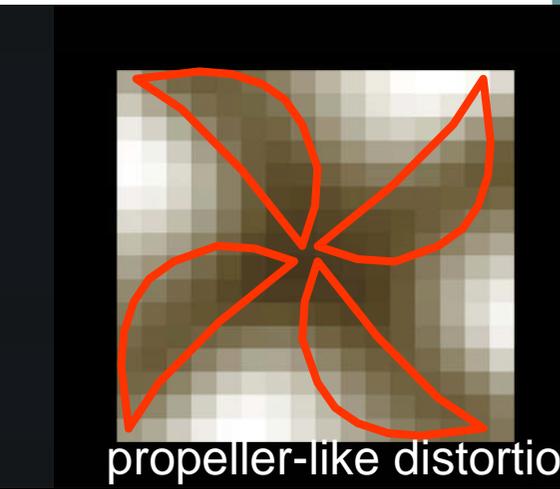
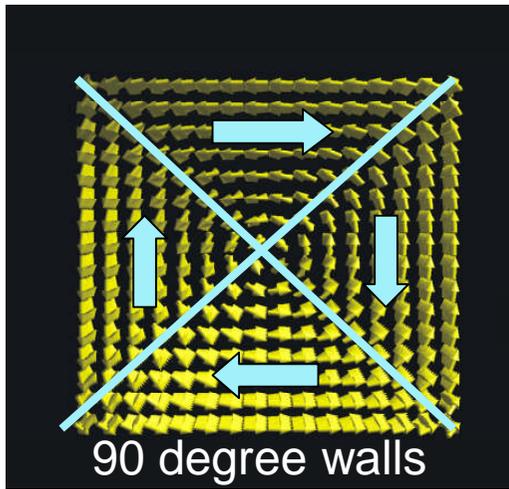
$$H_y = 10 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe}$$



200 x 200
thickness
50 nm



200 x 200
thickness
100 nm

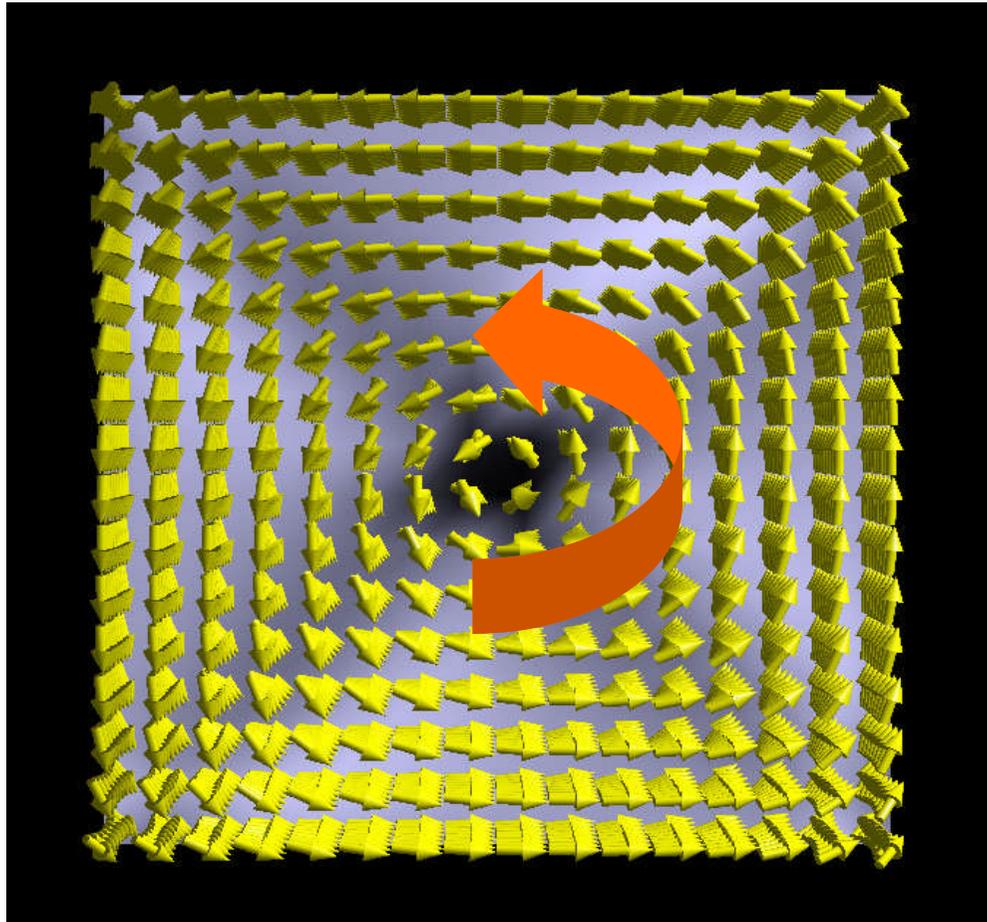


Magnetic moment

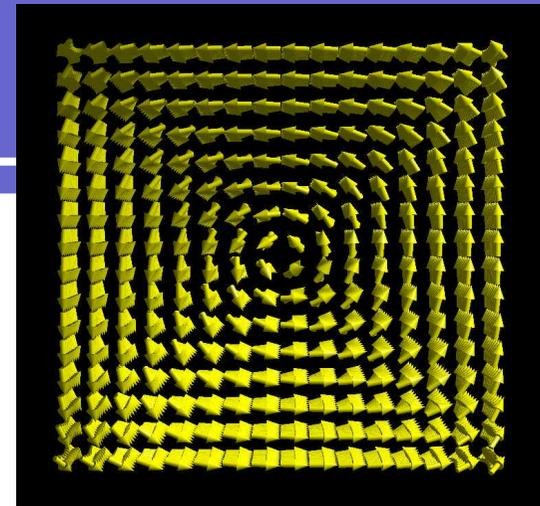
$-dv M$

Force gradient

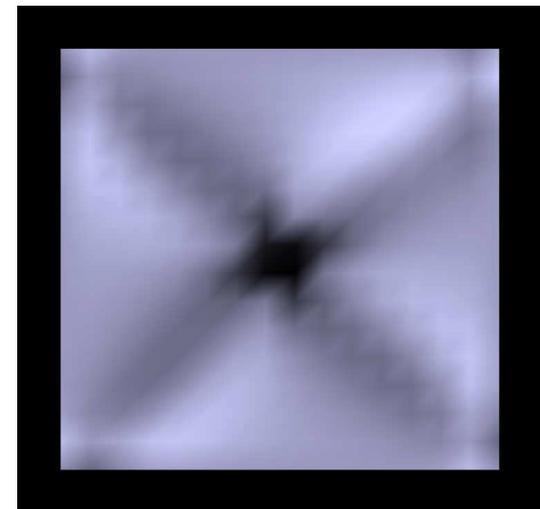
Isolated square dot



Calculation of a single dot



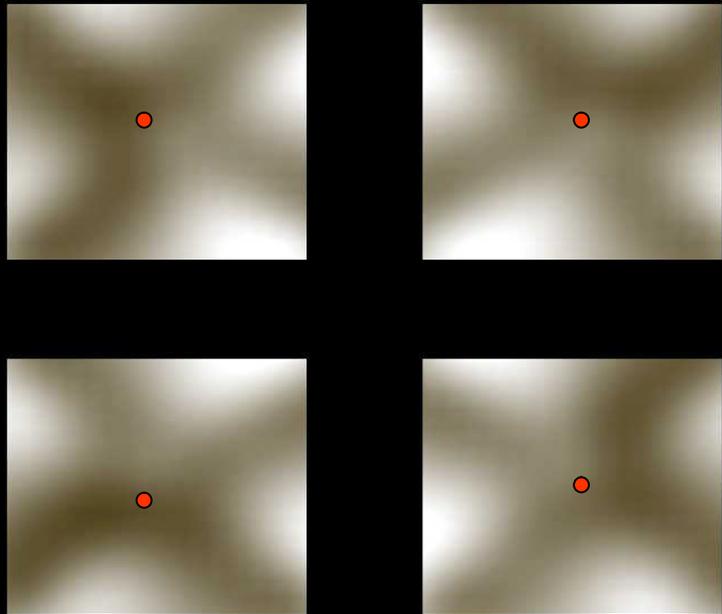
Spin structure



$-\text{divM}$

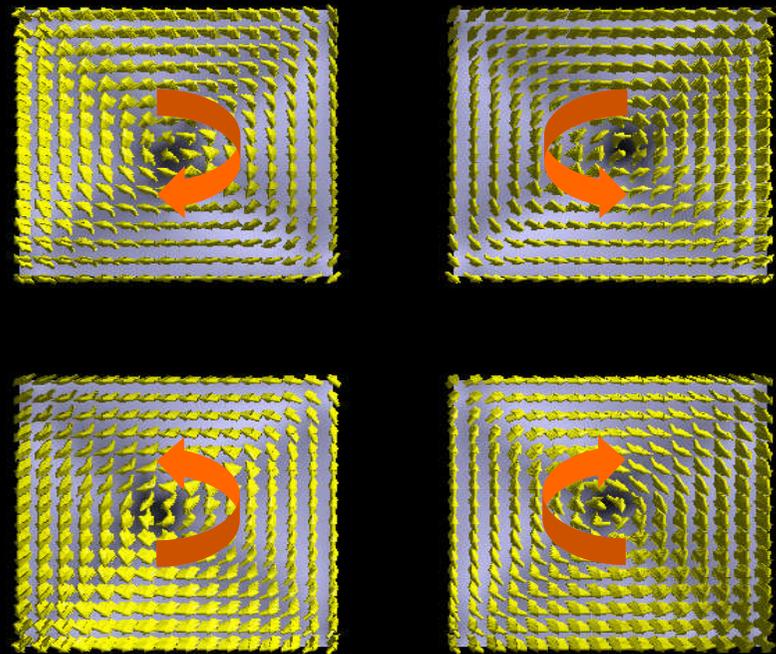
Four-dot system

Shift of the center occurs



Force gradient image

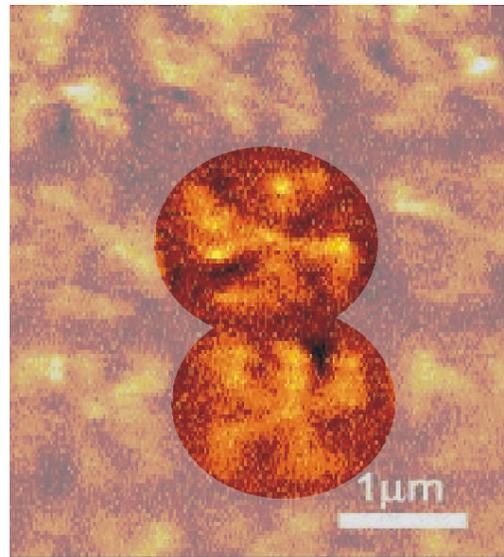
Reversal of chirality



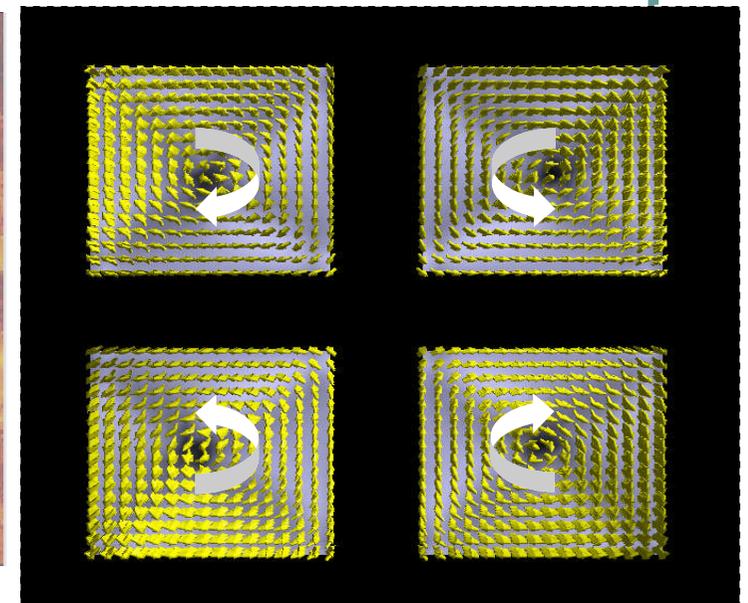
Spin distribution image

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 $200\text{ nm} \times 200\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ with 50 nm 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 force-gradient image taking into account the tip-sample interaction is overlapped



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



**Spin distribution image
with the force-gradient
image overlapped**

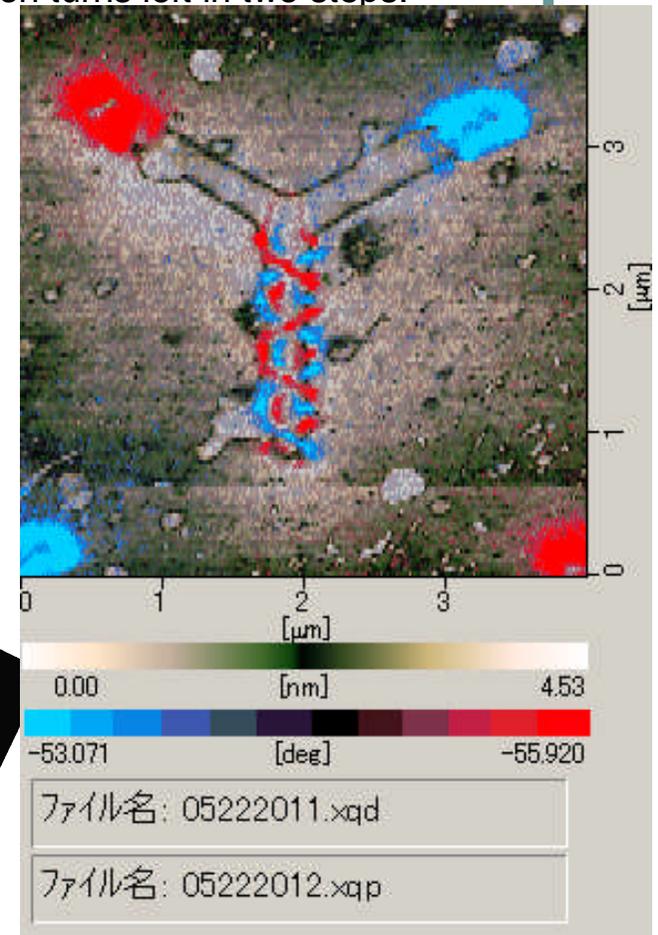
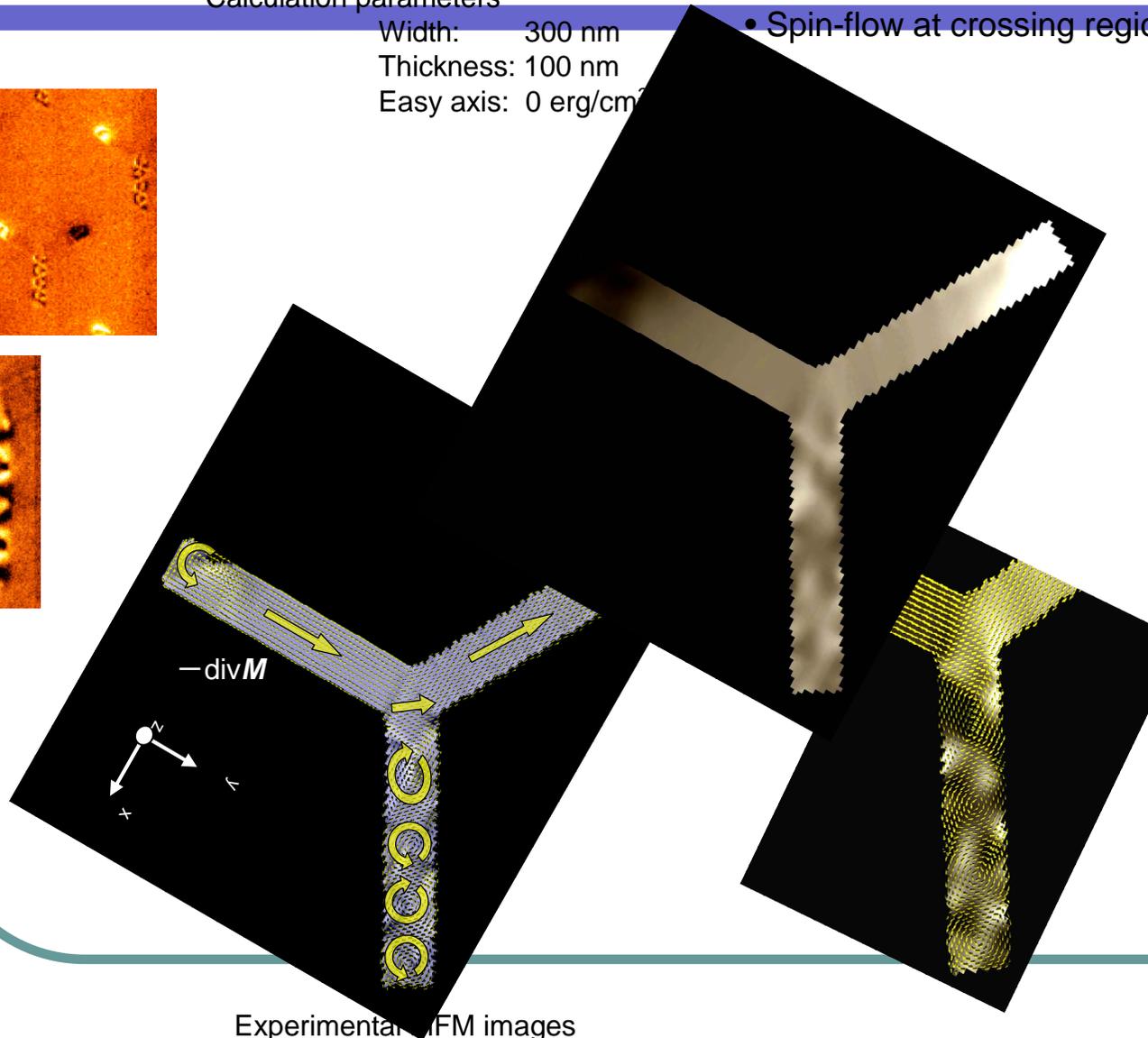
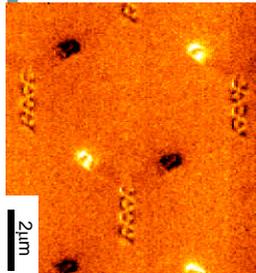
Inversion of chirality

Calculated magnetization configuration of Y-shaped permalloy dot

Calculation parameters

Width: 300 nm
Thickness: 100 nm
Easy axis: 0 erg/cm²

- Single domains appear in two arms.
- Multi-domain of 4 chained closer-domains on the rest.
- Spin-flow at crossing region turns left in two steps.



Force gradient
(Magnified)

Experimental MFM images

Calculated magnetization configurations of Y-shaped permalloy mirror-dots

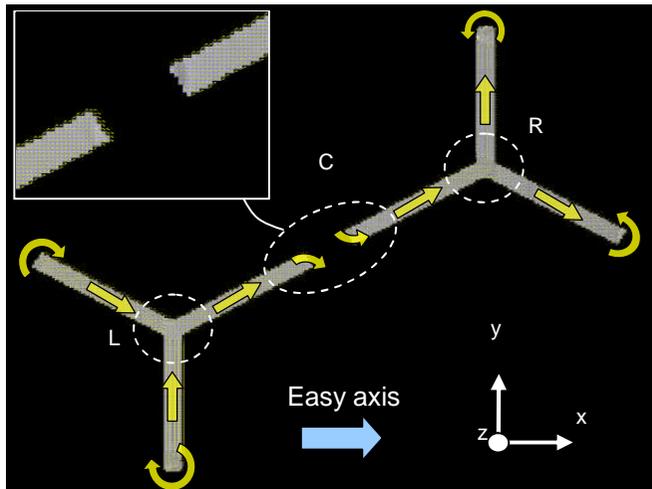
Calculation parameters

Width: 200 nm

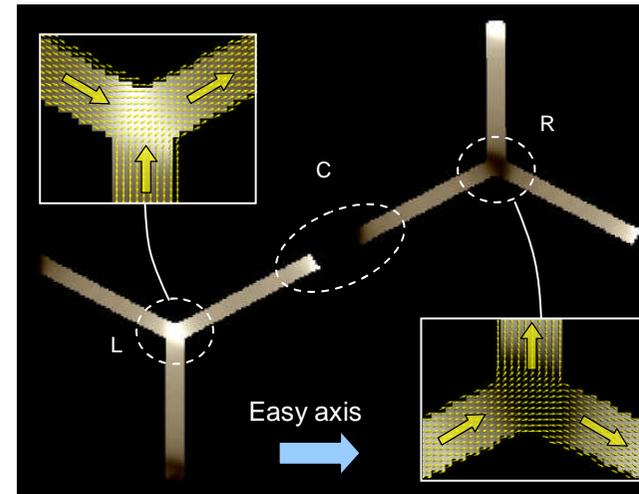
Thickness: 40 nm

Easy axis: X 1000 erg/cm³

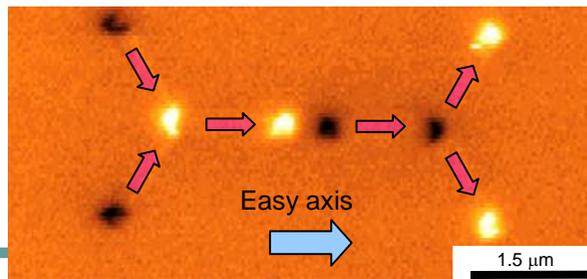
- Calculated spin-flows similar to experimental result
- Vortices with same chirality appear at the ends of all arms.
- Chirality of adjacent dot shows a mirror-reflection.



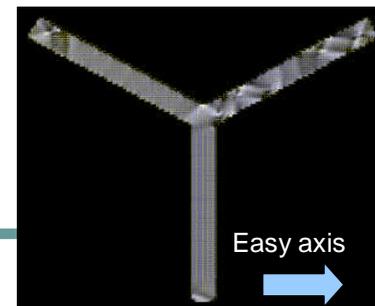
$-\text{div}M$



Force gradient



Experimental MFM images



Single dot

$-\text{div}M$

4. 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。

[参考0]半導体・磁性体・誘電体

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スピン偏極バンド構造で決まるが、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

- 磁気モーメント
 μ (軸性ベクトル)
- 磁化M
- 自発磁化 M_s
- 反磁界
- 磁気ヒステリシス
 - 飽和磁化、残留磁化、保磁力
- 磁区(ドメイン)
- キュリー温度

● 誘電体

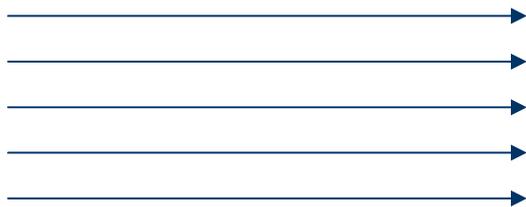
- 電気双極子
qr(極性ベクトル)
- 電気分極P
- 自発分極 P_s
- 反電界
- 誘電ヒステリシス
 - 飽和分極、残留分極、抗電界
- 分域(ドメイン)
- キュリー温度

[参考1]

磁界・磁束・磁化

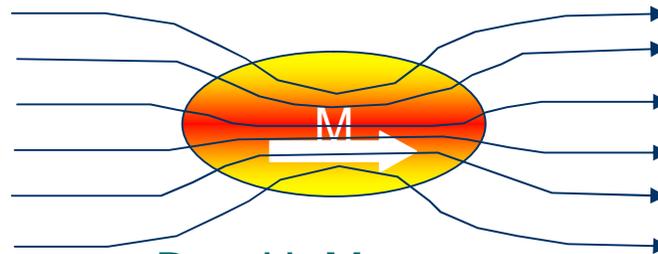
磁界(磁場) H 、磁束密度 B 、磁化 M

- 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、 $B = \mu_0 H + M$



$$B = \mu_0 H$$

真空中での磁束密度

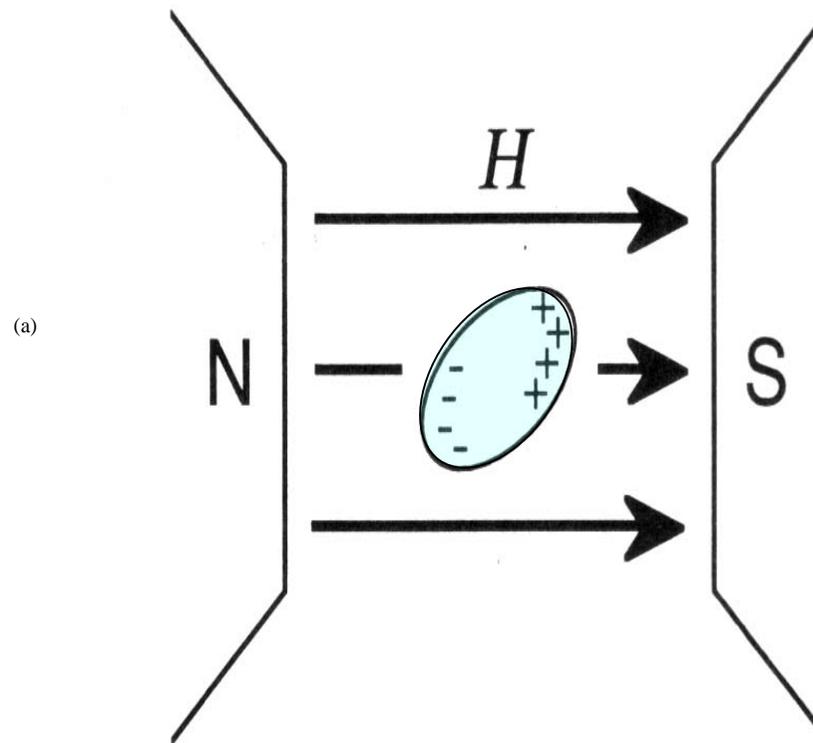


$$B = \mu_0 H + M$$

磁性体があると磁束密度が高くなる。

磁化とは？

- 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。



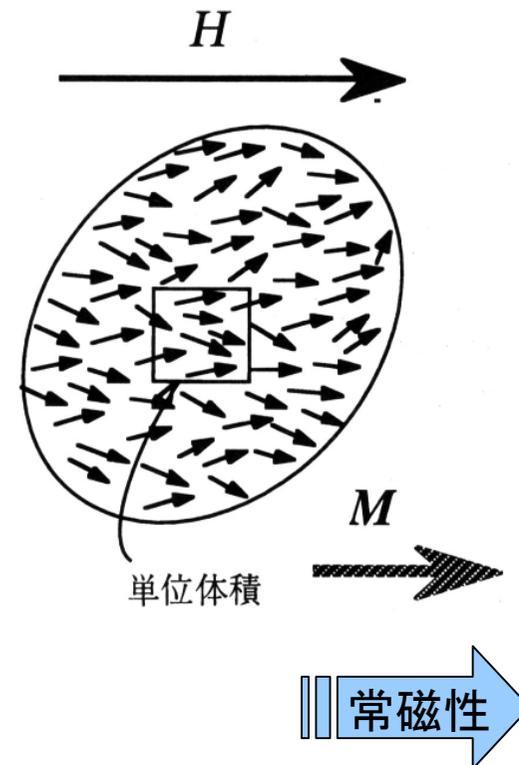
(高梨：初等磁気工学講座)より

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 $\sum \mu_k$ を磁化 M と定義する。

$$M = \sum \mu_k$$

- 磁気モーメントの単位は $\text{Wb}\cdot\text{m}$ であるから磁化の単位は Wb/m^2 となる。



(高梨:初等磁気工学講座)より

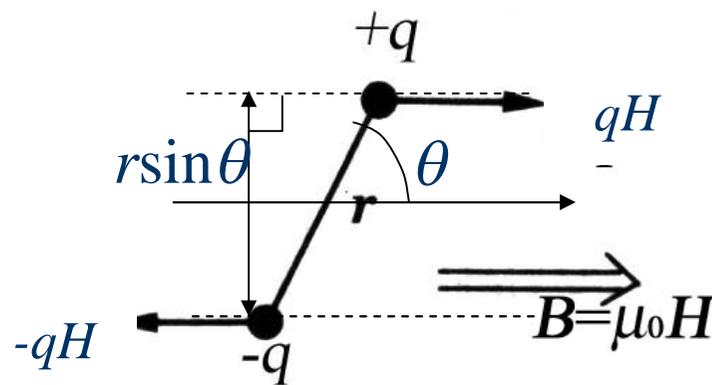
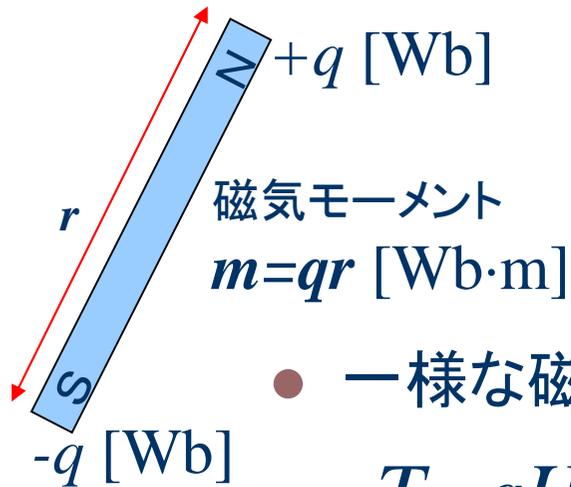
磁極と磁気モーメント

- 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]= $qdsin\theta$ [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]

[参考2]

磁気モーメントの電子的起源

磁気モーメント



- 一様な磁界 H 中の磁気モーメントに働くトルク T は

$$T = qH r \sin \theta = mH \sin \theta$$

- 磁気モーメントのもつポテンシャル E は

$$E = \int T d\theta = \int mH \sin \theta d\theta = mH(1 - \cos \theta)$$

- ポテンシャルの原点はどこにとってもよいから $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$

- $m // H$ のときエネルギーは極小になる。

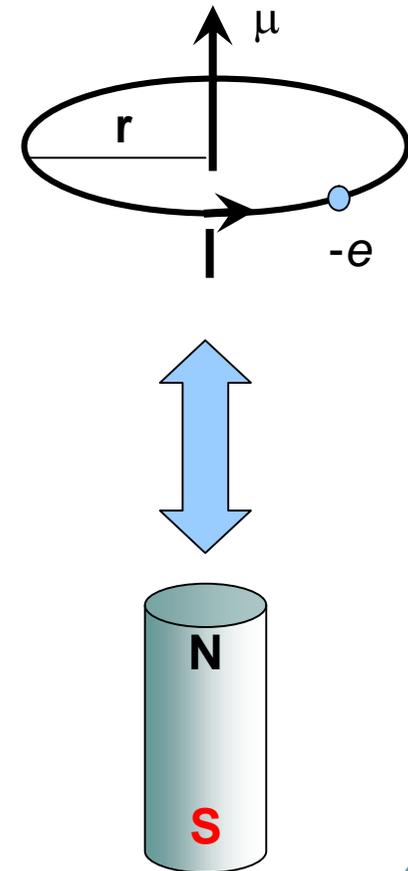
- m は H に平行になろうとする。

単位: $E[\text{J}] = -m[\text{Wb} \cdot \text{m}] \cdot H[\text{A/m}]$;

(高梨: 初等磁気工学講座)より

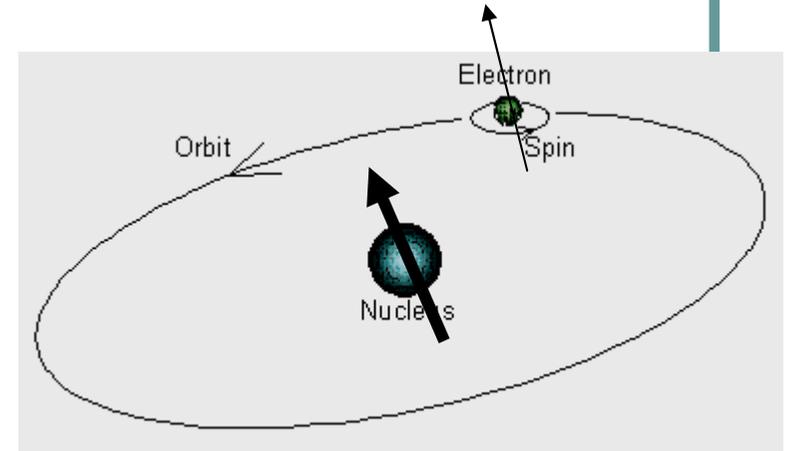
環状電流と磁気モーメント

- 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 $2\pi a/v$ [s]
→電流は $i=-ev/2\pi a$ [A]。
- 磁気モーメントは、電流値 i に円の面積
 $S=\pi a^2$ をかけることにより求められ、
 $\mu=iS=-eav/2$ となる。
- 一方、角運動量は $\Gamma=maav$ であるから、これを使うと磁気モーメントは
 $\mu=-(e/2m)\Gamma$ となる。



軌道角運動量の量子的扱い

- 量子論によると角運動量は \hbar 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 $\Gamma_l = \hbar L$ である。 L は整数値をとる
- $\mu = -(e/2m) \Gamma$ に代入すると次式を得る。軌道磁気モーメント
- $\mu_l = -(e\hbar/2m)L = -\mu_B L$



ボア磁子 $\mu_B = e\hbar/2m = 9.27 \times 10^{-24} [\text{J/T}]$
単位: $[\text{J/T}] = [\text{Wb}^2/\text{m}] / [\text{Wb}/\text{m}^2] = [\text{Wb} \cdot \text{m}]$

もう一つの角運動量: スピン

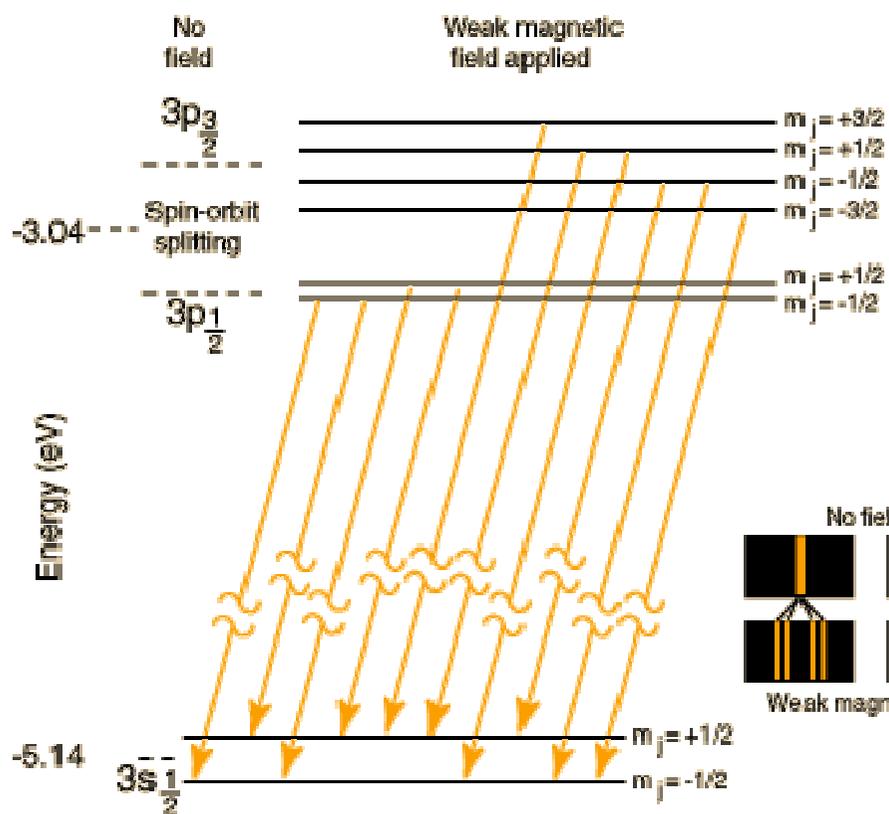
- 電子スピン量子数 s の大きさは $1/2$
- 量子化軸方向の成分 s_z は $\pm 1/2$ の2値をとる。
- スピン角運動量は \hbar を単位として $\Gamma_s = \hbar s$ となる。
- スピン磁気モーメントは $\mu_s = -(e/m)\Gamma_s$ と表される。
- 従って、 $\mu_s = -(eh/m)s = -2\mu_B s$
- 実際には上式の係数は、2より少し大きな値 g (自由電子の場合 $g=2.0023$) をもつので、 $\mu_s = -g\mu_B s$ と表される。

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

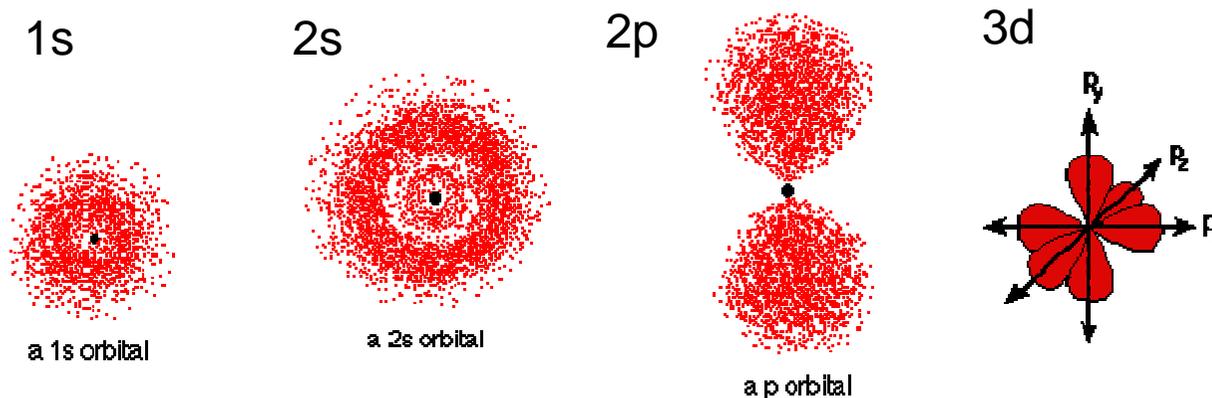
NaのD線のゼーマン効果

- D1線：
 $3s_{1/2} \rightarrow 3p_{1/2}$
- D2線：
 $3s_{1/2} \rightarrow 3p_{3/2}$



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、 $l, l-1, \dots, -l+1, -l$ 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 l 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 $L=2, L_z=2, 1, 0, -1, -2$ をとる。

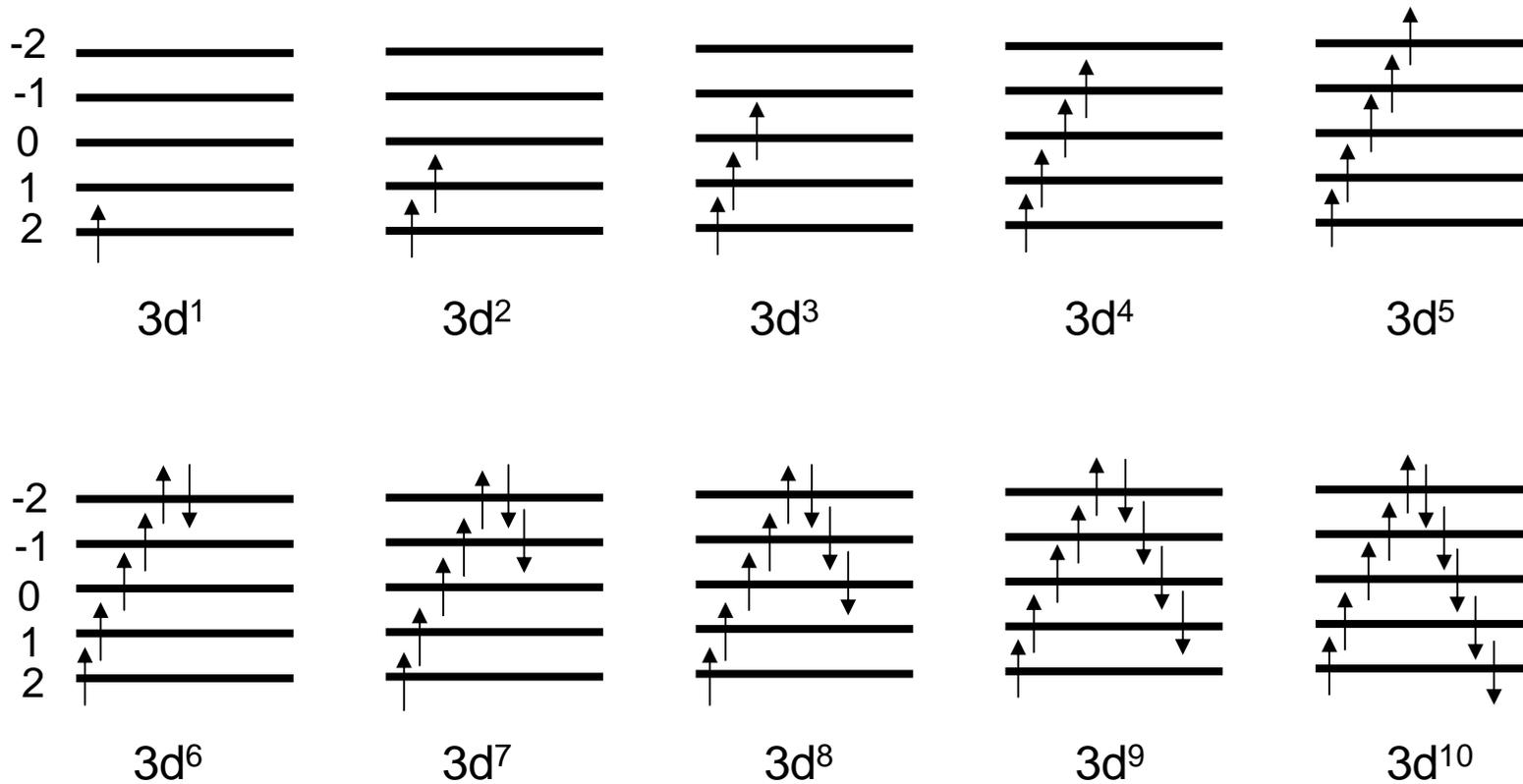
フントの規則

- 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_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。(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: $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ $S=5/2$ ($2S+1=6$), $L=0$ (\rightarrow 記号:S)
 ${}^6S_{5/2}$

遷移金属イオンの電子配置



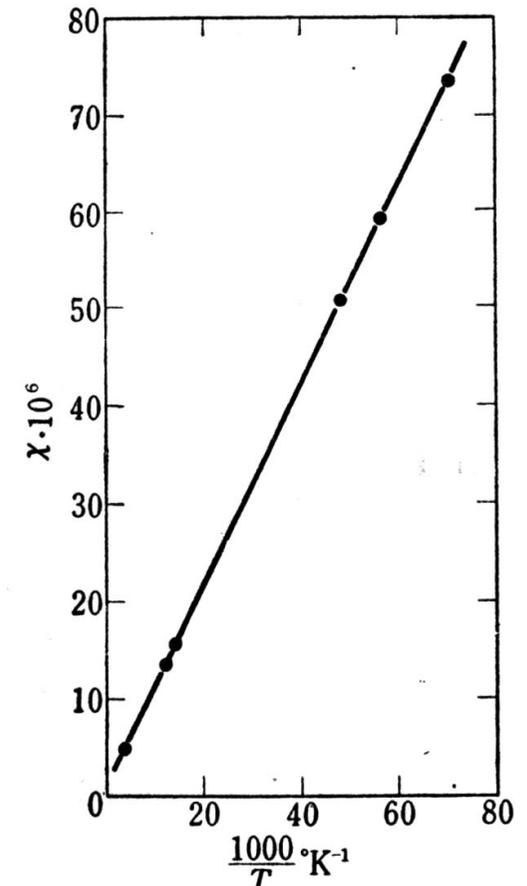
[参考3]

ランジェバンの常磁性

これだけは覚えておいて

キュリーの法則

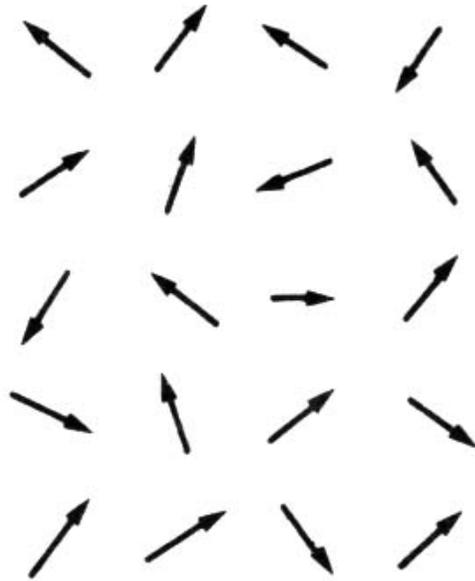
- ピエールキュリーは「種々の温度における物体の磁氣的性質」(1895)で、多くの金属、無機物、気体の磁性を調べて論じた。
- キュリーの法則とは、「物質の磁化率が絶対温度に反比例する」という法則である。(これは「常磁性物質」において磁界が小さい場合に成り立つ)
- $\chi = M/H = C/T$



キュリーの法則 $\chi = C/T$ 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



(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

(佐藤・越田:応用電子物性工学)

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 $E = -\mu \cdot H$ 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、 θ と $\theta + \Delta\theta$ 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

- 従って、磁界方向の μ の平均値は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\mu\langle\cos\theta\rangle &= \mu\int_{-1}^{+1}\cos\theta P(\theta) \\ &= \mu\frac{\int_{-1}^{+1}\cos\theta\exp(\mu H\cos\theta/kT)d(\cos\theta)}{\int_{-1}^{+1}\exp(\mu H\cos\theta/kT)d(\cos\theta)} \\ &= \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\end{aligned}$$

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

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

ランジェバン理論により キュリー則を導く

- $x = \mu H / kT$ 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
- $M = N\mu \cdot (\mu H / 3kT) = (N\mu^2 / 3kT)H$ が得られる。
- これを磁化率の定義式 $\chi = M/H$ に代入すると、
 $\chi = N\mu^2 / 3kT$ が得られ、キュリーの式
 $\chi = C/T$ が得られた。
ここにキュリー一定数は $C = N\mu^2 / 3k$ である。
- $\mu = n_{\text{eff}}\mu_B$ 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。 $C = (N\mu_B^2 / 3k) n_{\text{eff}}^2$

量子論による

ランジェバンの式

- 外部磁界のもとで、相互作用 $-\mu \cdot H$ によって、 $M_J = J-1, J-2, \dots, -J+1, -J$ 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になる。

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

- 磁界方向の平均の磁気モーメントは、 $g\mu_B M_J$ に $P(M_J)$ をかけて M_J について和をとれば良く下記のようにになる。

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

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、 $\langle \mu_J \rangle$ は次のように求められる。

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

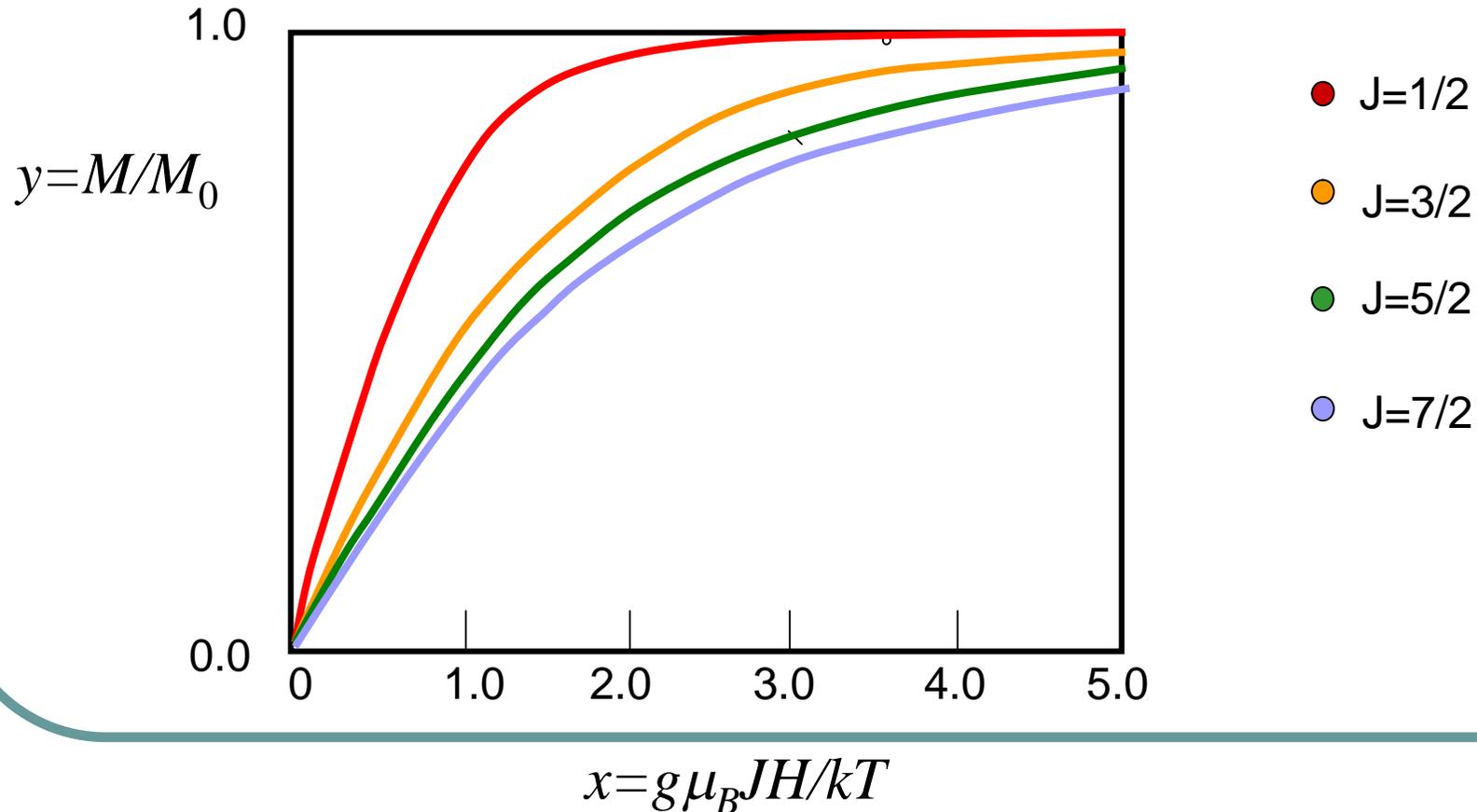
- ここに $B_J(x)$ は**ブリルアン関数**と呼ばれ、 x の増加とともにはじめは1次関数的に増大し、 x の大きな極限では1に飽和する非線形な関数である。 x の小さな時次のように展開できる。

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x$$

参考

ブリルアン関数

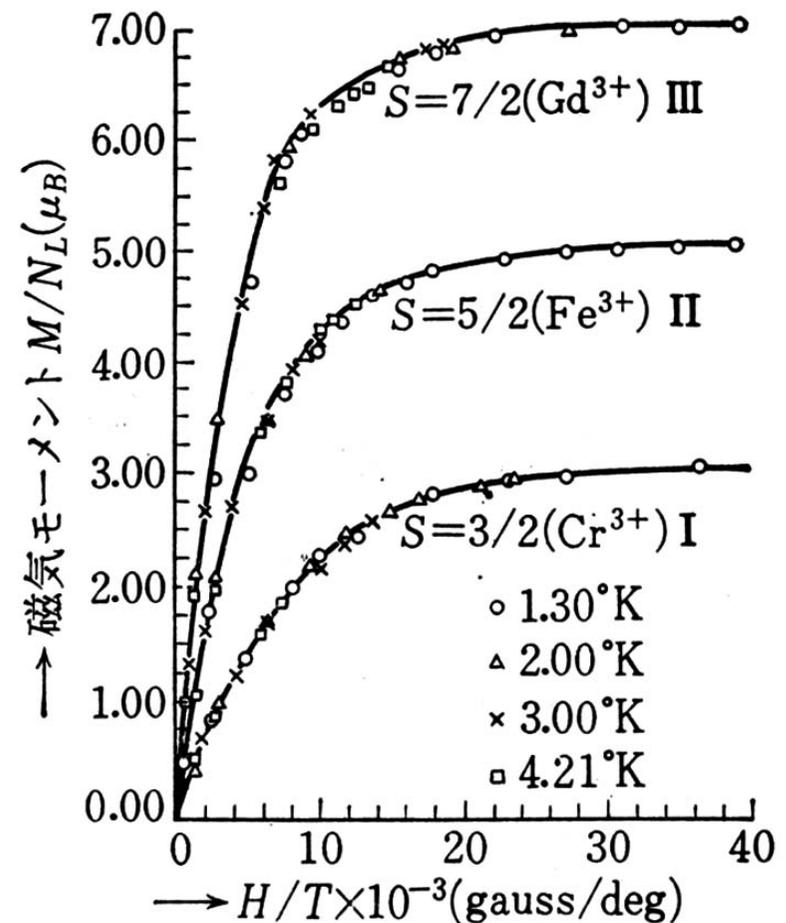
- 磁化の磁界依存性はブリルアン関数で表され、 H/kT が小さいときは直線で、大きくなると飽和する。



参考

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ュエバンの式の導出

- 単位体積あたりN個の磁性原子が存在するときMは $N\langle\mu_J\rangle$ 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。

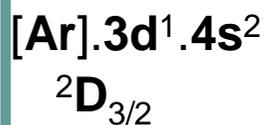
$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\langle\mu_J\rangle}{H} = \frac{NJg\mu_B}{H} B_J \left(\frac{Jg\mu_B H}{kT} \right)$$
$$\approx \frac{NJg\mu_B}{H} \frac{J+1}{3J} \frac{Jg\mu_B H}{kT} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT}$$

↑
(Hが小さいとき)

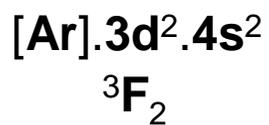
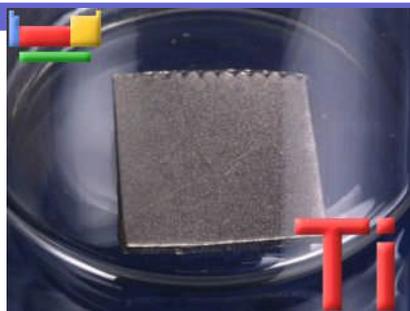
キュリーの方法

3d遷移元素

スカンジウム



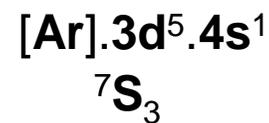
チタン



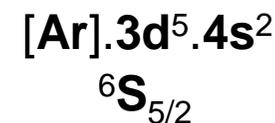
バナジウム



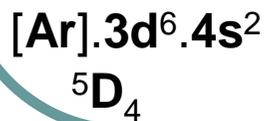
クロム



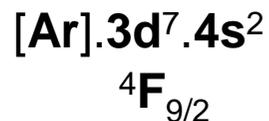
マンガン



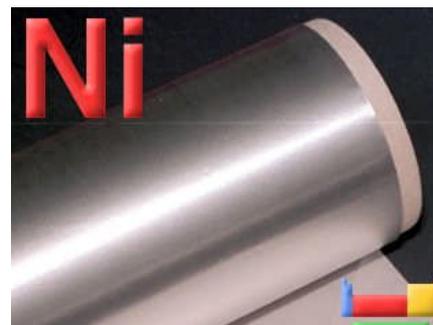
鉄



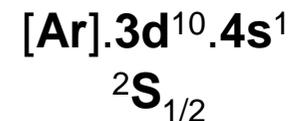
コバルト



ニッケル



銅



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

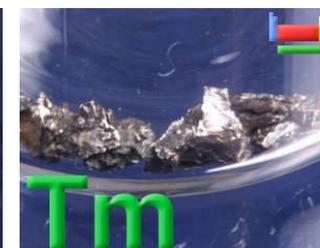
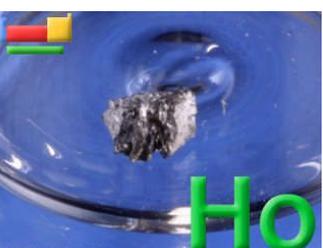
復習 + 発展

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 | 基底状態 | $g\sqrt{J(J+1)}$ | $2\sqrt{S(S+1)}$ | n_{eff} 実測値 |
|------------------|---------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---------------|
| 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



復習＋発展

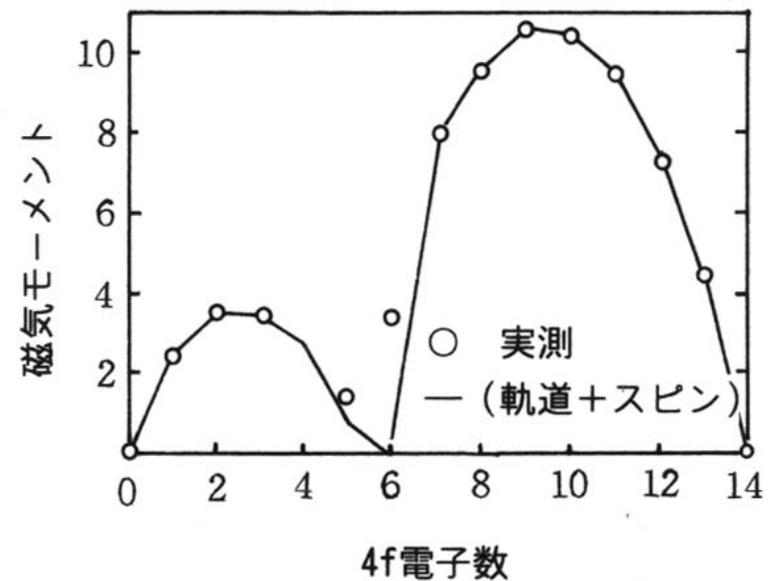
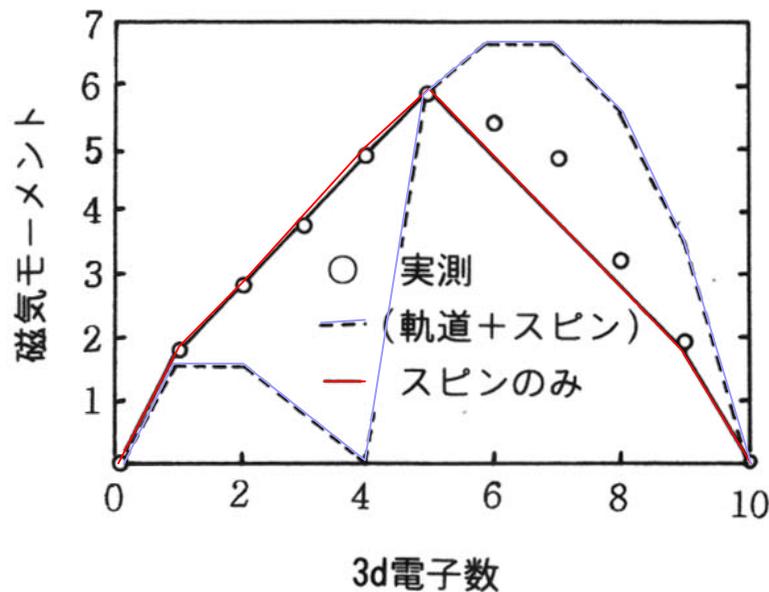
4f希土類イオンの角運動量と磁性

- 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 I _{9/2} | 3.62 | 3.8 |
| Pm ³⁺ | 4f ⁴ 5s ² 5p ⁶ | ⁵ I 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 I ₈ | 10.60 | 10.5 |
| Er ³⁺ | 4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶ | ⁴ I _{15/2} | 9.59 | 9.4 |
| Tm ³⁺ | 4f ¹² 5s ² 5p ⁶ | ³ H ₆ | 7.57 | 7.2 |
| Yb ³⁺ | 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)



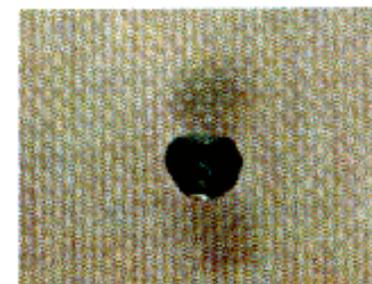
3dおよび4f電子の磁気モーメント (参考図書 22) 参照)

[参考] 常磁性イオンの光スペクトル

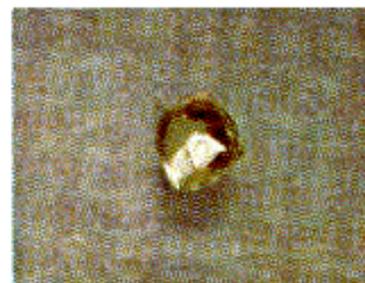
宝石の色 と遷移金属



KMnF_3



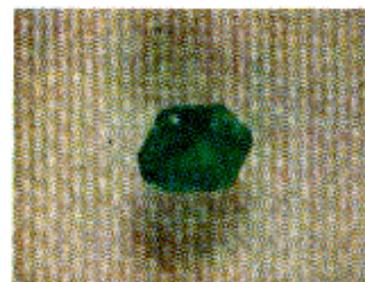
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$



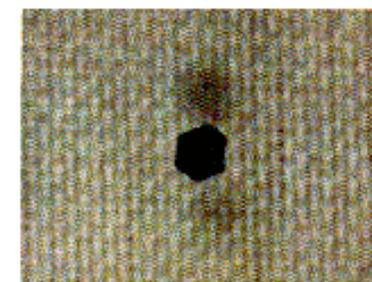
$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$



$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$



RbNiF_3

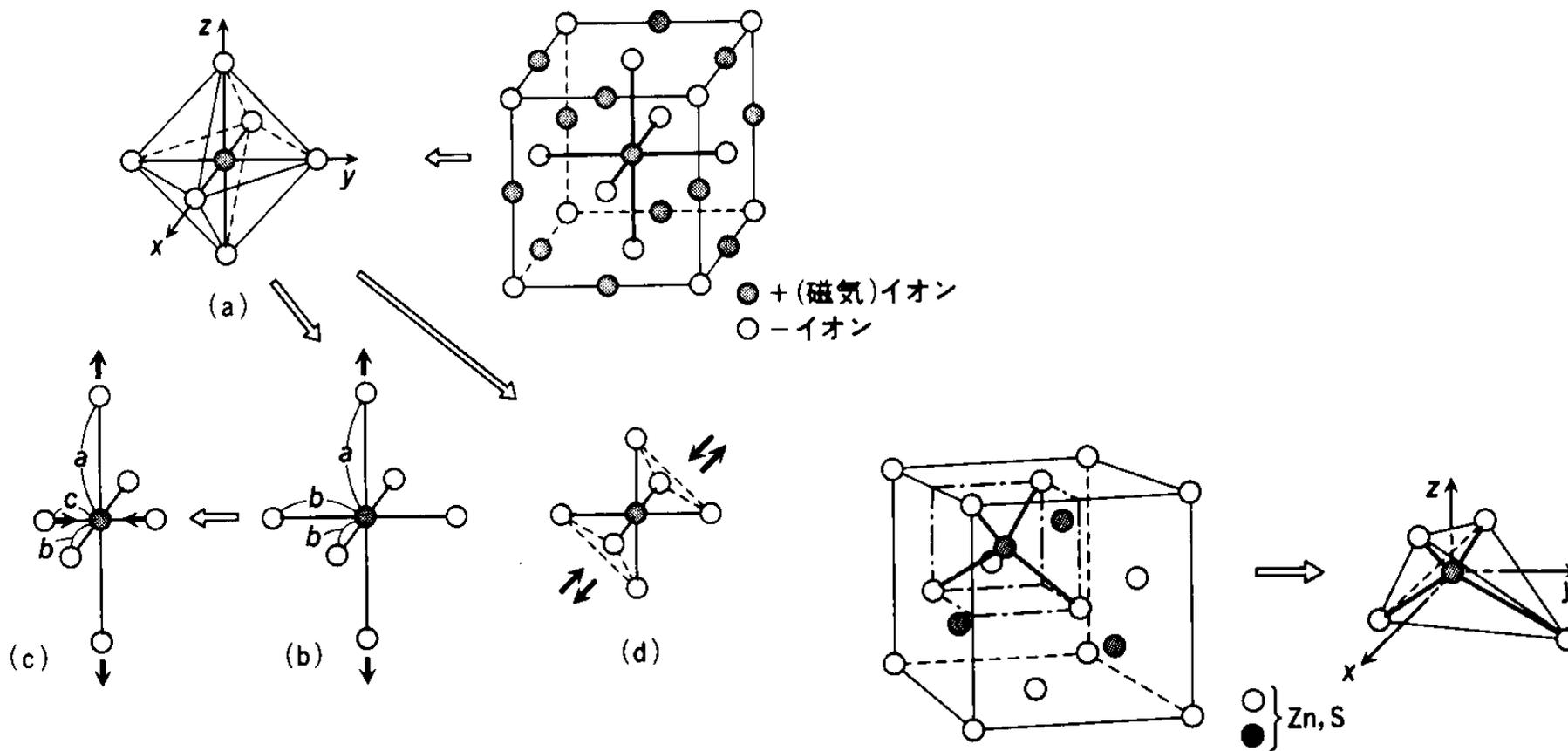


$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Fe}$

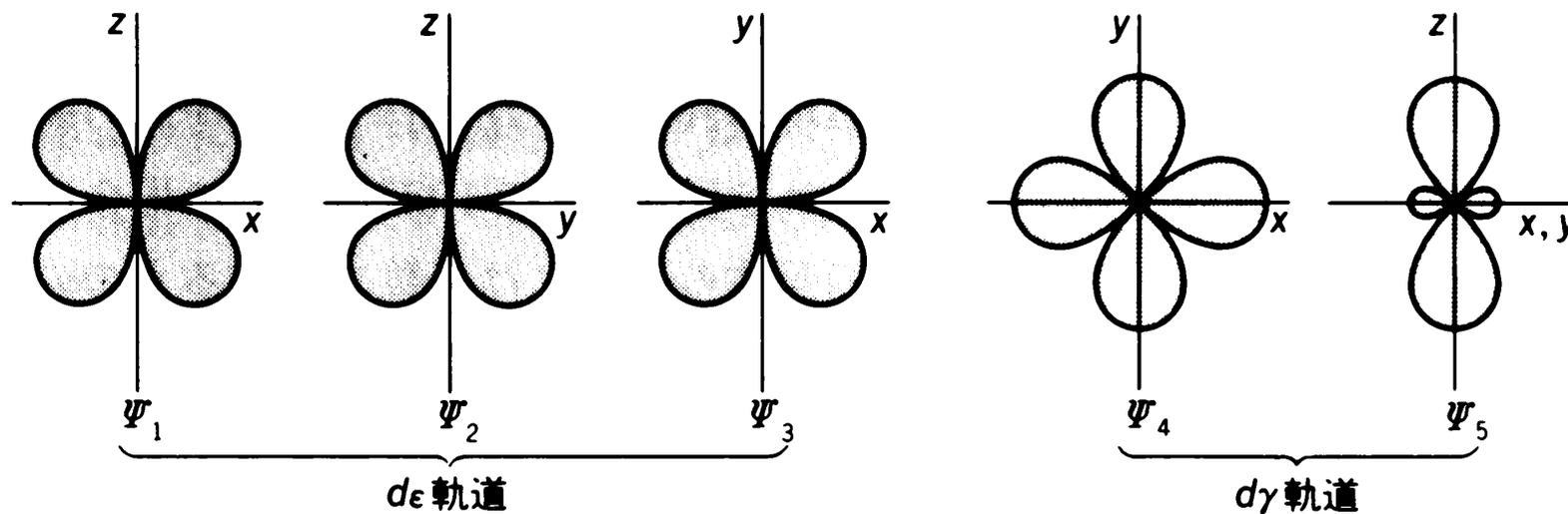
局在電子系と多重項

- 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。

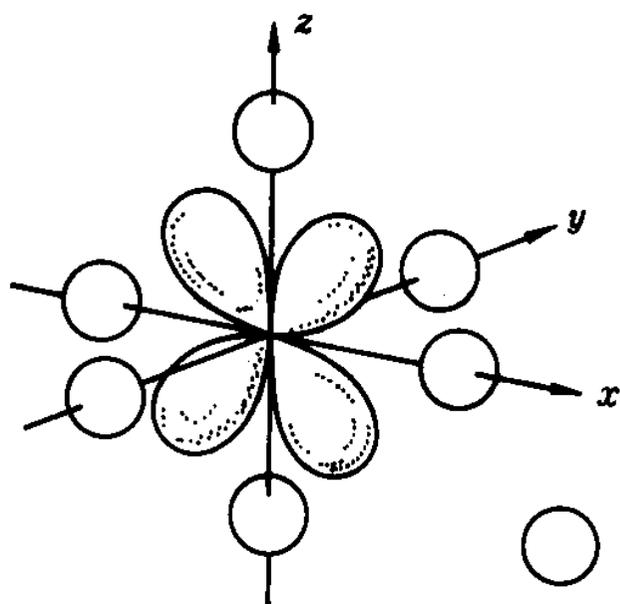
遷移金属イオンを取り囲む酸化物イオンの配位子 八面体(上)および四面体(下)



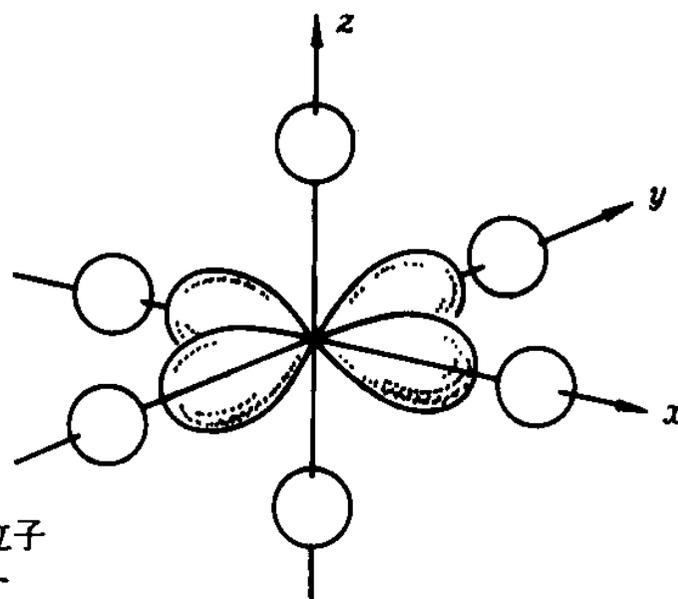
$t_{2g}(d\gamma-\pi)$ 軌道と $e_g(d\varepsilon-\sigma)$ 軌道の広がり



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



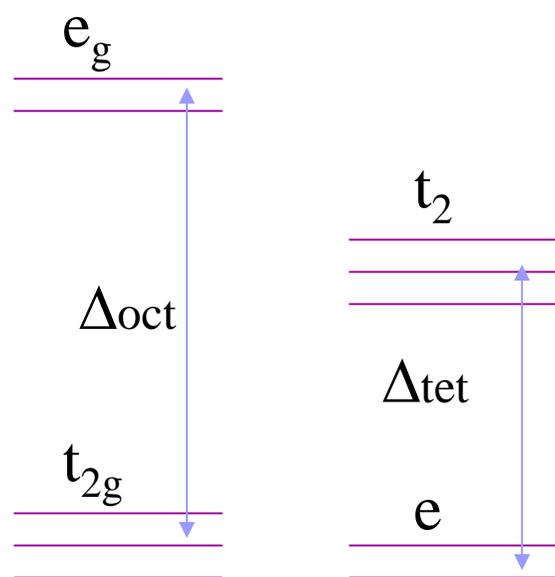
(a) t_{2g} 軌道
 xy , yz , zx の三つの波動関数の
うち zx について示してある



(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

○ は配位子
を表す

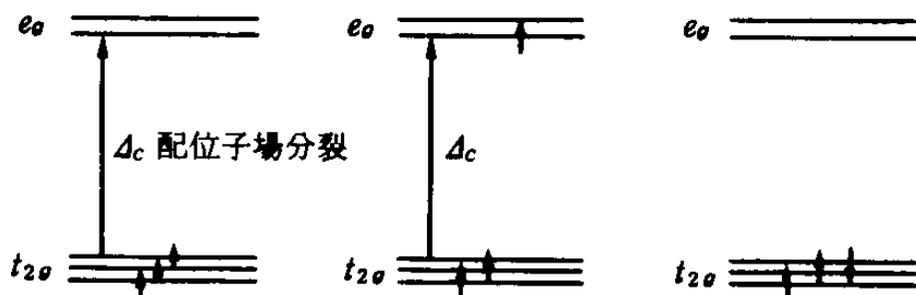
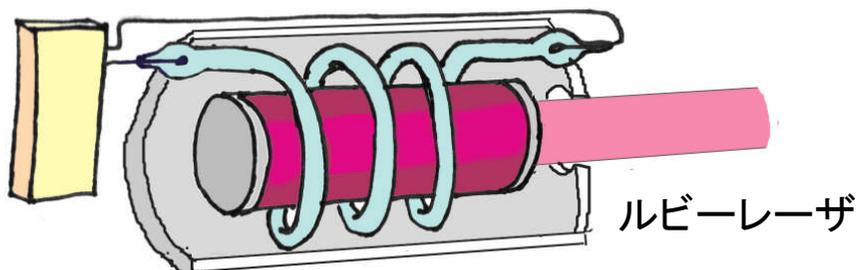
8面体配位と4面体配位の比較



8面体配位 4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
 - t_{2g} 軌道は e_g 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 t_2 軌道より低エネルギー
- $\Delta_{tet} = (4/9)\Delta_{oct}$

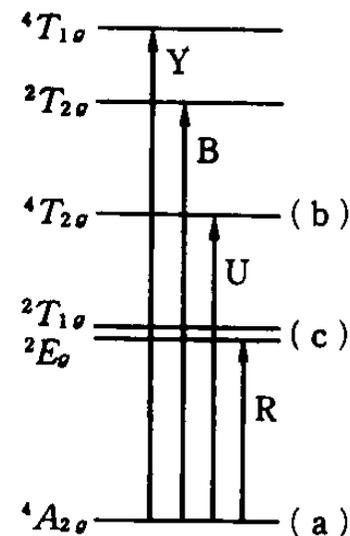
多電子状態と配位子場遷移



(a) 基底状態
 スピン多重度
 $2S+1=4$
 軌道の縮重度 0
 ${}^4A_{2g}$ 状態

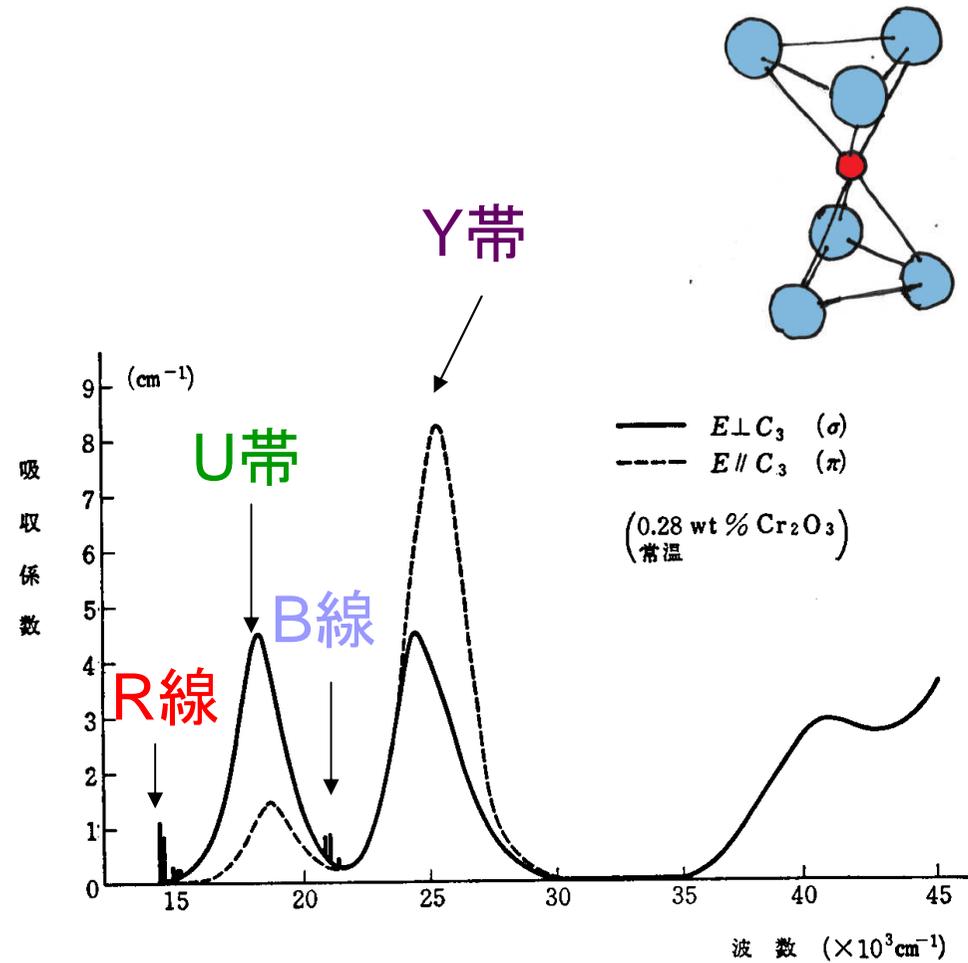
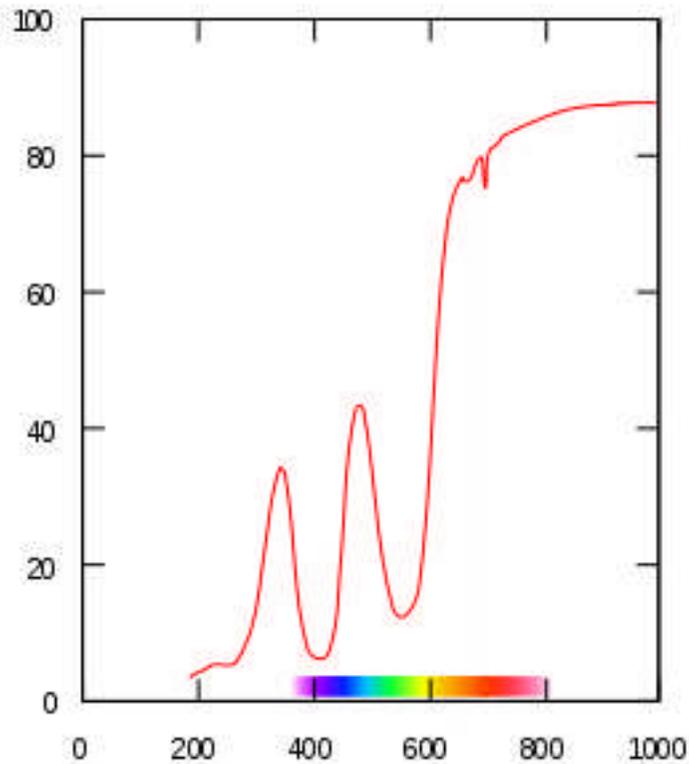
(b) 励起状態(1)
 スピン多重度 4
 軌道の縮重度 3
 ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}$

(c) 励起状態(2)
 スピン多重度 2
 軌道の縮重度 2
 または 3
 ${}^2E_g, {}^2T_{1g}$

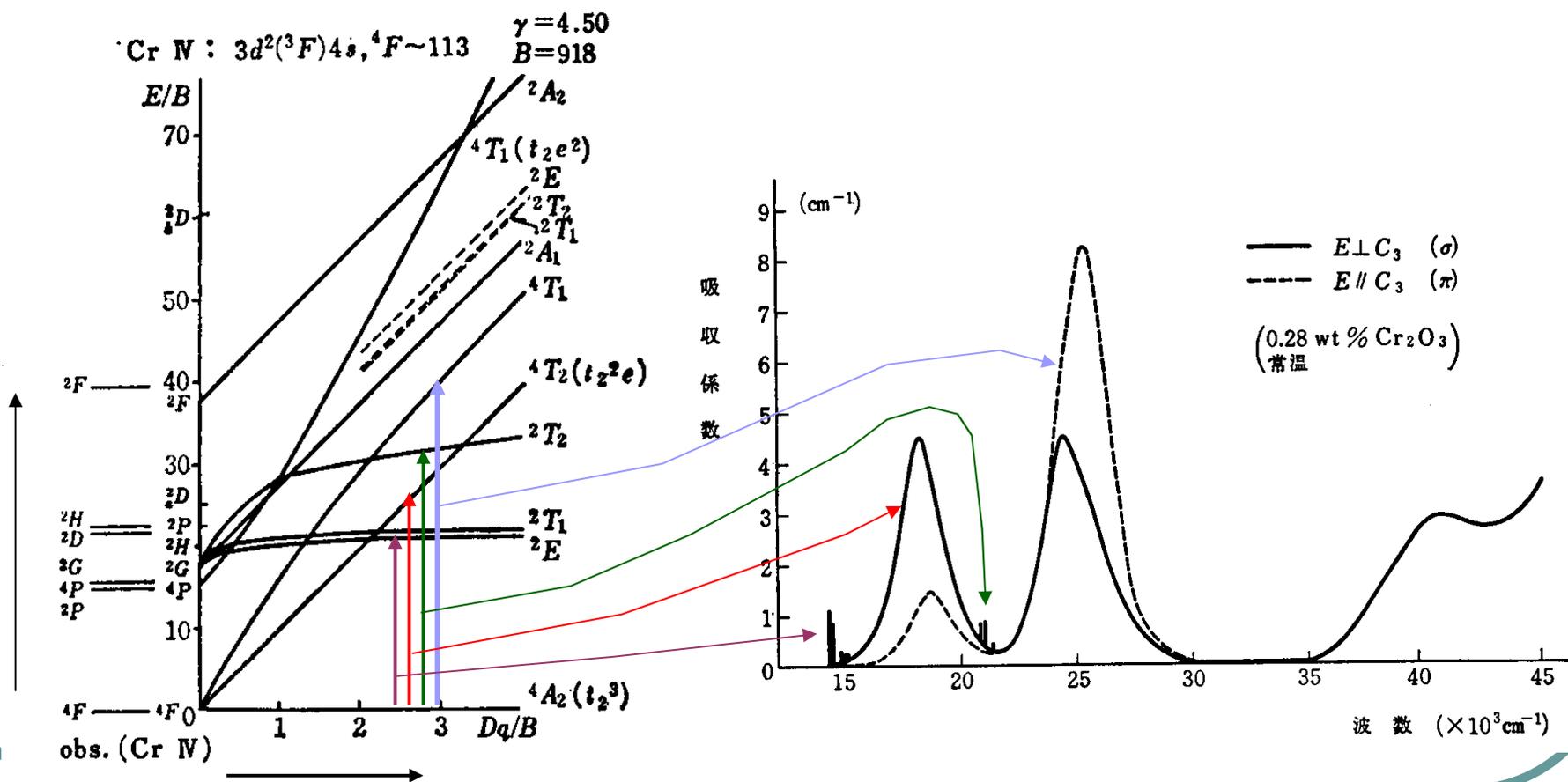


(d) Al_2O_3 中の
 Cr^{3+} の多電子エネルギー準位

ルビーの光吸収スペクトル



O_h 対称における Cr^{3+} イオンの 田辺・菅野ダイアグラム



参考書

- 中村 伝:「磁性」、槇書店(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)