

第7回に 学ぶこと

- Introduction
- 局在電子系と非局在電子系
- スピン偏極バンドと遍歴電子強磁性
- バンド電子系における誘電率テンソルの理論
- 金属磁性体における磁気光学スペクトルの例

局在電子磁性と遍歴電子(バンド)磁性

- 絶縁性磁性体: 3d電子は電子相関により格子位置に局在
 →格子位置に原子の磁気モーメント→交換相互作用でそろえ
 合うと強磁性が発現
- 金属性磁性体: 3d電子は混成して結晶全体に広がりバンド
 をつくる(遍歴電子という)
 多数スピンバンドと少数スピンバンドが交換分裂で相対的にず
 れ→フェルミ面以下の電子数の差が磁気モーメントを作る
- ハーフメタル磁性体: 多数スピンは金属、少数スピンは
 半導体→フェルミ面付近のエネルギーの電子は100%ス
 ピン偏極

局在電子系のエネルギー準位

Mott-Hubbard 局在 (Mott 絶縁体)

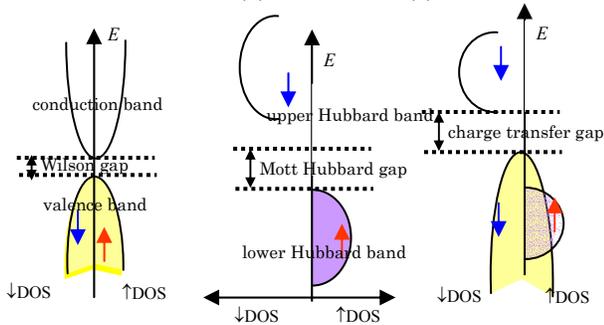
- ✓ 電子相関がバンド幅より十分大きいとき
- ✓ 電子の移動がおきるとクーロンエネルギーを損ずる
- ✓ d↑band と d↓band 間に Mott-Hubbard gap
- ✓ NiS₂, V₂O₃ など
- スピンバンドと スピンバンドの占有状態密度の差
 によって磁気モーメントが決まる

電荷移動型局在 (Charge-transfer 絶縁体)

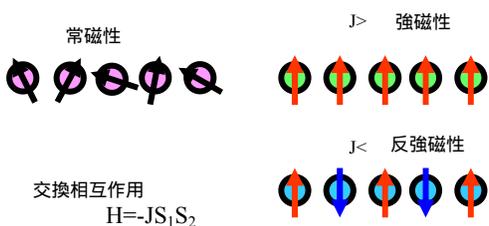
- ✓ Mott-Hubbard gap 内にアニオンの p 価電子帯
- ✓ d↑band と p 価電子帯間に charge transfer gap
- ✓ MnO, CoO, NiO, MnS,

さまざまな絶縁物

- (a) Wilson型絶縁体、(b)Mott絶縁体、(c) 電荷移動絶縁体

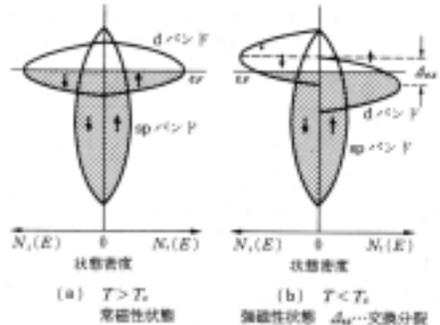


局在磁性モデル

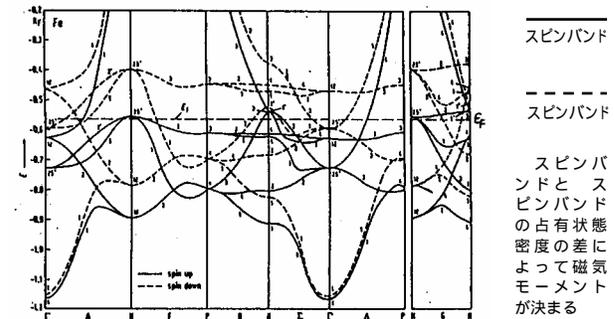


強磁性金属のバンド磁性

- 多数(↑)ス
 ピンのバ
 ンドと少
 数(↓)スピ
 ンのバン
 ドが電子
 間の直接
 交換相互
 作用のた
 めに分裂
 し、熱平衡
 においてはフェルミエネルギーをそろえるため↓スピン
 バンドから↑スピンバンドへと電子が移動し、両スピン
 バンドの占有数に差が生じて強磁性が生じる。
- 磁気モーメントMは、 $M = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B$ で表される。このた
 め原子あたりの磁気モーメントは非整数となる。

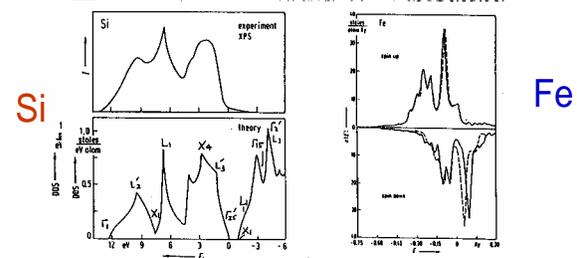


磁性体のスピン偏極バンド構造

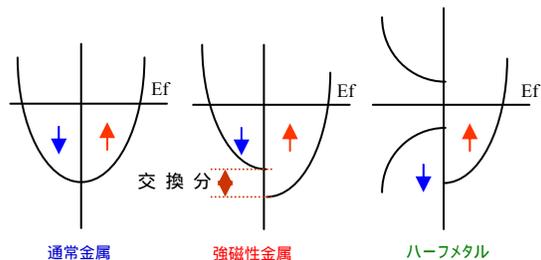


(b) Fe のバンドダイアグラム [2]
 Callaway, Wang, Phys. Rev. B16('97)2095

状態密度



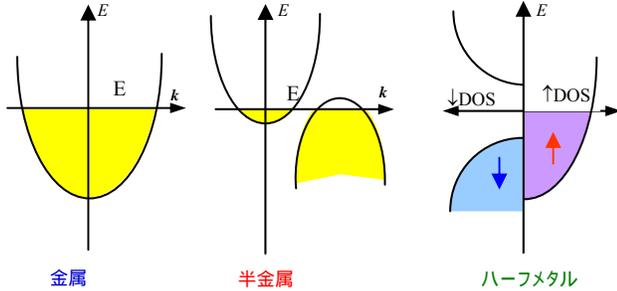
バンドと磁性



ハーフメタルと半金属の違い

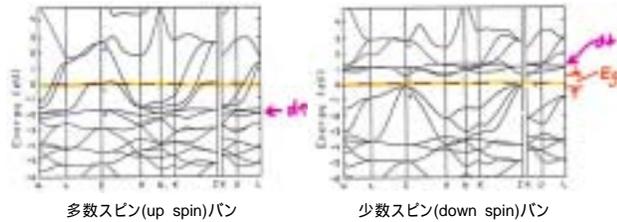
- 半金属はsemimetal。伝導帯と価電子帯がエネルギー的に重なっているがk空間では離れている場合をいう。
- 一方、ハーフメタルは英語でhalf metalでスピンの半分金属であることを表す。バンド計算の結果、上向きスピンは金属であってフェルミ面があるが、下向きスピンは半導体のようにバンドギャップがあり、フェルミ準位がギャップ中にあるような物質をそう呼ぶ。金属と半導体が半々という意味。
- ハーフメタルでは、フェルミ準位付近に重なりがないので、伝導に与る電子は100%スピン偏極している。

金属、半金属、ハーフメタル



ハーフメタルの例：PtMnSb

- L21型ホイイスラー合金PtMnSbは室温で大きなカー回転角を示す物質として知られるが、オランダの理論家de Grootによるバンド計算の結果、ハーフメタルであることが初めて示された。



Half metalの典型例とされるPtMnSbのバンド構造

バンド電子系の磁気光学

- 金属磁性体や磁性半導体の光学現象は、絶縁性の磁性体と異なってバンド間遷移という概念で理解せねばならない。なぜなら、d電子はもはや原子の状態と同様の局在準位ではなく、空間的に広がって、バンド状態になっているからである。このような場合には、バンド計算によってバンド状態の固有値と固有関数を求め、久保公式に基づいて分散式を計算することになる。

誘電率テンソルの成分を求める式

- 局在電子系では、各原子の応答は等しいものとして単位体積あたりの原子の数Nをかけたが、金属の場合は、k空間の各点においてバンド計算から遷移エネルギーと遷移行列を求め、すべてのkについての和をとる必要がある。電子状態がバンドで記述できる系について久保公式に基づいて誘電率テンソルの成分を求める式はWang, Callawayにより導出された。

運動量演算子π とσ_{xy}

$$\pi = p + \frac{\pi}{4mc^2} \sigma \times \nabla V(r)$$

第1項は運動量の演算子、第2項はスピン軌道相互作用の寄与である。

導電率の非対角成分

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{iNq^2}{\omega + i\gamma} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} - \frac{2iq^2}{m^2 \hbar} \sum_{l,k} \sum_{n,k} \frac{\text{occunoccu}}{\omega_{nl}} \left(\frac{\omega + i\gamma}{\omega_{nl}} \text{Re}(\langle l|\pi^\alpha|n\rangle\langle n|\pi^\beta|l\rangle) + i \text{Im}(\langle l|\pi^\alpha|n\rangle\langle n|\pi^\beta|l\rangle) \right) \times \frac{1}{\omega_{nl}^2 - (\omega + i\gamma)^2} \quad \alpha, \beta = (x, y)$$

遷移行列要素

- 遷移行列要素はブロッホ関数の格子周期成分u(k,r)を用いて、

$$\langle l|\pi^\alpha|n\rangle = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int u_l^*(k,r) \left[p^\alpha + \frac{\hbar}{4mc^2} (\sigma \times \nabla V(r))_\alpha \right] u_n(k,r) d^3r$$

と表される。

対角・非対角成分

- 対角成分の実数部は、散乱寿命を無限大とすると、

$$\sigma'_{xx} = \text{Re}(\sigma_{xx}) = \frac{\pi q^2}{m^2 \hbar} \sum_{l,k} \sum_{n,k} \frac{\text{occunoccu}}{\omega_{nl}} \left| \langle l|\pi^x|n\rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ln,k})$$

非対角成分の虚数部は、

$$\sigma''_{xy}(\omega) = \text{Im}(\sigma_{xy}) = \frac{2q^2}{\hbar m^2} \sum_{l,k} \sum_{n,k} \frac{\text{occunoccu}}{\omega_{nl}^2 - (\omega + i\gamma)^2} \text{Im}(\langle l|\pi^x|n\rangle\langle n|\pi^y|l\rangle) = \frac{\pi q^2}{m^2 \hbar \omega} \sum_{l,k} \sum_{n,k} \frac{\text{occunoccu}}{\omega_{nl}^2 - (\omega + i\gamma)^2} \text{Im}(\langle l|\pi^x|n\rangle\langle n|\pi^y|l\rangle) \delta(\omega - \omega_{nl,k})$$

$$\pi^\pm = \pi^x \pm i\pi^y \quad \text{と置き換えると、}$$

$$\sigma''_{xy}(\omega) = \text{Im}(\sigma_{xy}) = -\frac{\pi q^2}{2m^2 \hbar \omega} \sum_{l,k} \sum_{n,k} \frac{\text{occunoccu}}{\omega_{nl}^2 - (\omega + i\gamma)^2} \left(\left| \langle l|\pi^+|n\rangle \right|^2 - \left| \langle l|\pi^-|n\rangle \right|^2 \right) \delta(\omega - \omega_{nl,k})$$

σ_{xy} の評価法

- σ_{xy}を評価するには、スピン軌道相互作用を含めて、スピン偏極バンドを計算し、ブリルアン域の各kにおけるω_{nm}、および、π⁺とπ⁻を計算して、式(4.45)に従って全てのkについて和をとればよい。実際、そのような手続きはWangとCallawayによってFe, Niについておこなわれた
- 最近、バンド計算技術が発展し、多くの物質で第1原理計算に基づく磁気光学スペクトルの計算がなされ、実験ときわめてよい一致を示すことが明らかになった。

磁気光学スペクトルの形 - 金属磁性体の場合 - 積分形になおすと次式を得る。

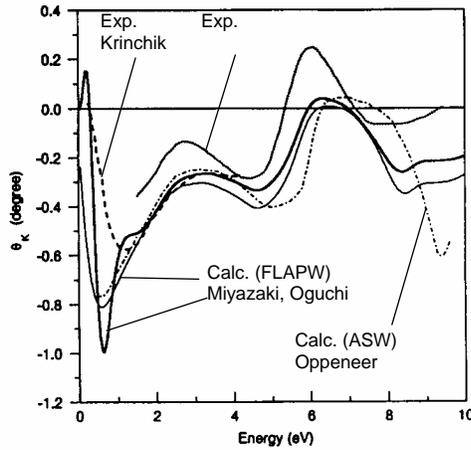
$$\omega \sigma''_{xy}(\omega) = \frac{\pi q^2}{2m^2} \cdot \frac{1}{8\pi^3} \int F_{nl}(\omega) \delta(\omega - \omega_{ln}) d^3k$$

ここに、

$$F_{nl}(\omega) = |\langle n|\pi^+|\pi^- \rangle|^2 - |\langle n|\pi^+|\pi^+ \rangle|^2 + |\langle n|\pi^-|\pi^- \rangle|^2 - |\langle n|\pi^-|\pi^+ \rangle|^2$$

こんなによく合う第1原理計算と実験結果(1)

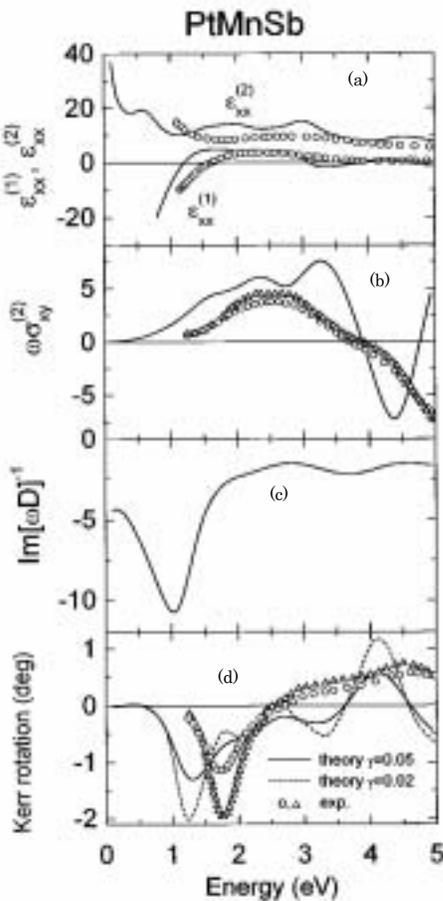
- Feのバンド計算： 計算法により多少の違いはあるが、実験で得られた形状をよく再現しており、回転角の値もほぼ実験値を説明する。



る

こんなによく合う第1原理計算と実験結果(2)

- ハーフメタルPtMnSbの磁気光学スペクトルの第1原理計算値(P. Oppeneer)と実験値(K.Sato)



平均振動子強度と結合状態密度による表式

もし、遷移確率の平均値を

$$\int F_{ln}(\omega) \delta(\omega - \omega_{ln}) d^3k = \bar{F}_{nl} \int \delta(\omega - \omega_{ln}) d^3k$$

によって定義し、さらになが大きな ω 依存性をもたないと仮定し、一定値 F_{nl} とおくなら

$$\omega \sigma_{xy}''(\omega) = \frac{\pi q^2}{2m^2 \hbar} F_{nl} J_{nl}(\omega)$$

ここに、 $J_{nl}(\omega)$ は結合状態密度といて、

$$J_{nl}(\omega) = \frac{1}{8\pi^3} \int \delta(\omega_{ln} - \omega) d^3k$$

占有状態と非占有状態の状態密度のたたみこみである。

導電率の非対角成分

左右円偏光に対する振動子強度を

$$F_{nl}^{\pm}(\omega) = \left| \langle n \uparrow | \pi^+ | \uparrow l \rangle \right|^2 + \left| \langle n \downarrow | \pi^+ | \downarrow l \rangle \right|^2 \text{ と定義し } J_{nl}^{\pm}(\omega)$$

を左右円偏光に対する結合状態密度とすると

$$F_{nl}^{\pm} J_{nl}^{\pm}(\omega) = \frac{1}{8\pi^3} \int F_{nl}^{\pm}(\omega) \delta(\omega - \omega_{ln}) d^3k \text{ で定義すれば}$$

$$\omega \sigma_{xy}''(\omega) = \frac{\pi q^2}{2m^2 \hbar} (F_{nl}^- J_{nl}^-(\omega) - F_{nl}^+ J_{nl}^+(\omega))$$

を得る。このように書けば、 σ_{xy}'' が左円偏光と右円偏光に対するバンド間遷移のスペクトルの差として表されることがわかる。

バンド系の磁気光学効果の模式的説明

- 図 (a) に示すように磁化が存在しないと左円偏光による遷移と右円偏光による遷移は完全に打ち消しあう。この結果、 σ_{xy}'' は0になるが、磁化が存在すると図 (b) のように J^- と J^+ との重心のエネルギーが ΔE だけずれて、 σ_{xy}'' (したがって ϵ_{xy}'') に分散型の構造が生じる。 σ_{xy}'' のピークの高さは σ の対角成分の実数部 σ_{xx}' が示すピーク値のほぼ $\Delta E/W$ 倍となる。ここに、 W は結合状態密度スペクトルの全幅、 ΔE は正味のスピンの偏極と実効的スピン軌道相互作用の積に比例する量となっている。

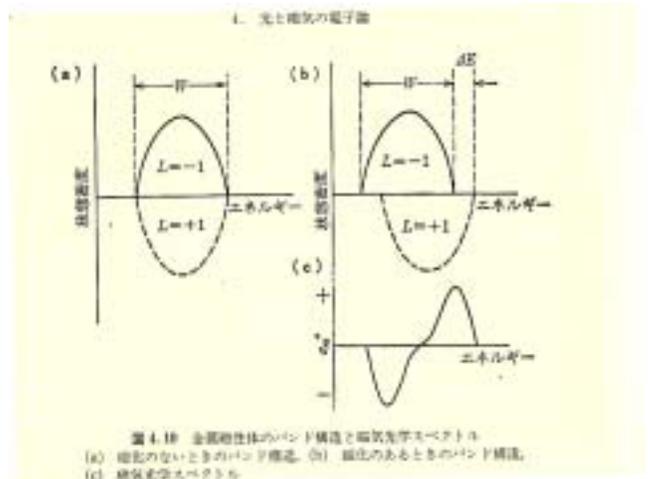


図 4. 半金属PtMnSbのバンド構造と磁気光学スペクトル。(a) 磁化のないときのバンド構造。(b) 磁化のあるときのバンド構造。(c) 磁気光学スペクトル。