

物性物理学特論A第9回

磁気光学スペクトルと電子構造

佐藤勝昭

慶應義塾大学講師(非常勤)

東京農工大学名誉教授・工学府特任教授

(独)科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究事業さきがけ

「革新的次世代デバイスを目指す材料とプロセス」研究総括

第8回に学んだこと、第9回に学ぶこと

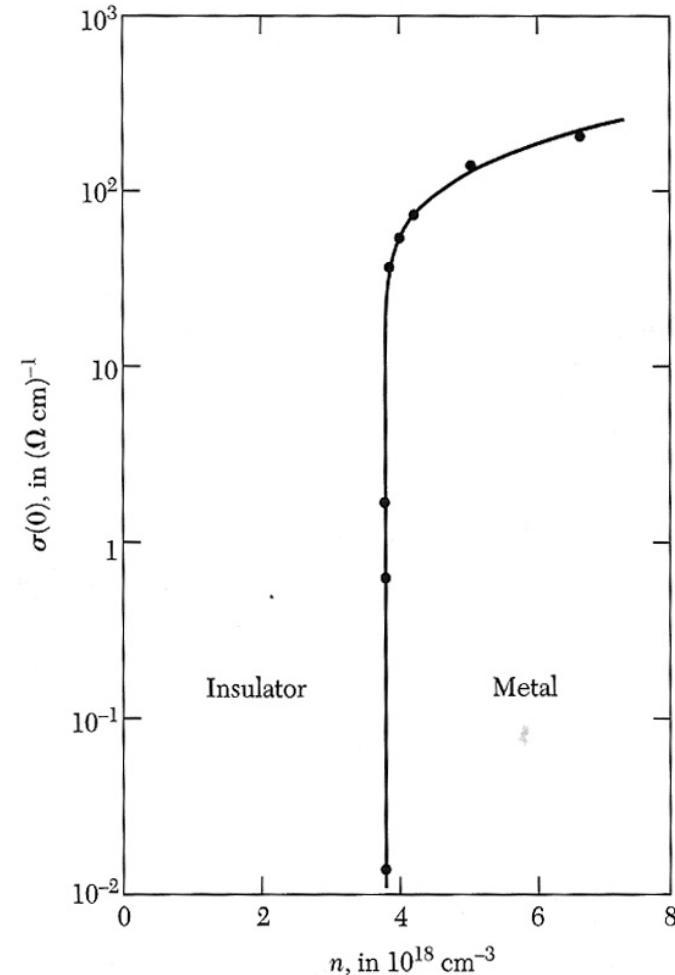
- 第9回では、量子論にもとづいて誘電率の非対角成分を導出しました。この結果の物理的理解を図解しました。また、磁気光学スペクトルの形状を、局在電子系・非局在電子系について例示しました。
- 今回は、前回にひきつづき、磁気光学スペクトルがどのように磁性体の電子構造を反映しているかについて述べます。

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
- **磁性半導体**: 局在磁気モーメントと自由電子のスピンの相互作用→バンド端の磁気光学現象
- **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
 - 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

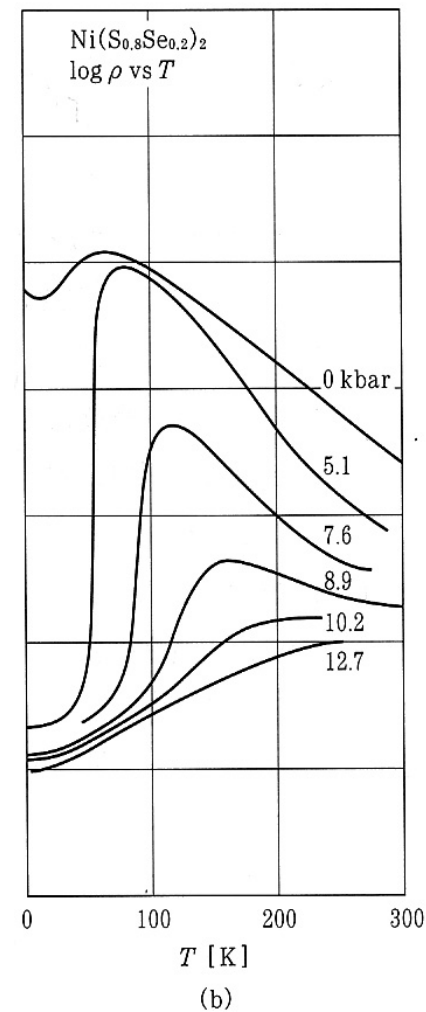
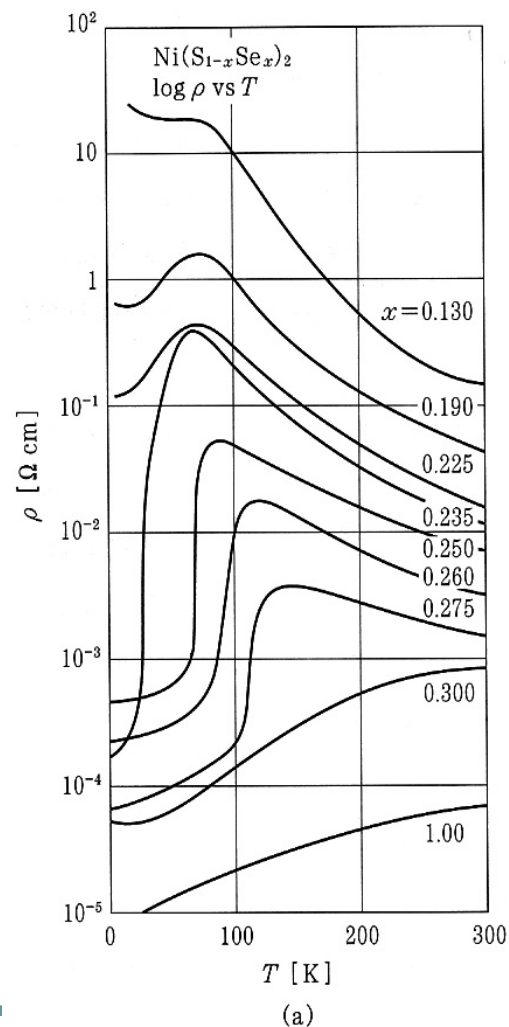
局在か非局在か

- モットは局在電子系に何らかの外部要因が加わって非局在電子系に転移することがあり、その変化はcatastrophicに起きることを示しました。このような転移をモット転移といいます。
- 典型例はP-doped Siです。P濃度が $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ を境に導電率が5桁も変化することが示されています。
- 何らかの理由で局在していた波動関数同士が重なり合くと、クーロン力が遮蔽を受けて、非局在化しさらに電子が広がって、ついに金属的なるというのです。



磁性体におけるモット転移

- NiS_2 はMott絶縁性反強磁性体、 NiSe_2 は金属性Pauli常磁性体です。 NiS_2 と NiSe_2 の固溶体は、金属・絶縁体転移を示す系として知られています。
- 最大3桁程度の抵抗率ジャンプが見られます。
- 図(a)は組成による転移点の変化を、図(b)は圧力による変化を示しています。



ハバードモデル

- バンドモデルに電子相関 U を導入する手法がハバードモデルです。図は、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す。
- ここに Δ はバンド幅で電子の移動のしやすさの尺度です。 T_0 は満ちたバンドの平均エネルギーです。
- バンド幅が電子相関エネルギーに比べ十分小さなとき、すなわち、 $\Delta/U \ll 2/\sqrt{3}$ のときは**禁制帯**が現れ、系は絶縁体となります。

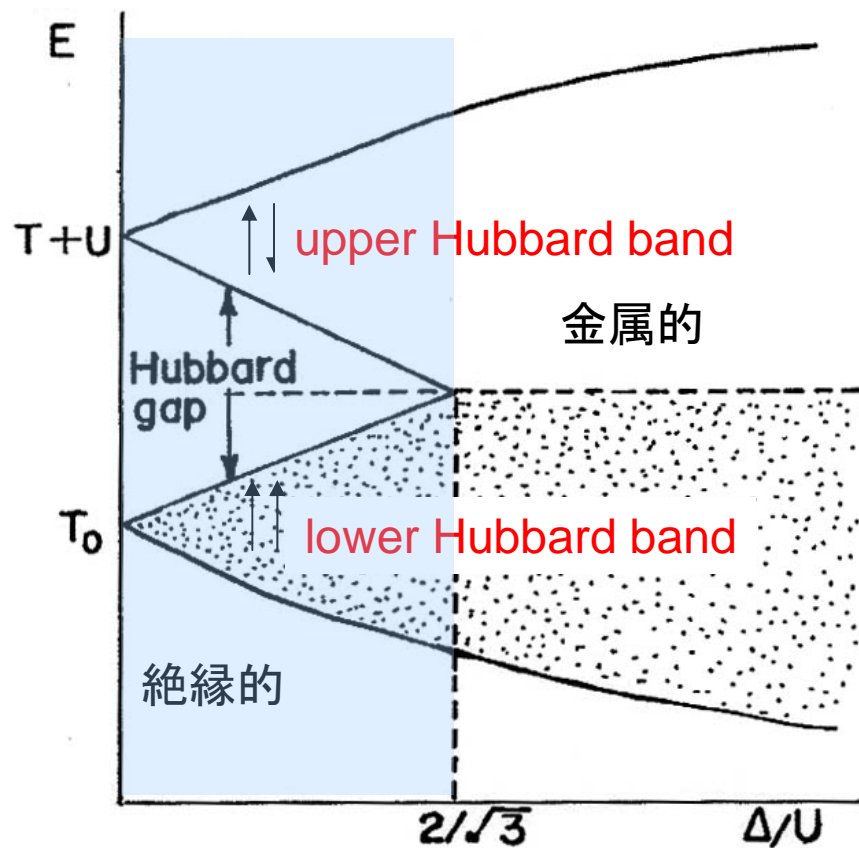
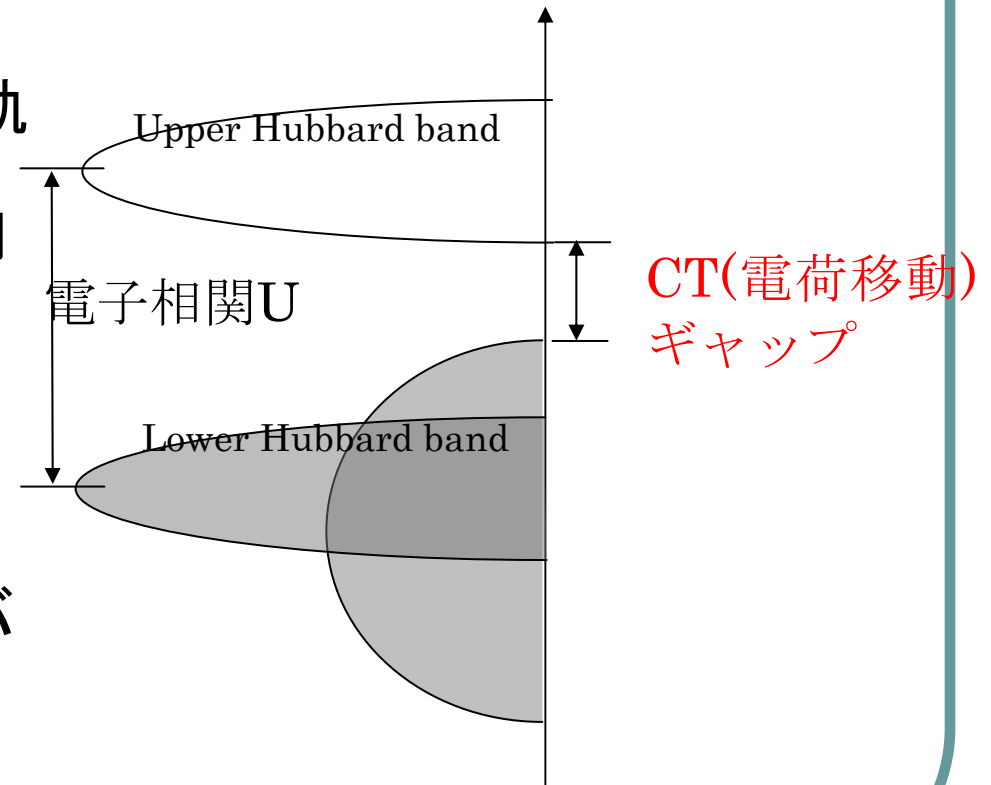


Fig. 3 電子相関を考慮したエネルギーバンド図

電荷移動型絶縁体

- 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。



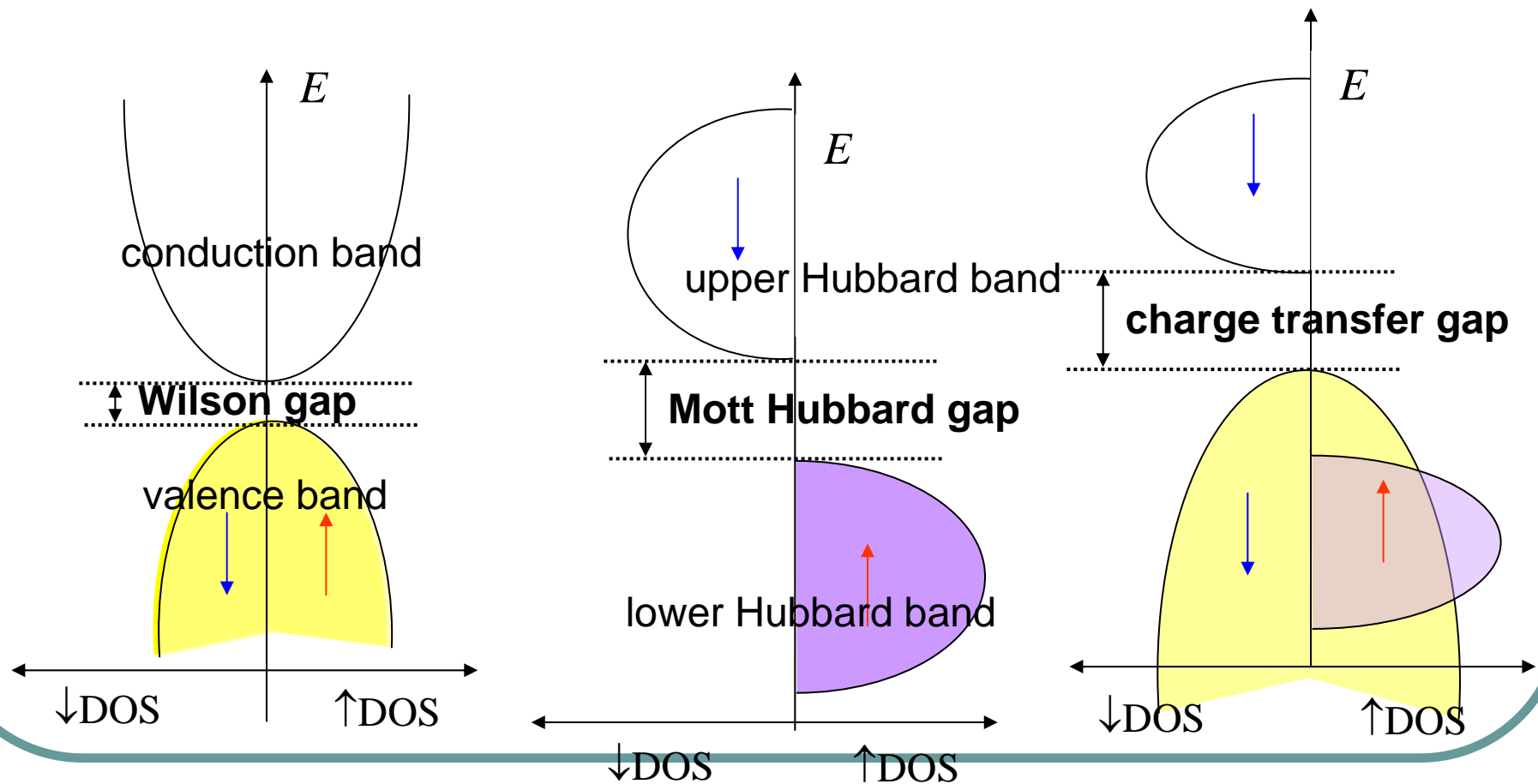
電荷移動型絶縁体のエネルギーバンド構造

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する
 - d_{\uparrow} bandと d_{\downarrow} band間にMott-Hubbard gap
 - NiS_2 、 V_2O_3 など
- 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_{\uparrow} bandとp価電子帯間にcharge transfer gap
 - MnO , CoO , NiO , MnS ,

さまざまな絶縁体

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



局在電子系の光学遷移

- 配位子場遷移(結晶場遷移)
 - d^n 多重項間の遷移; parity forbidden
 - 実際にはd軌道と配位子のp軌道が混成 t_2 軌道とe軌道に分裂
 - 弱い遷移なので普通は磁気光学効果への寄与小
- 電荷移動遷移
 - P軌道からd軌道への遷移; allowed

MX₆クラスタの電子準位図

- 図6.1にはアニオンXの作る八面体の中心に遷移元素MがおかれたMX₆クラスタを示します.
- このクラスタにおける電子準位を模式的に描いたものが次のスライドの図6.2です.

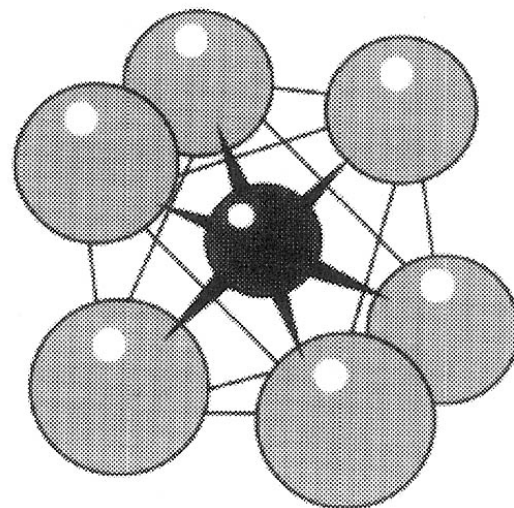


図 6.1 アニオン X のつくる八面体の中心に遷移元素 M が置かれた MX₆ クラスタ

8面体配位における電子準位図

- 図の左側は遷移元素イオンの電子準位で、立方対称の結晶場を受けたd電子軌道は軸方向に伸びたd γ 軌道の準位と2つの軸で作られる平面内に伸びたd ϵ 軌道の準位とに分裂します。
- 一方、図の右端は配位子Xの電子軌道準位で、p軌道についてはMとXとを結ぶ直線方向に伸びたp σ 軌道と、それに垂直な方向に伸びたp π 軌道とにエネルギーの分裂が起きます。
- 中心に描かれているのが分子軌道を作ったときのエネルギー準位です。

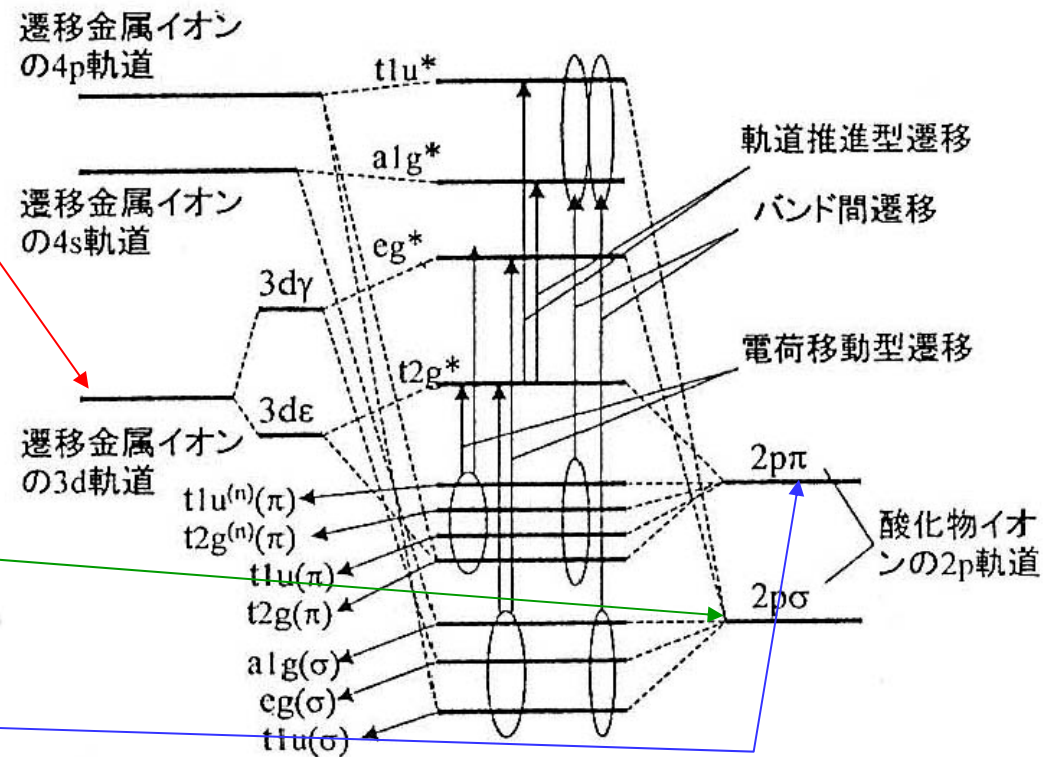




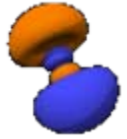







図 6.2 図 6.1 のクラスターにおける電子準位図¹⁾

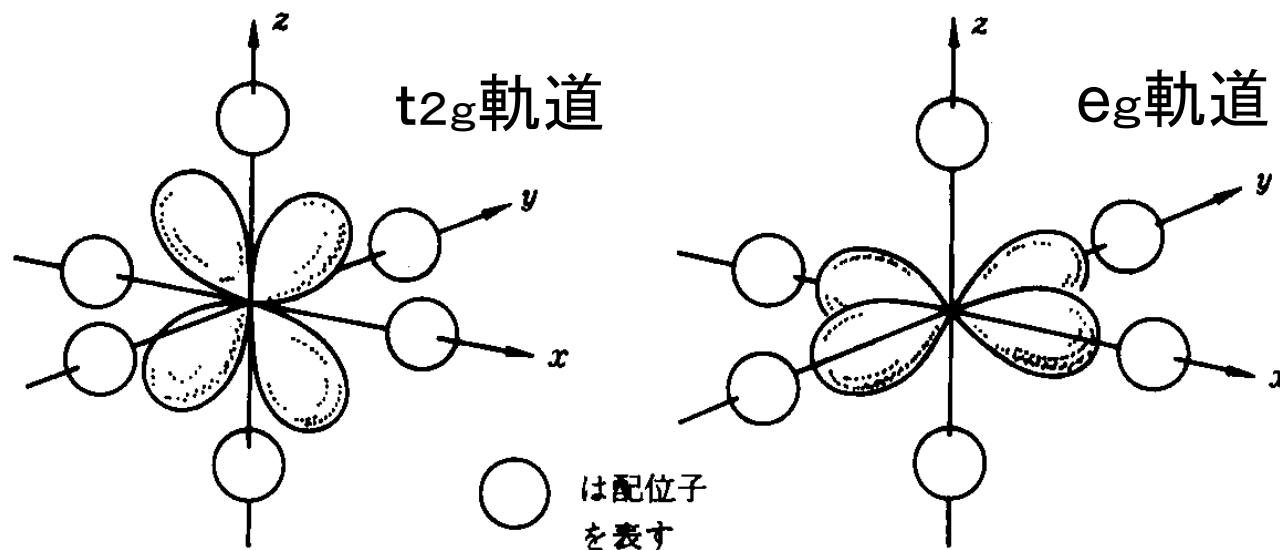
原子軌道の空間分布

	n=1	n=2		n=3			
	l=0	l=0	l=1	l=0	l=1	l=2	
m=0							← 3d _y 軌道
m=1							← 3d _ε 軌道
m=2							← 3d _ε 軌道
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	

<http://www.orbitals.com/orb/>

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

- t_{2g} と t_{2g}^* 軌道は遷移元素Mの $d\varepsilon$ 軌道と配位子Xの $p\pi$ 軌道が混成したものであり、 e_g と e_g^* 軌道はMの $d\gamma$ 軌道とXの $p\sigma$ 軌道とが混成したものであります。
- t_{2g}^* 軌道と e_g^* 軌道との分裂を配位子場分裂と呼び、共有結合性が強いものほど大きな分裂を受けることが知られています。



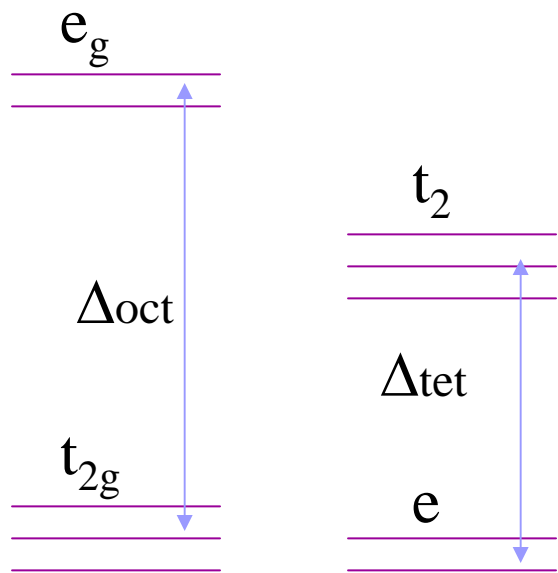
(a) t_{2g} 軌道

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

8面体配位と4面体配位の比較



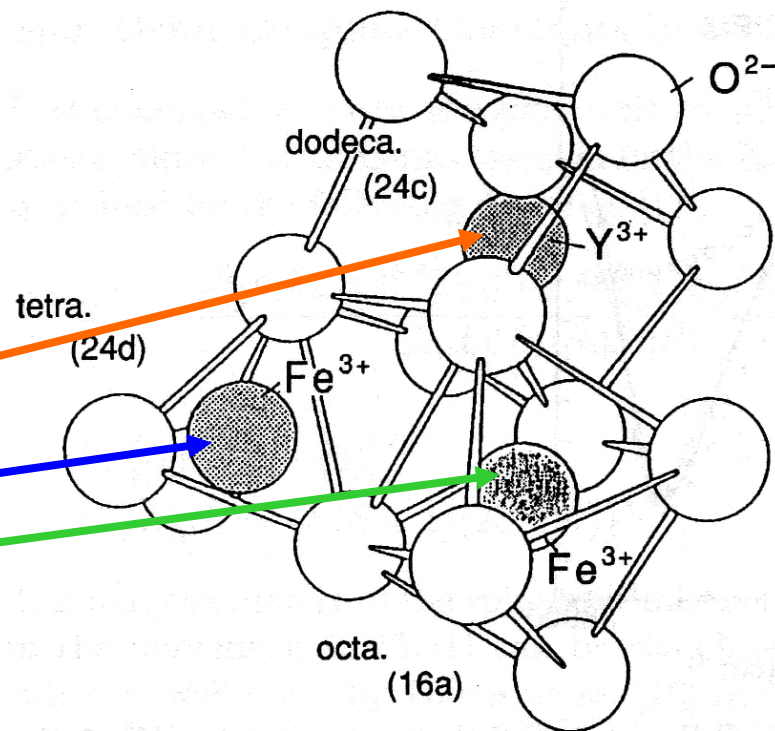
8面体配位 4面体配位

- 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

● $\Delta_{tet} = (4/9)\Delta_{oct}$

磁性ガーネット

- 磁性ガーネット:
 - YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)をベースとする鉄酸化物; Y→希土類、Biに置換して物性制御
- 3つのカチオンサイト:
 - 希土類 12面体位置
 - 鉄 Fe^{3+} : 4面体位置・8面体位置、反強磁性結合
 - フェリ磁性体



ガーネットの結晶構造

YIGの光吸収スペクトル

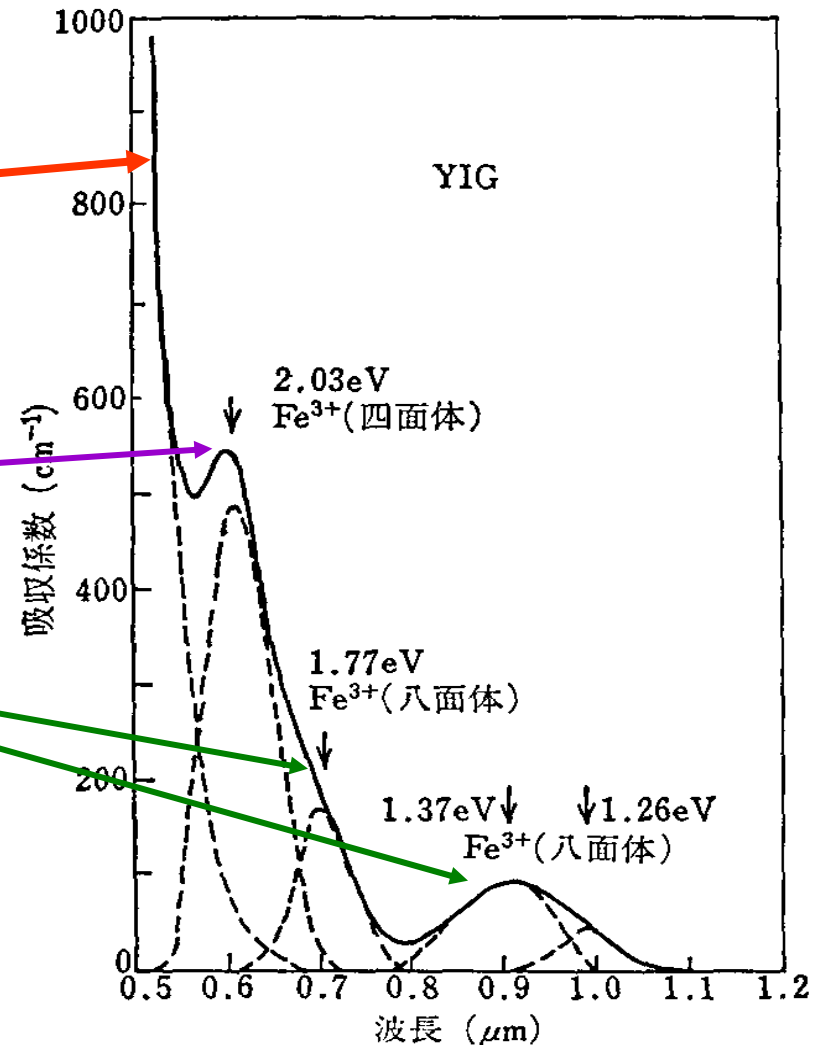
- 電荷移動型(CT)遷移 強い光吸収)2.5eV

- 配位子場遷移 (弱い光吸収)

- 4面体配位 2.03eV

- 8面体配位:

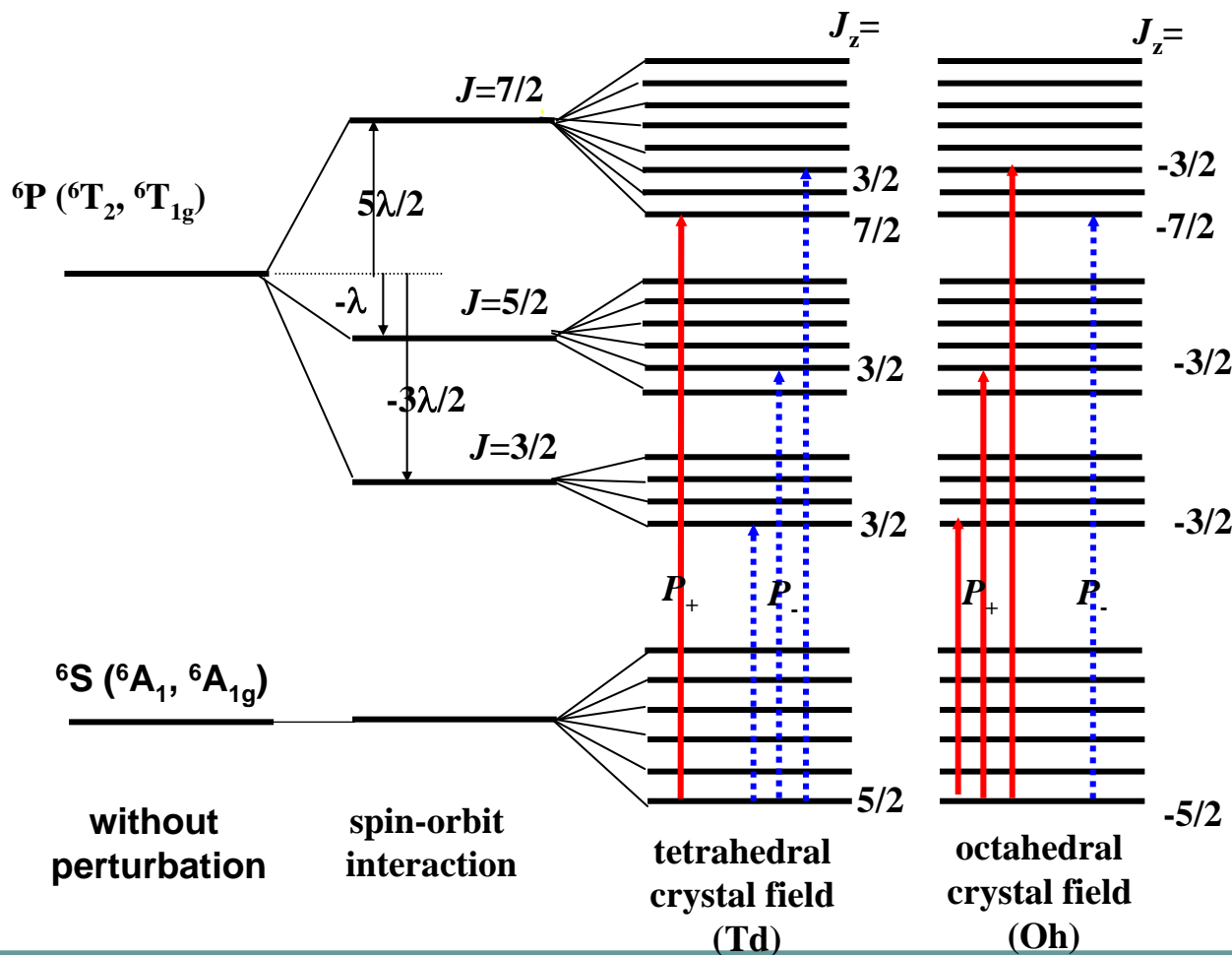
1.77eV, 1.37eV, 1.26eV



YIGの光吸収スペクトル(室温)²²⁾

磁性ガーネットの電荷移動遷移

3d⁵2p⁶電子状態



品川による

YIGの磁気光学スペクトル

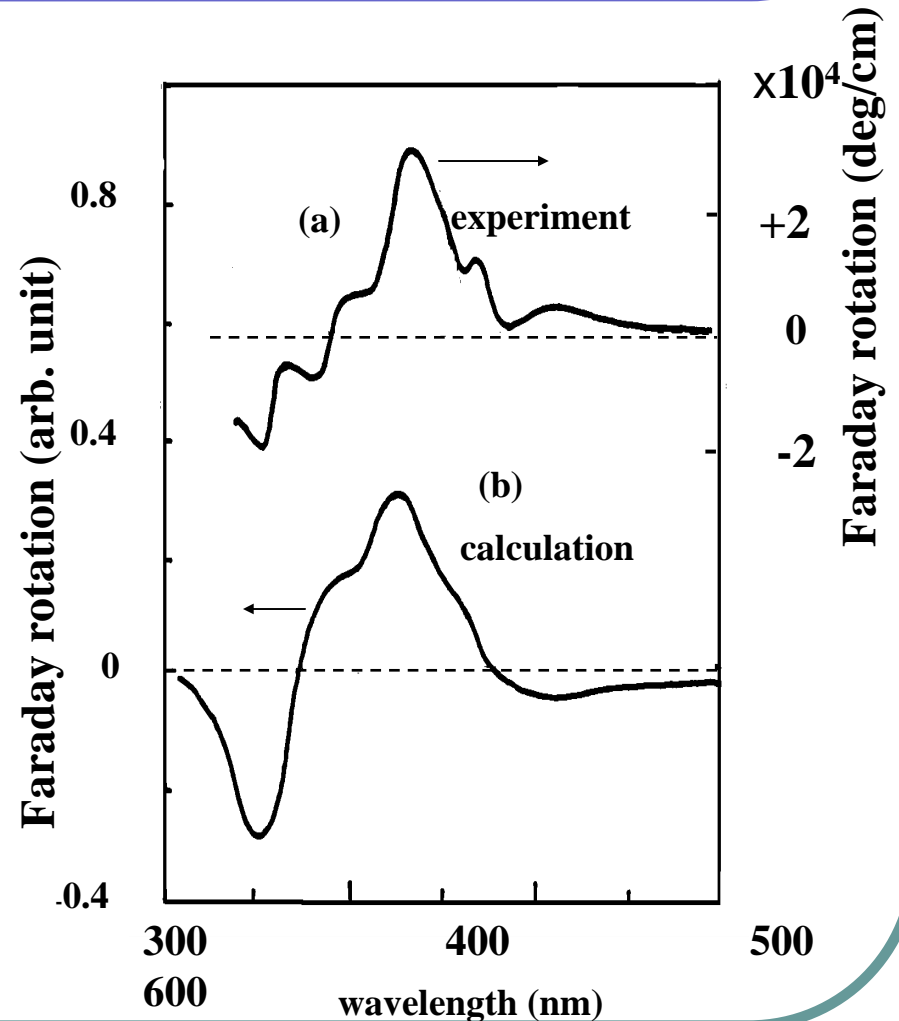
- 電荷移動型遷移を多電子系として扱い計算。

π 型遷移とスピン-軌道相互作用係数

	配位	π 型遷移	スピン-軌道相互作用係数 (λ)
A	oct	$t_{1g} \rightarrow t_{2g}^*$	$-\zeta_{2p} - \zeta_{3p}$
B	tet	$t_{1g} \rightarrow e_g^*$	$-\zeta_{3p}$
C	tet	$t_2 \rightarrow e_g^*$	$-\zeta_{3p}$
D	oct	$t_{2g} \rightarrow t_{2g}^*$	$-\zeta_{2p} - \zeta_{3p}$

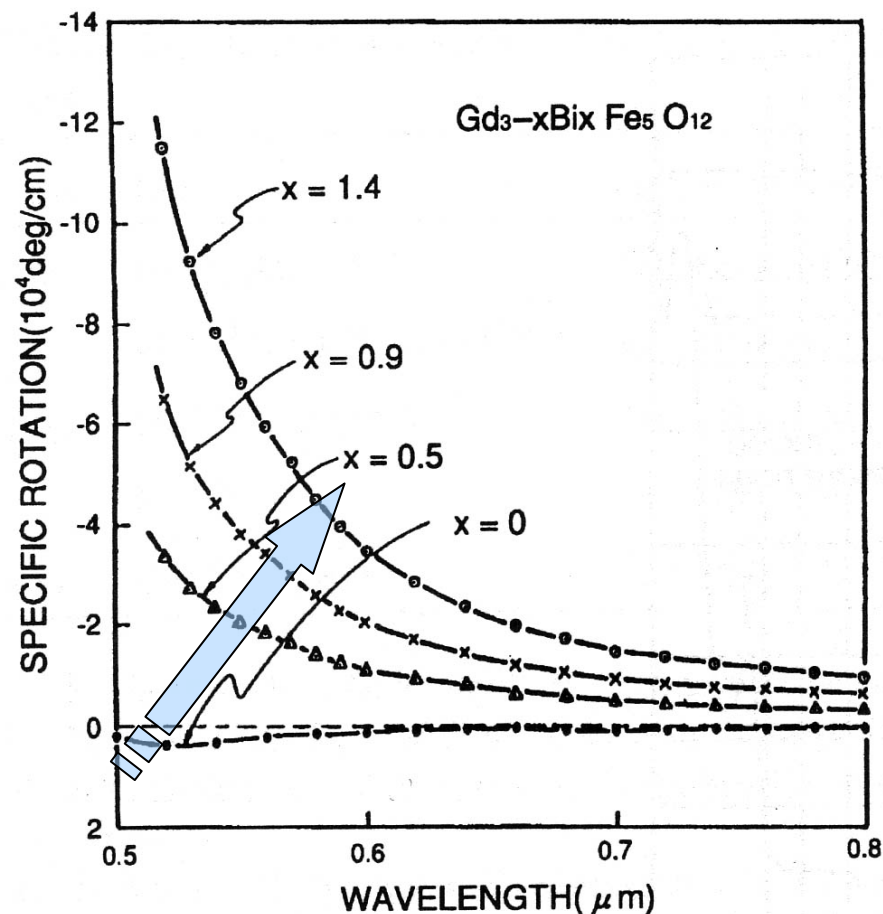
ファラデー回転スペクトルの解析に用いたパラメーター

	ω_0 (cm^{-1})	f	γ_0 (cm^{-1})
A	21640	(1.0×10^{-4})	1000
B	23110	1.8×10^{-3}	1800
C	25600	3.1×10^{-3}	2700
D	27400	1.1×10^{-2}	2500



Bi置換磁性ガーネット

- Bi: 12面体位置を置換
- ファラデー回転係数:
Bi置換量に比例して増加。
- Biのもつ大きなスピン
軌道相互作用が原因。
- Bi置換によって吸収は
増加しないので結果的に
性能指数が向上



Bi置換YIGの磁気光学スペクトル

実験結果と計算結果

Table 5.6. Parameters used for calculation of Faraday rotation spectrum

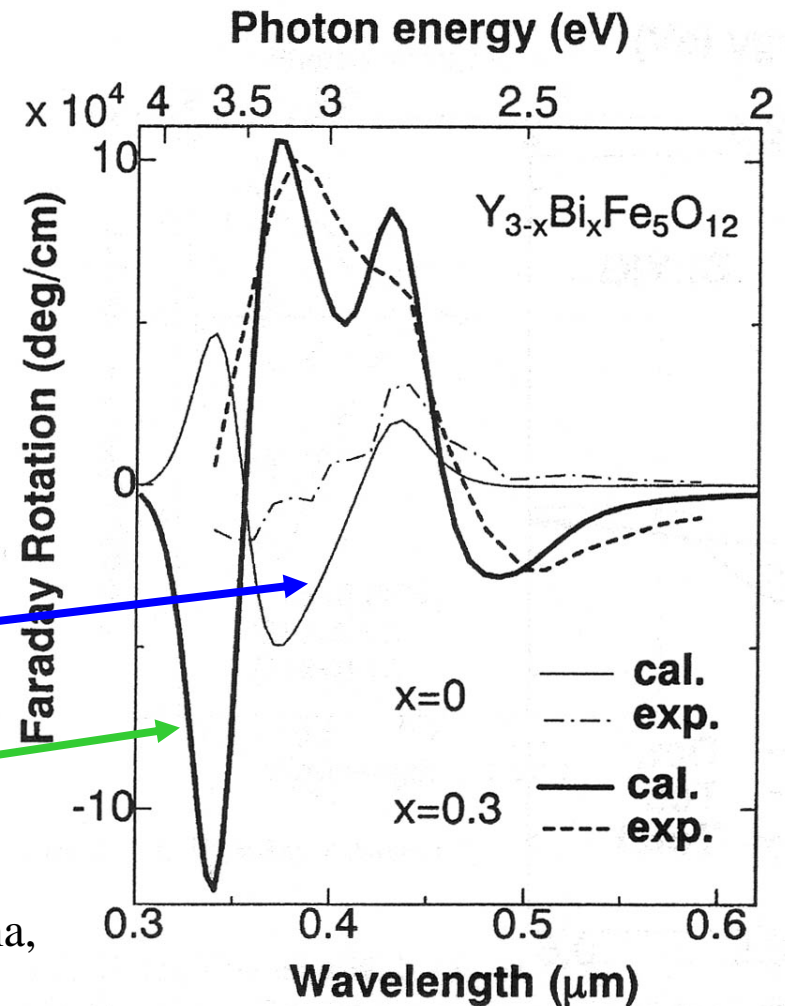
transition	$\omega_0 \text{ cm}^{-1}$ (eV)	$\gamma \text{ cm}^{-1}$	$f \times 10^3$	site
$t_1(\pi) \rightarrow e^*$	20 170 (2.50)	1800	0.25	tet
$t_2(\pi) \rightarrow e^*$	21 620 (2.68)	1800	0.40	tet
$t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$	23 110 (2.86)	1800	1.8	oct
$t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$	25 600 (3.17)	2700	3.1	oct
$t_1(\pi) \rightarrow t_2^*$	27 400 (3.40)	2500	5.5	tet
$t_2(\pi) \rightarrow t_2^*$	29 120 (3.61)	2500	5.5	tet

- **スペクトルの計算**

- $\zeta_{3d}=300\text{cm}^{-1}$,

- $\zeta_{2p}=50\text{cm}^{-1}$ for YIG

- $\zeta_{2p}=2000\text{cm}^{-1}$ for $\text{Bi}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{IG}$

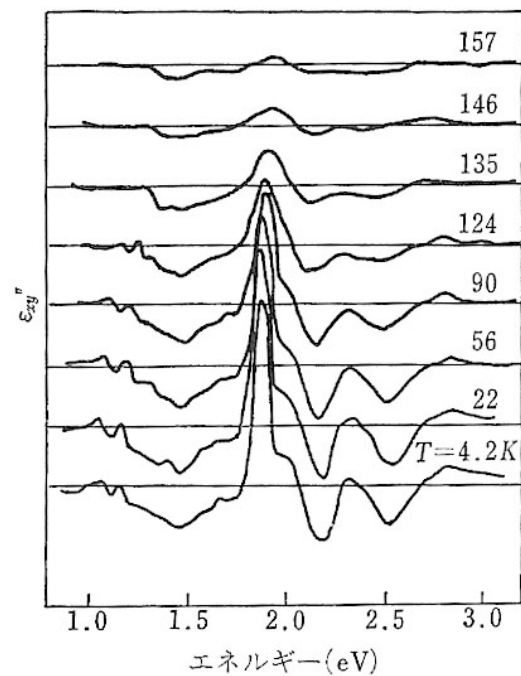
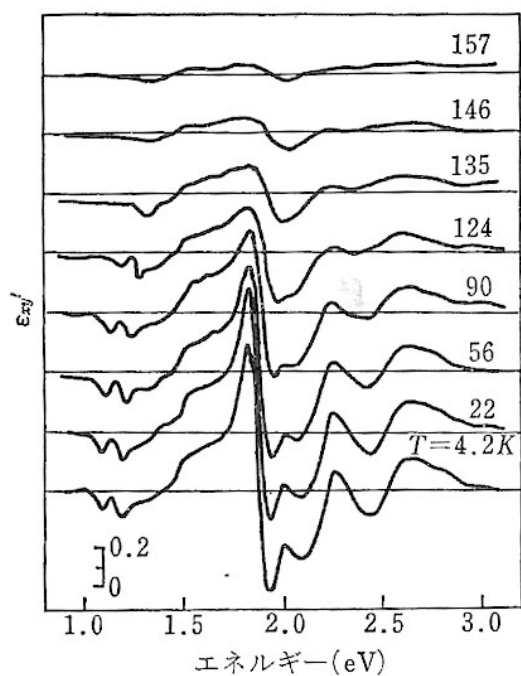


磁性半導体：共存系

- 磁性半導体では、局在スピン系と伝導電子スピン系が共存していて、局在スピンによって伝導電子がスピン偏極を受け、それが他の局在スピンをそろえるという磁気ポーラロンモデルで説明されています。
- この結果、半導体のバンドギャップはスピン偏極により分裂し、磁気光学効果をもたらします。
- ここでは、第1世代の磁性半導体である CdCr_2Se_4 のバンドギャップの温度変化と磁気光学スペクトルを示すとともに、第2世代の磁性半導体 CdMnTe のバンド端における大きな磁気光学効果を紹介しておきます。

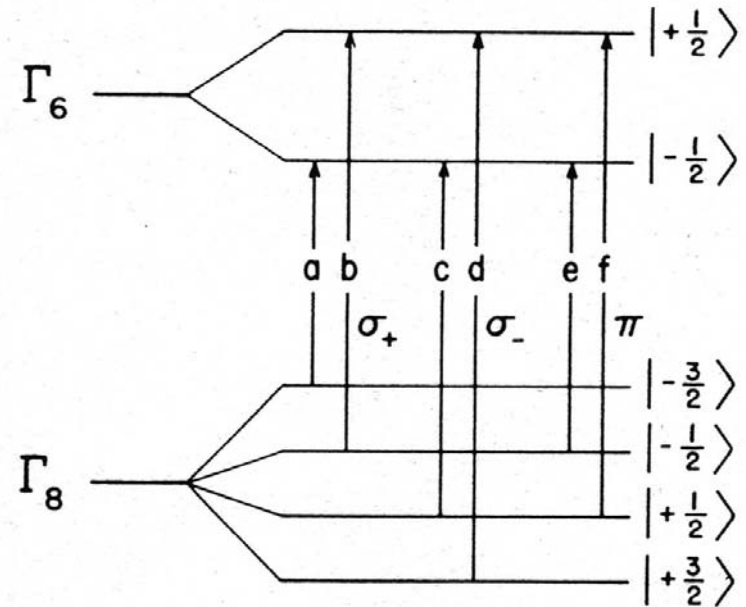
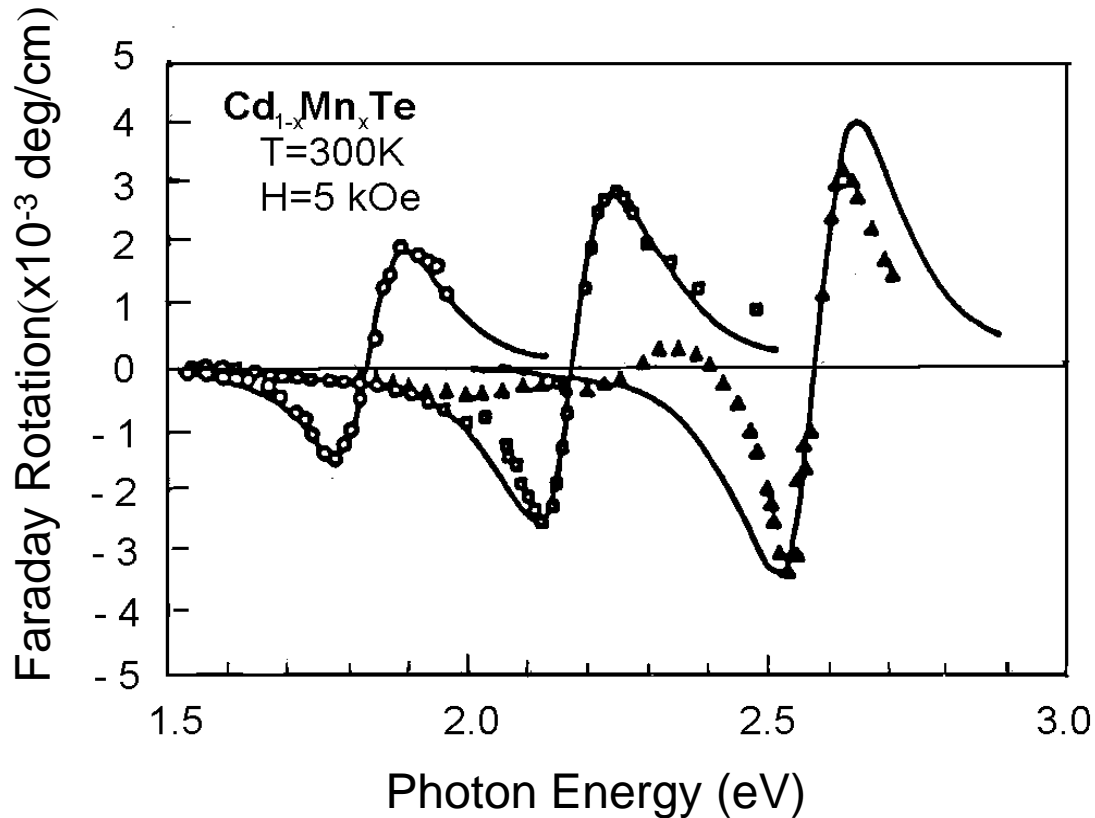
磁性半導体CdCr₂Se₄の磁気光学スペクトル

- p型CdCr₂Se₄の磁気光学スペクトルの温度変化である。この図には、誘電率テンソルの非対角成分のスペクトルを示している。スペクトルは大変複雑で多くの微細構造を示している。各構造のピークの半値幅は狭く、遷移が局所的に起きていることを示唆する



希薄磁性半導体CdMnTe

II-VI族希薄磁性半導体: E_g (バンドギャップ)がMn濃度とともに高エネルギー側にシフト
磁気ポーラロン効果(伝導電子スピンと局在磁気モーメントがsd相互作用→巨大g値:
バンドギャップにおける磁気光学効果

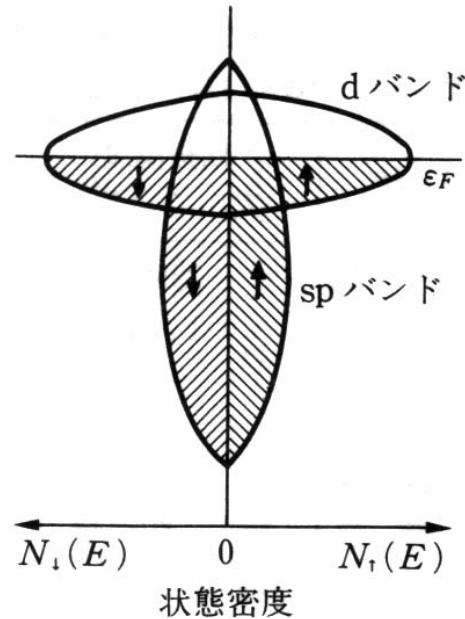


バンド電子系の磁気光学

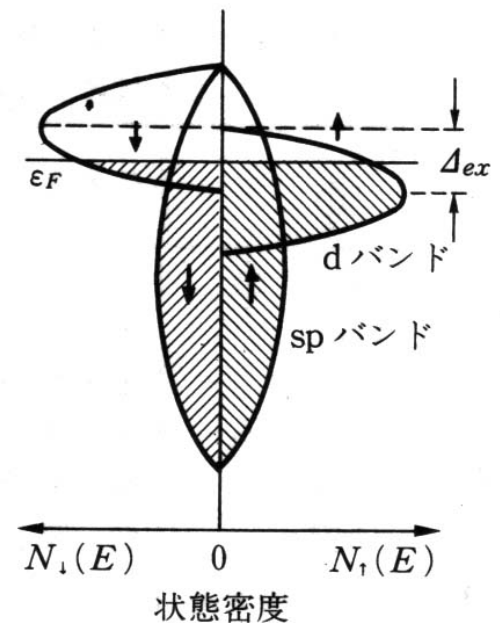
- 金属磁性体や磁性半導体の光学現象は、絶縁性の磁性体と異なってバンド間遷移という概念で理解せねばならない。なぜなら、d電子はもはや原子の状態と同様の局在準位ではなく、空間的に広がって、バンド状態になっているからである。このような場合には、バンド計算によってバンド状態の固有値と固有関数とを求め、久保公式に基づいて分散式を計算することになる。

強磁性金属のバンド磁性

- 多数(\uparrow)スピンのバンドと少数(\downarrow)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 \downarrow スピンバンドから \uparrow 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。

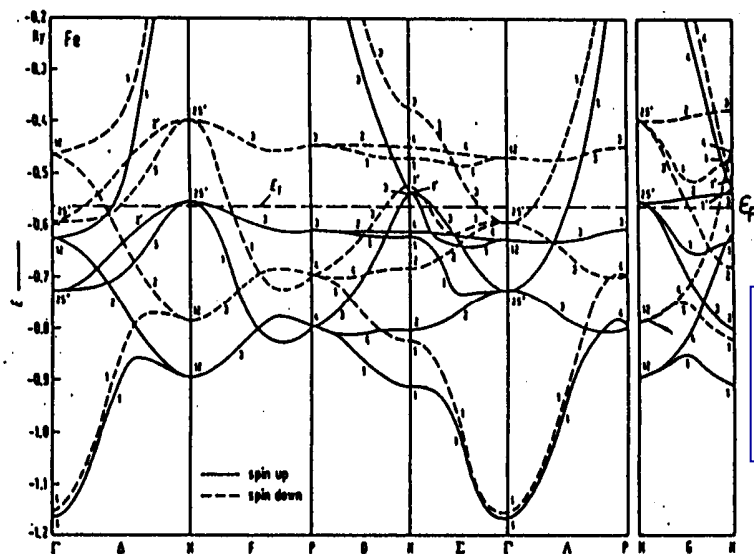


(a) $T > T_c$
常磁性状態



(b) $T < T_c$
強磁性状態 Δ_{ex} …交換分裂

磁性体のスピン偏極バンド構造

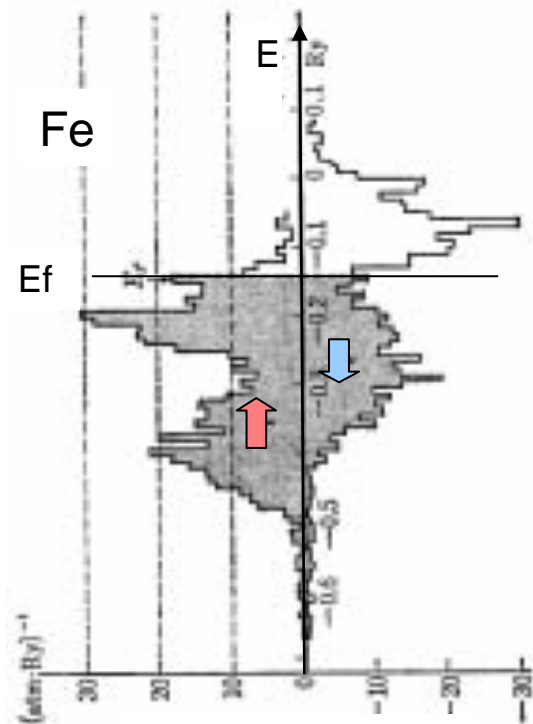


(b) Fe のバンドダイアグラム [2]

— ↑ 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



スピン状態密度

Callaway, Wang, Phys. Rev. B16('97)2095

運動量演算子 π と σ_{xy}

- 運動量演算子 π

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

- 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

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

$\alpha, \beta = (x, y)$

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，

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

- 非対角成分の虚数部は，

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

- $\pi^\pm = \pi^x \pm i\pi^y$ と置き換えると，

$$\sigma''_{xy}(\omega) = \text{Im}(\sigma_{xy}) = -\frac{\pi q^2}{2m^2 \hbar \omega} \sum_{l,k} \sum_{n,k}^{\text{occunocc}} \left(\left| \langle l | \pi^+ | n \rangle \right|^2 - \left| \langle l | \pi^- | n \rangle \right|^2 \right) \delta(\omega - \omega_{nl,k}) \quad (4.45)$$

Fe, Co, Niの σ_{xx} と σ_{xy}

- 図6.36(a)には, Fe, CoおよびNiの伝導率の対角成分の実数部 σ'_{xx} (吸収スペクトルに相当)が, (b)には非対角成分の虚数部 σ''_{xy} (磁気円二色性吸収に相当)がプロットしてあります.
- (b)はErskineのまとめた σ''_{xy} のデータです. 非対角成分の1~2eVのスペクトルはFe, CoとNiの3つでたいそう似通っていますが, 1eV以下と2.5eV以上で非常に異なっています.

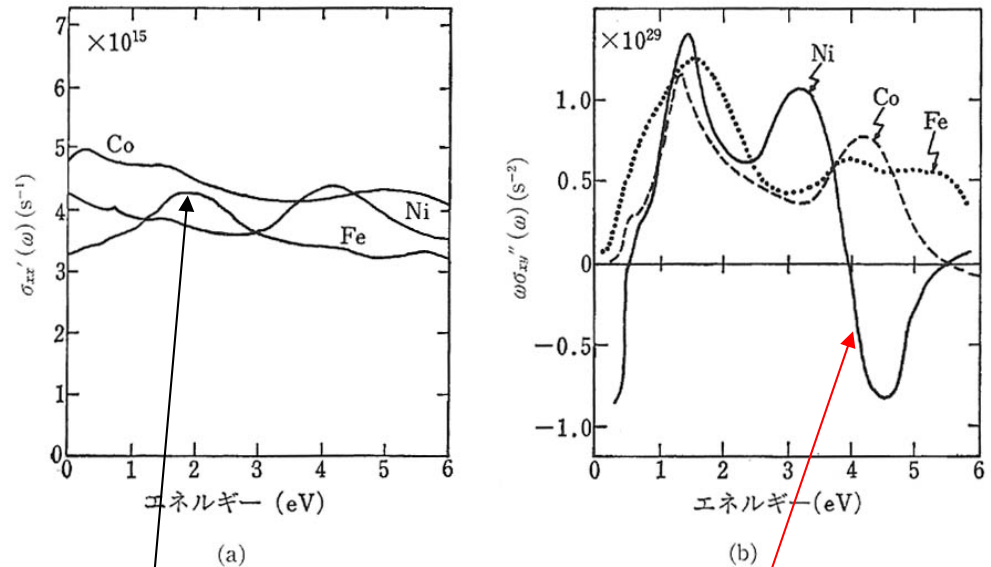


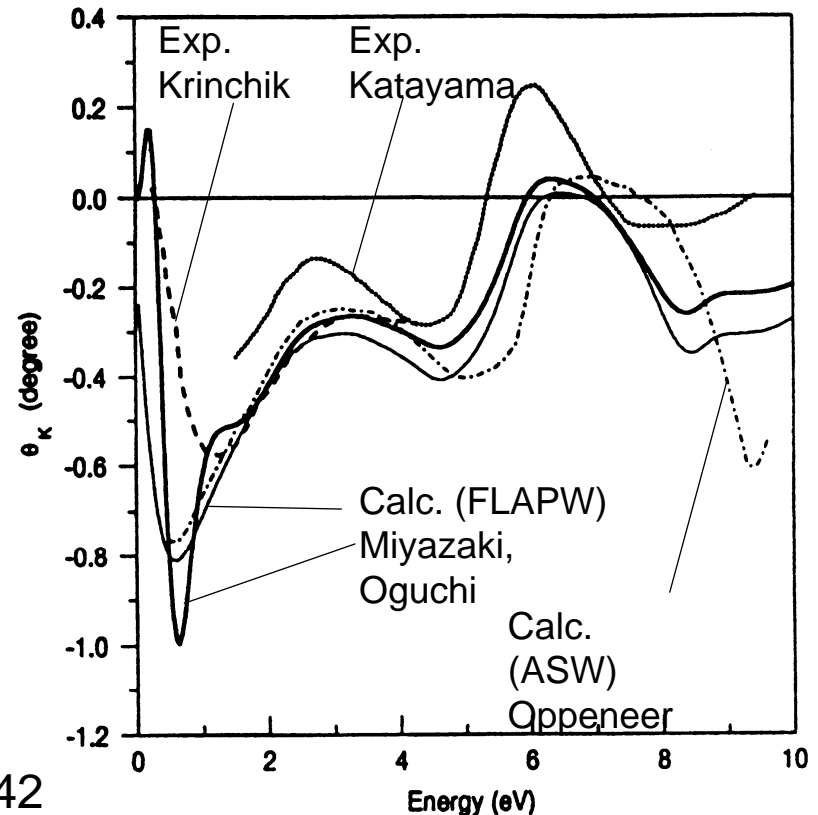
図 6.36 Fe, Co, Ni の伝導率テンソル⁶¹⁾ (Ni の非対角成分については 5 倍に拡大して示してあることに注意)

Feの2.5eV付近の σ'_{xx} のピークは交換分裂したdバンド間の遷移によるものです.

Niの磁気光学効果は小さいのでこの図では5倍にして示してあります

Feのカー回転スペクトルの 理論と実験

- 第1原理のバンド計算にもとづいて磁気光学効果の大きさを見積もることが可能となってきました。
- Oppeneer, Miyazakiらの計算結果は、Krinchik, Katayamaらの実験データをよく再現しています。



P.M.Oppeneer et al.:Phys.Rev.B45('92)100942

H.Miyazaki et al.:J.Magn.Magn.Mater.192('99)325

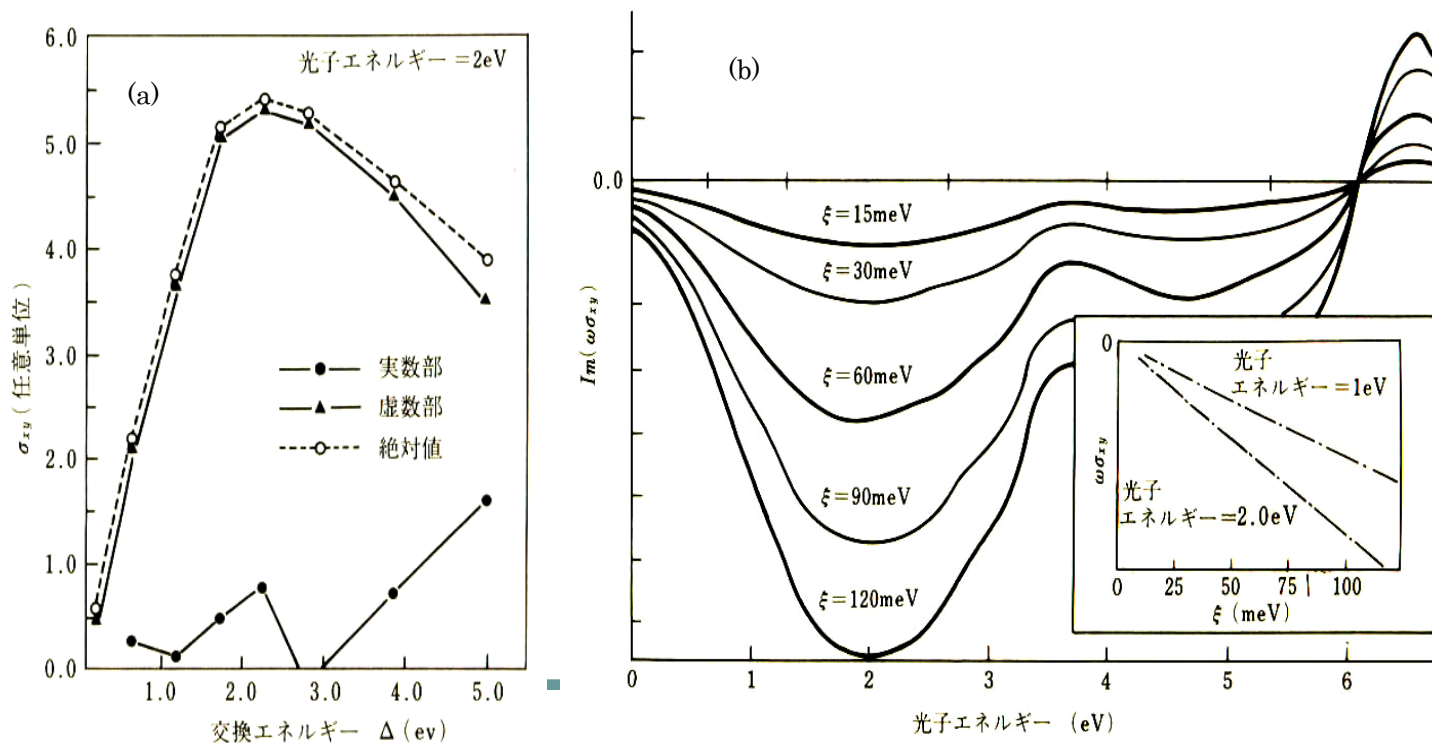
G.S.Krinchik et al.:Sov.Phys.JETP 26('68)1080

T.Katayama et al.:J.Magn.Magn.Mater.177-181('98)1251

スピン軌道相互作用の重要性

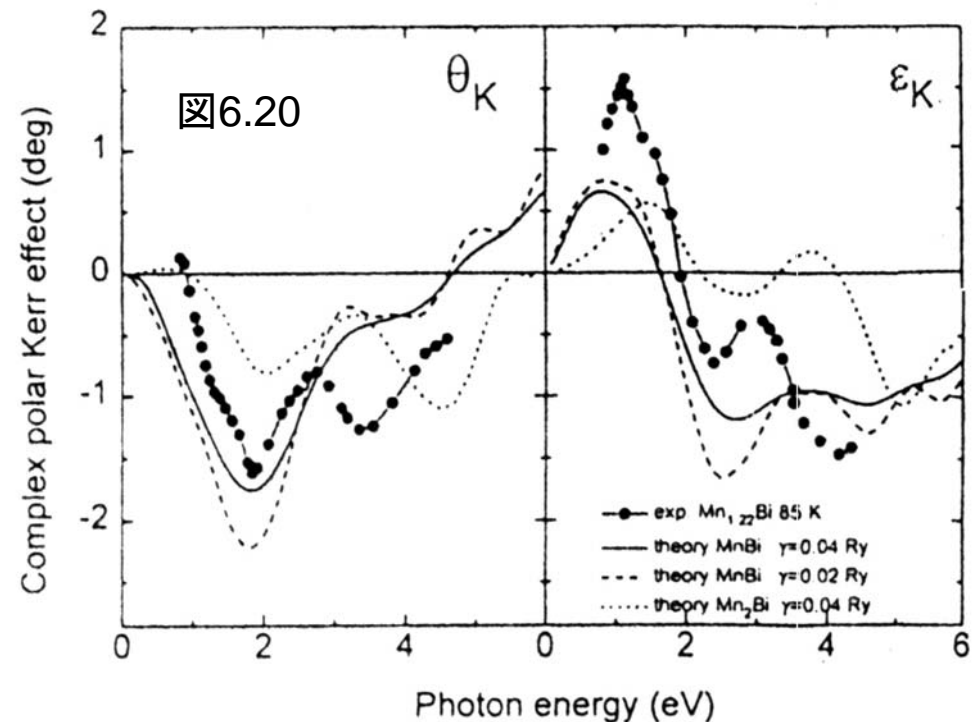
- MisemerはFeにおいて交換分裂の大きさとスピン軌道相互作用の大きさをパラメータとしてバンド計算を行いました。
- 磁気光学効果はスピン軌道相互作用には比例するが、交換分裂に対しては単純な比例関係はないということを明らかにしました。

D.K. Misemer: J. Magn. Magn. Mater. **72** (1988) 267.



MnBiの磁気光学スペクトルとバンド計算

- Oppeneerらは、第1原理計算により磁気光学スペクトルを計算し、図に実線で示すスペクトルを得ました。
- Mnの4p軌道とBiの6p軌道との間、および、Mnの3d軌道とBiの6d軌道の間には強い混成が見られ、2eV付近の磁気光学効果を伴う遷移は主としてBiに由来する占有された6pバンドと占有されていない6dバンドの間の遷移の寄与であると結論しました。
- この計算結果をDiらの実験データと比較し、1.85 eVのピークはよく再現されるが、3.5eVの構造については実験との一致が悪い。3.5eVのピークはC1b構造の仮想的なMn₂Bi相の存在によると考えている。一方、Köhlerらは3eV付近のピークは酸化物の形成によるとしている。

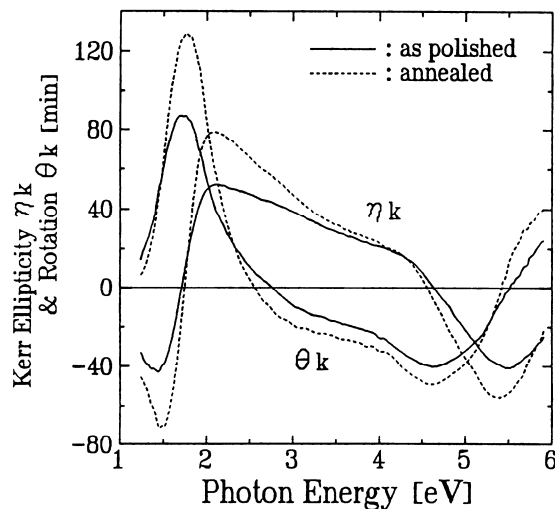


PtMnSbの磁気光学スペクトル

Buschowという人は、多数の磁性合金の磁気光学スペクトルを探索して、PtMnSbが室温で最も大きなカー回転を示すことを見いだしました。

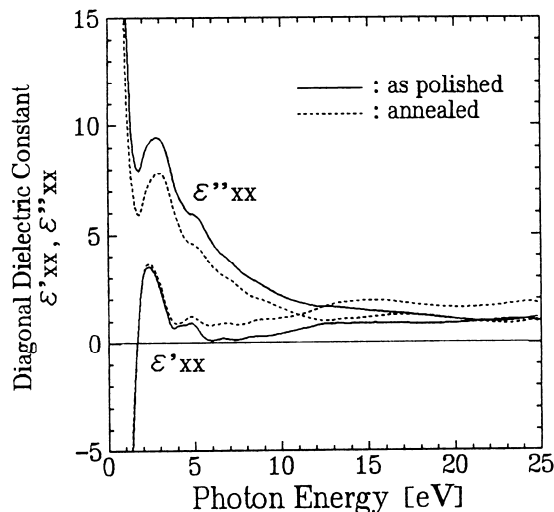
$$\Theta_K = \frac{\epsilon_{xy}}{\sqrt{\epsilon_{xx}(1-\epsilon_{xx})}}$$

カー回転と楕円率



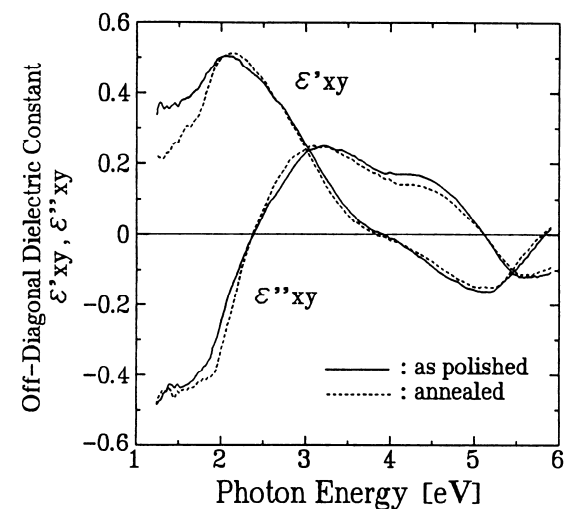
(a)

誘電率対角成分



(b)

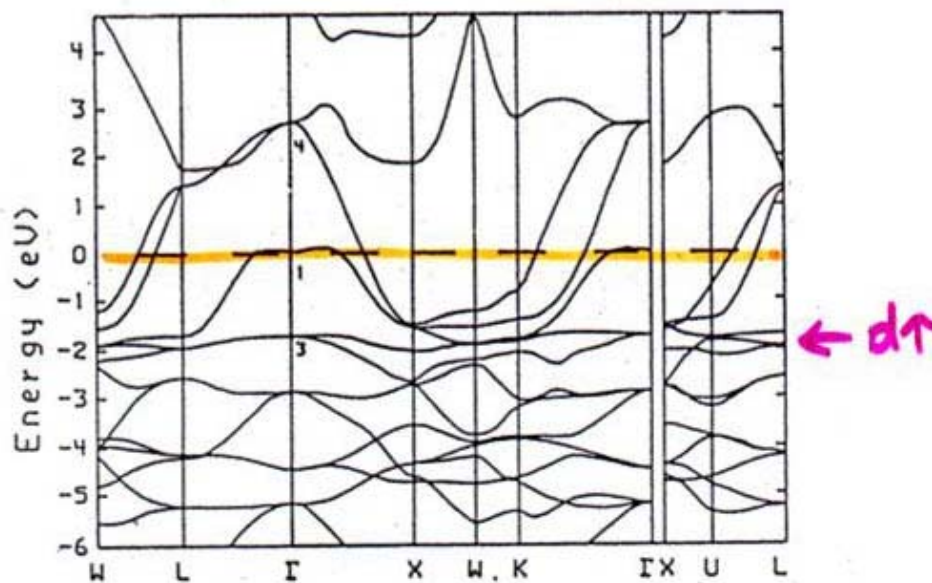
誘電率非対角成分



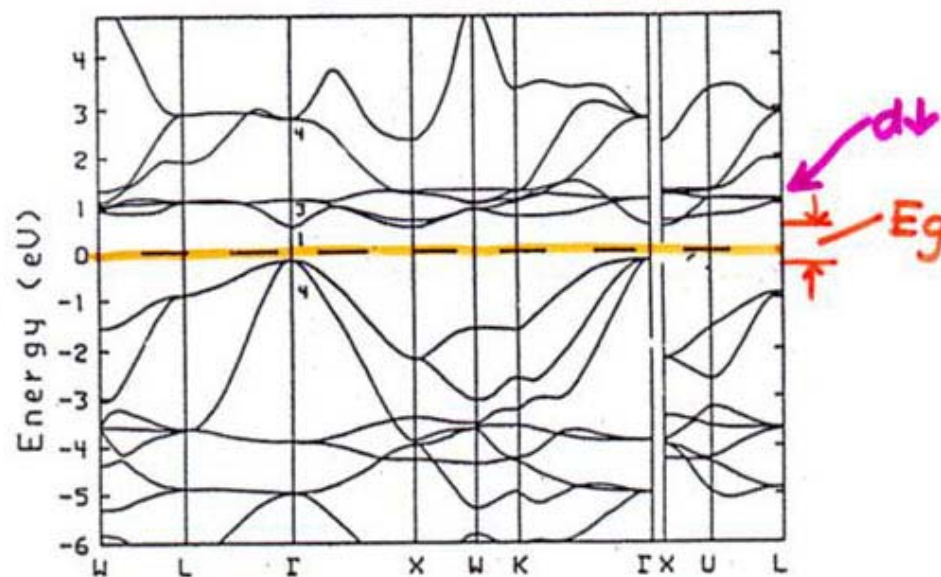
(c)

PtMnSbのバンド構造

- L21型ホイスラー合金PtMnSbは室温で大きなカー回転角を示す物質として知られますが、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ました。

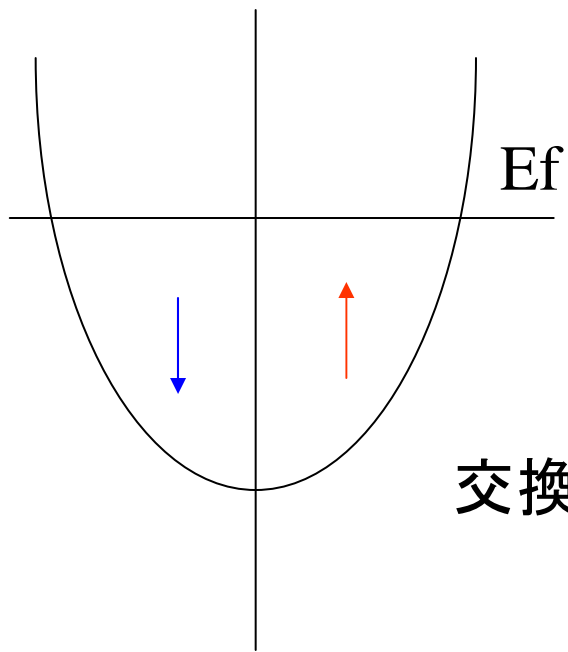


多数スピン(up spin)バンド

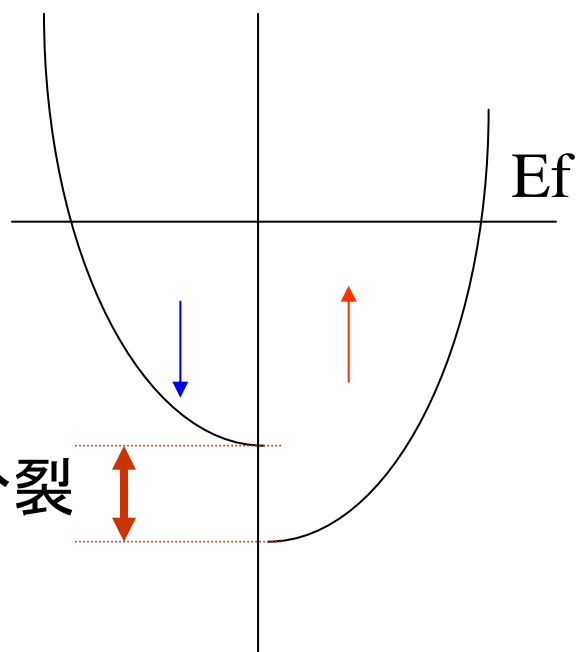


少数スピン(down spin)バンド

バンドと磁性

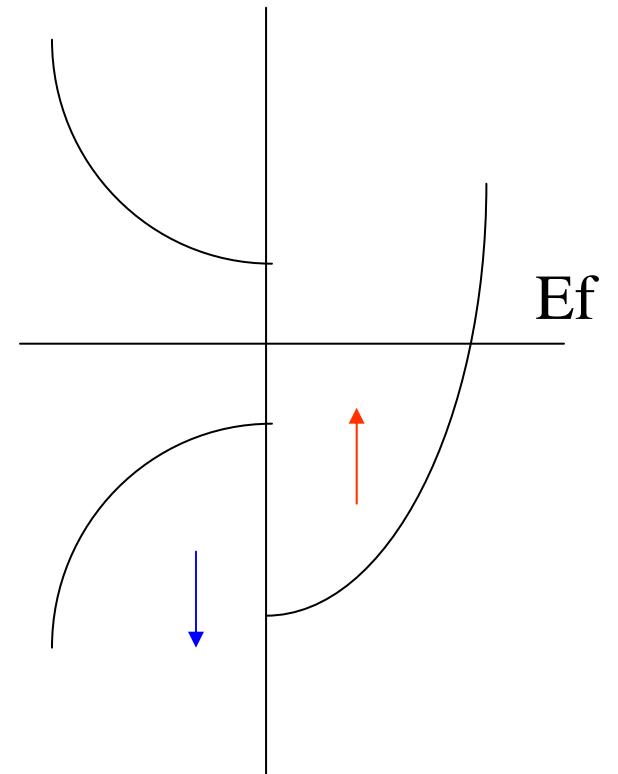


通常金属



交換分裂

強磁性金属



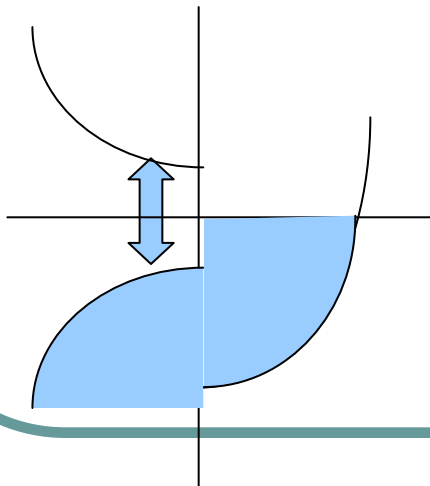
ハーフメタル

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でスピンの的に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。

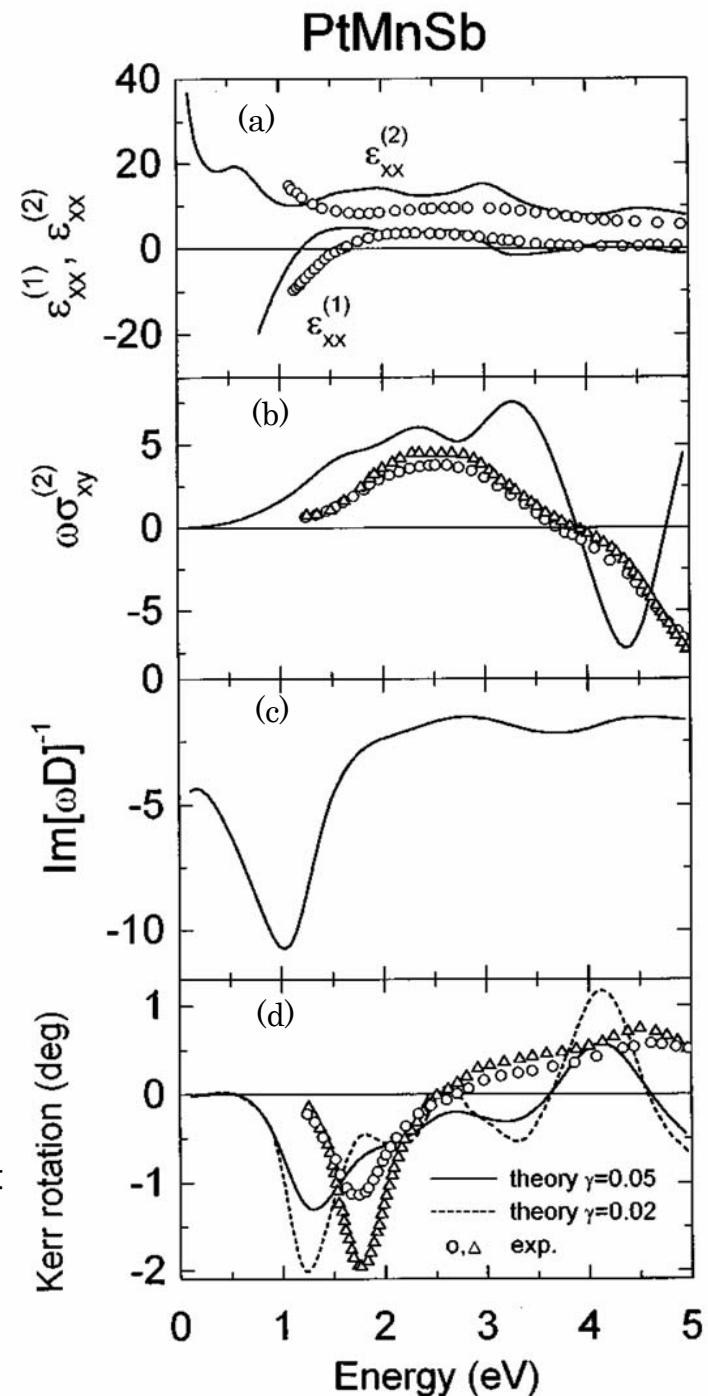
第1原理計算と実験

- 第1原理計算値(V.N.Antonov)と実験値(K.Sato)はよく対応し、2eV付近の σ''_{xy} の立ち上がりは小数スピンドバンドにおける価電子帯から伝導帯への遷移によること、2eV付近に見られるカー回転のピークは、誘電率の対角成分の実数部がゼロを横切ることによることなどが明らかになりました。



$$\Theta_K = \frac{\epsilon_{xy}}{\sqrt{\epsilon_{xx}(1-\epsilon_{xx})}}$$

V.N.Antonov, P.M.Oppeneer et al.:Phys.Rev. B56 ('97) 13012
K.Sato et al.:Proc.ICF6, 1992, p.1647



バンド系の磁気光学効果の模式的説明

バンド計算はあるが非対角成分の計算値が得られない場合の推定方法

4. 光と磁気電子論

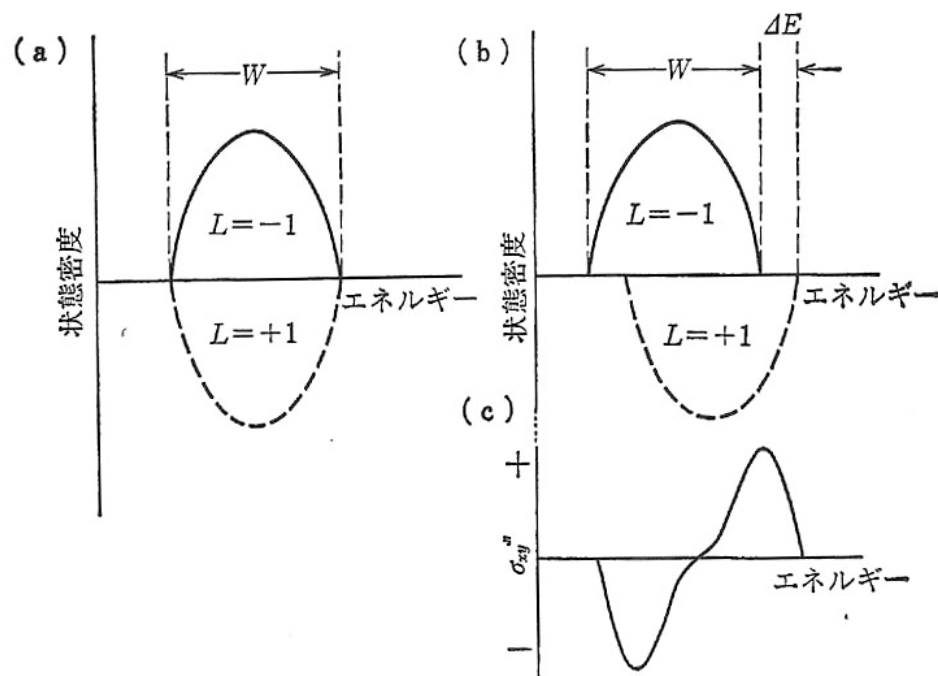


図 4.10 金属磁性体のバンド構造と磁気光学スペクトル

(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

- 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。

Cr₃Te₄の磁気光学スペクトル

Cr₃Te₄はキュリー温度325Kをもつ強磁性体

対角成分: 実験値—反射スペクトルからKK変換で求めた
計算値—Dijkstraのバンド計算にもとづくもの

非対角成分: 実験値—円偏光変調法で測定
計算値—前述の方法で推定

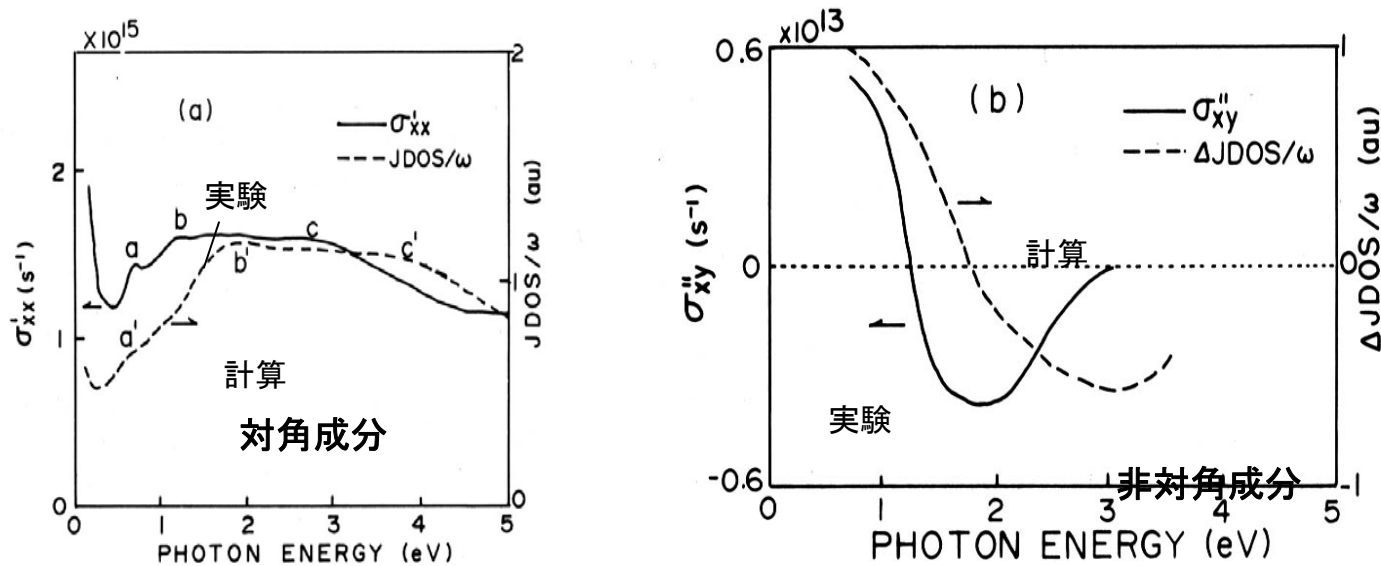


図6.17 Cr₃Te₄の伝導率テンソルの(a)対角成分および(b)非対角成分。実線は実験結果、点線はバンド計算結果に基づいて推定した結合状態密度(23)に基づいて計算したスペクトル

おわりに

- 多くの物質の磁気光学スペクトルの形状や大きさは、理論的な考察から求めたものによってよく説明できることがわかりました。
- 磁気光学効果にはスピン軌道相互作用が大きく寄与していることがバンド計算からも明らかにされました。

第9回の課題

- PtMnSbという金属間化合物は、ハーフメタルの電子構造をもっています。ハーフメタルとは何でしょう。半金属(セミメタル)とどう違うのか説明してください。
- 局在電子系とバンド電子系の違いについて理解したことを述べてください。