

氏名・(本籍)	もり 森	のぶ 信	お 郎
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理 第 4	1 2	号
学位授与年月日	昭和 4 8 年 9 月 2 6 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
最終学歴	東北大学理学部物理学科卒業		
学位論文題目	遷移金属および合金の常磁性帯磁率の計算 および Ni, Fe および Co の異方性エネ ルギーの計算		
論文審査委員	(主査) 教 授 糟 谷 忠 雄	教 授 森 田 章	助 教 授 山 田 竹 実

論 文 目 次

第 I 部 遷移金属および合金の常磁性帯磁率の計算

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 志水 et al による遷移金属および合金の常磁性帯磁率の実験結果の解析の紹介
- 第 3 章 この計算に用いた遷移金属のエネルギーバンドの概説と検討
- 第 4 章 久保・小幡の金属の常磁性帯磁率の式の導出と数値計算
- 第 5 章 遷移金属の常磁性帯磁率の電子格子相互作用による効果
- 第 6 章 考 察

第 II 部 Ni, Fe および Co の異方性エネルギーの計算

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 これまでの金属の異方性エネルギーの計算について
- 第 3 章 Ni, Fe および Co の異方性エネルギーの計算結果
- 第 4 章 考 察

論 文 内 容 要 旨

第 I 部 遷移金属および合金の常磁性帯磁率の計算

久保・小幡は一電子近似、tight bindingの近似で金属の常磁性帯磁率の一般式を導き出した。この式はスピン角運動量による寄与（スピン常磁性帯磁率） X_s 、軌道角運動量によぬ寄与（軌道常磁性帯磁率） X_{orb} 、およびスピン角運動量と軌道角運動量のまざった寄与（スピン軌道常磁性帯磁率） X_{so} とからなっている。

これまでの常磁性帯磁率の計算では、実測値に最も近いものは志水etalのおこなった実際の伝導電子の状態密度を用いて算出されたPauliのスピン常磁性帯磁率である。久保・小幡の式は、エネルギーバンドの固有状態を用いて記述され、またスピン軌道相互作用の常磁性帯磁率に対する効果も調べることができる。この式はtight bindingの近似で導出されている。このtight bindingの近似は、d-bandの状態を記述するのに適当であることがわかっている。それ故、久保・小幡の式は遷移金属の常磁性帯磁率を計算するのに適した近似式であると考えられる。したがって久保・小幡の式を用いて得られた計算値は、これまで得られたものより一だんと遷移金属の電子構造を深く考慮して得た値といえることができる。

この論文では遷移金属の実際のエネルギーバンドを用いて軌道常磁性帯磁率 X_{orb} の値を計算し、すべての遷移金属に対して軌道常磁性帯磁率 X_{orb} はスピン常磁性帯磁率 X_s と同じ程度の大きさであることを示した。またスピン軌道相互作用の顕著なF, C, C, 4dおよび5d, およびH, C, P, 5d金属ではスピン軌道常磁性帯磁率 X_{so} の寄与を無視することができず、特にF, C, C, 5d金属(PtおよびIr)では X_{so} は X_s および X_{orb} と同じ程度の大きさになることを示した。

遷移金属の常磁性帯磁率の実験値は、久保・小幡の式に反磁性の効果および分子場の効果を考慮すれば説明することができる。

F, C, C, 遷移金属(Ni, PdおよびPt)では軌道常磁性帯磁率 X_{orb} はある程度の温度変化をもち、またスピン軌道常磁性帯磁率 X_{so} の寄与も相当ある。これらのF, C, C, 遷移金属ではBrillouin zoneの〔100〕方向にはFermi準位のすぐ上に非常に接近したエネルギー準位が存在し、また〔111〕方向ではFermi準位のすぐ下に接近した2個のエネルギー準位が存在する。またFermi準位は温度が上昇すると上昇し、〔100〕方向のFermi準位の上にあったエネルギー準位は温度が上昇するとFermi準位の下に来るようになる。このことが X_{orb} の比較的大きな温度依存性を作る。Niのd-bandでスピン軌道相互作用を含んでいないものはFermi準位の近傍で、〔100〕方向では2重に縮退したエネルギー準位と他の1個のエネルギー準位が存在し、〔111〕方向では2重に縮退したエネルギー準位が存在する。これらの準位はスピン軌道相互作用の効果により大きく変形する。したがってPdおよびPt金属ではFermi準位の近傍にはスピン軌道相互作用の効果を大きく受けた固有状態が存在することになり、これが相当の大きさの X_{so} の寄与を作る。

次に遷移金属の常磁性帯磁率の電子格子相互作用による効果を論じ、金属のスピン常磁性帯磁率

も軌道常磁性帯磁率もスピン軌道相互作用の存在しないときには電子格子相互作用の影響を受けないことを示し、またスピン軌道相互作用の存在する場合には幾分の増加をすることが示され、特にスピン軌道相互作用の効果の顕著な $F, C, C, 4d$ および $5d$, および $H, C, P, 5d$ 金属では、この増加は 25~50% の程度になることを示した。

また Ni, Pd および Pt 金属の強磁性出現の原因について論じ、これには分子場の係数の差異、 d hole の差異およびスピン軌道相互作用の効果の差異がそれぞれ同じ程度の寄与を作っていることを示し、スピン軌道相互作用はこの原因への寄与を作るが、決定的な要因とはなり得ないことを示した。また Fe の高磁場帯磁率のスピンによる寄与 (分子場の効果を含めた) 以外の寄与は $orbital$ の寄与によって説明できることを示し、 H, C, P , 遷移金属 (単結晶) の常磁性帯磁率の異方性 (六方主軸に平行および垂直方向の常磁性帯磁率の差) の計算値は実験結果と大ききの程度は大体合致することを述べた。このときこの常磁性帯磁率の異方性には $Xorb$ だけでなく、 Xso も寄与し、これらの寄与は大体同じ程度の大きさになる。

第 II 部 Ni, Fe および Co の異方性エネルギーの計算

強磁性金属の異方性エネルギーの実験的決定には外部磁場を加え、自発磁化をこれに平行な方向に向かさせた状態でおこなわれる。そこで、この論文では k 空間の各点においてエネルギーバンドの $Hamiltonian$ による項だけでなく、スピン軌道相互作用および自発磁化の Zeeman 項も行別要素の中に正しく取り入れて固有値を計算し、外部磁場 (自発磁化の方向をこれに平行にさせるほど大きい磁場、 Ni および Fe では $1,000 Oe$, Co では $10,000 Oe$) とこれに平行なスピンの量子化の軸の方向を何個か異った方向に向けたときの結晶エネルギーの差から異方エネルギーを求め、異方性常数を算出し、実験結果と比較した。山下 *et al* の与えた強磁性 Ni および Fe , および石田の H, C, P, Co のエネルギーバンドを用い、それぞれの金属のスピン軌道相互作用の係数を $350, 230$ および $300 cm^{-1}$ とし、異方性常数の値を計算し、またこれらの金属の自発磁化の温度依存性を考慮して異方性常数の温度依存性を算出し、実験結果と大体合致する値を得た。

これまでの異方性エネルギーの計算は強磁性金属のバンドの固有状態を無摂動系とし、スピン軌道相互作用を摂動として計算をおこなっている。しかし実際の d band には縮退したエネルギー準位が存在し、このような準位に対して摂動計算をすることには無理がある。

自発磁化を種々の方向に向けるとその大きさが変化する。このことの異方性エネルギーの実験値への寄与を自発磁化の Zeeman 項をとることにより考慮する。また自発磁化の方向が変わったとき、Fermi 準位の近傍ではスピン軌道相互作用の項による変化のための固有値の変化がおこり、 k 空間における電子のつめかえがおこる。これによる寄与を正しく考慮する。

遷移金属のエネルギーバンドには縮退したエネルギー準位が存在し、これがスピン軌道相互作用によって分裂し、Fermi 準位の近傍ではエネルギーの高い準位から低い準位へ伝導電子の移動がおこり、結晶のエネルギーが下る。この分裂の大きさは自発磁化の方向に関係し、この分裂の大きい方向では結晶のエネルギーの下りも大きい。

計算結果を調べてみると、遷移金属の異方性エネルギーはこのような効果によっておこっている

ことがわかる。

NiにはBrillouin zoneの〔111〕方向および〔100〕方向に2重に縮退したエネルギー準位が存在する。そしてこれらはFermi準位を切っている。前者は〔111〕方向を磁化の容易軸にするような寄与を作る。後者はFermi準位の近傍で更に他の一つの準位と接近しているため、異方性エネルギーへの寄与は弱められる。その結果Niでは〔111〕方向が磁化の容易方向になる。温度が上昇するとFermi準位が温度変化し上昇する。そして〔111〕方向を容易軸にする2重に縮退したエネルギー準位はFermi準位の下に来るようになる。このためNiの〔111〕方向と容易方向にしようとする異方性エネルギーは減少し、異方性常数 k_1 は温度の上昇とともに著しくその値を 0 に接近する。

強磁性Feの場合にはBrillouin zoneの〔100〕方向に2重に縮退したエネルギー準位(minority spin band)が存在し、Fermi準位を切っている。これが〔100〕方向を磁化の容易軸にする異方性エネルギーを作っている。温度が上昇すると自発磁化の減少にともない、エネルギーバンドのexchange splittingが減少する。このときBrillouin zoneの〔100〕方向から〔111〕方向にはずれた方向で2重に縮退したエネルギー準位がFermi準位を切るようになり、これが強磁性Feの〔100〕方向から〔111〕方向へはずれた方向を磁化の容易軸にしようとする寄与を作り、異方性常数 k_1 の減少をひきおこす。更にexchange splittingが減少すると、Brillouin zoneの〔100〕方向のmajority spin bandの2重に縮退したエネルギー準位がFermi準位を切るようになり、 $0^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ での異方性常数 k_2 の増加をもたらす。更に温度が上がると+spinおよび-spin bandが接近してこの間に働くスピン軌道相互作用の非対角要素の寄与が加わり、異方性エネルギーは弱められる。このようにして強磁性Feの異方性常数 k_1 および k_2 の温度変化の曲がり方を説明することができる。

強磁性NiおよびFeの2重に縮退した準位が上に述べたような位置でFermi準位を切ることはFermi面の実験結果より保証される。

強磁性Co(H, C, P)ではBrillouin zoneの〔0001〕軸上でFermi準位を切る2重に縮退したエネルギー準位が存在し、スピン軌道相互作用を通じ自発磁化をC軸に向けようとする異方性エネルギーを作る。このほかにBrillouin zoneの六角柱の正六角形の面の稜上のFermi面を切る2重に縮退したエネルギーは自発磁化をC面内に向けようとする異方性エネルギーを作る。このほかにBrillouin zoneの中心から六角柱の側面(矩形の面)の中心に向かう方向でFermi準位を切る非常に接近したエネルギー準位(minority spin band)があり、これもC面内を容易方向にしようとする異方性エネルギーを作る。Coの場合自発磁化をC軸に向けようとする異方性エネルギーの方が大きく、C軸が容易軸になっている。温度が上昇しexchange splittingが減少すると、上で述べたBrillouin zoneの側面の中心付近で、Fermi準位のすぐ下に非常に接近したエネルギー準位の群があるため、これがC面内を容易方向にしようとする異方性エネルギーを作り、更に温度が上昇して自発磁化の大きさが減少するとこれらのエネルギー準位はFermi準位を切るようになり、自発磁化をC面内に向けようとする異方性エネルギーが更に増加し、C面が磁化の容易方向に変わる。

このように強磁性Ni, FeおよびCoの異方性エネルギーはバンド構造(2重に縮退した準位がFermi準位を切る位置)によって決定され, 実験結果をよく説明する。

論文審査の結果の要旨

森信郎提出の論文は、遷移金属及び、その合金の帯磁率及び強磁性領域における磁気異方性を 3 d, 4 d, 5 d の各物質にわたり、バンド理論の立場より詳細、系統的に理論的に計算し、実験と比較したものである。

帯磁率の計算においては、従来はスピンからの寄与が圧倒的に大きいとされて居たものであるが、本論文においては、特に軌道磁気能率及びそれとスピンの干渉項も重要な寄与をなすことを詳細に温度変化の特徴も含めて理論的に計算し、実験との比較においてもより合理的な解釈がなされ得ることを示した。

一方、強磁性体の磁気異方性は従来バンド理論、局在理論の双方からその特異な温度依存性の解明の試みがなされて来たが、満足のいく説明はなかった。本論文においては、バンド理論の立場に立ってスピン-軌道相互作用を従来より更に厳密に取り入れて詳細な計算を行ない、更にそれが使用したバンド波動函数にどれだけ敏感に依存するかについても十分な検討を行なった結果、次の結論を得た。(i) f c c 構造の N i, b c c 構造の F e の異方性の大きさ、符号、温度変化すべてにわたって不定定数の導入なしに略完全に実験との一致をみた。但し強磁性磁気能率の大きさは実験値を使用した。(ii) 強磁性 C o は h c p 構造と二重 h c p 構造の両者があり、異方性の符号は反対になって居る。計算結果は大きさ、符号、温度変化ともに実験とよい一致を示した。また N i, F e を少量 C o に混じた合金の異方性においても固定バンド模型の立場の理論結果と実験はよい一致を示した。(iii) 以上の計算結果は、使用したバンド波動函数の微妙な変動とは関係なく、実験より確められているフェルミ面の構造が第一義的にきくことが分った。

以上の計算を通じて、本論文はバンド理論が絶対零度のみならず、有限温度においても充分よい近似模型をなすことを示し、従来からの物性の最大の問題の一つである遷移金属強磁性の理論的解明に重要な寄与をなした。

よって森信郎提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。