

固体物性化学入門

古 曳 重 美

2016.3

1. 結晶

同一の単位構造をある格子の格子点に配置したものを結晶と呼ぶ。

1.1 空間格子

格子は空間における周期的な点の配列である。

格子は基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ によって定義され、配列が同じに見える任意の点 \mathbf{r} と点 \mathbf{r}' は、 u_1, u_2, u_3 を任意の整数として並進ベクトル \mathbf{T} で結ばれる。

$$\mathbf{T} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$$

結晶格子は格子並進（ \mathbf{T} だけ結晶を移動）操作により自分自身に重ね合わせることができる。軸ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ がつくる平行六面体の体積は $V_c = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$ となる。

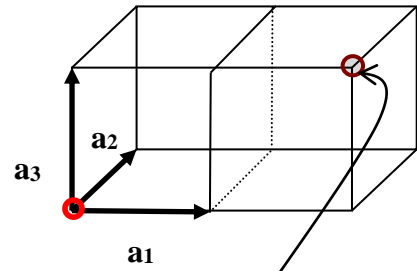


図1 3次元における空間格子の格子点

この格子点は

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &= 2\mathbf{a}_1 + (0)\mathbf{a}_2 + (1)\mathbf{a}_3 \\ &= 2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3\end{aligned}$$

で表わされる。

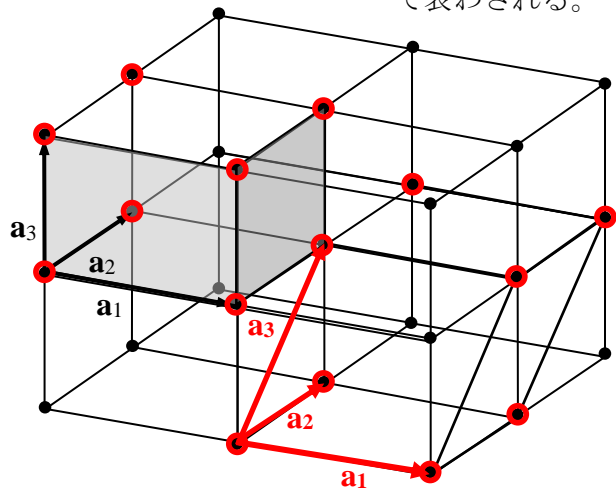


図2 三次元のある空間格子の基本単位格子

1.2 単位構造

単位構造は1個以上の原子を含む。

単位構造内の j 番目の原子の位置は、単位構造の属する格子点を原点として、 $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a}_1 + y_j\mathbf{a}_2 + z_j\mathbf{a}_3$ ($0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$)と表わされる。

1.3 基本単位格子

基本並進ベクトルを結晶軸 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ とする平行六面体を基本単位格という。

基本単位格子は格子点1個分の体積を含む、最小の単位格子である。

1.4 ウィグナー - サイツ・セル

(基本単位格子の他の選び方)

- 1) 与えられた格子点と隣接する全ての格子点を結ぶ線分を引く。
- 2) その線分の中点で線分に垂直な新しい平面、あるいは直線を引く。

この平面（直線）で囲まれた最小の体積

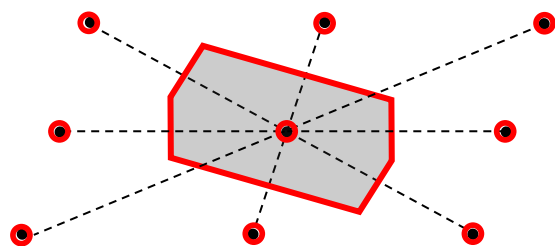


図3 二次元格子のウィグナー - サイツ・セル
中心の格子点と6個の近接格子点を結ぶ線分をセルの6個の辺が垂直に二等分している。二次元では、格子が長方格子でないかぎり、ウィグナー - サイツ・セルはいつも六角形である。

(面積) がウィグナー - サイツ・セルである。上述の基本単位格子と同様、このウィグナー - サイツ・セルにより全空間を満たすことができる。

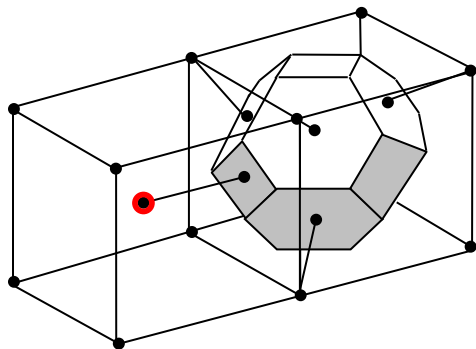


図4 体心立方格子のウィグナー - サイツ・セル (頂点が切り取られた八面体)

正六角形の面は中心の格子点と頂点の格子点を結ぶ線分を垂直に二等分する。四角形の面は、中心の格子点と隣接する6個の立方格子の体心の格子点とを結ぶ線分を垂直に2等分する。

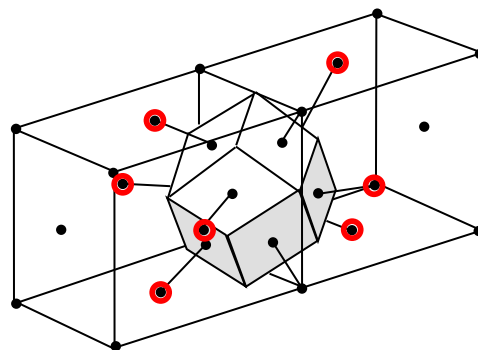


図5 面心立方格子のウィグナー - サイツ・セル (面が菱形の12面体)

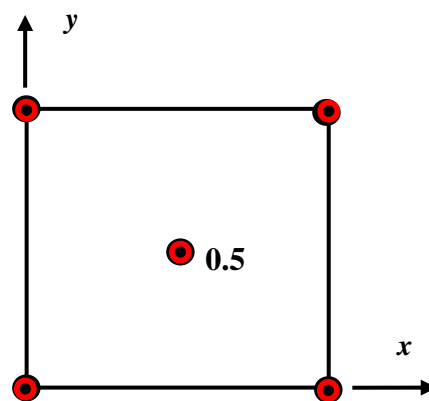
合同な12個の面は、中心と仮定したある面心の格子点とその面の頂点を結ぶ線分や、その中心の格子点と各面心の格子点とを結ぶ線分を垂直に2等分する。

1.5 分数座標と充填図

単位格子内における原子やイオンの位置は分数座標 (単位格子の長さの何分の一であるか) で示される。

z 軸方向から見た xy 平面における投影図 (充填図) で、単位格子の上底か下底の面にある原子やイオンの z 軸分数は0か1であり、慣習として数字をつけない。

なお、成分が0か1でない場合は単位格子の長さの何分の一であることを表す印をつける。



1.6 ブラベー格子

ブラベー格子とは異なった格子型をまとめて表す用語である。空間を満たす単位格子の可能な形は7つの晶系に分けられる。三次元の単位格子は四種類あるので、それらの組み合わせにより14種のブラベー格子が得られる。ブラベー格子には基本のものと、面心や体心、そして底面心に等価な原子を含むものがある。

1.7 立方格子と六方格子

立方晶系には単純立方(sc)格子、体心立方(bcc)格子、面心立方(fcc)格子の3種がある。

1) 単純立方格子

単純立方格子は基本単位格子である。直交座標系を定義する単位ベクトル $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ を用いて $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$, $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$, $\mathbf{a}_3 = a\hat{z}$ と表す。 a は最隣接原子間距離である。

2) 体心立方格子

体心立方格子は格子点2個分を含み、体心の位置座標は $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ である。

図6に示すブラベー格子の基本格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}_1 = (\frac{1}{2})a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2})a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2})a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad \text{と書ける。}$$

この単位格子の体積は $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2})a^3$ で、立方晶系単位格子体積の $\frac{1}{2}$ である。各原子は8個の最隣接原子を $(\frac{\sqrt{3}}{2})a$ の距離に、6個の第二隣接原子を a の距離にもっている。

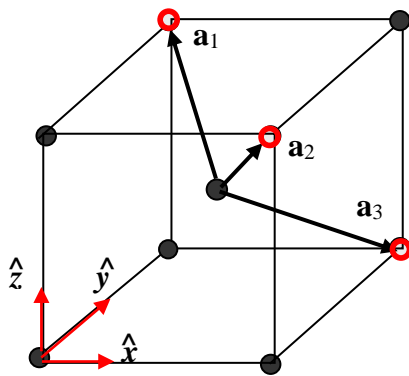


図6 bcc 格子

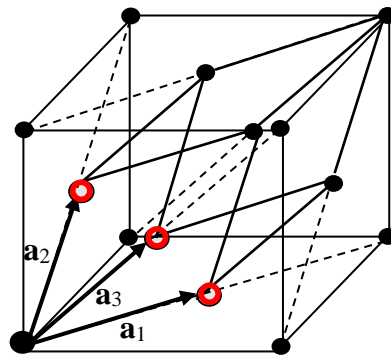


図7 fcc 格子

3) 面心立方格子

面心立方格子は格子点4個分を含み、面心の位置座標は $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ である。図7に示すブラベー格子の基本格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}_1 = (\frac{1}{2})a(\hat{x} + \hat{y}), \mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2})a(\hat{y} + \hat{z}), \mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2})a(\hat{x} + \hat{z}) \quad \text{と書ける。}$$

この単位格子の体積は $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = (\frac{1}{4})a^3$ で、各原子は $(\frac{1}{\sqrt{2}})a$ の距離に12個の最隣接原子をもっている。

4) 六方(hex)格子

図8に示す六方格子の基本単位格子は辺のなす角が 120° の菱形を底面とする直角柱である。その基本格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}, \mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2})a\hat{x} + (\frac{\sqrt{3}}{2})a\hat{y}, \mathbf{a}_3 = c\hat{z} \quad \text{と書け、単位格子の体積は}(\frac{\sqrt{3}}{2})a^2c \text{となる。}$$

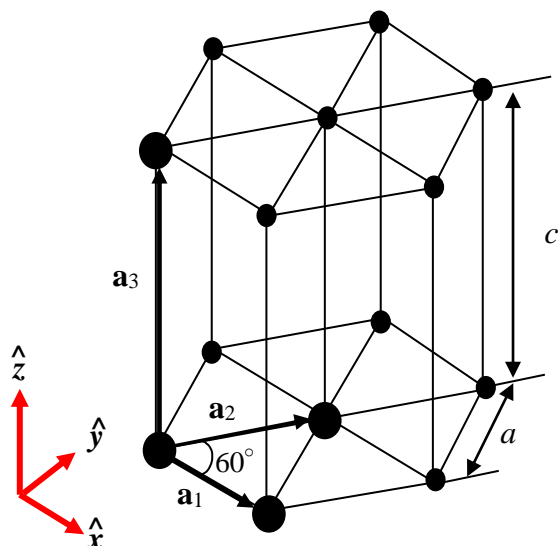


図 8

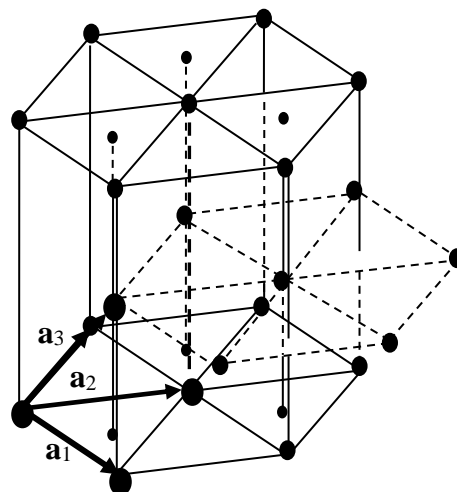


図 9

5) 六方最密(hcp)格子

図8の \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 で表すと $(0\ 0\ 0)$ と $(\frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2})$ に格子点がある。図9のように \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 をとり直すと、六方最密格子は単位格子に1個、 $(\frac{1}{2})\hat{\mathbf{a}}\mathbf{x} + (\frac{\sqrt{3}}{6})\hat{\mathbf{a}}\mathbf{y} + (\frac{1}{2})\hat{\mathbf{c}}\mathbf{z}$ に1個の、合計2個の原子を含む。その基本格子ベクトルは、

$\mathbf{a}_1 = \hat{\mathbf{a}}\mathbf{x}$, $\mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2})\hat{\mathbf{a}}\mathbf{x} + (\frac{\sqrt{3}}{2})\hat{\mathbf{a}}\mathbf{y}$, $\mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2})\hat{\mathbf{a}}\mathbf{x} + (\frac{\sqrt{3}}{6})\hat{\mathbf{a}}\mathbf{y} + (\frac{1}{2})\hat{\mathbf{c}}\mathbf{z}$ と書け、単位構造の体積は $(\frac{\sqrt{3}}{4})a^2c$ となる。

1.8 ダイヤモンド型構造と閃亜鉛鉱型構造、そして岩塩型構造

1) ダイヤモンド型構造

ダイヤモンド型構造の立方体単位格子は8個の原子を持つ。その空間格子は $(0\ 0\ 0)$ の位置を原点とする面心立方格子と $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ の位置を原点とする面心立方格子を組み合わせて構成できる。

2) 閃亜鉛鉱型構造

ダイヤモンド型構造を構成する一方の面心立方格子にZnを置き、他方の面心立方格子にSを置いた時、閃亜鉛鉱型構造が構成される。例えばZn原子の座標を $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ とすると、S原子の座標は $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$ となる。

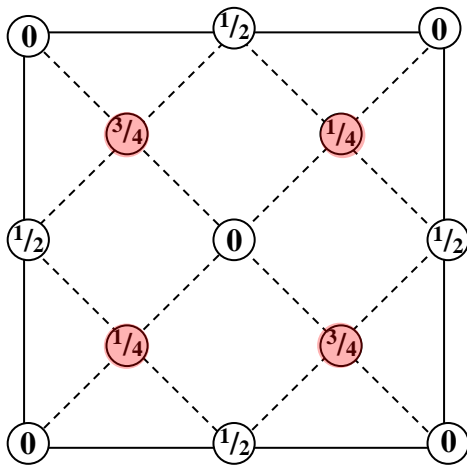


図 10 底面に投影されたダイヤモンド型構造の原子位置

分数は立方体の稜を単位とした底面からの高さを示す。0 と $\frac{1}{2}$ の点は *fcc* 格子にある。 $\frac{1}{4}$ と $\frac{3}{4}$ にある点も、体対角線沿いに $\frac{1}{4}$ だけずれた *fcc* 格子にある。

即ち、ダイヤモンド型構造は同じ原子の、原点を 000 に置いた *fcc* 格子と原点を $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ に置いた *fcc* 格子からできている。

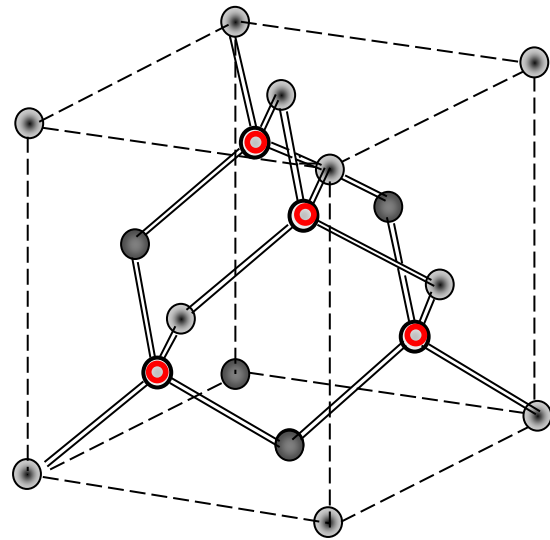


図 11 閃亜鉛鉱型構造の結晶構造

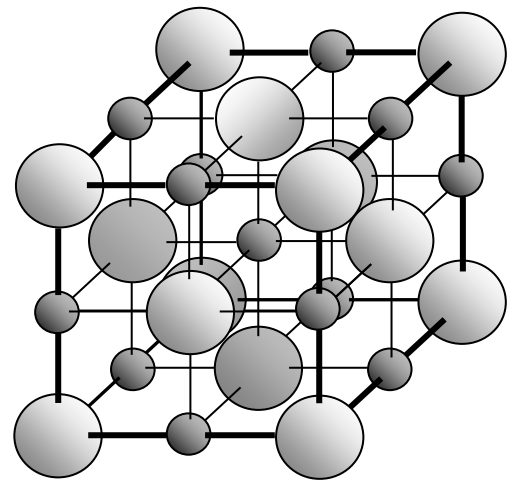


図 12 岩塩型構造結晶構造

3) 岩塩型構造

図12に示した岩塩型構造は、原点が $(0\ 0\ 0)$ と $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ にある二つの面心立方格子を組み合わせで構成できる。一方の面心立方格子に Na^+ を置き、他方の面心立方格子に Cl^- を置いた時、岩塩型構造が構成される。例えば Na^+ の座標を $(0\ 0\ 0), (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ とすると、 Cl^- の座標は $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}), (0\ 0\ \frac{1}{2}), (0\ \frac{1}{2}\ 0), (\frac{1}{2}\ 0\ 0)$ となる。

1.9 結晶面の指数

三次元格子の面に対するミラー指数は $(h\ k\ l)$ で与えられる。

1) 格子定数 a_1, a_2, a_3 を単位として面が結晶軸を切り取る長さを表す。

2) これらの数の逆数を求め、同じ比をなす3個の最小の整数に簡約する。
これをその結晶面の面指数 $(h\ k\ l)$ とする。

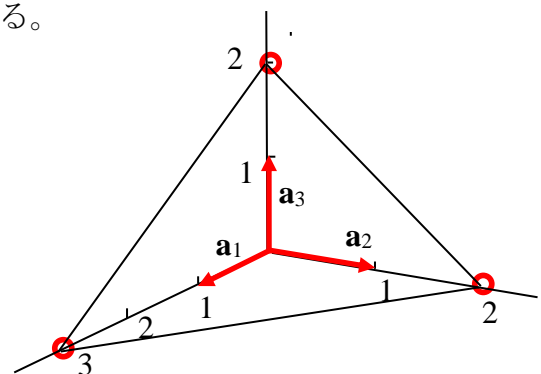


図 13 この面は a_1, a_2, a_3 軸とそれぞれ $3a_1, 2a_2, 2a_3$ で交わる。この数の逆数は $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ である。これと同じ比をもつ最小の整数は 2, 3, 3 であるから、この面の指数は (233) である。

2. 逆格子

2.1 逆格子

ブラベー格子の周期性 \mathbf{R} をもつ平面波 $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ の波数ベクトル \mathbf{K} の集合を逆格子と呼ぶ。

$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ ならば \mathbf{K} は点 \mathbf{R} の集合であるブラベー格子の逆格子である。 $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ を払うと逆格子は \mathbf{R} に対し $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ を満たす波数ベクトル \mathbf{K} の集合である。

実格子空間のベクトル $\mathbf{R} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$

逆格子空間のベクトル $\mathbf{K} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3$ (v_1, v_2, v_3 は0と正、負の整数)

逆格子の軸ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ の定義

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

つまり、 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ δ_{ij} :クロネッカーデルタ、 $i=j$ のとき $\delta=1$ 、 $i \neq j$ のとき $\delta=0$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ が基本並進ベクトルなら、 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は逆格子の基本並進ベクトルになる。

実空間のベクトルは[長さ]の次元を持つが、逆空間のベクトルは[長さ] $^{-1}$ の次元を持つ。

単位格子の体積を $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ とすると逆格子の体積は $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 = 8\pi^3 / \Omega$ で、逆空間の単位格子の体積は実空間の単位格子の体積に逆比例する。

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 &= (2\pi/\Omega)(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)(\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) & \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j &= 2\pi\delta_{ij} \quad i=j \text{の時} \delta=1, i \neq j \text{の時} \delta=0 \text{より} \\ &= (2\pi/\Omega)(2\pi \times 2\pi) = (2\pi)^3 / \Omega \end{aligned}$$

一次元結晶格子

一次元結晶格子の逆格子

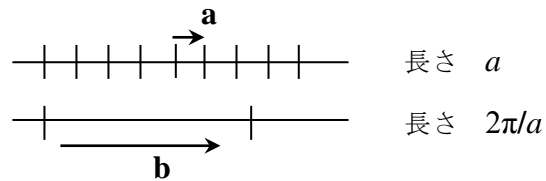


図14に三次元実格子とその逆格子を示した。

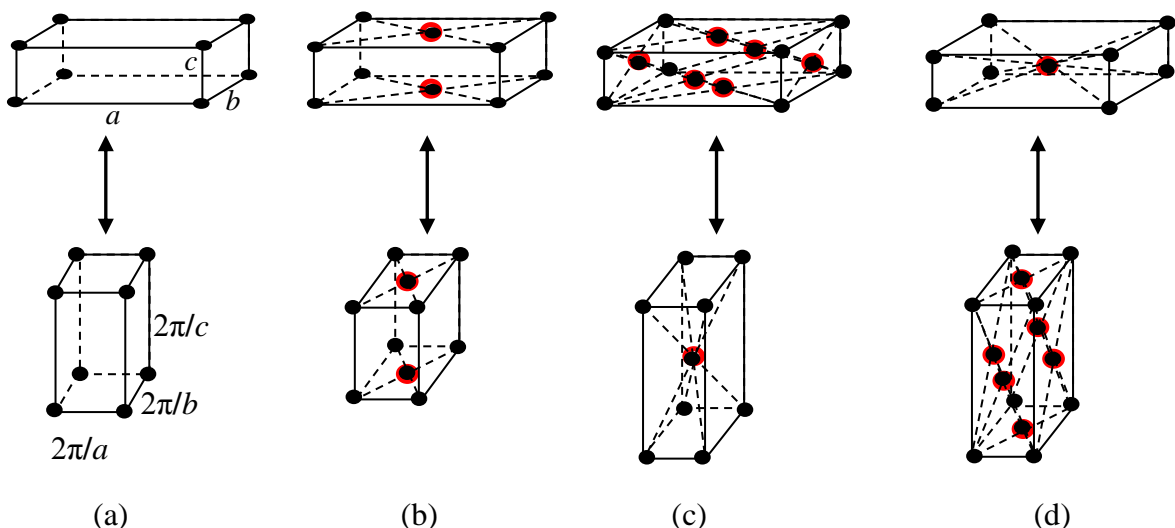


図 14 (a)単純格子 (b)底面心格子 (c)面心格子 (d)体心格子とその逆格子

2.2 重要な例

通常の単位格子の長さを a とし、互いに直交する単位ベクトルを $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ とする。

$$\hat{x} \times \hat{x} = 0, \hat{y} \times \hat{y} = 0, \hat{z} \times \hat{z} = 0, \hat{x} \times \hat{y} = \hat{z}, \hat{y} \times \hat{z} = \hat{x}, \hat{z} \times \hat{x} = \hat{y}, \hat{x} \cdot \hat{x} = 1, \hat{y} \cdot \hat{y} = 1, \hat{z} \cdot \hat{z} = 1, \hat{x} \cdot \hat{y} = 0, \hat{y} \cdot \hat{z} = 0, \hat{z} \cdot \hat{x} = 0$$

1) 単純立方格子

$$\text{実格子並進ベクトル } \mathbf{a}_1 = a\hat{x} \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y} \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{z} \quad \text{体積 } |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = a^3$$

$$\text{逆格子並進ベクトル } \mathbf{b}_1 = (2\pi/a)\hat{x} \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)\hat{y} \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)\hat{z}$$

2) 体心立方格子

$$\text{実格子並進ベクトル } \mathbf{a}_1 = (a/2)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{a}_2 = (a/2)(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{a}_3 = (a/2)(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

$$\text{単位格子体積 } \Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = a^3/2$$

$$\text{逆格子並進ベクトル } \mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(\hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{z} + \hat{x}) \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y})$$

$$\text{単位格子体積 } |\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3| = 2(2\pi/a)^3$$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 &= \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ a/2 & -a/2 & a/2 \\ a/2 & a/2 & -a/2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -a/2 & a/2 \\ a/2 & -a/2 \end{vmatrix} \hat{x} + \begin{vmatrix} a/2 & a/2 \\ -a/2 & a/2 \end{vmatrix} \hat{y} + \begin{vmatrix} a/2 & -a/2 \\ a/2 & a/2 \end{vmatrix} \hat{z} \\ &= 2(a/2)^2(\hat{y} + \hat{z}) \\ &= (a^2/2)(\hat{y} + \hat{z}) \end{aligned}$$

$$\text{導出例 } \mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (a^3/2),$$

$$\text{よって、} \mathbf{b}_1 = (4\pi/a^3)(a^2/2)(\hat{y} + \hat{z}) = (2\pi/a)(\hat{y} + \hat{z})$$

3) 面心立方格子

$$\text{実格子並進ベクトル } \mathbf{a}_1 = (a/2)(\hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{a}_2 = (a/2)(\hat{x} + \hat{z}) \quad \mathbf{a}_3 = (a/2)(\hat{x} + \hat{y})$$

$$\text{単位格子体積 } \Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = a^3/4$$

$$\text{逆格子並進ベクトル } \mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

$$\text{単位格子体積 } |\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3| = 4(2\pi/a)^3$$

$$\text{導出例 } \mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (a^3/4)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 &= \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & a/2 \\ a/2 & 0 \end{vmatrix} \hat{x} + \begin{vmatrix} a/2 & a/2 \\ 0 & a/2 \end{vmatrix} \hat{y} + \begin{vmatrix} a/2 & 0 \\ a/2 & a/2 \end{vmatrix} \hat{z} \\ &= -(a/2)^2 \hat{x} + (a/2)^2 \hat{y} + (a/2)^2 \hat{z} \\ &= (a^2/2)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \end{aligned}$$

よって、 $\mathbf{b}_1 = 2\pi(4/a^3)(a^2/4)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = (2\pi/a)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$

4) 六方格子

実格子並進ベクトル $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$ $\mathbf{a}_2 = (1/2)a\hat{x} + (\sqrt{3}/2)a\hat{y}$ $\mathbf{a}_3 = c\hat{z}$

単位格子体積 $\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = (\sqrt{3}/2)a^2c$

逆格子並進ベクトル $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)\{\hat{x} - (\hat{y}/\sqrt{3})\}$ $\mathbf{b}_2 = (4\pi/\sqrt{3}a)\hat{y}$ $\mathbf{b}_3 = (2\pi/c)\hat{z}$

導出例 $\mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (\sqrt{3}/2)a^2c$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 &= \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ a/2 & (\sqrt{3}/2)a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (\sqrt{3}/2)a & 0 \\ 0 & c \end{vmatrix} \hat{x} + \begin{vmatrix} 0 & a/2 \\ c & 0 \end{vmatrix} \hat{y} + \begin{vmatrix} a/2 & (\sqrt{3}/2)a \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \hat{z} \\ &= (\sqrt{3}/2)ac\hat{x} - (ac/2)\hat{y} \\ \text{よって、} \mathbf{b}_1 &= (2\pi/a)\{\hat{x} - (\hat{y}/\sqrt{3})\} \end{aligned}$$

2.3 第一ブリルアン・ゾーン

逆格子の単位格子は必ずしも平行六面体である必要はなく、普通は図15や図16、そして図17に示したブリルアン・ゾーン、即ち逆格子におけるウィグナー□サイズ・セルを用いる。図18に示すように逆空間はブリルアン・ゾーンによって隈無く埋められる。

以下にブリルアン・ゾーンにおける対称性のある点や軸の名称とその波数ベクトルの例を示す。

体心立方格子

$\Gamma(0\ 0\ 0)$

$H(0\ 0\ 1)$

$N(1/2\ 0\ 1/2)$

$P(1/2\ 1/2\ 1/2)$

$\Delta(0\ 0\ p)$

$\Sigma(p\ 0\ p)$

$\Lambda(p\ p\ p)$

面心立方格子

$\Gamma(0\ 0\ 0)$

$X(0\ 0\ 1)$

$K(3/4\ 0\ 3/4)$

$L(1/2\ 1/2\ 1/2)$

$U(1/4\ 1/4\ 1)$

$W(1/2\ 0\ 1/2)$

$\Delta(0\ 0\ p)$

$\Sigma(p\ 0\ p)$

$\Lambda(p\ p\ p)$

六方最密格子

$\Gamma(0\ 0\ 0)$

$A(0\ 0\ 1/2)$

$M(1/\sqrt{3}\ 0\ 0)$

$L(1/\sqrt{3}\ 0\ 1/2)$

$K(1/\sqrt{3}\ 1/3\ 0)$

$M(1/\sqrt{3}\ 1/3\ 0)$

$\Delta(0\ 0\ p)$

$\Sigma(1/\sqrt{3}\ 0\ p)$

$\Lambda(1/\sqrt{3}\ 1/3\ p)$

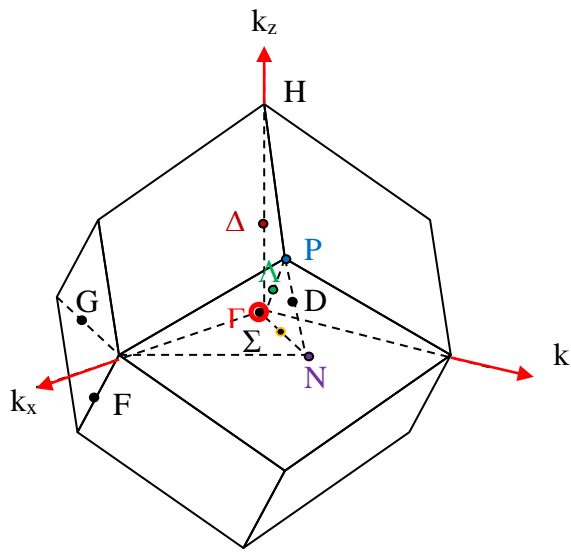


図 15 体心立方格子の第一ブリルアン・ゾーンと対称性のある点や軸

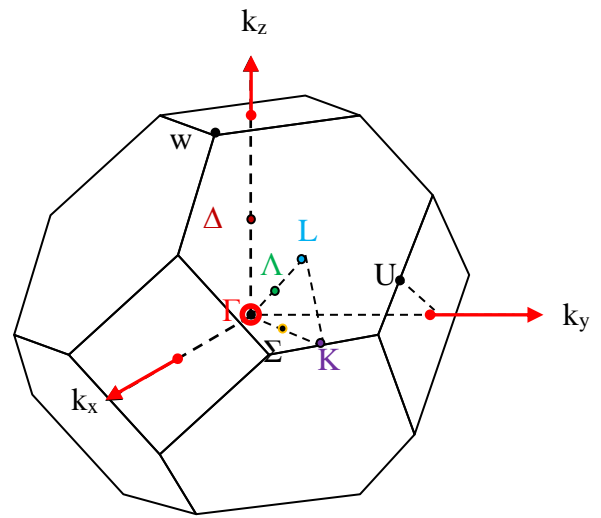


図 16 面心立方格子の第一ブリルアン・ゾーンと対称性のある点や軸

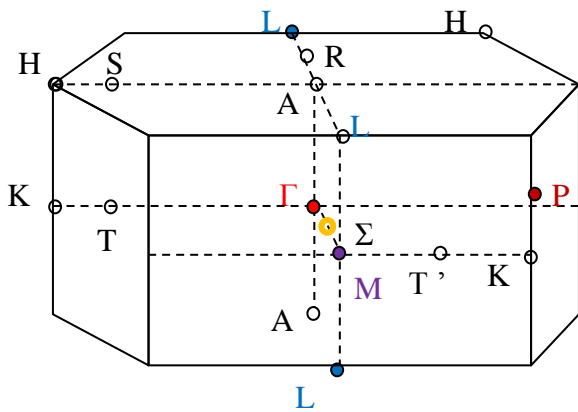


図 17 六方最密格子の第一ブリルアン・ゾーンと対称性のある点や軸

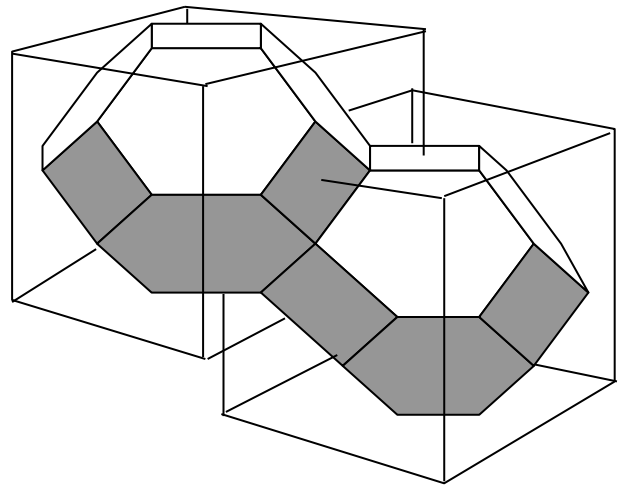


図 18 面心立方格子の第一ブリルアン・ゾーンが空間を埋める様子

3. 回折

3.1 回折の条件

1) ブラッグ条件 $n\lambda = 2d\sin\theta$ (図19)

間隔 d の格子面により回折が生じる条件は、X線が鏡面反射(入射角と反射角が等しい)を受けることと、反射された二つのX線の行路差がその波長の整数倍であることである。

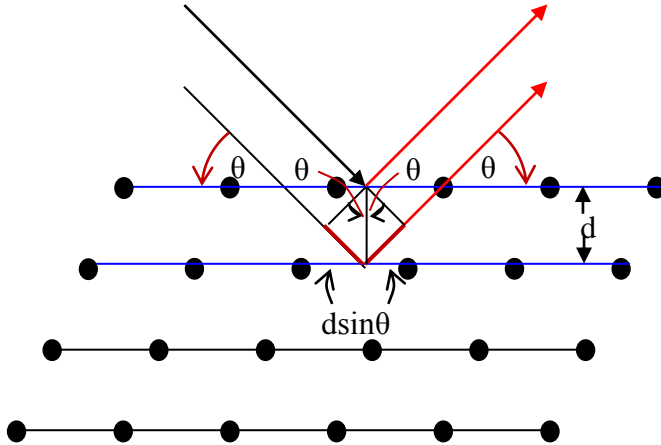


図 19 間隔が d の格子面の族によるブラッグ反射。二つの隣り合う面の入射波と反射波を示す。光路差は $2d \sin\theta$ である。

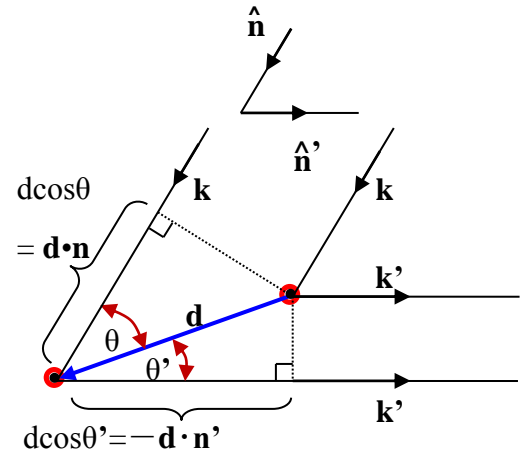


図 20 二つの点が d だけ離れている。
この 2 点の散乱 X 線の行路差

2) ラウエ条件

格子点 \mathbf{R} に在る微視的散乱体はあらゆる方向に入射波を散乱する。散乱を受けたX線が干渉して強め合うような入射波の方向と波長が満たされたときだけ回折が生じる。

図20に示すようにベクトル \mathbf{d} だけ離れている二つの散乱体を考える。波長 λ 、即ち波数ベクトル $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda)\mathbf{n}$ のX線が $\hat{\mathbf{n}}$ 方向に入射する。散乱X線の行路差が波長の整数倍であれば、波長 λ [波数ベクトル $\mathbf{k}' = (2\pi/\lambda)\hat{\mathbf{n}}'$]の散乱X線が $\hat{\mathbf{n}}'$ 方向に観測される。

行路差は $d\cos\theta = \mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{n}}$, $d\cos\theta' = -\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{n}}'$ よって $d\cos\theta + d\cos\theta' = \mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}')$

干渉して強め合う条件は $\mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = m\lambda$ (m 整数)

両辺に $2\pi/\lambda$ をかけると $(2\pi/\lambda)\mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = m\lambda(2\pi/\lambda)$

波数ベクトルの条件式 $\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m$

だから、 \mathbf{R} だけ離れている格子点の散乱体(体積素片 dV)からのあらゆる散乱X線が互いに強め合う条件は $\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m$ となる。これと $e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} = 1$ は等価である。

ここで、 $\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ ($\Delta\mathbf{k}$ は波数ベクトルの変化を表し、散乱ベクトルと呼ばれる) とすると $e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} = e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ である。

散乱波の振幅は電子密度 $n(\mathbf{R})$ に比例し、 \mathbf{k}' 方向への散乱波の合成振幅は $n(\mathbf{R})dV$ と位相因

子 $e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ との積の結晶全体にわたる積分値に比例する。

$$\begin{aligned} \text{散乱振幅 } F &= \int dV n(\mathbf{R}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \text{ にフーリエ変換 } n(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \text{ を代入して } F = \int dV \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ &= \sum_{\mathbf{K}} \int dV n_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}-\Delta\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} \end{aligned}$$

つまり、散乱ベクトル $\Delta\mathbf{k}$ が逆格子ベクトル \mathbf{K} に等しい ($\Delta\mathbf{k} = \mathbf{K}$) とき、 $F = V n_{\mathbf{K}}$ となり、散乱波が干渉して強め合う。

弾性散乱においてはエネルギー ($\hbar\omega$) が保存されるから散乱線の周波数 $\omega' = ck'$ (c 光速) は入射線の周波数に等しい。それゆえ \mathbf{k} と \mathbf{k}' の大きさは等しく $k'^2 = k^2$ である。

$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{K}$ 、即ち $(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 = k^2$ 、よって、 $2\mathbf{k}\cdot\mathbf{K} + \mathbf{K}^2 = 0$ が周期的な格子における回折条件となる。 \mathbf{K} が逆格子ベクトルならば $-\mathbf{K}$ も逆格子ベクトルであるから $2\mathbf{k}\cdot\mathbf{K} = -\mathbf{K}^2$ とも書ける。

$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ の方向に垂直な格子面 (ミラー指数 hkl) の面間隔は $d_{hkl} = 2\pi/|\mathbf{K}|$ 、つまり $|\mathbf{K}| = 2\pi/d_{hkl}$ となる。図21より $|\mathbf{K}| = 2|\mathbf{k}|\sin\theta$ 、 $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ であるから $|\mathbf{K}| = 2(2\pi/\lambda)\sin\theta$ 、 $2(2\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi/d_{hkl}$ なので $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ となる。よって、 $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}$ が成り立つ時ラウエ条件とブラッグ条件は等価である。

図22にエバルトによるラウエ条件の表現を示す。図中の点は結晶の逆格子点である。原点 O に先端をもつようにベクトル \mathbf{k} を置き、 \mathbf{k} の始点 A を中心として半径 $k = 2\pi/\lambda$ の球を描く。その球面上に逆格子点 B があるときには回折線が生じる。 OB は一つの逆格子ベクトル \mathbf{K} なので $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ 方向 (ブラッグ角 θ) に回折線が観測されることになる。

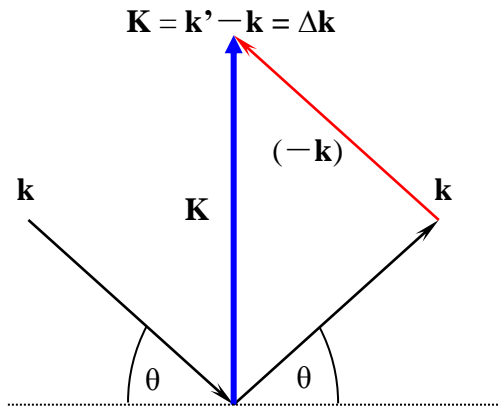


図 21 入射波の波数ベクトル \mathbf{k} と反射波の波数ベクトル \mathbf{k}' の差 \mathbf{K} がラウエ条件を満たす。弾性散乱だから \mathbf{K} は \mathbf{k} と \mathbf{k}' のなす角を二等分する。

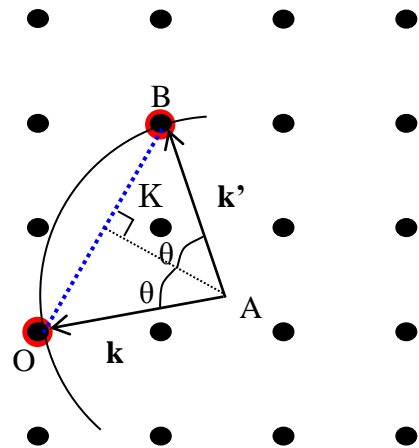


図 22 エバルトの構成

3.2 構造因子

$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{K}$ の時、散乱振幅は $F = \int n(\mathbf{r}) e^{-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dV = \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV$ である。N個の単位格子をもつ結晶では $F_{\mathbf{K}} = N \int_{\Omega} n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV = N S_{\mathbf{K}}$ となる。 $S_{\mathbf{K}}$ は構造因子と呼ばれ、単位格子の一つの角を $\mathbf{r} = 0$ として、単位格子全体の積分で定義される。 $n(\mathbf{r})$ を単位格子内のj番目の原子の電子密度関数 n_j の重ね合わせとして表す。 \mathbf{r}_j をj番目原子の中心までの距離とすると、関数 $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ は \mathbf{r} での電子密度に対するj番目原子の寄与を示す。単位格子内の全原子による \mathbf{r} での電子密度は、単位構造内のs個の原子にわたる和 $n(\mathbf{r}) = \sum_j^s n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ となる。

構造因子を単位格子内のs個の原子全体にわたる積分として書くと、

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_j^s \int n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV = \sum_j^s \int e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}} dV \quad \text{ここで、} \boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j \text{である。}$$

原子散乱因子を $f_j = \int dV n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}}$ と定義する。原子のポテンシャルの影響範囲は狭く、積分の結果は $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ には無関係となり、 $S_{\mathbf{K}} = \sum_j^s f_j e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j}$ が単位構造の構造因子となる。

$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3$, $\mathbf{K} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$ なら $e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} = e^{-i \cdot 2\pi(x_j v_1 + y_j v_2 + z_j v_3)}$ で、
 $S_{\mathbf{K}} = \sum_j f_j e^{-2\pi i(x_j v_1 + y_j v_2 + z_j v_3)}$ となる。

散乱強度は散乱振幅の絶対値の2乗 [$S^* S$ (S^* はSの共役複素数)] に比例する。

1) 体心立方格子の構造因子

同一原子が $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ にある。

$S = f\{1 + e^{-\pi i(v_1 + v_2 + v_3)}\}$ で、 $v_1 + v_2 + v_3 = \text{奇数}$ のとき構造因子は0、偶数のときは $2f$ となり、体心立方格子では $(1\ 0\ 0)$ 反射が相殺される。六方最密構造でも同様である。

2) 面心立方格子の構造因子

同一原子が $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ にある。

$S = f\{1 + e^{-\pi i(v_2 + v_3)} + e^{-\pi i(v_1 + v_3)} + e^{-\pi i(v_1 + v_2)}\}$ で、 v_1, v_2, v_3 がすべて偶数のとき、またはすべて奇数のとき $4f$ となる。 v_1, v_2, v_3 のうち一つだけが偶数または奇数のときは0となる。

3.3 原子散乱因子 f_j

単位格子内のj番目原子の散乱能の尺度となる。その値は原子内電子の数と分布により変わり、またX線の波長と回折角とでも変わるが、もし全電子の電荷が原点 ($\mathbf{r} = 0$) に集中しているなら $f_j = 4\pi \int n_j(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r} = z$ となり、 f_j は全電子に等しくなる。

3.4 結晶構造因子 $S_{\mathbf{K}}$ より計算したX線回折図形

上述の結晶構造因子 $S_{\mathbf{K}}$ より計算した各種化合物結晶のX線回折図形を図23と図24に示

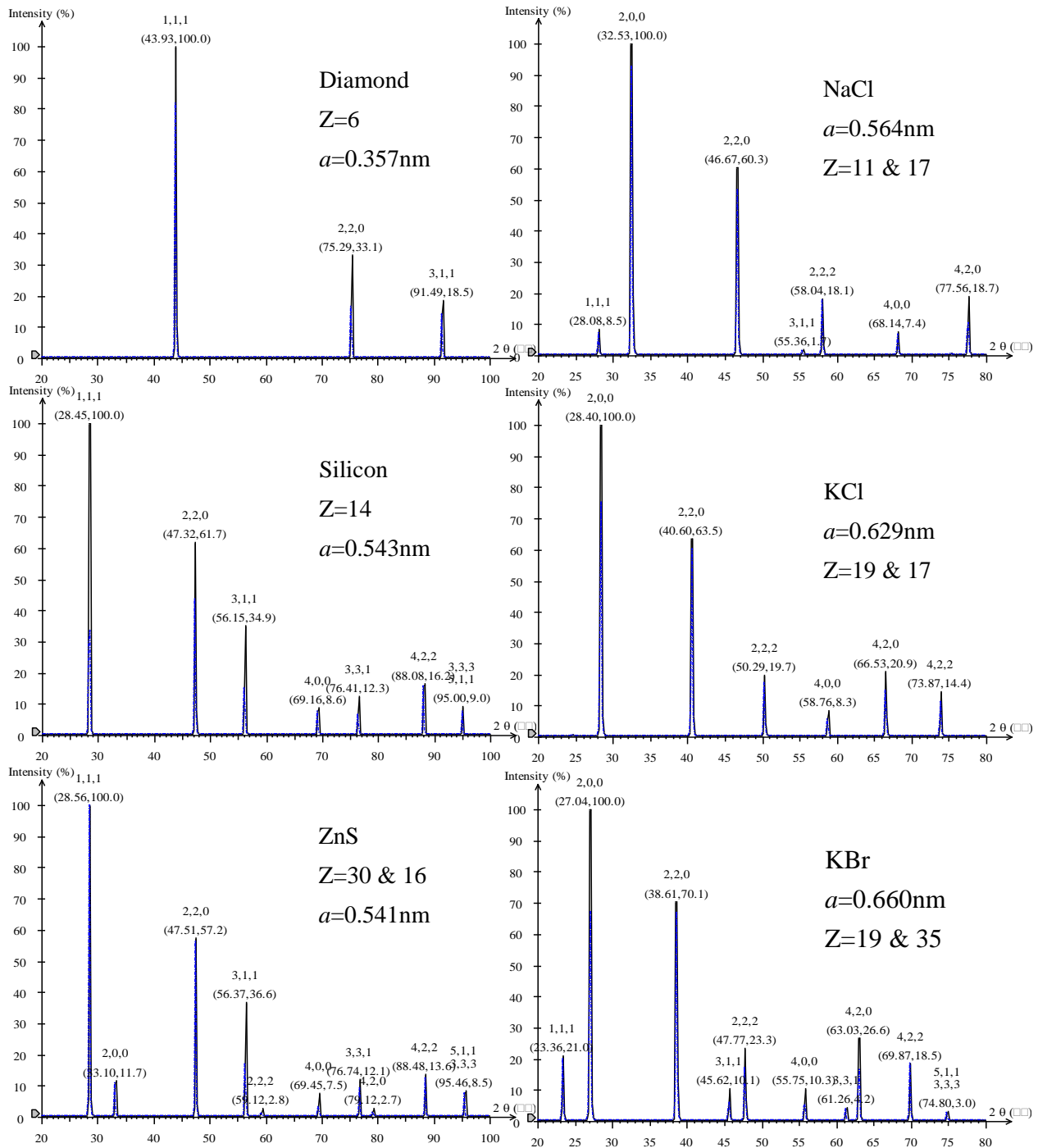


図23 左列：結晶構造因子 S_K より計算した共有結合性化合物（ダイヤモンド、シリコン、そして硫化亜鉛）結晶のCu $K\alpha$ X線を用いた回折図形。

右列：結晶構造因子 S_K より計算したイオン結合性化合物（NaCl、KCl、そしてKBr）結晶のCu $K\alpha$ X線を用いた回折図形。

した。図23左列はダイヤモンド型格子及び閃亜鉛鉱型格子のX線回折図形、同右列はNaCl型格子のそれである。図24は同じくNaCl型格子をとるMg化合物結晶のX線回折図形である。何れの図でも縦軸は回折強度、横軸は回折角度 (2θ) である。各ピーク中の上に位置する整数は回折面のミラー指数である。格子定数や構成元素の原子散乱因子 f_i による図形の変化に注意すると、色々な事柄が読み出せる。

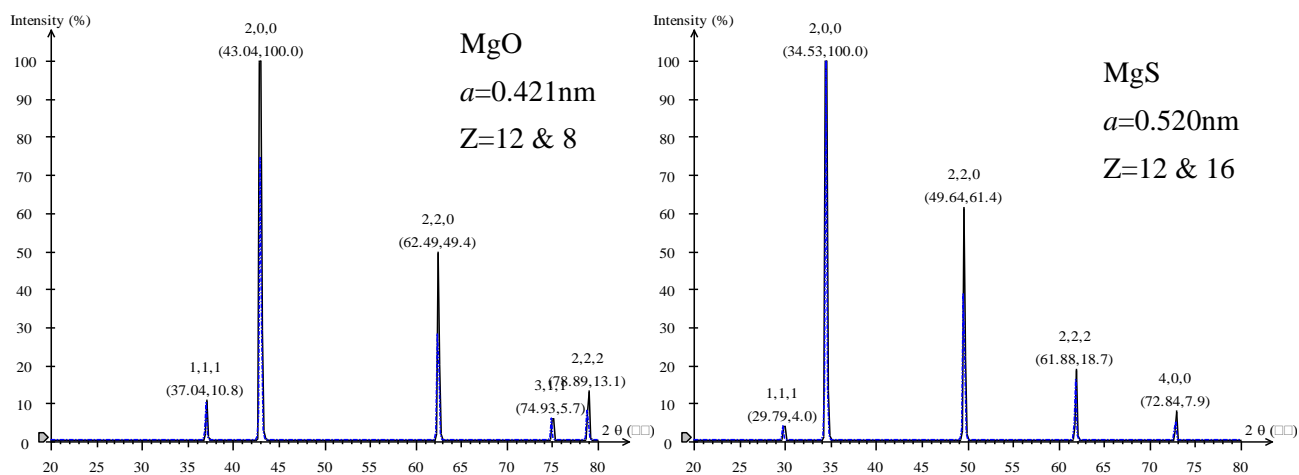


図24 結晶構造因子 S_K より計算したNaCl型格子をとるMgO、そしてMgS結晶のCu $K\alpha$ X線を用いたX線回折図形。

4. 固体のバンド構造

4.1 ブロッホ関数

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

この1電子波動関数はブロッホ関数と呼ばれる。

周期ポテンシャルに対する波動方程式の固有関数は平面波

$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ と結晶格子の周期をもつ関数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の積の形となる。

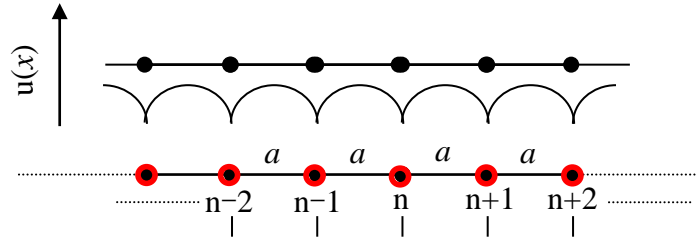


図 25 単一原子の一次元鎖

単一原子一次元鎖中の電子のポテンシャルエネルギーは格子間隔 a で周期的に変化する。 $u(x+a) = u(x)$

4.2 周期的境界条件

1番目とN番目がつながり、N個の鎖が無限回繰り返されている。1格子分だけ電子が動いたときは、 $\Psi(x+a) = \mu \Psi(x)$ μ は定数 である。N格子分だけ電子が動いたときは、 $\Psi(x+Na) = \mu^N \Psi(x) = \Psi(x)$ である。つまり、 $\mu^N = 1$ となる。

$$\mu^N = (\cos\phi + i \sin\phi)^N = \cos N\phi + i \sin N\phi = \cos\theta + i \sin\theta = 1$$

$$N\phi = \theta + 2n\pi \quad \text{より } \phi = \theta/N + 2n\pi/N$$

$$\mu = \cos(\theta/N + 2n\pi/N) + i \sin(\theta/N + 2n\pi/N) = \cos(2n\pi/N) + i \sin(2n\pi/N) = e^{i2n\pi/N}$$

$$k = 2n\pi/Na \text{ より } ika = i(2n\pi/Na)a = i2n\pi/N, \quad \mu = e^{ika} \text{ で、 } \Psi(x+a) = e^{ika}\Psi(x) \text{ となる。}$$

$\Psi(x) = e^{ikx}u(x)$ とすると、 $u(x)$ は結晶の格子間隔 a を持つ周期関数で $u(x+a) = u(x)$ と書ける。各原子の原子軌道は周期関数 $u(x)$ を形成し、波動関数の振幅は e^{ikx} によって変調される。電子の波動関数は量子数 k によって決められる波長 $\lambda = 2\pi/k$ を持つ波動として表わされる。

$$\Psi(x+a) = e^{ik(x+a)}u(x+a) = e^{ikx}e^{ika}u(x+a) = e^{ikx}e^{ika}u(x) = e^{ika}\Psi(x)$$

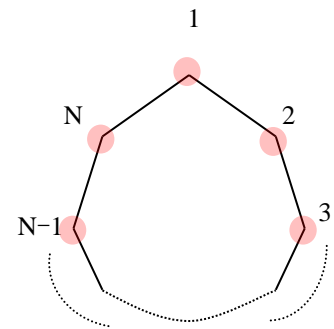
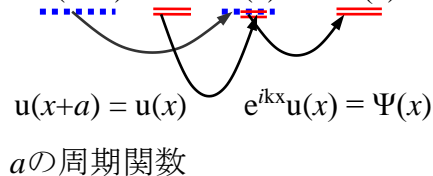


図 26 周期的境界条件 N 個の原子の鎖の中で 1 番目の原子と N 番目の原子がつながっている。

4.3 ブロッホ定理

$$\Psi_{\mathbf{k}}(x) = e^{ikx}u_{\mathbf{k}}(x) \text{ は } u_{\mathbf{k}}(x) = u_{\mathbf{k}}(x+a) \text{ のとき } \Psi_{\mathbf{k}}(x+a) = e^{ika}\Psi_{\mathbf{k}}(x) \text{ を満足する。}$$

$$3\text{次元なら、} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ と書き換える。}$$

電子が周期ポテンシャル場を運動するとき、その波動関数 $\Psi_{\mathbf{k}}(x)$ は平面波的に変動する部分 e^{ikx} と結晶ポテンシャル $u(x)$ のために周期 a で変動する部分 $u_{\mathbf{k}}(x)$ の積である。

$u_{\mathbf{k}}$ の添字 k は k によって $u_{\mathbf{k}}$ の形が多少変化することを示している。

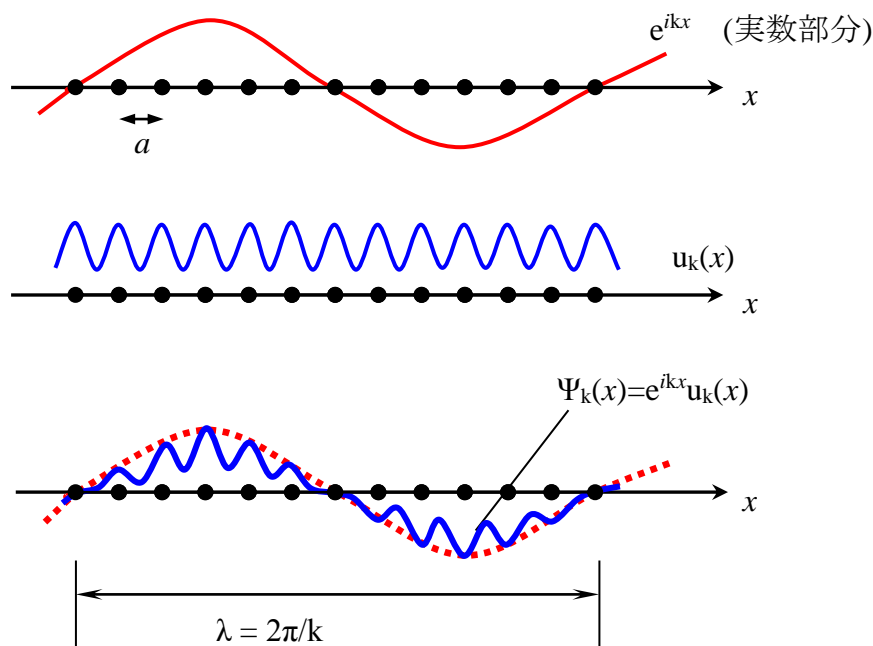


図 27

各原子軌道が周期関数 $u(x)$ を形成する。この振幅は e^{ikx} により変調される。

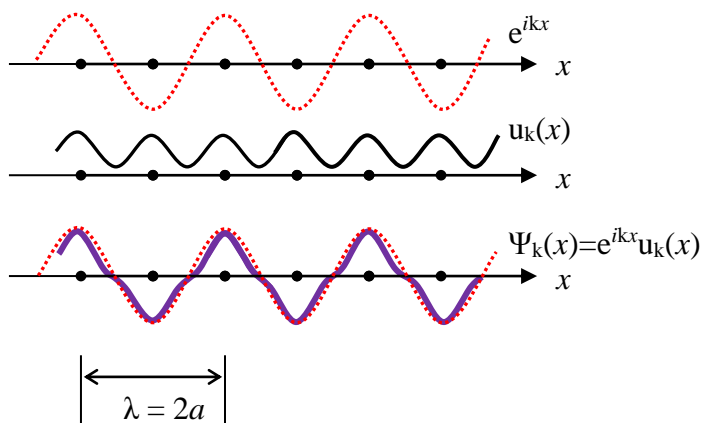


図 28

- ① $k = 0$, 即ち $\lambda = \infty$ 。
 $u(x)$ は変調されない。
- ② $k \neq 0$, λ は大きい有限。
図 27 のように変調される。
- ③ $k = \pi/a$, $\lambda = 2a$
図 28 のように隣接原子の軌道の位相が互いに逆となる。

4.4 バンド構造

化学者に馴染み深い原子軌道の線形結合(LCAO)の立場から単一原子鎖(N個の原子が格子間隔 a で並び、1番目とN番目の原子はつながっている)のバンド構造を考える。各原子は唯一つ価電子 s 軌道を持つとする。

自由原子内の1電子波動関数を $\varphi(\mathbf{r})$ 、そのエネルギーを E_0 とする。原子核と他の電子が及ぼす場の中で電子が持つポテンシャルエネルギーは $V_a(\mathbf{r})$ 、ここで \mathbf{r} は原子核からその電子までの距離を表す。 E_0 に対する波動関数は1個であり、波動関数は規格化されていると仮定すると、 $(-\hbar^2/2m)\Delta\varphi + V_a(\mathbf{r})\varphi = E_0\varphi$ である。

原子が結晶を構成するとポテンシャルエネルギーは $V(\mathbf{r})$ となり、格子の周期をもつ。特定の原子を原点にとると任意の位置はベクトル \mathbf{R}_j で表される。核 j の近傍の電子は他の電子の影響を殆ど受けないので、ベクトル \mathbf{r} の先端が \mathbf{R}_j の近傍にあるときその電子の波動関数は $\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ で与えられ、そのエネルギーは自由原子中のそれ E_0 に極めて近い。

結晶中の電子のエネルギーを計算する。

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$$

電子は周期場中にあるので波動関数はブロッホ関数となる。

$$c_j(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \text{ として } \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$$

任意の格子ベクトル \mathbf{R}_m に対応して変換すると、

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) &= \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)} \phi[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] \end{aligned}$$

この $\sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)} \phi[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)]$ は $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ に等しい。

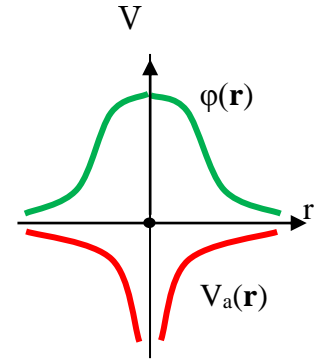


図 29 一次元座標に描かれた孤立原子に対する 1 電子ポテンシャル $V_a(\mathbf{r})$ と波動関数 $\phi(\mathbf{r})$

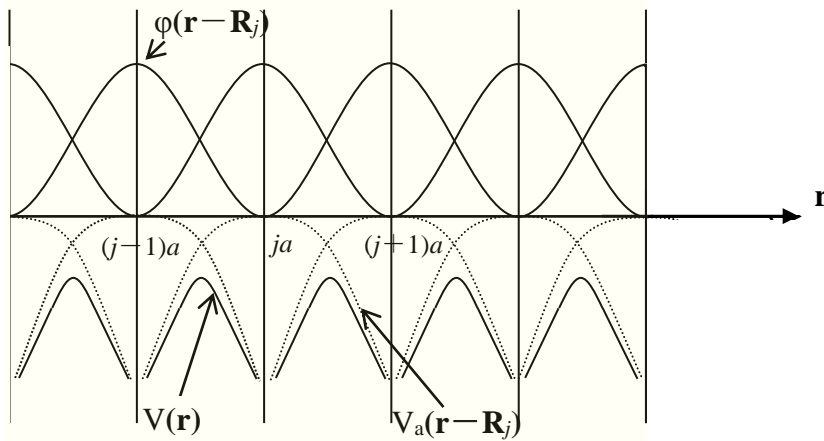


図 30 一次元格子中における一電子ポテンシャル・エネルギー $V(\mathbf{r})$ と重なり合う原子波動関数

結晶中で波数ベクトル \mathbf{k} を持つ電子のエネルギーは $E = \int \Psi_{\mathbf{k}}^* H \Psi_{\mathbf{k}} d\tau / \int \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}} d\tau$ と書ける。ここで H は結晶中の1個の電子に対するハミルトニアンであり分母はブロッホ関数の規格化の為のものである。

$$\int \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}} d\tau = \sum_j \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)} \int \phi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\tau$$

$\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)$ と $\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ は \mathbf{r} の先端が原子 m または j の近傍に在るときのみ無視できない値をもつので、最隣接原子に対しても波動関数の重なりは小さい。よって、全ての重なりを無視して j についての総和の中で $j=m$ の項だけを残す。規格化原子波動関数を用いたので、

$$\int \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}} d\tau = \sum_m \int \phi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) d\tau = N$$

ここで N は結晶中の原子の総数である。

結晶中の電子1個に対するハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= (-\hbar^2/2m)\Delta + V(\mathbf{r}) = (-\hbar^2/2m)\Delta + V(\mathbf{r}) - V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) + V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \\ &= (-\hbar^2/2m)\Delta + V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) + V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \end{aligned}$$

$V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) = V(\mathbf{r}) - V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ は結晶中の点 \mathbf{r} での電子のポテンシャルエネルギーから、 \mathbf{R}_j の位置に唯一個の原子が存在するときの、同じ位置 \mathbf{r} での電子のポテンシャルエネルギーを差引いたものである。図30より $V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ は負の量になることがわかる。

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \left| \Psi_{\mathbf{k}}^* H \Psi_{\mathbf{k}} d\tau \right| \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}} d\tau = (1/N) \left| \Psi_{\mathbf{k}}^* [(-\hbar^2/2m)\Delta + V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) + V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)] \Psi_{\mathbf{k}} d\tau \right| \\ &= (1/N) \left| \varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) [(-\hbar^2/2m)\Delta + V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) + V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)] \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) d\tau \right| \end{aligned}$$

ところで、 $[(-\hbar^2/2m)\Delta]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) + V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) = E_0\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ なので、

$$E(\mathbf{k}) = (1/N) \sum_j \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)} \left| \varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) [E_0 + V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)] \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\tau \right|$$

E_0 を含む項は波動関数の重なりが小さく、 m についての総和で $m=j$ 以外すべて無視できる。

$$\sum_j \left| \varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) E_0 \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\tau \right| = N E_0$$

$V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ を含む項では最隣接原子 m に対応する波動関数 φ の重なりだけを考え、s軌道に対して φ を球対称とする。

ここで、結晶場エネルギー α と遷移積分 γ を定義する。但し、 \mathbf{R}_m を最近接位置とする。

$$\begin{aligned} -\alpha &= \left| \varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\tau \right| \\ -\gamma &= \left| \varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\tau \right| \end{aligned}$$

$V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ は負であるから α と γ は正となる。ゆえに、 $E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - \gamma \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)}$ で総和は原子 j の最隣接位置についてのみ行う。

4.5 $E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - \gamma \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)}$ の適用 [付録1：筒井露, 私信 (2006) 参照]

1) 単純立方(sc)格子

単純立方格子中では任意の原子は6個の隣接原子で囲まれている。その一辺を a とすると $(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m) = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$ と表される。 \cos は偶関数、 \sin は奇関数であるので、立方格子の対称性から

$$\begin{aligned} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)} &= \cos\{\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)\} + i\sin\{\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)\} \\ &= \cos k_x(\pm a) \cos k_y(0) \cos k_z(0) + \cos k_x(0) \cos k_y(\pm a) \cos k_z(0) + \cos k_x(0) \cos k_y(0) \cos k_z(\pm a) \\ &= 2\cos k_x a + 2\cos k_y a + 2\cos k_z a \\ &= 2(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned}$$

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

2) 体心立方(bcc)格子

体心立方格子中では任意の原子は8個の隣接原子で囲まれる。一辺を a とすると、
 $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = (a/2)(+1, \pm 1, +1), (a/2)(-1, \pm 1, +1), (a/2)(+1, \pm 1, -1), (a/2)(-1, \pm 1, -1)$ となる。

\cos は偶関数、 \sin は奇関数であるので、立方格子の対称性から

$$\sum e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)} = 8[\cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_y a \cos^{(1/2)}k_z a]$$

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - 8\gamma[\cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_y a \cos^{(1/2)}k_z a]$$

3) 面心立方(fcc)格子

面心立方格子中では、任意の原子は12個の隣接原子で囲まれる。一辺を a とした場合は、
 $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = (a/2)(\pm 1, \pm 1, 0), (a/2)(\pm 1, 0, \pm 1), (a/2)(0, \pm 1, \pm 1)$ となる。 \cos は偶関数、 \sin は奇関数であるので、立方格子の対称性から

$$\sum e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)} = 4[\cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_y a + \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_z a + \cos^{(1/2)}k_y a \cos^{(1/2)}k_z a]$$

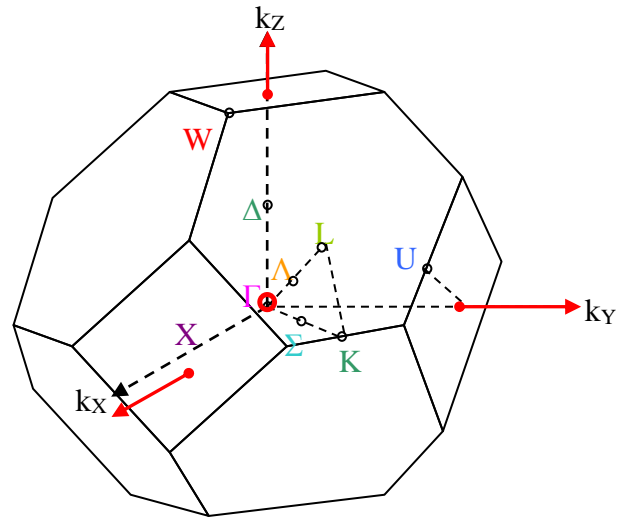
$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - 4\gamma[\cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_y a + \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_z a + \cos^{(1/2)}k_y a \cos^{(1/2)}k_z a]$$

4) 演習問題

面心立方格子の第一ブリルアン・ゾーン
 の主対称性方向でのsバンドエネルギー
 に対する

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - 4\gamma[\cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_y a + \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_z a + \cos^{(1/2)}k_y a \cos^{(1/2)}k_z a]$$

の式が次のようになることを示せ。



① ΓX 方向($k_y = k_z = 0, k_x = \mu 2\pi/a, 0 \leq \mu \leq 1$)では、

$$E(\Gamma \rightarrow X) = E_0 - \alpha - 4\gamma(1 + 2\cos\mu\pi) \text{ となる。}$$

$$\begin{aligned} & \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_y a + \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_z a + \cos^{(1/2)}k_y a \cos^{(1/2)}k_z a \\ &= \cos^{(1/2)}(\mu 2\pi/a) a \cos^{(1/2)}(0) a + \cos^{(1/2)}(0) a \cos^{(1/2)}(0) a + \cos^{(1/2)}(0) a \cos^{(1/2)}(\mu 2\pi/a) a \\ &= \cos(\mu\pi)(1) + (1)(1) + (1)\cos(\mu\pi) = 1 + 2\cos(\mu\pi) \end{aligned}$$

ゆえに、 $E(\Gamma \rightarrow X) = E_0 - \alpha - 4\gamma(1 + 2\cos\mu\pi)$ である。

② ΓL 方向($k_x = k_y = k_z = \mu 2\pi/a, 0 \leq \mu \leq 1/2$)では、 $E(\Gamma \rightarrow L) = E_0 - \alpha - 12\gamma\cos^2\mu\pi$ となる。

$$\begin{aligned} & \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_y a + \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_z a + \cos^{(1/2)}k_y a \cos^{(1/2)}k_z a \\ &= \cos\mu\pi\cos\mu\pi + \cos\mu\pi\cos\mu\pi + \cos\mu\pi\cos\mu\pi = 3\cos^2\mu\pi \end{aligned}$$

ゆえに、 $E(\Gamma \rightarrow L) = E_0 - \alpha - 12\gamma\cos^2\mu\pi$ である。

③ ΓK 方向($k_z = 0, k_x = k_y = \mu 2\pi/a, 0 \leq \mu \leq 3/4$)では、 $E(\Gamma \rightarrow K) = E_0 - \alpha - 4\gamma(\cos^2\mu\pi + 2\cos\mu\pi)$ となる。

$$\begin{aligned}
& \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_y a + \cos^{(1/2)}k_x a \cos^{(1/2)}k_z a + \cos^{(1/2)}k_y a \cos^{(1/2)}k_z a \\
& = \cos^{(1/2)}(\mu 2\pi/a) a \cos^{(1/2)}(\mu 2\pi/a) a + \cos^{(1/2)}(\mu 2\pi/a) a \cos^{(1/2)}(0) a \\
& \quad + \cos^{(1/2)}(0) a \cos^{(1/2)}(\mu 2\pi/a) a \\
& = \cos^2 \mu \pi + \cos \mu \pi + \cos \mu \pi \\
& = \cos^2 \mu \pi + 2 \cos \mu \pi
\end{aligned}$$

ゆえに、 $E(\Gamma \rightarrow K) = E_0 - \alpha - 4\gamma(\cos^2 \mu \pi + 2 \cos \mu \pi)$ である。

4.6 同一原子の一次元結晶バンド図と状態密度

結合的な重なりを持つs軌道に対して遷移積分 γ は負であり低エネルギーに対応する。 E_k は図31に示したバンド図(価電子帯、伝導帯に対する E と k のプロット)の下部のようになる。

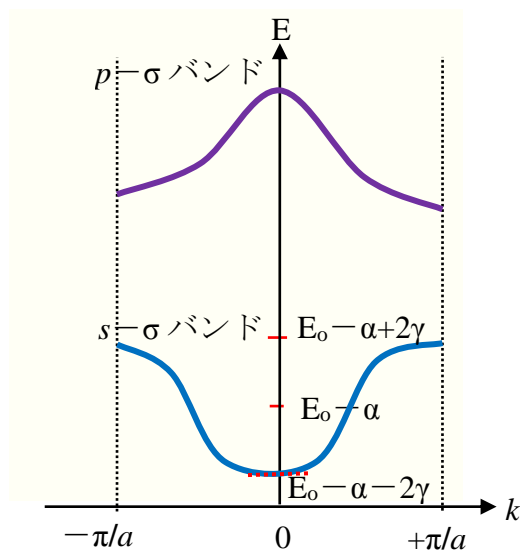


図 31

p バンド

鎖の方向と同じ方向を向いている、 $p-\sigma$ 原子軌道の重なり合いは左バンド図上部の E_k-k となる。

s バンド

バンド幅は $4|\gamma|$ で、隣接原子の相互作用の大きさに依存する。固体中で原子軌道の広がりが大きく、軌道の重なり合いが大きい場合、 $|\gamma|$ は大きな値を取り、バンド幅が広くなる。

逆に固体中での原子軌道の広がりが小さく、軌道の重なりが小さい場合、バンド幅は狭い。

$k = 0$



$k = \pm\pi/a$



図 32 に示すように p 軌道は s 軌道と異なり、同一位相の結合は反結合的な重なり合いとなる。よって、 $k=0$ のとき E_k は最大である。反位相の結合、即ち $k=\pm\pi/a$ のときには E_k が最小となる。

図 32 p 軌道の一次結合

図33に示したsバンドの状態密度を求める。 k の各許容値について一つの軌道が存在する。 $k = 2n\pi/Na$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$)より、 k はバンド図の横軸に沿って均等に配置されている。

図33左に、例えば8個の原子から生じる軌道のエネルギーを示しているが、エネルギーはバンドの上部と底部に集まる傾向がある。

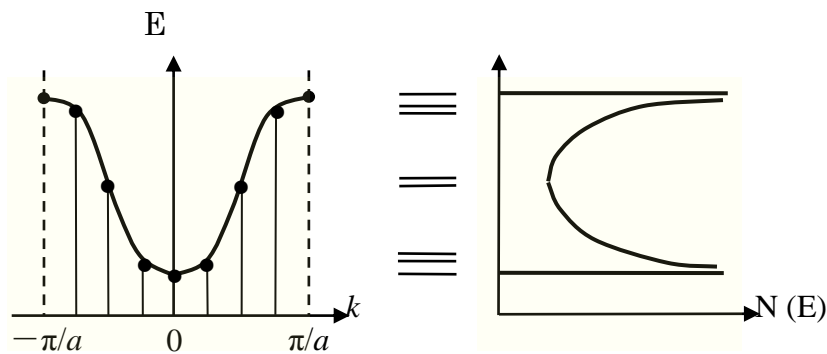


図 33

N を大きくすると k の許容値は非常に接近し連続体とみなすことが可能となる。そのとき図33右に示すように状態密度はバンド端で無限大となる。

これは一次元結晶特有のものであり、三次元結晶の場合と著しく異なる。

三次元結晶では、状態密度はバンド端で最小となる。

4.7 二種の原子(原子Aと原子B)の一次元結晶バンド図と状態密度

図34に示したように、電気的に正のA原子上の s 軌道と、負のB原子上の p 軌道の結合を考える。ここで、間隔 a の単位格子は2つの原子と2つの原子軌道を含む。

波動関数はブロッホ関数で、結晶軌道は原子軌道のブロッホ和である。

各々の和には単位格子中の両原子が寄与している。

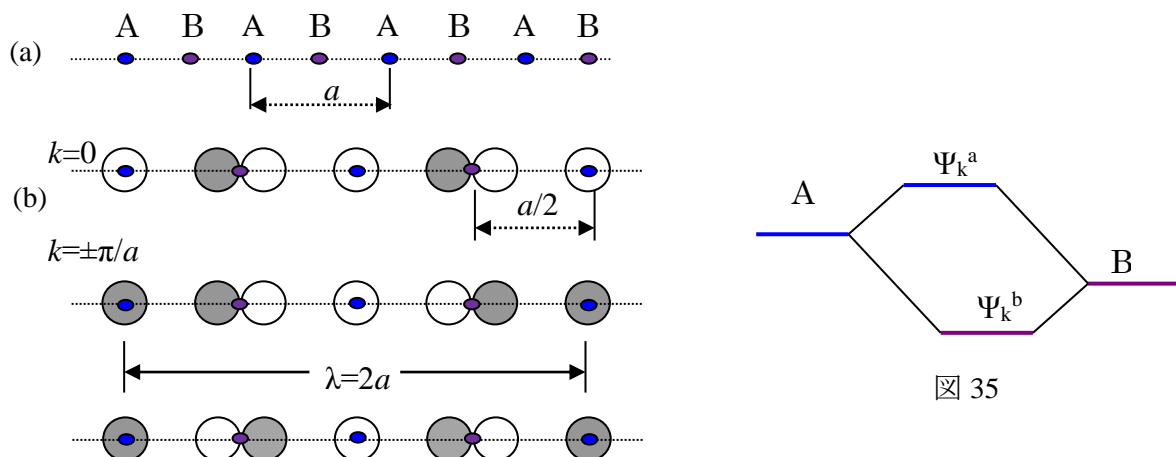


図 35

図 34 2種の原子AとBの一次元結晶。

(a) 2つの原子の単位格子。(b) $k=0$ と $k=\pm\pi/a$

での s (A)原子軌道と p (B)原子軌道の σ 結合。

図35に示すように、2つの原子軌道が存在するので、各 k の値について結合性、反結合性に対応する2つの結晶軌道が存在する。鎖中位置 n における原子軌道を $\chi(A)_n, \chi(B)_n$ とすると、LCAO軌道の表現

$$\Psi_s = \sum_n c_{ns} \chi(A)_n$$

$$\Psi_p = \sum_n c_{np} \chi(B)_n$$

Ψ_s 、 Ψ_p は s 軌道、 p 軌道の波動関数、 c_{ns} 、 c_{np} はこの s 、 p 分子軌道に対する n 番目の原子軌道の寄与を示す係数である。

置換して、

$$\Psi_k = \sum_n e^{ikna} a_{nk} \chi(A)_n$$

$$\Psi_k = \sum_n e^{ikna} b_{nk} \chi(B)_n$$

ブロッホ和

Ψ_k は波数ベクトル \mathbf{k} の波動関数 c_{ns} が $e^{ikna} a_{nk}$ で、 c_{np} が $e^{ikna} b_{nk}$ で各々置き換えられている。

結合軌道を $\Psi_k^b = \sum_n e^{ikna} a_{nk} \chi(A)_n + \sum_n e^{ikna} b_{nk} \chi(B)_n$ と表すと、
 $= \sum_n e^{ikna} [a_{nk} \chi(A)_n + b_{nk} \chi(B)_n]$ そして、
 反結合軌道は $\Psi_k^a = \sum_n e^{ikna} [b_{nk} \chi(A)_n - a_{nk} \chi(B)_n]$ と表される。
 ブロッホ和

つまり、結合性結晶軌道、反結合性結晶軌道は $\Psi_k^b = \sum_{n=-1}^N e^{ikna} [a_k \chi(A)_n + b_k \chi(B)_n]$ 、
 $\Psi_k^a = \sum_{n=-1}^N e^{ikna} [b_k \chi(A)_n - a_k \chi(B)_n]$ と表される。

$k=0$ で A と B に相互作用がない。

$a=0$ そして $b=1$ で、エネルギーは $\chi(A)$ 、 $\chi(B)$ の値をとる。

$k = \pi/a$ では、各原子の一方の端での正の重なり合いが他端の重なり合いによって打ち消されることがなく、すべての重なり合いが同じ符号を持ち、 $\chi(B)$ より低エネルギーの Ψ_k^b と、 $\chi(A)$ より高エネルギーの Ψ_k^a が存在する。

AB鎖における軌道間の相互作用は、 k が0から離れるに従って増大し、 $k = \pi/a$ で最大値をとる。

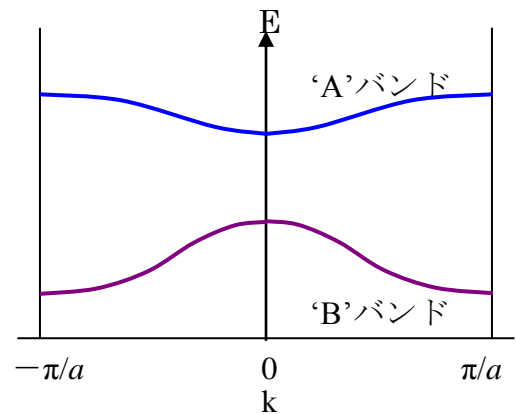


図 36 2種の原子によりできた一次元結晶のバンド構造。

4.8 二次元正方格子のLCAOバンド構造

1) s結合性軌道

各原子は $\chi_{r,s}$ と書く唯一つの結合性s軌道をもっているとする。結晶軌道 Ψ は

$$\Psi = \sum_{r,s} c_{r,s} \chi_{r,s}$$

と書ける。

原子軌道係数 $c_{r,s}$ はブロッホ和を与えるよう格子の周期性により決められる。

$$c_{r,s} = e^{(irk_x a + isk_y a)}, \mathbf{k} = (k_x, k_y)$$

\mathbf{k} は波動ベクトルである。

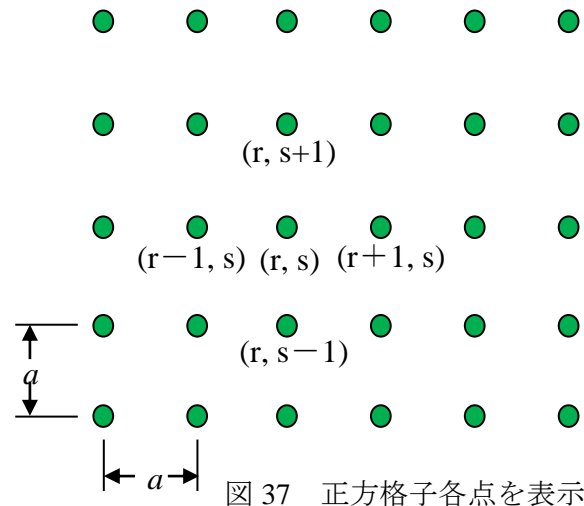


図 37 正方格子各点を表示

図38のいろいろな \mathbf{k} 値でのs軌道の結合斜線部は負の係数を意味する。

各方向に N 個の原子が正方形に配置されているならば、一次元の場合と同様に \mathbf{k} は次の値を取ることができる。

$$(k_x, k_y) = (2\pi/Na)(n, m)$$

ここで n, m は整数である。

k_x, k_y は $2\pi/a$ だけ変化しても軌道係数は変化しない。

従って、第一ブリルアン・ゾーンは

$$(-\pi/a) \leq k_x, k_y \leq (+\pi/a)$$

の、原点を中心とする正方形である。

$$\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}| = 2\pi/(k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$$

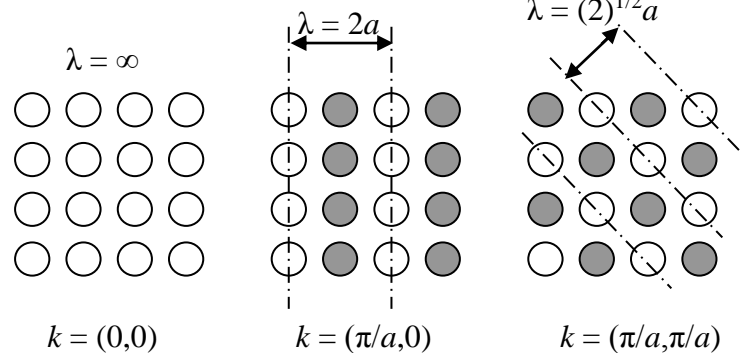


図 38 いろいろな \mathbf{k} の値での s 軌道の結合。
色付きの円は負の係数を意味する。
波の方向と波長を示した。

$E(\mathbf{k}) = \alpha + 2\beta\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a)\}$ つまり、隣合った4つの原子のみが含まれる。ここで、 α は孤立原子軌道のエネルギー、 β は隣合った原子軌道の重なり積分を表すこととする。

sバンドに対する最小エネルギー軌道は $\mathbf{k} = (0,0)$ で、すべての組み合わせが同一位相にある。4原子が近接する二次元正方格子のsバンド全幅は $8|\beta| = \pm 4|\beta|$ に等しく、2原子が隣接する一次元格子のsバンド全幅 $4\beta = \pm 2|\beta|$ の2倍となっている。すると、三次元立方格子では6原子が隣接するのでsバンド全幅は $12|\beta| = \pm 6|\beta|$ となる。つまり、 $E(\mathbf{k}) = \alpha + 2\beta\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)\}$ とあらわされる。一般的に隣接原子数が Z 個の構造の場合、sバンドの全幅は $W = 2Z|\beta|$ となる。

s バンドの $E(\mathbf{k})$ についての 3 つの表現法 (図 39～図 41)

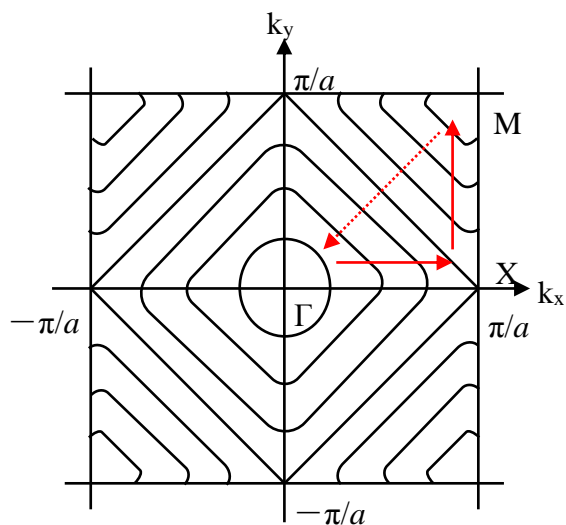


図 39 ブリルアン・ゾーンの対称性を示す等エネルギー表示。

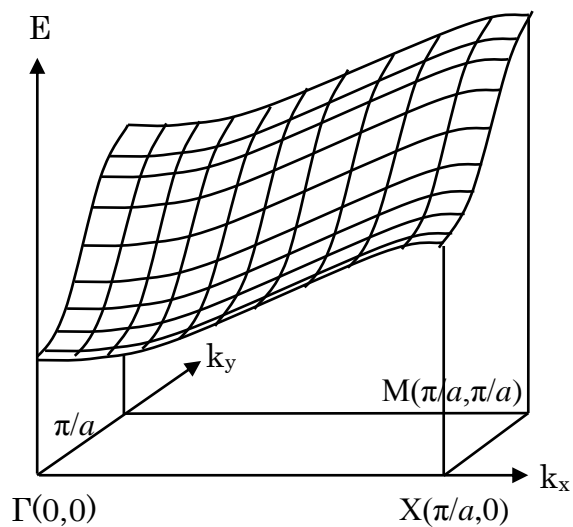


図 40 ブリュアン帯域の 1/4 のエネルギー面

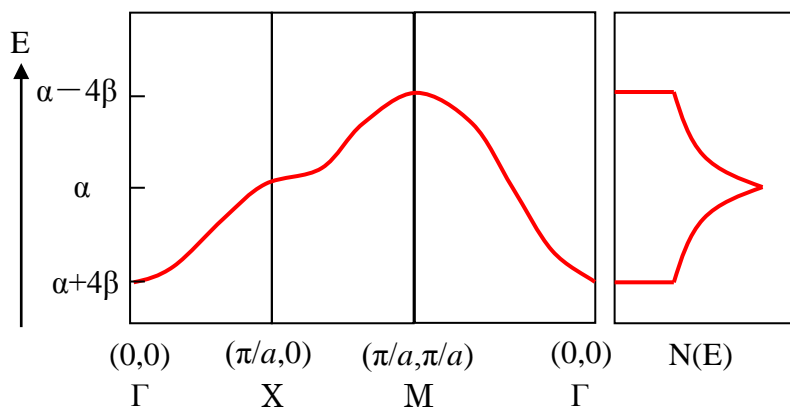


図 41 k の値を三角形の経路で変化させたときのエネルギー変化。最低エネルギーと最高エネルギーを示している。

2) p_x, p_y 結合性軌道に対する拡張

$\mathbf{K} = (0,0)$, $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a)$ において、 p_x と p_y から成る関数は縮退しており、いずれの関数も隣接原子から同じ相互作用を受けているとする。

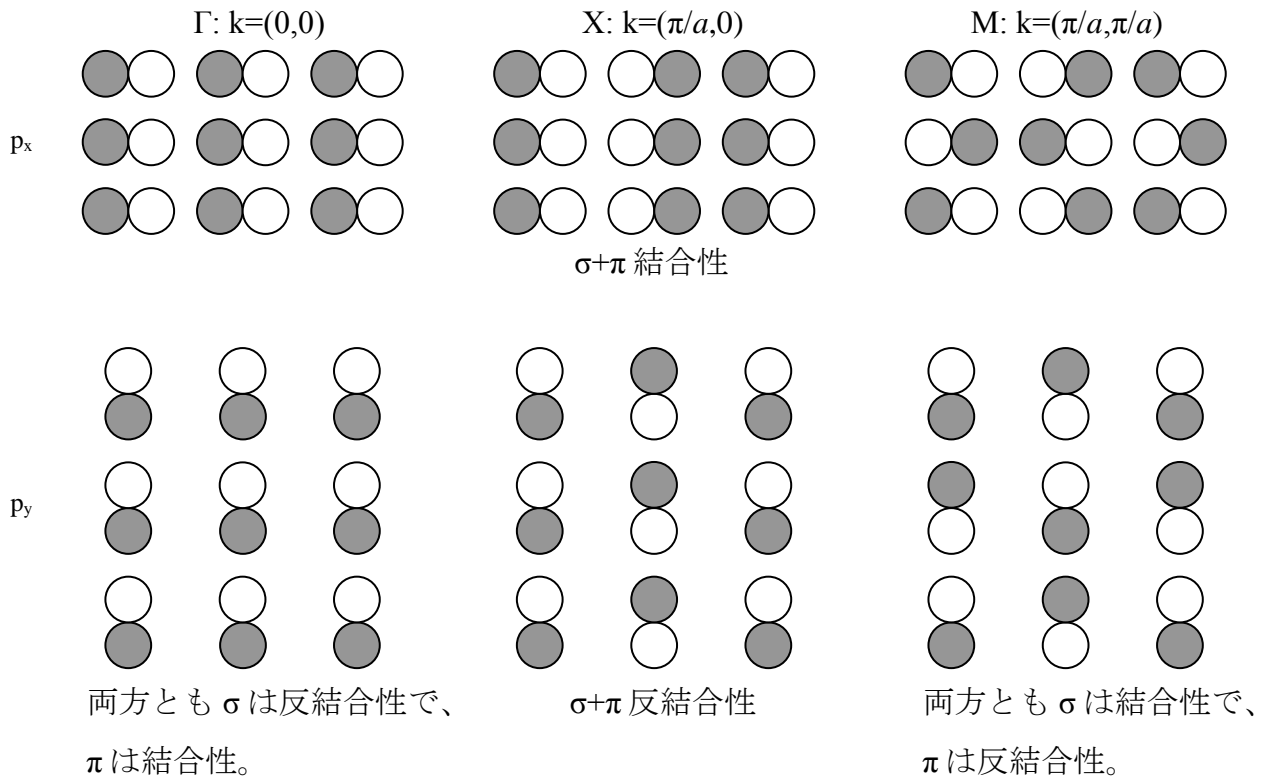


図 42 p_x 軌道と p_y 軌道のブロッホ和。網掛けは負の張り出しを示す。

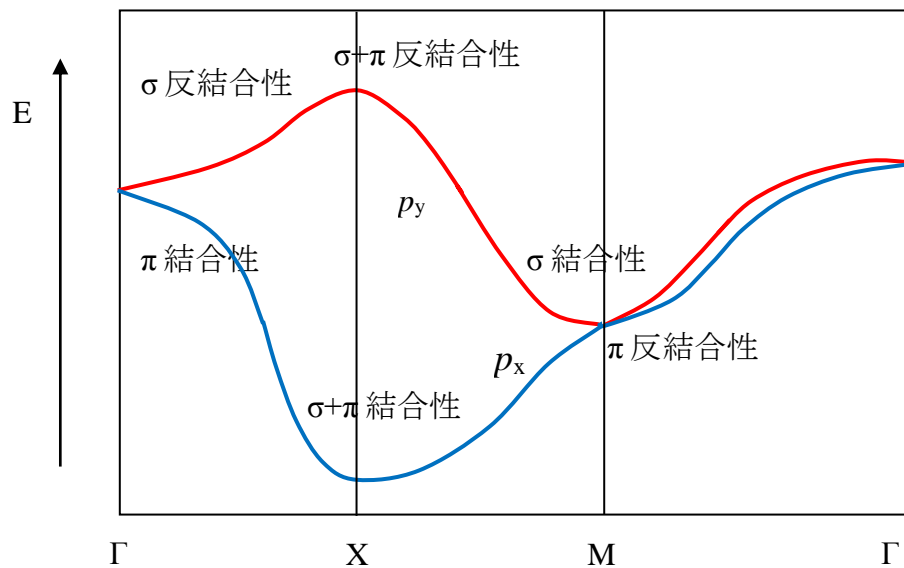


図 43 上図の p_x と p_y に対するバンド構造

4.9 三次元結晶のバンド構造

導電性酸化物 ReO_3 は立方格子の頂点に Re を、辺の中点に酸素を置いた結晶構造を有する。ここでは ReO_3 バンド構造と電子エネルギーの \mathbf{k} ベクトル依存性を考察し、そのフェルミ準位 E_F に存するキャリアの有効質量を考える。

1) ReO_3 のバンド図

結晶構造と酸素の正八面体配位

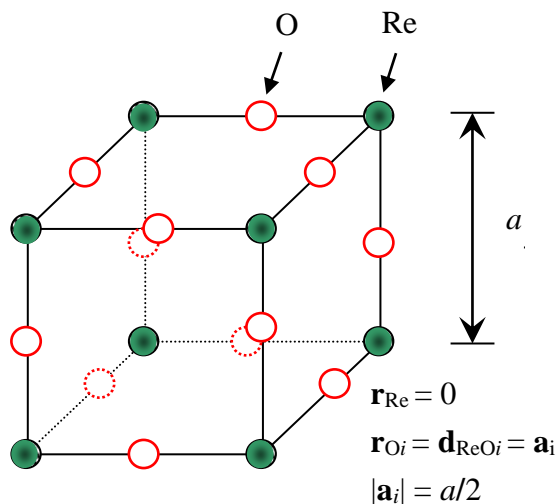


図 44

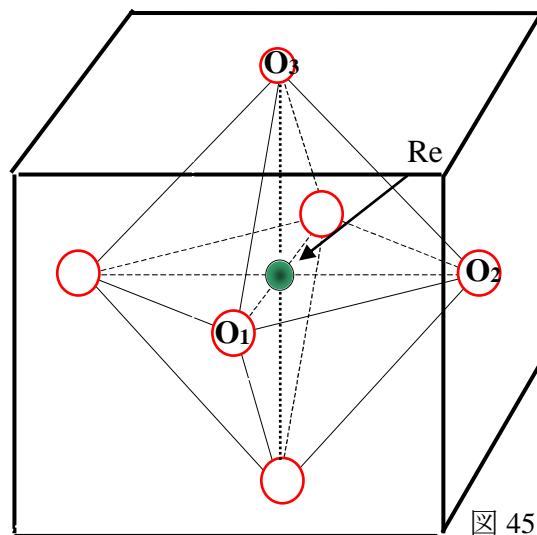


図 45

配位子場 (σ 結合のみ)

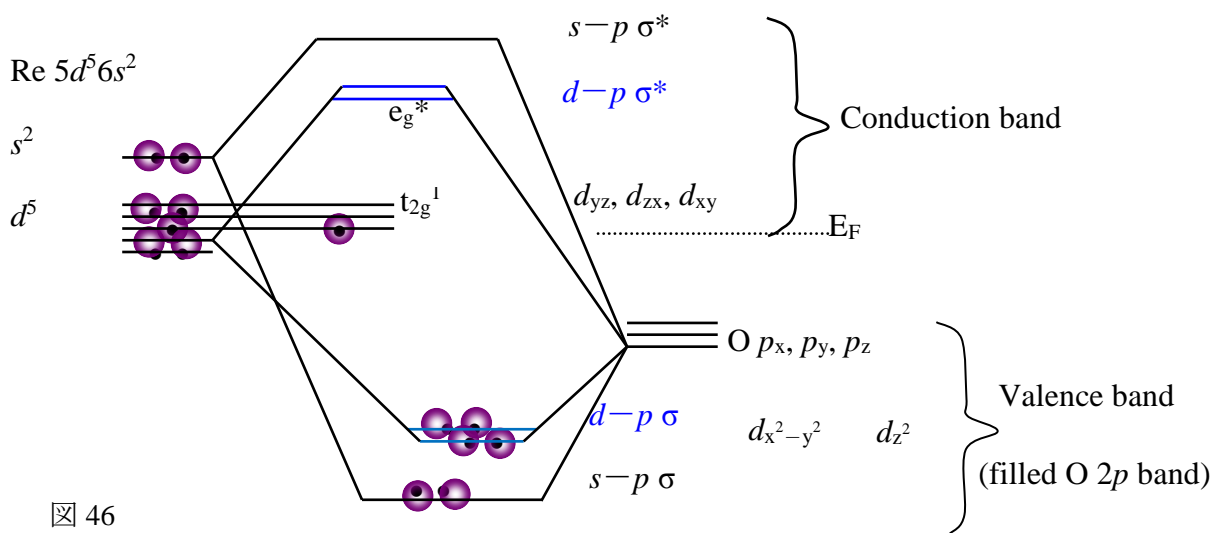
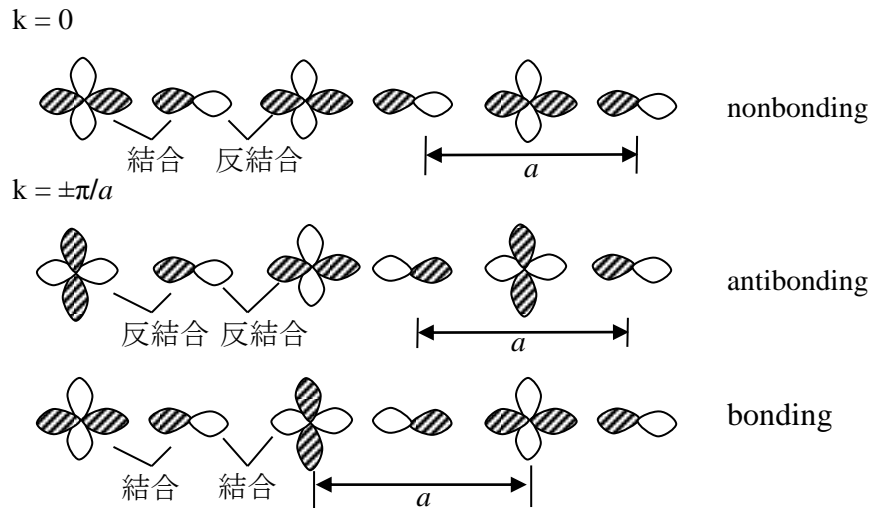


図 46

$d-p$ σ 結合

$d-p$ 軌道間の相互作用打消合いにより結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差は最小となる。



$d-p$ 相互作用は最大となり、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差は最大化する。つまり、 k 値の増大にともない(ブリルアン・ゾーンを中心から端に向かって)結合性軌道のエネルギーは減少し、反結合性軌道のそれは増大する。

図 47

配位子場 (σ 結合と π 結合)

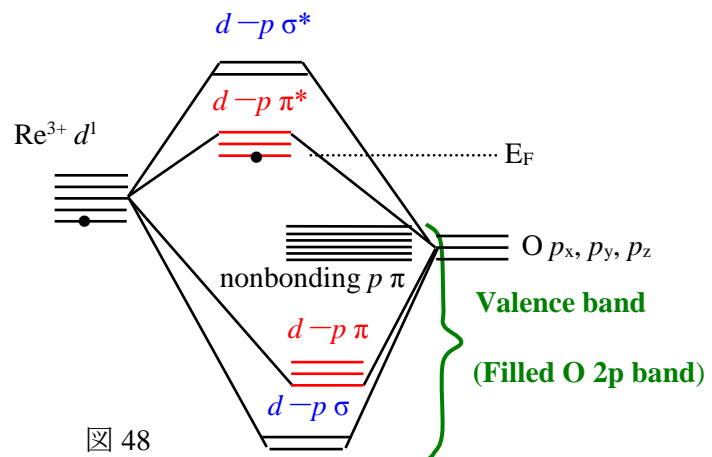


図 48

$d-p \pi$ 結合

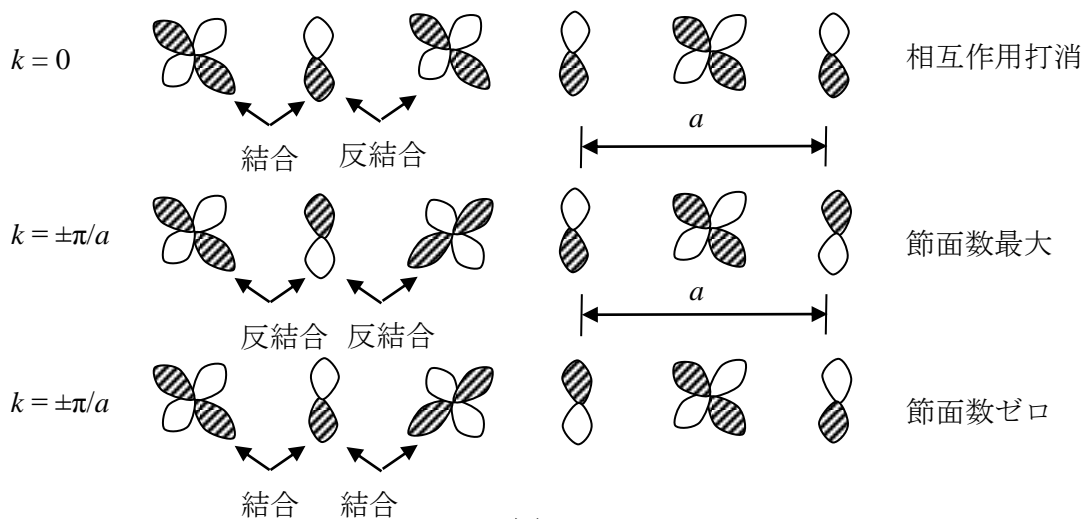


図 49

$d-p$ 混成の結晶軌道は $\Psi_k = \sum e^{ikna} [A_k \chi(d)_n + B_k \chi(p)_n]$ と表され、係数 A_k と B_k は各々 Ψ_k における d 軌道と p 軌道の振幅を与える。共有結合性を係数の積 $A_k \cdot B_k$ によって示すと、結合性の重なりは隣接した原子軌道が同じ符号で結び付けられ $A_k \cdot B_k$ が正となる。反結合性の重なりは隣接した原子軌道が異なる符号で結び付けられて $A_k \cdot B_k$ が負となる。低エネルギーの結晶軌道は電気陰性度の大きな p 軌道の寄与が大きく、高エネルギーのそれは電気陰性度の小さい d 軌道からの寄与が大となる。

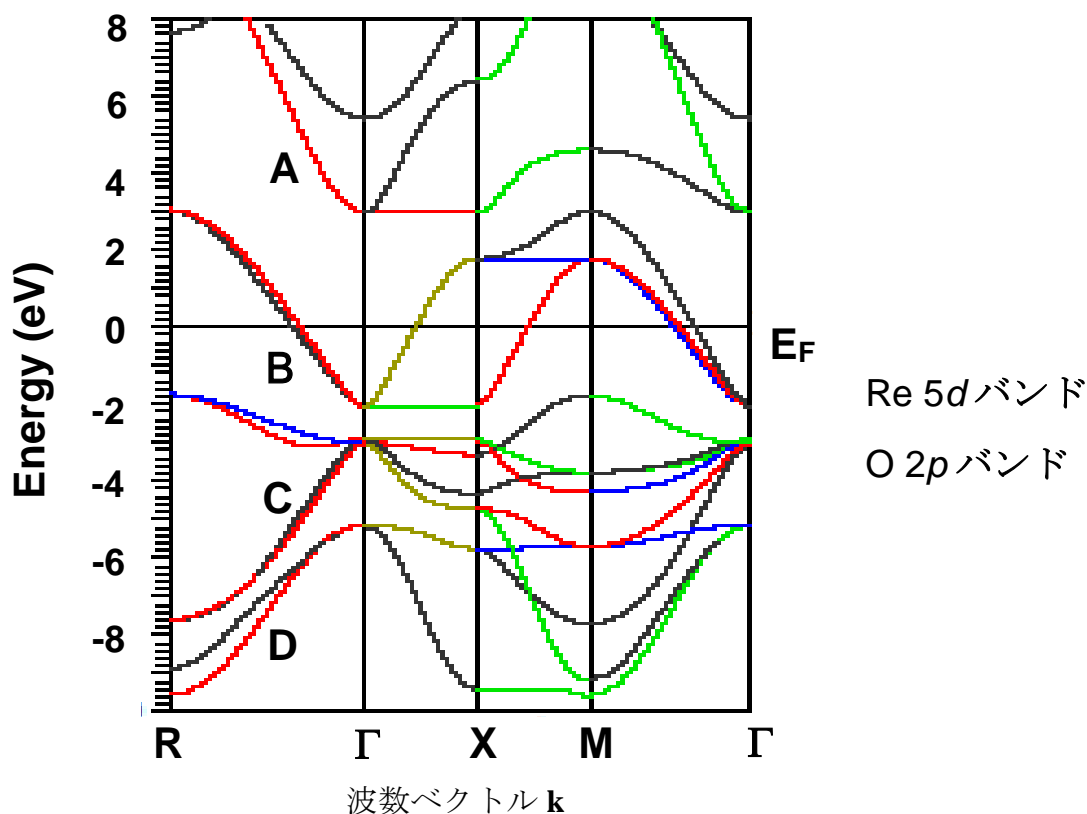


図 50 第一原理計算によって求めた ReO_3 のバンド構造

$\text{Re } 5d$ バンド中にフェルミ準位が存在する。[物質・材料研究機構 新井正男, 私信 (2004).]

図44に示した結晶構造より、 ReO_3 は図45で表される Re を中心として O が正八面体型に配位した局所構造を有する。よって図46の σ 結合配位子場が得られ、 $d-p\sigma$ 結合は図47に示すような k 値に伴う結合の変化を示す。

図48に示すように σ 結合と同時に π 結合も考慮すると、図49に示す配位子場が得られる。これより、 ReO_3 の電子軌道は六重縮退の非結合 $\text{O } p \pi$ 軌道を挟んで、より低エネルギー側の三重縮退 $d-p \pi$ 結合軌道と二重縮退 $d-p \sigma$ 結合軌道、そしてより高エネルギー側の三重縮退 $d-p \pi^*$ 反結合軌道と二重縮退 $d-p \sigma^*$ 反結合軌道より構成されることがわかる。

即ち、バンドAは $d-p \sigma^*$ 反結合軌道、バンドBは $d-p \pi^*$ 反結合軌道、バンドCは $d-p \pi$ 結合軌道、バンドDは $d-p \sigma$ 結合軌道である。

既に述べたように $d-p \sigma^*$ バンドAと $d-p \sigma$ バンドDの $k=0$ から $k=\pi/a$ へ向かっての軌道の変化は図47に示したが、更に $d-p \pi^*$ バンドBと $d-p \pi$ バンドCについて $k=0$ から $k=\pi/a$ へ向か

っての軌道の変化を図49に示した。

$d-p\sigma$ バンドも $d-p\pi$ バンドも、 $k=0$ は隣接原子間での軌道の組合せが交互に結合性と反結合性となる。 $k=\pi/a$ では隣接原子間の軌道の組み合わせが結合性のみの場合と反結合性のみの場合の2種類となる。

以上より、バンドA,Bでは k 値の増大に伴って電子のエネルギーが増大し、バンドC,Dでは減少する事になる。

図50に示したように、 $k=0$ では伝導帯はほぼ純粋にRe 5dの、価電子帯はO 2pの軌道からできており、 Γ 点で2つのバンドが最も近づく。 $k\neq 0$ では軌道は結合性、反結合性の組み合わせとなりエネルギー的に分離される。

図51に金属の模式的なバンド構造を示した。金属では、外部電場を印加すればバンドを部分的に満たしている電子の全運動量を連続的に変化させることができ、電流が生じる。

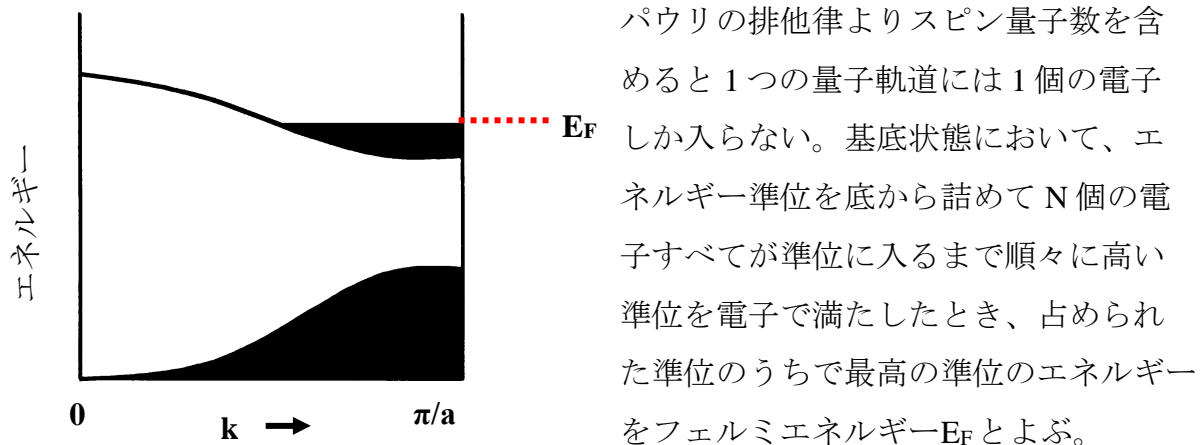


図 51

ReO₃ではRe 5d非結合軌道 t_{2g} に電子が一個残る。つまりRe 5dバンド中に E_F が入るのでReO₃は金属的伝導を示す。伝導帯はこの t_{2g} と、O 2pとRe 5dの反結合軌道 e_g^* によって形成される。価電子帯は主に O 2p軌道からなる。

図50よりわかるようにReO₃で E_F が存在する t_{2g} バンドのエネルギーは波数ベクトルに依存して大きく変化している。これは $d-p$ 軌道の遷移積分 γ の値が大きいためである。大きな曲率を持つ、幅広のバンドにおける電子の有効質量は小さく、軽く動き易い粒子として振る舞う。逆に曲率の小さな、幅の狭いバンドにおける電子は移動度が小さく、重くて不純物や格子の歪みに簡単に捕獲される粒子として振る舞う。

電子の有効質量 m^* は質量 m を変数としてバンドの底に近い電子のエネルギーを $E(k) = V_0 + (\hbar k)^2/2m^*$ と表したものであり、その2階微分は $[d/dk]^2 E = \hbar^2/m^*$ 、つまり $m^* = \hbar^2/[d/dk]^2 E$ となる。これより、バンド内のどの点においても m^* は $E(k)$ の曲率に逆比例すること、バン

ドの頂上付近では曲率 $[d/dk]^2 E$ が負となり、その符号が負(正孔)となることが分かる。[付録2参照]

2) 金属の電気伝導

金属の電気伝導について考える。図52(a) に示す完全に満たされたバンド(絶縁体)では電場を印加しても電子の k 値を変化させることができず、電流は流れない。図52(b) に示す部分的に満たされたバンド(金属)では、基底状態では k 値の変化が無く電流は流れないが、図52(c) に示すように電場を印加すると k 値を連続的に変えることができ、電流が流れる。

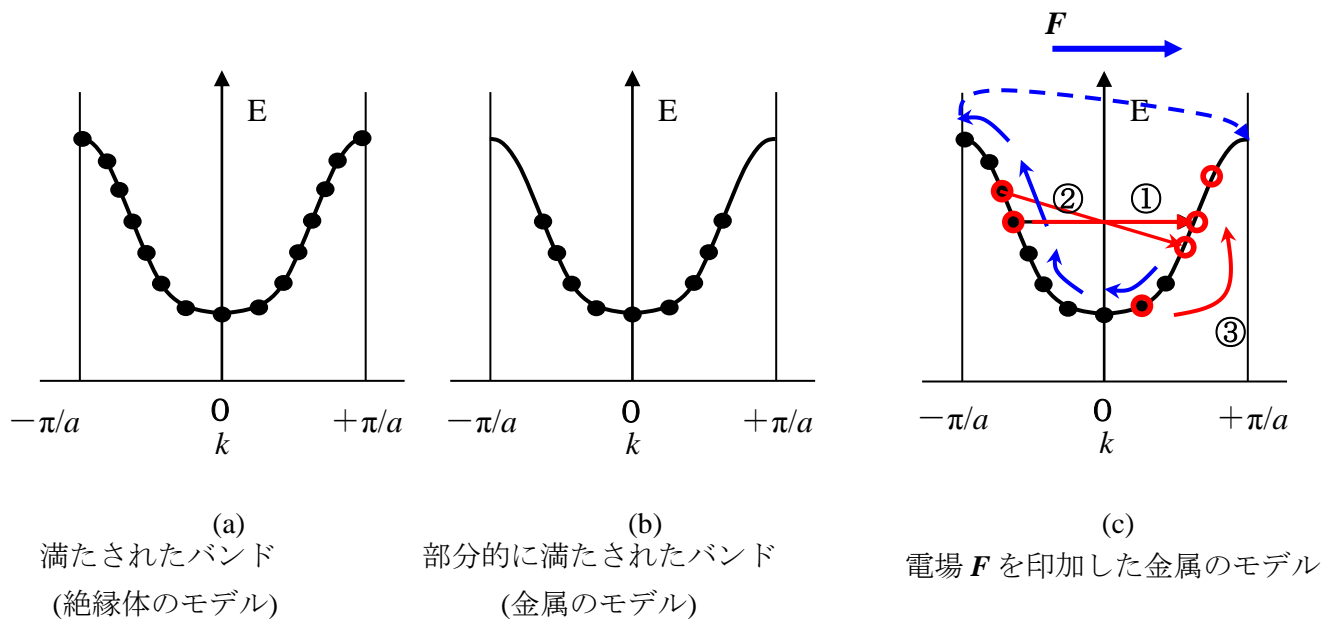


図 52

電子の波数が基底状態から δk だけ移動したとすると、速度 v の変化は $\delta v = \delta p/m^* = \hbar \delta k/m^*$ である。つまり、 n 個の電子(速度 v)が運ぶ電流 i は $i = -en\delta v = -en\hbar \delta k/m^*$ となる。

ブロッホ関数は完全な周期性を仮定しているが実際の結晶は欠陥や不純物を含んでおり、完全な周期性をもっていないため電場がなければこの状態は急速に基底状態へ減衰する。

欠陥や不純物による電子の散乱①と格子振動との相互作用による電子の散乱②、および③が生じるが、図53に示すように格子振動による散乱が温度の上昇に伴って著しく増大するのに対し、不純物や欠陥による散乱は温度にほとんど依存しない。

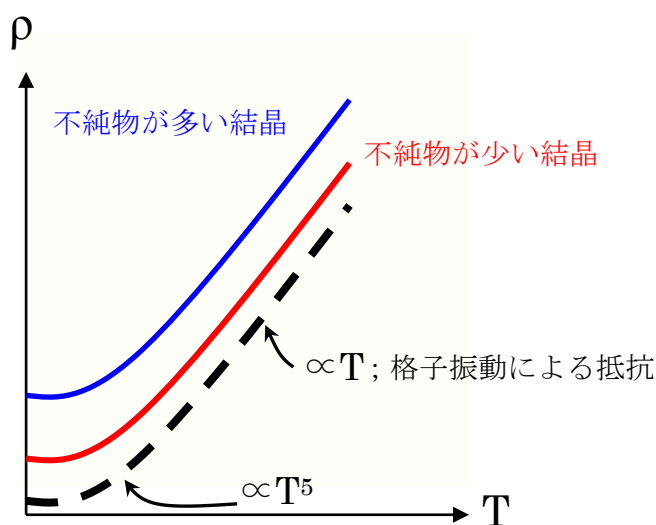


図 53

ある電子について散乱が平均間隔 τ で生じるとすると、電場と電流はオームの法則であるから、電気伝導度 σ は $\sigma = ne^2\tau/m^*$ 、抵抗率 ρ は $\rho = 1/\sigma$ で与えられる。電子の移動度 μ は $\sigma = ne\mu$ で定義され、自由電子モデルでは $\mu = e\tau/m$ となる。

温度の上昇によって熱励起された格子振動の数が増大し、電子がより効果的に散乱を受けるようになる。そのため金属では温度の上昇に伴って移動度が減少し、電気伝導度が低下し、抵抗率が増大する。

後で述べる半導体では温度上昇によりキャリアー濃度が増える効果の方が大きく、温度上昇に伴って電気伝導度が増大し、抵抗率は減少する。

5. 半導体と絶縁体

金属のバンド構造と半導体や絶縁体のそれとの違いは明白あるが、半導体のバンド構造と絶縁体のそれとには本質的な違いは無い。図54に示した模式的なバンド図では電子が充満した価電子帯と電子が存在しない伝導帯がバンドギャップ E_g で隔てられている。

E_g が約3 eV以上あれば絶縁体、それ以下であれば半導体に分類する立場も

あるが、室温での電気抵抗率が 10^{-2} から $10^9 \Omega\text{cm}$ のものを半導体と呼ぶ立場もあり、半導体と絶縁体の間に厳密な区別はない。

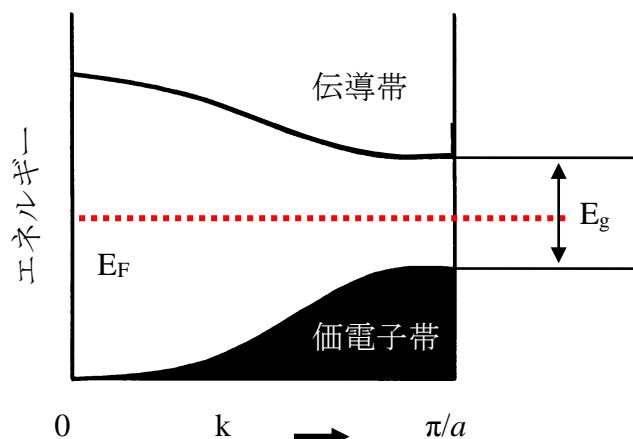


図 54

5.1 光吸収と光伝導

半導体でも E_g は室温の熱エネルギー kT (約 26 meV) より十分大きく、図55の模式図のように光吸収を用いて E_g を定める。

可視光や紫外光の波長は格子間隔に比べて非常に大きく、近接原子上で照射光の位相はほぼ一致する。

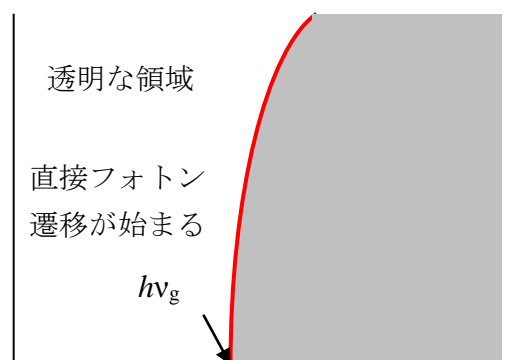
電子遷移は同じ波数ベクトルを持つブロッホ関数の間でのみ許され、その条件は $\Delta k = 0$ (垂直遷移) である。一光子の吸収により、伝導帯へ遷移した電子と価電子帯に生じた正孔の一对が生成する。

$p = \hbar k$ より $\Delta k = 0 = \Delta p$ である。

図56に示すように直接遷移型半導体では遷移した電子の運動量は変化しない。間接遷移型半導体では電子の運動エネルギーの一部が格子振動に変わり、光励起により一つの電子正孔対と一つのフォノン（格子振動の量子）が生成する。

光吸収によって生じた伝導帯の電子と価電子帯の正孔は外部電場の印加により互い

吸収



光子エネルギー $h\nu$

図 55 直接遷移型バンドギャップをもつ結晶

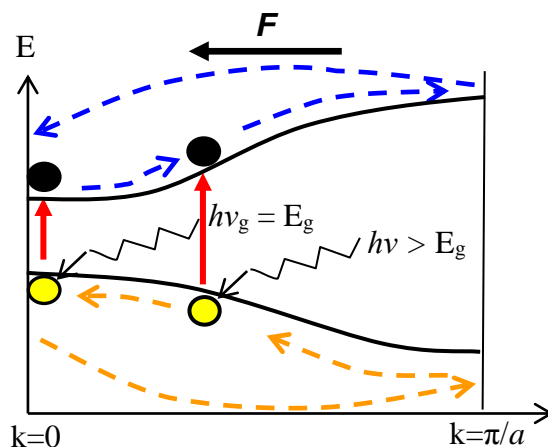


図 56

に逆方向へ移動し電荷を運ぶ。光吸収により生じた電流を光電流と呼ぶ。

5.2 熱励起による電気伝導

絶対零度では半導体の価電子帯のすべての準位は電子で占有され、伝導帯のすべての準位は完全に空なので、伝導率は零である。半導体の温度が上昇するにつれて、価電子帯の電子は伝導帯へ熱的に励起され、動けるようになる。例えばSiの室温での E_g は約1.1 eVと小さく、図57左に模式的に示すように室温でもその価電子の一部は伝導帯へ熱的に励起されている。

フェルミ準位から kT 程度のエネルギー範囲にある電子だけが熱的に励起される。有限温度における状態密度分布はフェルミ分布関数 $f = 1/[e^{(E-E_F)/kT} + 1]$ により与えられる。 $kT \ll E_g$ である。

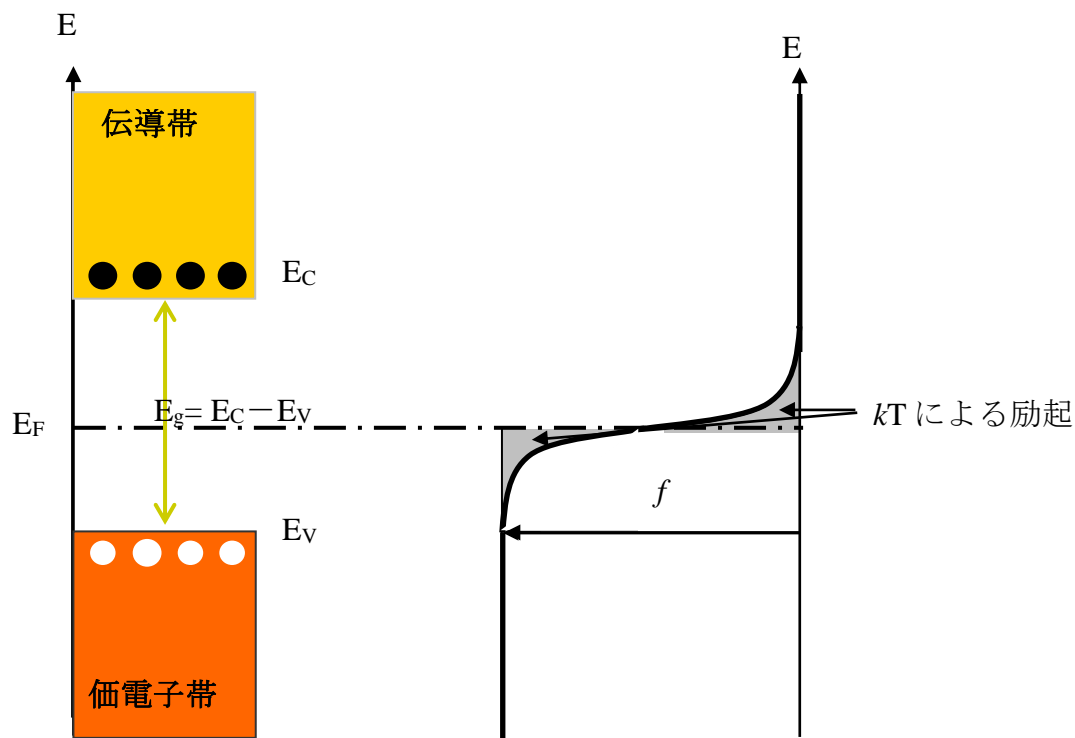


図 57

図57右中で影を付けた部分が熱励起により生じた価電子帯の正孔や伝導帯の電子の状態密度に当たる。 $E = E_F$ ならば $f = 1/2$ となる。抵抗率は $\rho = 1/ne\mu$ である。半導体は $T = 0\text{ K}$ で $n = 0$ であり、高い抵抗率を示す。

図58にSiの例を示したが、温度が上昇すると $n \propto e^{E_g/2kT}$ でキャリアー濃度が対数的に増大する。温度上昇にともなう μ の減少はあるものの n の増大の効果が勝るため半導体の ρ は温度上昇にともなって減少することになる。

以上、ドーパントを含まない真性半導体の、正負の符号を持つ同数のキャリアによる両極性伝導について述べた。

5.3 *pn*制御と抵抗率

外部から結晶中へ価電子数の異なるドーパントを導入し、電子または正孔を人為的に注入して半導体中で多数キャリアを形成させ、半導体の伝導型と抵抗率を制御する。

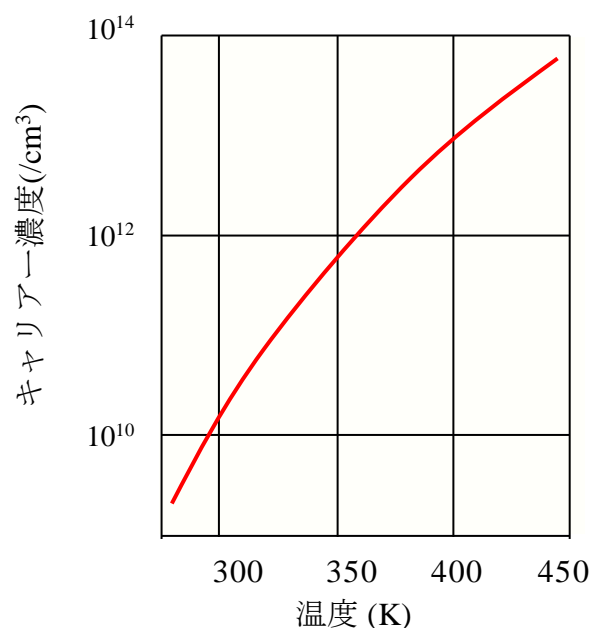


図 58

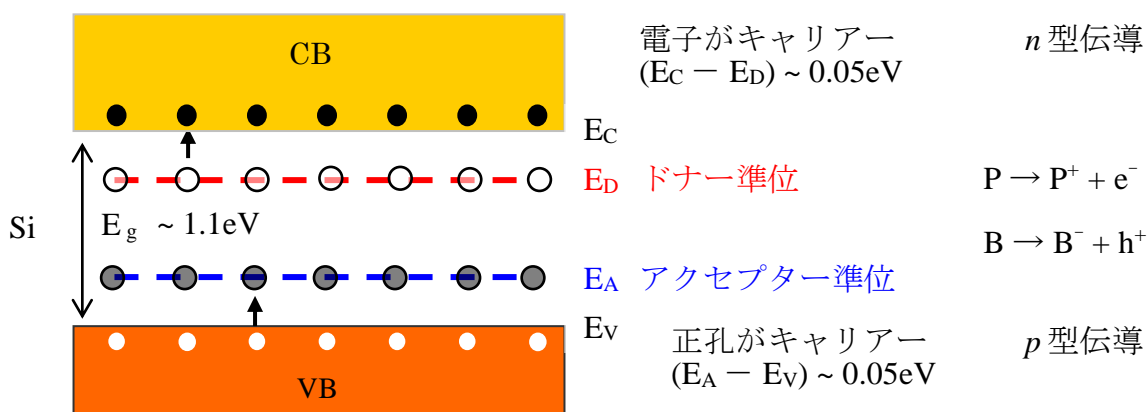


図 59

Si の場合、*n* 型半導体化するには価電子数が 5 の P や As など、*p* 型半導体化するには価電子数が 3 の B や Al などを用いる。Si 結晶中へドーパされて格子位置を置換した P は (Si のバンド電子が存在できないバンドギャップの中) ポテンシャルエネルギーが伝導帯下端 (E_C) から約 50 meV 低い位置にドナー準位 E_D を形成する。P が電離して生じた e⁻ に対する P⁺ の束縛は弱く、e⁻ は室温程度の熱エネルギーにより局在したドナー準位から結晶全体に広がった伝導帯へ励起され、負電荷を持った *n* 型キャリアとなる (*n* 型半導体)。

B をドーパした場合、価電子帯上端 (E_V) から約 50 meV 高いポテンシャルエネルギーの位置にアクセプター準位が形成される。アクセプター準位の B は熱励起された価電子帯の e⁻ を受け取って B⁻ となる。Si の価電子帯には h⁺、つまり正孔が残存し、これが正電荷を持った *p* 型キャリアとなる (*p* 型半導体)。何れの場合も E_g の 1/20 程度のエネルギーでキャリアが生成することになる。以上、真性半導体へ外部からドーパントを導入した外因性半導

体のキャリアー生成機構を説明した。

これら外因性半導体の抵抗率は主にドーパント濃度に依存することになるが、同じドーパント濃度を持つ n 型半導体と p 型半導体ではどちらがより小さな抵抗率を示すのであろうか。

図60に一般的な半導体の模式的バンド図を示した。これより伝導帯へドーパされた電子の有効質量は小さく、価電子帯にドーパされた正孔の有効質量は大きいことが分かる。

つまり同じドーパント濃度であれば、一般に n 型半導体の方が p 型半導体より抵抗率が小さくなる。

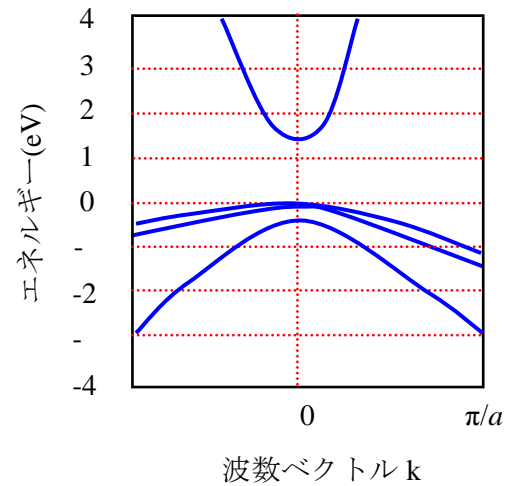


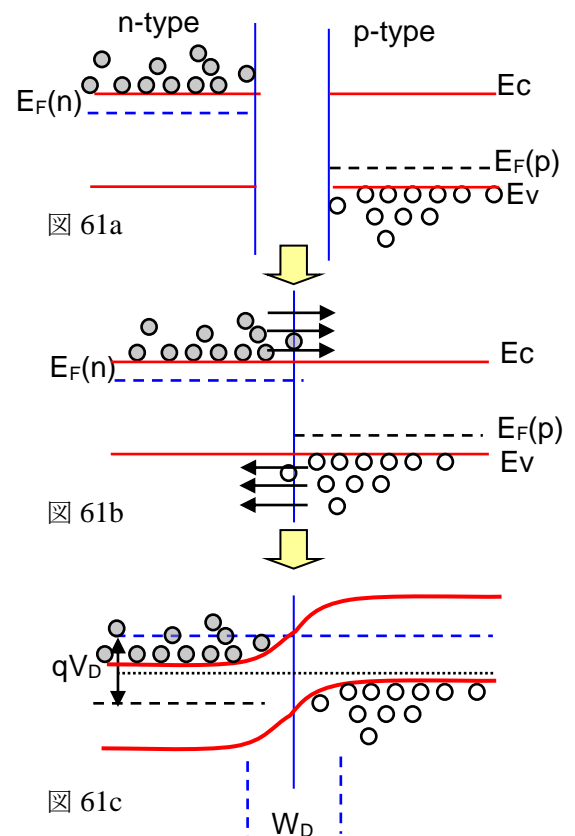
図 60

5.4 pn 接合と整流作用

n 型半導体と p 型半導体の接合を pn 接合と呼ぶ。実際の接合形成においては、例えば p 型半導体の特定領域にドナーとなる n 型ドーパントを導入して pn 接合を形成する。上述のように n 型半導体では伝導帯に電子が、 p 型半導体では価電子帯に正孔が、それぞれ多数キャリアーとして存在している。

pn 接合が形成されるとそれぞれの多数キャリアーが接合界面付近の反対符号領域へ移動し、瞬間的に拡散電流を生じる。多数キャリアーである電子が去った n 型半導体の界面近傍には正の電荷が残り、正孔が移動した p 型半導体の界面近傍には負の電荷が残る。

つまり、半導体の接合では n 型領域と p 型領域のフェルミ準位が等しくなるようにキャリアーの拡散が生じ、界面近傍に残された n 型領域の正電荷と p 型領域の負電荷は同符号の電荷を持つ正孔と電子の更なる流入に対して電位障壁として働く。その結果 pn 接合界面近傍にキャリアーが存在しない領域が形成される。これを空乏層 W_D (厚さは通常 $1\mu\text{m}$ 程度)と呼ぶ。空乏層は n 型領域から p 型領域へ向かう電界を発生させる。これにより、 n 型領域の正孔(少数キャリアー)は p 型領域へ、 p 型領域の電子(少数キャリアー)は n 型領域へそれぞれ



移動してドリフト電流が生じる。

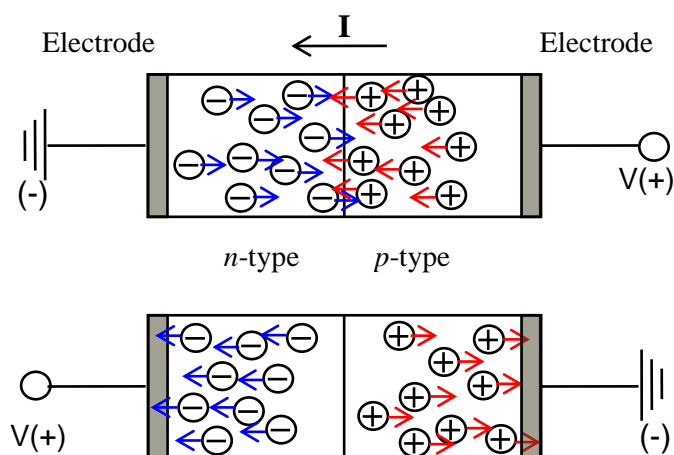


図 62

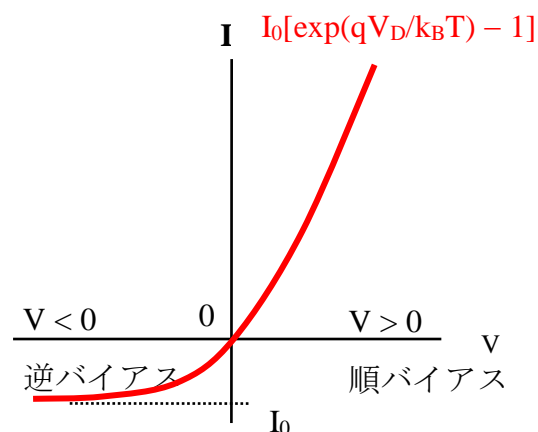
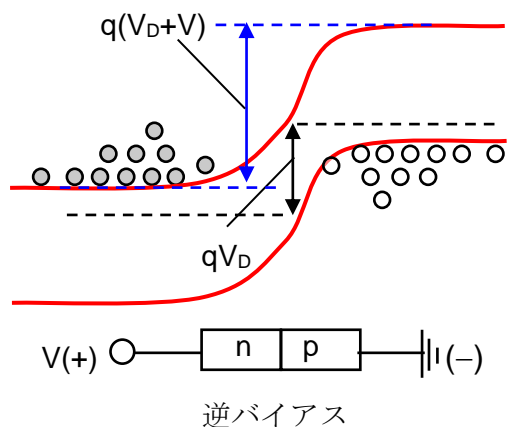
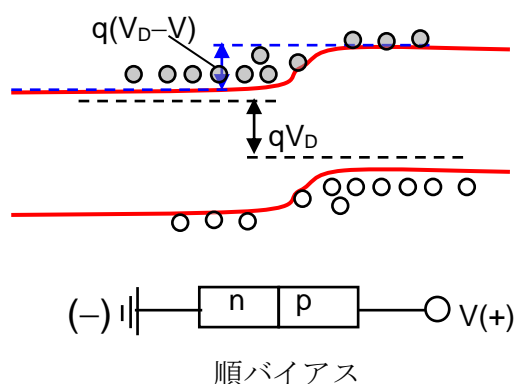


図 63



逆バイアス



順バイアス

図 64

さて、図62上のように pn 接合の p 型領域が正、 n 型領域が負となるよう電場を印加した場合（順方向バイアス）と、図62下の逆の場合（逆方向バイアス）を考える。

順方向バイアスの場合、図63に示すようにバイアス電圧を大きくすると、図64右のように電位障壁が低下し、 n 型領域の電子は空乏層を越えて p 型領域へ移動し、 p 型領域の正孔は同様に n 型領域へ移動して電流が流れることになる。

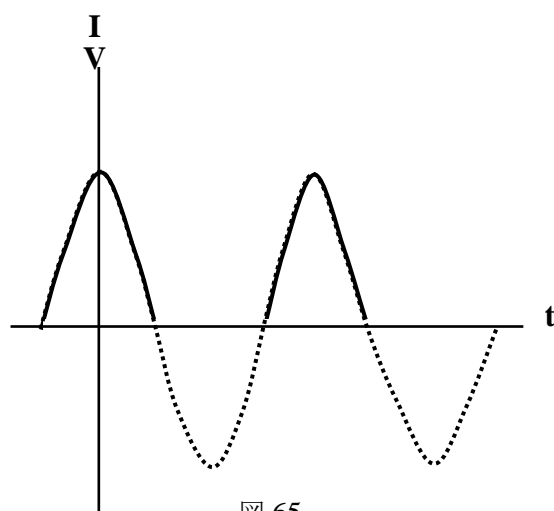


図 65

図64左の逆方向バイアスの場合はこれとは逆で、バイアス電圧を大きくすると電位障壁

がどんどん高く、空乏層がどんどん広がって n 型領域と p 型領域の間での電子や正孔の移動が起きなくなり、図63に示すように電流が流れないことになる。

つまり、 pn 接合は印加電圧の方向により一方向のみに電流を流す整流作用を持つ。図65に示すように、交流を直流に変換する（半波整流）には pn 接合に電極をつけた pn 接合ダイオードを用いる。

5.5 pn 接合の発光と太陽電池

図64に示したように、順方向バイアス下では電子が n 型領域から p 型領域へ移動し、正孔が p 型領域から n 型領域へ移動する。図66に示すように、 p 型領域へ移動した電子は多数キャリアである正孔と p 型領域で再結合し、 n 型領域へ移動した正孔は n 型領域で多数キャリアである電子と再結合して光子を放出する。これを放射再結合と呼ぶ。放射再結合は既述した光励起による電子遷移の逆過程である。

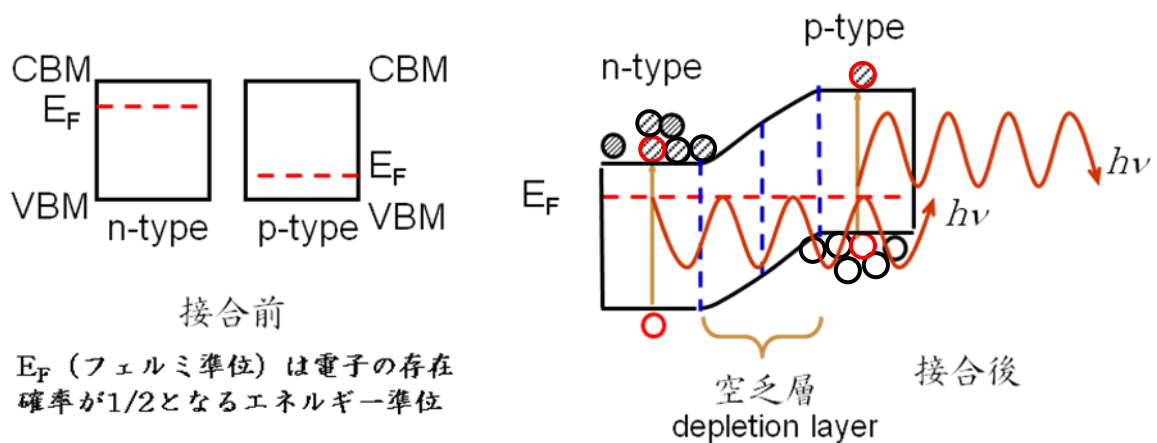


図 66

図67にバンドの模式図を示した直接遷移型半導体（例えばGaAs, InP, GaNなどの化合物半導体）の pn 接合は高い発光効率を示し、得られる光子のエネルギーはそのバンドギャップエネルギーに対応する。順方向バイアスで pn 接合から光が放出されるので発光ダイオード（LED）はもちろん、素子構造を工夫してレーザーダイオード（LD）として用いる。

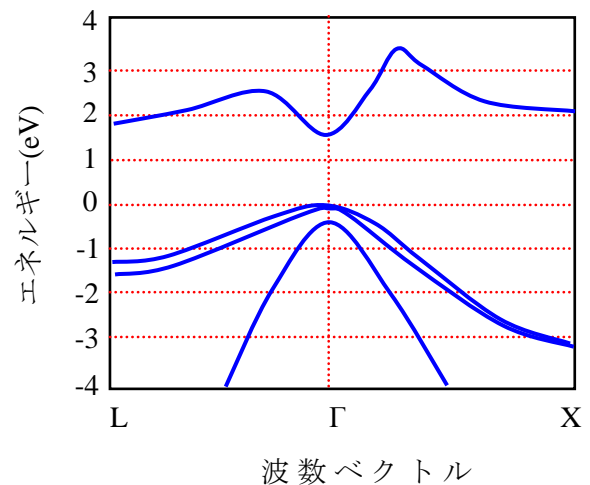


図 67

間接遷移型半導体（例えばSi, Geなどの元素半導体）は無放射遷移（電子のエネルギーが格子振動に消費される）のため発光効率が

悪く、光通信などの光エレクトロニクス分野には使えない。

発光の逆は太陽電池である。高い効率を必要とする宇宙用途にはGaAsやInPなどを用いた太陽電池が、低価格を必要とする家庭用太陽電池にはSiが、それぞれ実用されて久しい。

図68にバンドの模式図を示した光吸収によって半導体内部では電子正孔対が生じるが、*n*型領域では多数キャリアである電子と光吸収によって生じた正孔が、*p*型領域では多数キャリアである正孔と光吸収によって生じた電子

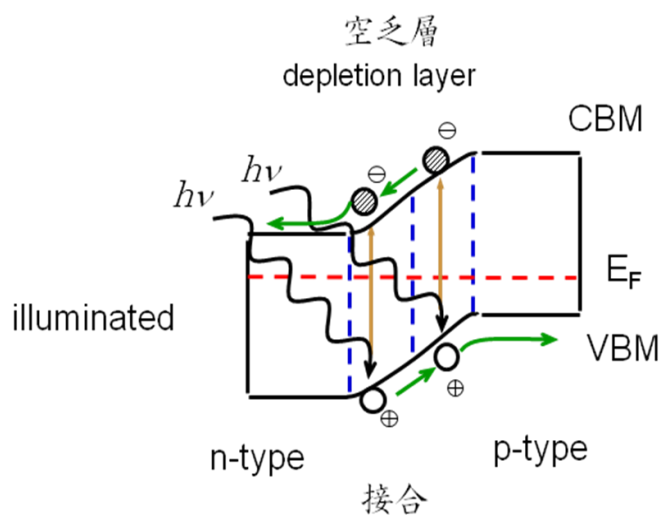


図 68

が対消滅する。ところが*pn*接合部分で発生した電子正孔対はバンドの傾きによって空間的に分離され、電子は*n*型領域に蓄積し、正孔は*p*型領域に蓄積する。キャリアを両端に取り付けた電極に集め回路中の仕事に用いる。太陽光のスペクトルからは、太陽電池に用いる半導体のバンドギャップエネルギーは約1.5eVが適していると言われている。

5.6 電界効果型トランジスタ（FET）

図69左上に*n*型MOSFETの構造を概念的に示した。例えば*p*型半導体の特定領域にドナーとなる*n*型ドーパントを導入し*n*型領域を形成する。*n*型領域上にソース(S)、ドレイン(D)となる金属電極を形成する。そしてソースとドレインの電極間の*p*型半導体上に誘電体薄膜（例えばSiO₂膜）を形成し、その上にゲート（G）となる金属電極をつける。ソースとドレインは*n*型であるがその間は*p*型であるのでゲート電圧が零の時はソースとドレインの間に電流は流れない。

図69左下に示すように、ゲート電極に正バイアス電圧を印加すると誘電体薄膜の反対側に*n*型領域から電子が引き寄せられ*n*型の反転層が形成される。この反転層がソースドレイン間をつなぐことにより電極間の電子移動が可能となる。

図69右に示すように、バイアス電圧の増大にともない反転層の厚みが増加するためソースとドレインの間を流れる電流は増大するが、ある電圧以上で電流は飽和する。このMOSFETではゲートと半導体の間に誘電体薄膜があるのでゲートに電流は流れず、ゲート電圧だけでソースとドレインの間を流れる電流を制御できる。ゲート電流はほぼ零で、構造が簡単なことから高密度集積に適しており集積回路の主流をなしている。超LSIの超高密度化はそれを構成するFETの更なる微小化を必要とする。より薄く、より小さな誘電体

膜をもちいて電界効果による制御を行うためには、誘電率のより大きな（high- k ）材料をゲート絶縁膜に用いる必要があり、近年この材料分野の研究が盛んである。大きな誘電率を持つ材料の代表的なものは強誘電体であり、これを利用することも考えられている。

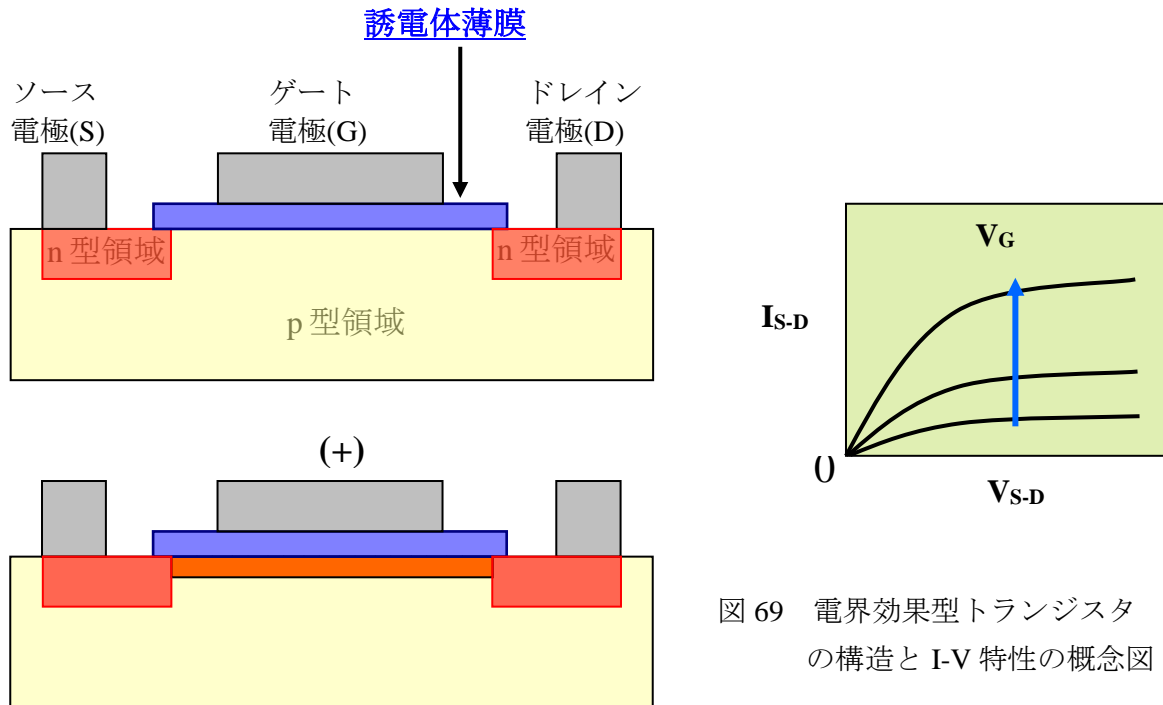
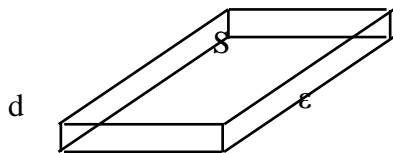


図 69 電界効果型トランジスタの構造と I-V 特性の概念図



このゲート絶縁膜を平行板コンデンサ(面積 S , 厚さ d , 誘電率 ϵ)と考えると、その静電容量 C は $C=Q/V=\epsilon S/d$ で与えられる。一定電圧の下で働く回路では電圧 V は定数で

あるからコンデンサに溜まる電荷 Q は $\epsilon S/d$ に比例する。この Q を維持するためには、1)面積 S を大きくする、2) 厚さ d を小さくする、3) 誘電率 ϵ を大きくする、の3つが考えられる。回路の微小化は最大の課題であるので、先ず何よりも S を小さくしなければならない。従って製造工程を更に改善して d をもっと小さくすれば良い訳であるが、量子力学的トンネル効果が存在するので余り薄くはできない。そのため、これまでよりももっと大きな ϵ を示す材料の開発が求められている。

6. 強誘電体 [付録3参照]

半導体素子の微細化、低消費電力化にともないトランジスタのゲート絶縁膜の膜厚はより小さくなってきた。しかし、絶縁膜厚の減少はトンネル効果などによるリーク電流の増大を招き、デバイスの信頼性を低下させており、高誘電率材料をゲート絶縁膜に利用する必要が高まっている。

6.1 誘電分極

ところで、絶縁体に外部電場 \mathbf{E} を印加すると電流は流れないが正電荷(+Q)と負電荷(-Q)が分離(距離 d)し、誘電体内部に電気双極子モーメント($\mathbf{p} = Q\mathbf{d}$)が生じる。誘電分極 (\mathbf{P}) は単位体積当たりの電気双極子モーメントの総和($\mathbf{P} = \sum \mathbf{p}$)であり、 $\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}$ で外部電場と結ばれる。ここで χ は電気感受率、 ϵ_0 は真空の誘電率($8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)である。 χ は比誘電率 ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$)と $\epsilon_r = 1 + \chi$ で結ばれる。誘電率 ϵ と \mathbf{E} の積は電束密度(または電気変位) \mathbf{D} である。つまり、 $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E}$ となる。

誘電分極は電子分極、イオン分極、配向分極などに分類される。(常)誘電体に電場を印加すると原子の正電荷(原子核)と負電荷(殻外電子)の分布の中心がずれ(電子分極、図70a)、陽イオンと陰イオンの相対的な位置の変位が生じ (イオン分極、図70b)、ランダムに分布していた極性分子(永久双極子)の方向が電場方向に平行に揃う(配向分極、図70c)。

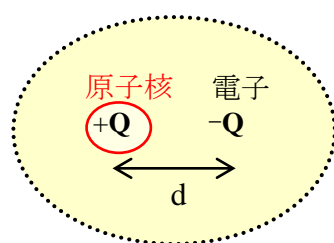


図 70a

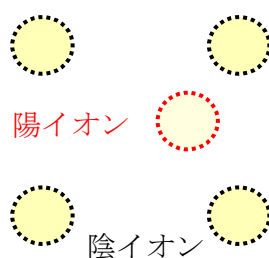


図 70b

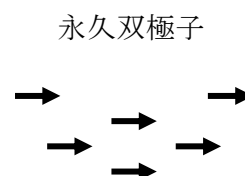


図 70c

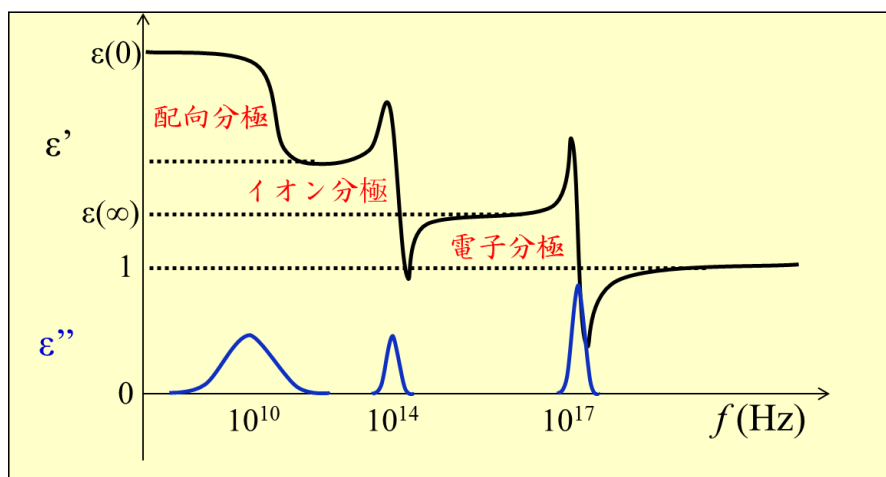


図 71

外部電場の周波数 f (角振動数 $\omega = 2\pi f$)と誘電率 ϵ_r の関係を誘電分散と呼ぶが、外部電場に対する応答は電子分極が最も速く、光の周波数に達する($\epsilon_r = n^2$)。配向分極のそれは最も遅い。(図71参照)

外部電場の時間変化は $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ で表される。但し $\mathbf{E}(0) = \mathbf{E}_0$ である。誘電応答は電場印加より時間的に遅れるので、位相差 δ (損失角) を用いると電束密度の時間変化は $\mathbf{D}(t) = \mathbf{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} = \epsilon(\omega) \mathbf{E}(t)$ と表され、複素誘電率 $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ の虚数部 ϵ'' は単位時間に失われるエネルギーに比例する。実数部に対する虚数部の大きさを誘電正接 $\tan\delta = \epsilon''(\omega) / \epsilon'(\omega)$ と呼ぶ。

6.2 P-Eヒステリシスとドメイン構造

強誘電体は外部電場を印加しなくても(自発的に)分極している誘電体であり、印加電場の方向により誘電分極の方向が変化するものを言う。その特徴は、1) 高い誘電率(ゲート絶縁膜)、2) 誘電分極のヒステリシス特性(不揮発性メモリ FeRAM)、3) 圧電性(ピエゾ素子)、4) 焦電性(赤外線センサ)などである。

常誘電体では分極 \mathbf{P} は印加電場 \mathbf{E} に比例するが、強誘電体では図72aのようなヒステリシス特性を示す。これまでに電場を印加したことの無い強誘電体結晶は、自発分極をもつものの、観測される分極の総和は零である。これに次第に大きな電場を印加していくと $0 \rightarrow A$ のように観測される分極も増大するが、やがて B のように飽和(自発分極 P_s)する。その後 C のように印加電場を零に戻しても分極は零とはならず残留分極 P_r が残る。分極を零にする逆方向電場を抗電場 E_c と呼ぶ。

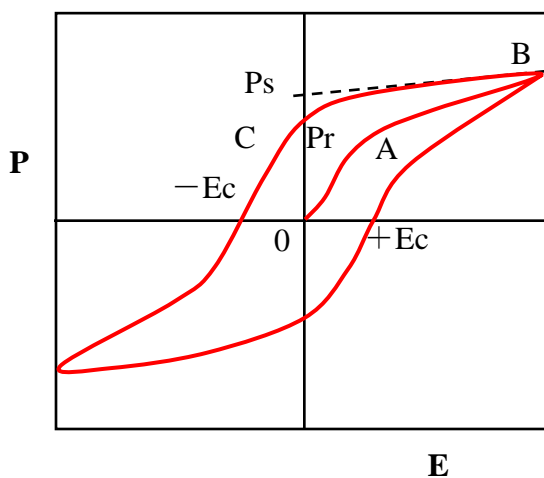


図 72a

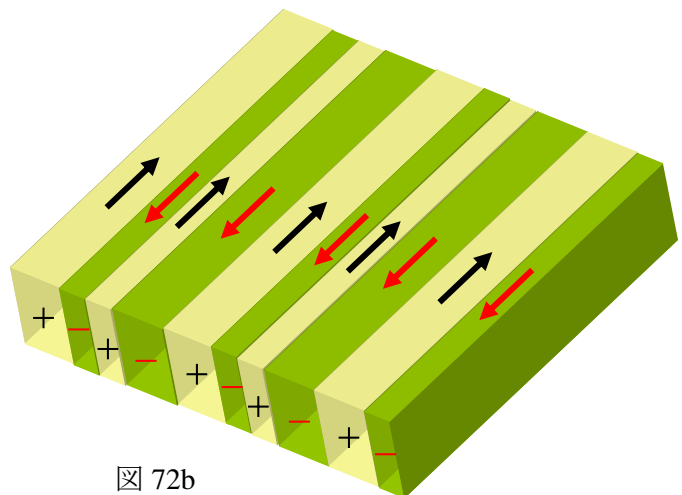


図 72b

このヒステリシス特性は強誘電体の分域(ドメイン)構造により説明される。 BaTiO_3 を例にとって説明する。

BaTiO_3 結晶は、ドメイン壁(ウォール)で分極の方向が反平行に配置される 180° ドメイン構造と直角に配置される 90° ドメイン構造を持つことが知られている。図72bに示すように、強誘電体結晶は多数のドメインに分かれている。各ドメインでは原子の変位により生じた双極子モーメントが全部同じ方向に配向している(各ドメインは自発分極を持つ)。これまでに電場を印加したことが無いので個々のドメインは勝手な方向に分極しており、結晶全体としては分極値が零となる。

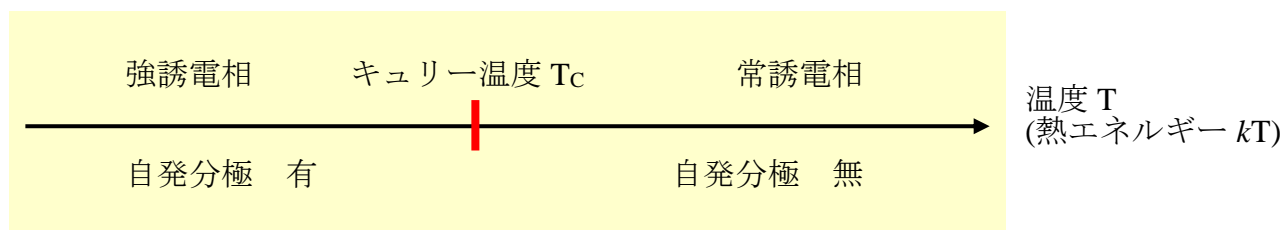
これに外部電場(+)を印加するとその方向に平行な分極を有するドメイン(+)の体積が増加し、ついには結晶全体が一つのドメイン(+)となって大きな分極値を示す。その後電場を零に戻しても既に結晶全体が一つとなったドメイン(+)構造の態様はそう大きくは変化せず、それまでに印加されていた電場方向に平行なドメイン(+)の体積が反平行のそれ(−)を上回り、残留分極が生じる。

観測される分極値を零にするにはそれまでと反対方向の電場(−)を印加して、最初の電場方向と平行な分極を持ったドメイン(+)と反平行なそれ(−)との体積を等しくすることが必要となる。この電場を抗電場と呼ぶ。

更に反対方向の電場を大きくしていくと反対方向の電場に平行な分極を持ったドメイン(−)の体積が増大し、ついには結晶全体が一つのドメイン(−)となって大きな分極値を示すことになる。

強誘電体結晶はバンドギャップが大きく光を良く透過するが、分極の方向により屈折率が異なるため光学顕微鏡でドメイン構造を直接観察できる。(C.Kittel著, 宇野他訳「固体物理学入門」第6版下 p.106の図22参照)

6.3 自発分極と相転移



1) 秩序－無秩序型強誘電体 (例えば LiTaO_3 、図73参照)

T_c 以下：永久双極子がある特定の結晶軸に沿って一方向に配向し、自発分極が発生する。

T_c 以上： kT の増大により、永久双極子がある特定の結晶軸に沿って双方向に配向し、自発

分極が消失する。

2) 変位型強誘電体（例えばBaTiO₃、図74参照）

T_c以下：結晶中の陰イオン、陽イオンが対称位置からずれ(約0.01nm)で自発分極が発生する。

T_c以上：kTの増大による格子振動の増大がイオンの位置ずれを解消し、自発分極が失しなわれる。

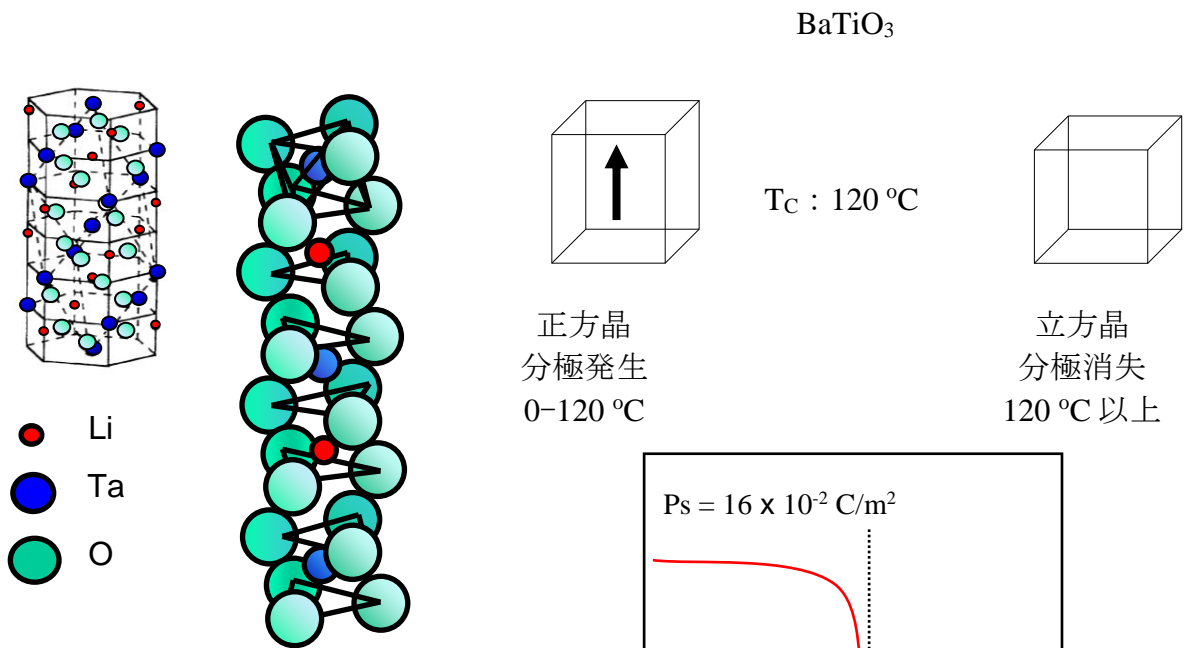


図 73

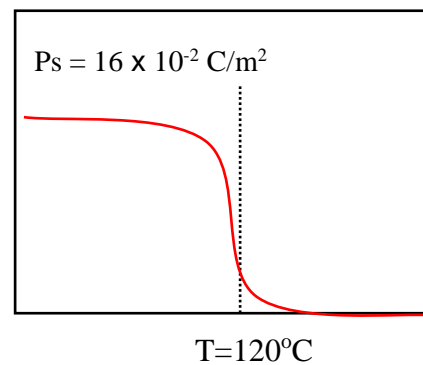


図 74

6.4 BaTiO₃の半導体化

BaTiO₃にLa³⁺を添加して還元的雰囲気で行うと半導体的な抵抗率の値を示すようになる。図75に模式図を示すように、T_c = 120 °C付近で大きく抵抗率が変化するので温度センサー材料に利用できる。

これは粒界の電子状態が誘電分極の有無により変化するためである。

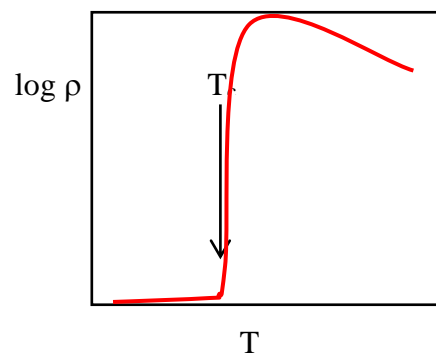


図 75

6.5 強誘電体メモリFeRAM

半導体メモリDRAMに代わる大容量で高速の不揮発性メモリの開発が進められている。FeRAM(Ferroelectric Random Access Memory)は強誘電体を記憶素子とする不揮発メモリで、その構造などはDRAMに似ている。

FeRAMは最小単位(セル)が強誘電体で出来たキャパシタとトランジスタで構成されており、キャパシタに貯えられた電荷量を直接読み出す方式をとっている。図76にメモリの1bitがトランジスタ1個と強誘電体キャパシタ1個で構成されている1T1C型FeRAMの構成を示し

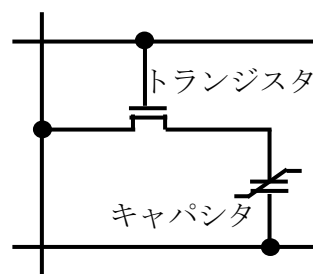


図76 1T1C型 FeRAM

た。更なる大容量化を図るためにトランジスタ1個で構成されている1Tr型FeRAMの構造を図77に示した。これは、電界効果型トランジスタのゲート絶縁体膜を強誘電体膜に置き換えたものであり、セルの面積はトランジスタ部分だけとなる。

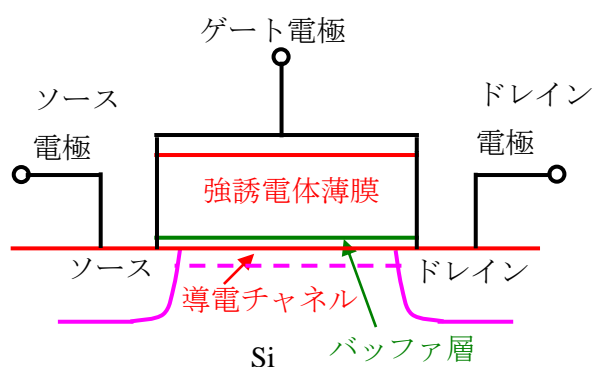


図77 1Tr型 FeRAMの構造

このメモリは強誘電体膜が記憶する電気分極の状態に対応して、半導体表面の導電チャンネルが開いたり閉じたりするもので、導電チャンネルの両端のドレイン電極とソース電極間に電圧を加え、その間を流れる電流の有無でデータの記憶状態を判定する。

強誘電体の電荷でトランジスタの導電チャンネルを開閉できれば良い訳で、ゲート電極に正負の電圧パルスを加えてデータ書き込みが行われる。

図78に示すように、正の6Vのパルスを加えた後ドレイン電極に電圧 V_D を加えると導電チャンネルに十分な電流 I_D が流れる（情報“1”）が、負の6Vのパルスを加えた後は V_D を加えても電流 I_D は無視できる（情報“0”）。

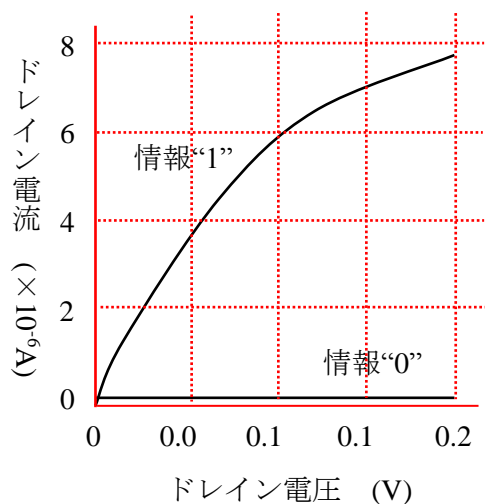


図78 記憶情報“1”と“0”の読出特性

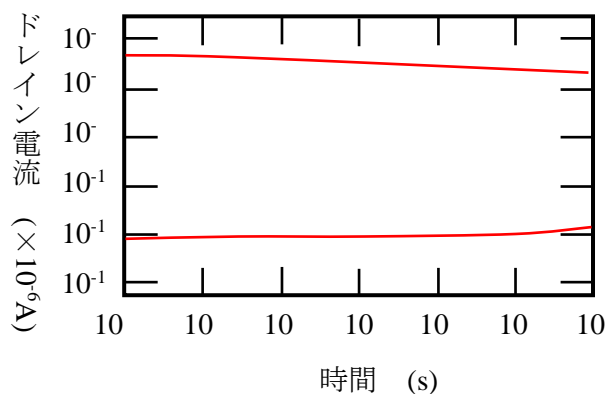


図79 記憶された情報“1”と“0”の保持特性

図79はデータ保持特性の模式図である。横軸はデータ書き込み後の時間、縦軸はドレイン電極に電圧を加えたときの読み出し電流 I_D である。時間と電流は対数で表示している。

情報“1”、“0”を識別するためにはこの読み出し電流比が2桁以上必要とされており、電流比がデータ保持性能の指標となる。この例ではデータ書き込み直後（1秒後）の電流比が7桁程度、 10^6 秒（約12日）後それが6桁となっており、この傾向を外挿すると年単位のデータ保持も可能と考えられている。

1Tr型FeRAM小面積の単純な構造でデバイスの微細化に動作原理の上で限界はなく、微細化（高集積化）即ち、大容量化に適したメモリとして期待されている。

7. 強磁性体 [付録4参照]

前述の強誘電体メモリFeRAMは、正負の残留分極値をバイナリ情報の"0"と"1"に対応させるため電源を切っても記憶内容が消えず(不揮発性)、消費電力が小さいため携帯用情報通信機器の普及とともにその重要性を増している。しかし、低消費電力の不揮発性メモリ材料としては磁気テープに始まり、大容量ハードディスクとして盛んに実用されている強磁性体はその代表と言っても過言ではないだろう。強磁性体は外部磁場を印加しなくても(自発的に)分極している磁性体であり、印加磁場の方向により磁気分極の方向が変化する。

7.1 磁化率（帯磁率）と常磁性体の磁化率温度依存性（キュリー常磁性）

磁場 H は磁場が印加された媒体を貫く磁力線を生じる。この磁力線の密度を磁束密度 B と呼ぶ。真空中では H と B は $B = \mu_0 H$ で結ばれる。

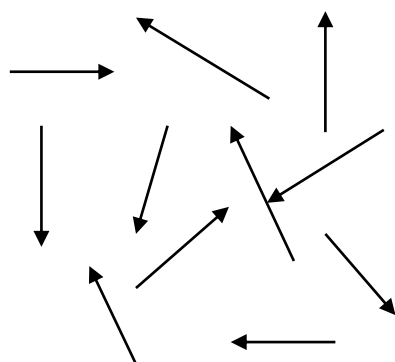
物質にはそれを磁場中に置いたときに磁束密度が増大するもの(常磁性体)と減少するもの(反磁性体)とがある。

外部磁場 H を印加したときの物質内部の磁場を磁化 M と呼ぶ。磁化 M は磁場 H に比例し、 $M = \chi H$ と表される。この $\chi = M / H$ を磁化率、または帯磁率と呼ぶ。

$$B = \mu_0(M + H) = \mu_0 H(1 + \chi)$$

原子やイオンが不対電子を持っている場合、不対電子の軌道運動とスピンによる磁気モーメントは相殺されずに残る。この磁気モーメントは、普通は熱振動などでバラバラな方向を向いている(図80)が、外部磁場を印加すると磁場に平行な方向に揃う。このような性質を常磁性と言う。

キュリー則として知られているように、常磁性体の磁化率は $\chi = C / T$ に従い温度 T に反比例(図81)する。ここで C はキュリー定数である。 $\chi = Ng\mu_B J(J+1) / 3kT$ と書き直すことができる。ここで N は磁気モーメントの個数密度、 g はランデの g 因子、 μ_B はボーア磁子、 J は電子の全角運動量、 k はボルツマン定数である。



常磁性体の磁気モーメント

図 80



常磁性体の磁化率温度依存性

図 81

7.2 磁気モーメントの配列と温度依存性

磁化 M は単位体積あたりの磁気モーメントの総和であり、前述のように $M = \chi H$ で外部磁場 H と結ばれ、常磁性体の磁化率 χ は $\chi = N p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 / 3 \mu_0 k T$ となる。ここで N は単位体積あたりの磁気双極子数、 p_{eff} は有効ボーア磁子、 μ_0 はボーア磁子である。

図82に示すように、固体中の遷移金属イオンや希土類イオンは磁気モーメント(有効磁子数は $p_{\text{eff}} \mu_B$)を持つが、磁気双極子間に相互作用は無く、外部磁場が零の時各イオンの磁気モーメントの向きはランダムである。

磁気双極子間の相互作用エネルギーが熱エネルギー kT より大で熱擾乱の影響を受けず、磁気双極子同士が自ら平行に配列すると(自発磁化が発生して $M \neq 0$)強磁性、反平行に配列すると反強磁性(自発磁化が相殺して $M = 0$)の状態となる。

強磁性体も反強磁性体もその温度が上昇し熱エネルギーが大きくなると磁気双極子の配列が崩れてランダムな方向分布を持つようになり、相転移温度以上で常磁性体(図83)となる。

強磁性体の相転移温度をキュリー温度 T_C 、反強磁性体のそれをネール温度 T_N と呼ぶ。

T_C 以下での強磁性体の磁化の温度依存性は分子場近似で与えられ、 $M/M_0 = [1 - (T/T_C)]^{1/2}$ と表される(図84)。ここで M_0 はある定数である。

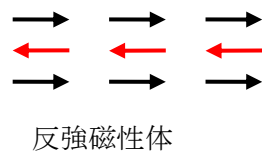
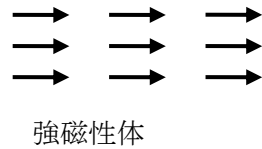
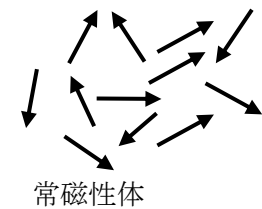


図 82

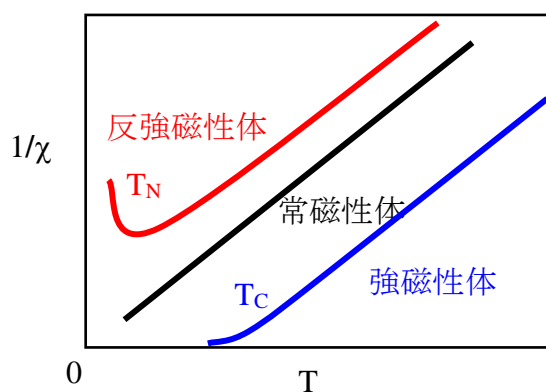


図 83

M/M_0

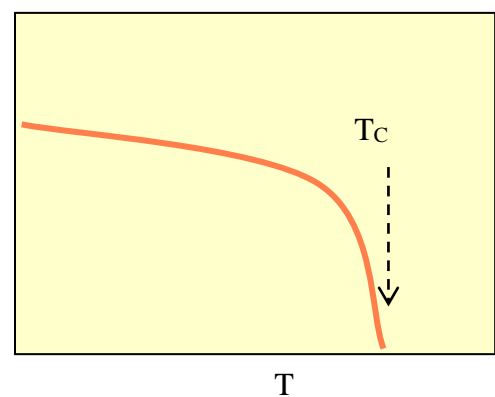


図 84

7.3 ボーア磁子とランダのg因子

量子力学では角運動量も量子化されて \hbar 程度の大きさになっており、角運動量による磁気モーメントも $\mu_B = \mu_0 e \hbar / 2m = 1.165 \times 10^{-29}$ [Wbm]程度の大きさになっている。 $\mu_B = \mu_0 e \hbar / 2m$ と書いてボーア磁子と呼び、電子の公転による軌道角運動量を $\hbar L$ と書けば $\mu = -\mu_B L$ となる。

電子は自転によるスピン角運動量 $\hbar S$ を持つ。スピン角運動量による磁気モーメントは $\mu = -2\mu_B S$ となる。

全磁気モーメント μ と全角運動量 $\hbar J$ は $\mu = -g\mu_B J$ で結びつけられる。ここで g は前述のランダの g 因子であり μ が軌道角運動量だけに由来するとき $g = 1$ 、 μ がスピン角運動量だけに由来するとき $g = 2$ となる。 g は一般に半端な数値をとるが、これは全磁気モーメントが両方の運動量成分を含むためである。

$J = L + S$, $|L| = \{l(l+1)\}^{1/2}$, $l = 0, 1, 2, \dots$ (方位量子数)、 $|S| = \{s(s+1)\}^{1/2}$, $s = \pm 1/2$ (スピン量子数)より、 $|\mu| = g\mu_B \{J(J+1)\}^{1/2}$ となる。これを有効磁気モーメントと呼ぶ。

固体の磁性で重要な第一遷移元素やランタノイドは完全に充填されていない3d軌道や4f軌道を有している。遷移元素の3d軌道は最外殻であるため結晶場の影響を受けて軌道角運動量が消失し、スピン角運動量のみが残る。ランタノイドの4f軌道は内殻軌道であるため結晶場の影響を受け難く、軌道角運動量もスピン角運動量も保存される。

7.4 M-Hヒステリシスとドメイン構造

強磁性体でも図87のようなヒステリシス特性がみられる。これまでに磁場を印加したことのない強磁性体は、自発分極をもつものの、観測される分極の総和は零である。

次第に大きな磁場を印加していくと、0→Aのように、観測される分極も増大するが、やがてBのように飽和（自発分極 M_s ）する。

その後Cのように磁場を零に戻しても分極は零とはならず、残留磁化 M_r が残る。分極を零にする逆方向の磁場を抗磁場 H_c と呼ぶ。

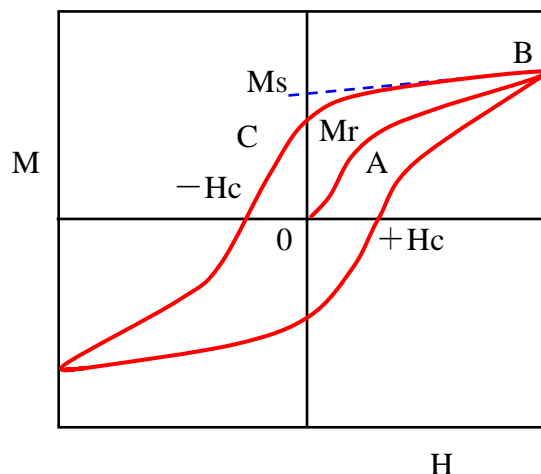


図 87

この強磁性体のヒステリシス特性はドメイン構造により説明される。既述の強誘電体と同様であるが、互いに反平行に分極したドメインが集合し、見かけ上集合体の分極は零となっている。これに外場が印加されると場に平行な分極を有するドメインの体積が増加し、ついには全体が一つのドメインとなる。その後場を零に戻しても既に全体が一つとなった構造の態様はそう大きくは変化せず、残留磁化が残る。全体の分極値を零にするには反対

方向の場を印加しなければならない。

全体が一様に磁化している状態では表面に生じた磁化のため、点線で示したような磁場が発生する。(図88参照)

磁性体内部の磁場は磁化の方向と反対で、磁場と磁化との相互作用エネルギー $W = -\mathbf{M_s} \cdot \mathbf{H}$ は正となる。

外部磁場が無いとき互いに反対方向に磁化した磁区に分かれる。これは表面の磁化が互いに打ち消しあって内部の磁場が小さくなり、磁場と磁化との相互作用エネルギー $W = -\mathbf{M_s} \cdot \mathbf{H}$ が小さくなるからである。(図89参照)

磁区がより細かく分けられれば磁場と磁化との相互作用エネルギー $W = -\mathbf{M_s} \cdot \mathbf{H}$ はより小さくなるが、一方で磁区に分かれるためにはその境界面（磁壁）で余分なエネルギーが必要となるので、これらのエネルギーの兼ね合いで磁区の大きさが決まることになる。

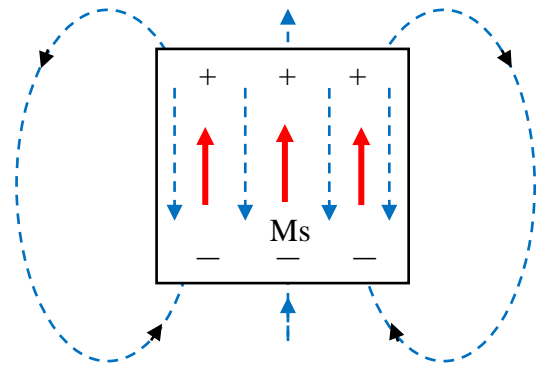


図 88

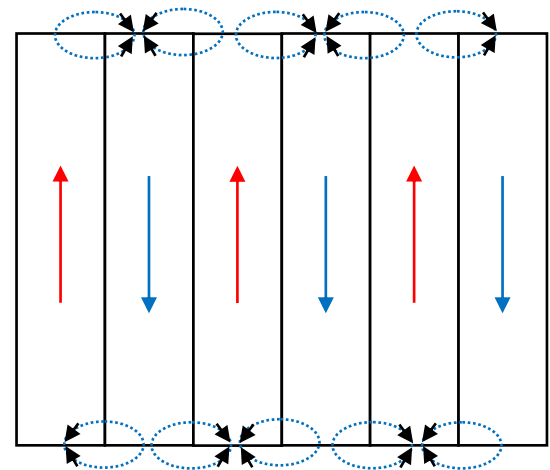


図 89

7.5 交換相互作用と超交換相互作用

磁氣的相互作用の代表的なものとして、例えば強磁性体Feで見られる交換相互作用と、反強磁性体のMnOで見られる超交換相互作用があげられる。

交換相互作用は、直接結合しているFe原子同士が各原子に存在している電子を互いに交換し、各々の磁気モーメントの向きを平行に揃えるものである。

2つのスピン S_i と S_j の間の相互作用を交換相互作用と呼ぶ。平行スピン状態に在る電子対は反平行状態のそれより反発作用が小さく、それらのエネルギーには差がある。そのエネルギーを交換エネルギーと呼んで、 $U = -2JS_i \cdot S_j$ と書く。ここで、 J は交換積分である。 J が正の場合、全てのスピンの同一方向に揃うときにエネルギーが最低となり、強磁性体となる。 J の値が大きいほどスピンを揃える力が強く、 T_c は高くなる。その T_c は近似的に $T_c = 2ZS(S+1)J / 3k$ で与えられる。ここで Z は或るスピンに隣接するスピンの数で、結晶構造に依存する。通常、 J は0.01eV程度の値となる。図90に示すように、 J が負の場合は隣接するスピンの互いに反対方向に配列して反強磁性体となる。

超交換相互作用は、酸素を介して交互に存在する Mn^{2+} の磁気モーメントがそれぞれ反平

行に配列するものである。図91に示すように、例えば中央に O^{2-} 、その左右に Mn^{2+} が配置されているとする。中央にある O^{2-} の $2p \uparrow$ 電子がある確率で左側の Mn^{2+} の $3d$ 軌道へ移動したとすると、左側の $Mn^{2+}3d^5$ 電子は \downarrow 方向へ配向しなければならない。すると、中央に残った O^{2-} の $2p \downarrow$ 電子が右側の $Mn^{2+}3d$ 軌道へ移動するに際しては、右側の $Mn^{2+}3d^5$ 電子は \uparrow 方向へ配向しなければならないことになる。つまり、中央の O^{2-} を介してその左右にある $Mn^{2+}3d^5$ 電子は互いに反平行に配列する。

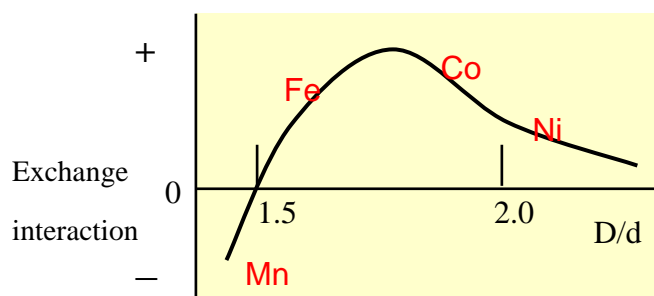


図 90

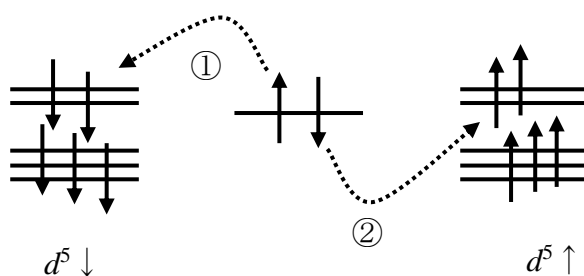


図 91

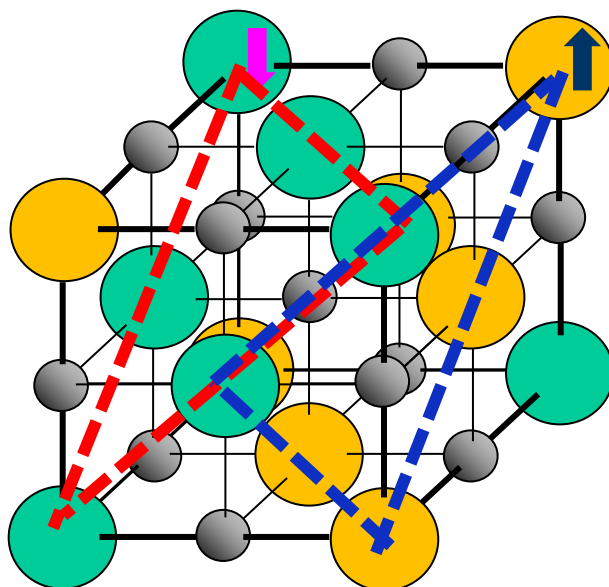


図 92 NaCl 型 MnO 結晶のスピンの配置
(111)面内強磁性-面間反強磁性

7.6 フェリ磁性

図93に示す逆スピネル型結晶構造を持つフェライト Fe_3O_4 (マグネタイト)はフェリ磁性体である。図94に示すようにマグネタイトの Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの比は1対2であり、酸素の面心立方格子の四面体孔位置に Fe^{3+} イオンが存在し、八面体孔位置には Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンが1対1で混在している。この Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの間で電子が容易に移動するため、フェルベール転移温度(T_V : 120K)以上で電気的には低抵抗である。

八面体孔位置と四面体孔位置の間には酸素を介した超交換相互作用が働き、八面体孔位置のモーメント($4\mu_B + 5\mu_B$)から四面体孔位置のモーメント($5\mu_B$)を差し引いたものがマグネタイトの全磁気モーメント($4\mu_B$)となる。

マグネタイトは室温以上で低抵抗の強磁性体となっており、スピントロニクス材料として有望と見られている。

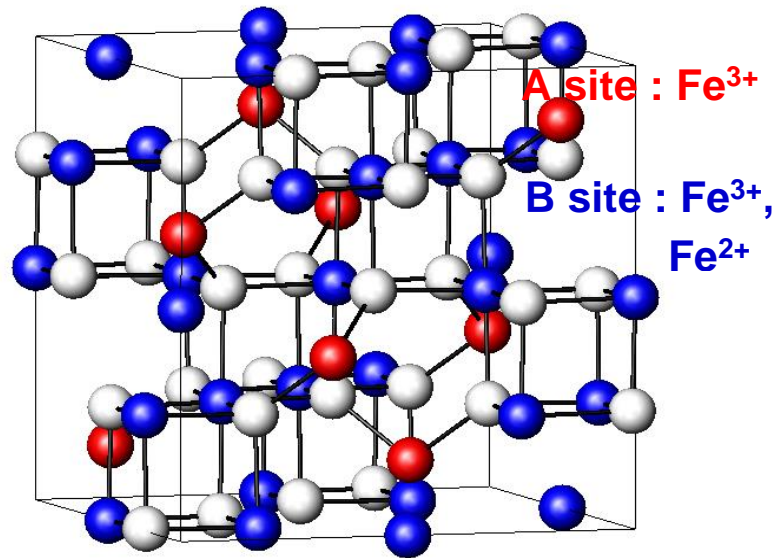


図93 マグネタイトの逆スピネル型結晶構造

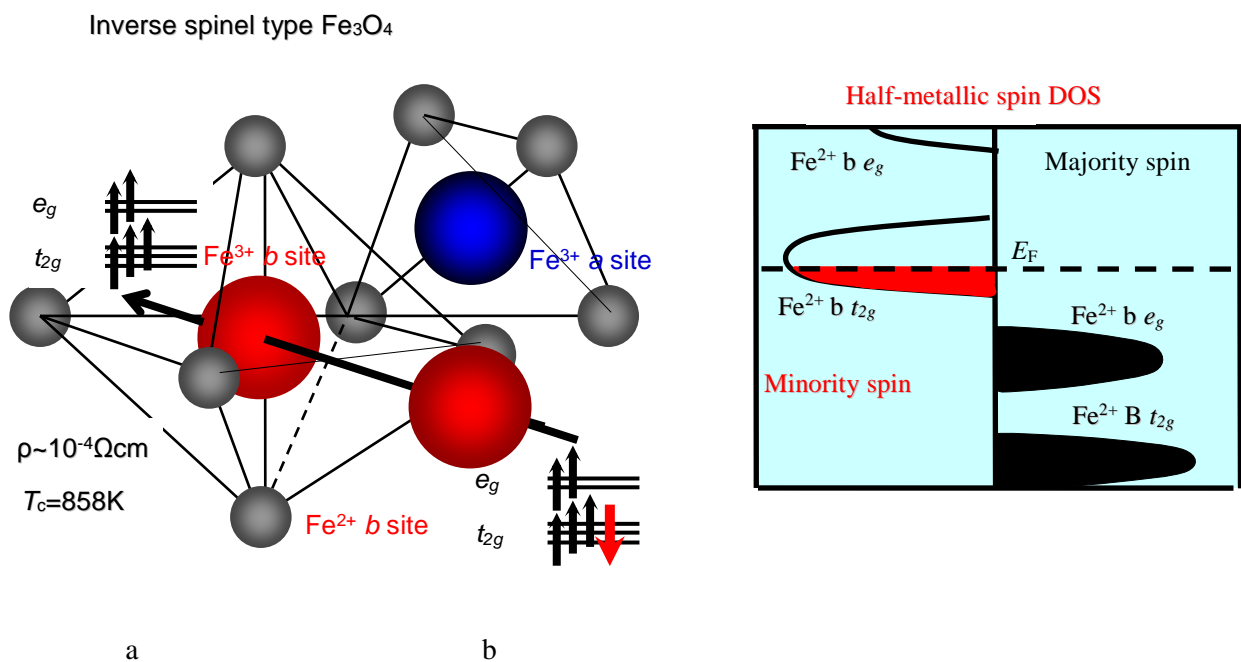


図 94

フェリ磁性体の代表的な他の例としては榴石型結晶構造を持つ希土類鉄ガーネットがあげられる。希土類鉄ガーネットはその大きな磁気モーメントのために、例えば光通信用アイソレータとして実用されている。マグネタイトにしても、希土類鉄ガーネットにしても、フェリ磁性体ではそれを構成する金属イオン同士の磁気モーメントの相殺が生じ、残った磁気モーメントが一方向へ配向して強磁性を示すことになる。

7.7 スピントロニクス

これまでのエレクトロニクスは電子の電荷に基礎をおいていた。つまり、「+(若しくは帯電せず)/-」を「0/1」に対応させて情報処理を行っていた。しかし、電子にはもう一つ重要な性質、スピンの存在している。やはりスピンにも「spin-up/spin-down」という二つの状態がある。近年、電子スピンをエレクトロニクスに積極的に取り入れようとする試みが強まってきた。この新分野をスピントロニクス(spintronics, spin+electronics)などと呼んでいる。

スピントロニクスは「0/1」を表現するのを単に「+/-」から「spin-up/spin-down」に変更するだけではない。スピンの特性を活かして、従来のエレクトロニクスでは不可能だったようなデバイスも実現できるようになると期待されている。これまでに成功したスピントロニクスデバイスにはGMR素子がある。これはハードディスクの記憶容量を飛躍的に増大させた。また、数年後には不揮発性の高速メモリ「MRAM」も実用化されると期待されているが、DRAMやハードディスクに比べてMRAMは確かに夢のデバイスである。また、スピンFETの概念は10年以上も前に提案されたが、未だ室温動作可能なデバイスは実現していない。

1) GMR素子

GMR素子の基礎はGMR効果の発見にある。それまでは、素子の磁気構造はその電気伝導性にあまり大きな影響を与えないというのがエレクトロニクスでの共通の認識であったが、この現象によってその認識は覆された。GMR効果は、二つの強磁性体層で非磁性体層をはさんだサンドイッチ構造の素子(図95)で観測される現象で、二つの強磁性体の磁化の方向が平行か反平行かで素子の電気伝導性が変化するというものである。これは磁性体内の電子スピンの作り出すマクロな現象で、このGMR素子はマクロ的に電子のスピン特性を制御していることになる。

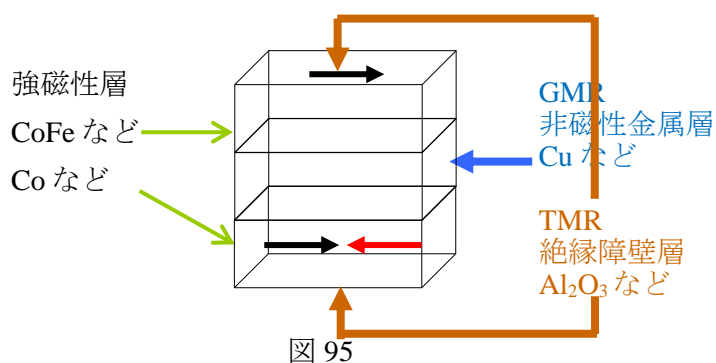


図 95

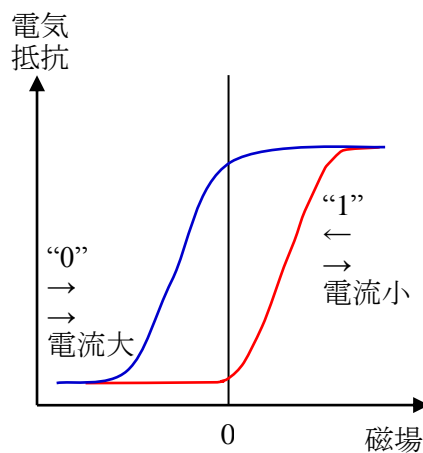


図 96

物質の電気抵抗率が磁場により変化する現象を磁気抵抗効果と呼ぶ。ふつうの金属の磁気抵抗効果は数%だが、1nm程度の強磁性薄膜層と非強磁性薄膜層を重ねた多層膜には数10%以上の磁気抵抗比を示すものがある。この巨大磁気抵抗GMR効果は、多層膜の磁気構造が外部磁場によって変化するために生じる。

強磁性層の磁気モーメントが1枚おきに反対方向を向いた反強磁性状態は高抵抗、外部磁場により磁化を一方向に向かせた強磁性状態は低抵抗である。伝導電子の界面散乱にはアップ・スピンチャンネル、ダウン・スピンチャンネルがあるが、反強磁性状態では両チャンネルが高抵抗、強磁性状態では一方が低抵抗である。(図96)

非磁性スペーサー層を介して強磁性層が間接的に磁気相互作用し、反強磁性秩序を形成する現象を間接交換結合と呼ぶ。非磁性層の厚さを変化させると、反強磁性状態と強磁性状態が交互に現われる。その周期は非磁性層の種類に依らず、どの金属でも約1nmである(Crは例外で1.8 nmである)。

間接交換結合の周期はRKKY理論ではフェルミ面の形状で説明される。強磁性層の磁化の影響により非磁性層の sp 電子ガスが磁気分極し、交換積分 J が周期 $\lambda_F/2$ で正、負に振動する。ここで λ_F は sp 電子のフェルミ波長である。間接交換結合の周期は非磁性層のフェルミ面の極点を膜面法線方向に結ぶベクトル(spanning vector)の長さの逆数で与えられ、実験で観察された長周期(~ 1 nm)や短周期(0.2 \sim 0.3 nm)と良く一致する。

X線磁気円二色性XMCD測定より、Co/Cu多層膜中のCu層の4pバンドが磁気分極していることが分かっており、光電子分光よりCu層の sp 電子が量子井戸状態(QWS:quantum-well states)を形成していることが分かっている。Co結晶のバンド・ギャップがCu電子のフェルミ・エネルギー E_F 近傍にあるためCu層の sp 電子は界面を越えてCo層内に入り込むことができず、反射されて定在波を形成する。Co界面がポテンシャル障壁となりCu電子をポテンシャル井戸の中に閉じ込める。この定在波の波長が間接交換結合の周期になる。

量子井戸状態が形成されるのはCoの磁化が強磁性配列しているときであり、閉じ込められるのはマイノリティ・スピンのCu電子である。Cu層の厚さが N 原子面の場合、離散的エネルギーを持つ N 個のQWSが作られる。膜厚を少し変えると、 E_F レベルの状態密度が増え、系が不安定になるので、Co磁化が強磁性配列から反強磁性配列へスイッチする。

量子井戸状態は半導体では良く知られた現象である。半導体では電子波動関数の波長が長いため、200 nm程度の構造で量子効果が観察されるが、電子密度の高い金属では1 nm程度の構造でないと量子効果は現われない。金属中の電子のフェルミ波長($\lambda_F = 2\pi/k_F$)は原子面間隔程度であるが、格子周期との唸り(ビート)は1桁大きな周期を持ち、これが定在波の周期となる。つまり、間接交換結合は電子のエネルギー構造と密接に関連した現象である。

GMR効果は高密度磁気記録装置、磁気センサに用いられる。現在市販されているハード

ディスクのヘッドはGMR材料で作られている。GMRヘッドにより従来の1 Gbit/inch²から10 Gbit/inch²へ、記録密度が一桁増大した。記録密度を上げるとディスク上の1ビットの面積が小さくなり、洩れ磁場が小さくなるため、僅かな磁場変化で電気抵抗が大きく変わる材料でヘッドを作る必要がある。トンネル磁気抵抗TMR膜ではGMR膜より大きな磁気抵抗比が得られる。これが実用化されれば記録密度がさらに1桁向上する。高速、不揮発性、低消費電力の磁気メモリは半導体メモリに代わり、将来の情報化社会を支えると期待される。

2) スピンFET

最も重要な半導体デバイスはトランジスタであり、スピントロニクスでトランジスタを実現しようという研究が現在盛んである。

スピンFETのデバイス構造は従来型FETによく似たものであるが、電子の電荷ではなくスピンが主役となっている。ここでは図を示していないが、スピンFETの構造とその動作原理を考える。このスピンFETではソースとドレインが強磁性体である。ゲート電圧を加えていない場合は、ソースから電子がスピンの向きを保ったままチャンネルを通過し、ドレインへと移動する。このように電流が流れるのはチャンネル内の電子スピンの向きとソースの電子スピンの向きが一致しているためである。一方、ゲート電圧を加えた場合は、生じた電場によりチャンネル内の電子スピンの向きがドレインとは逆になるので電子の移動が起こりにくくなり、電流が流れにくくなる。従来型FETではゲート電圧を加えると反転層ができて電子輸送が起こるが、スピンFETはこれと正反対の動作となる。

スピンFETには従来型FETとの類似点も多いが、電子の電荷ではなくスピンを採用することによって可能となった特徴がある。従来型FETが電荷で電子を押し出していたのに対しスピンFETは電子のスピンの向きを変えているだけなので、スピンFETは従来型FETよりも動作に必要なエネルギーが少なくてすむ。

また、スピンFETは一つの素子で「トランジスタ+メモリ」の役割を果たせる可能性がある。先ほどはスピンFETのドレインとソースの磁化の向きが等しい場合を示したが、必ずしもそうでなければならないという訳ではなく、外部磁場を印加してドレインのスピンの向きを変えてしまうことも可能であり、その場合は前述と逆の動作原理となる。しかも、印加磁場を取り去ってもドレインなどの強磁性体のスピンの向きは保持されるので、スピンFETを用いれば書き換え可能な不揮発性電子回路も可能になると期待されている。

GMRヘッドやMRAMはすべて金属磁性体をベースに発展してきたが、トランジスタのように集積回路に組み込んで初めて機能するような素子を実現するには半導体を用いる必要がある。

半導体ベースの磁性体は半導体基板と整合性が良く、しかもエピタキシャル成長が可能であるので製造プロセスや集積化に不可欠と考えられる。ところが半導体ベースのスピン

デバイスを考えて場合、大きな問題が生じる。それは「スピン注入」に関する問題である。例えば先ほどのスピンFETの場合、ソースから半導体のチャンネルへ電子を注入するとき、接合面で電子が散乱されてしまい、電子の持っていたスピンなどの情報が失われてしまう。他にも半導体内部ではスピンの向きを維持するのが難しいという問題がある。そのため室温動作が可能なスピンFETは未だ実現していないが、「ムーアの法則」の限界がささやかれるようになった今、半導体スピndeバイスへの期待が高まっており、世界中で盛んに半導体スピndeバイス材料の研究が行われている。

8. ナノ粒子[付録5参照]

そのポテンシャルエネルギー曲線に二谷構造を有する強磁性体や強誘電体の双極子の配向は、外場の無い状態では $\uparrow(+)$ 方向であろうと $\downarrow(-)$ 方向であろうと等価である。

バルクの強磁性体や強誘電体は多数のドメインからなっており、各ドメイン内では双極子が一方向に配向して自発分極を発生させている。バルク内で各ドメインはランダムに配列し、それぞれの分極が相殺されてバルクとして観測される分極値は零となる。この構造にいったん外場がかかると場の方向に平行な分極を有するドメインの体積が増加し、反平行な分極を有するドメインの体積が減少して、強磁性体ではM-Hヒステリシスを強誘電体ではP-Eヒステリシスを、それぞれ示すことになる。

バルクの強磁性体や強誘電体の双極子機能はドメイン構造に起因するが、強磁性体や強誘電体を数10 nm以下のサイズに縮小してナノ粒子とすると、ナノ粒子が一つのドメインとなる。単一ドメイン構造の強磁性体ナノ粒子や強誘電体ナノ粒子の集合体はその磁化率(誘電率)温度依存性や周波数依存性、そして磁化(分極)の磁場(電場)依存性などにおいて特異な性質を示す。

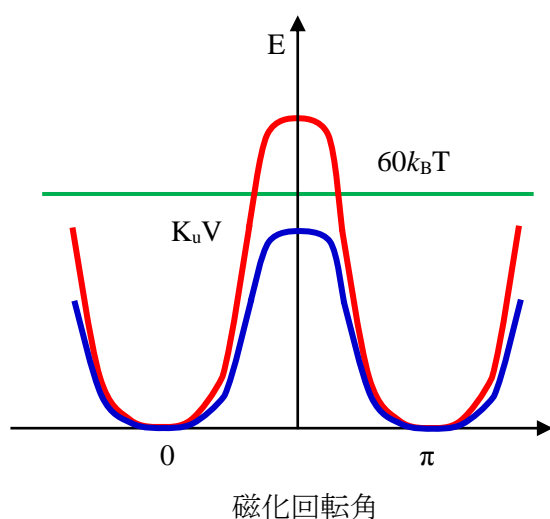


図 97 ナノ粒子のポテンシャルエネルギー曲線における二谷構造

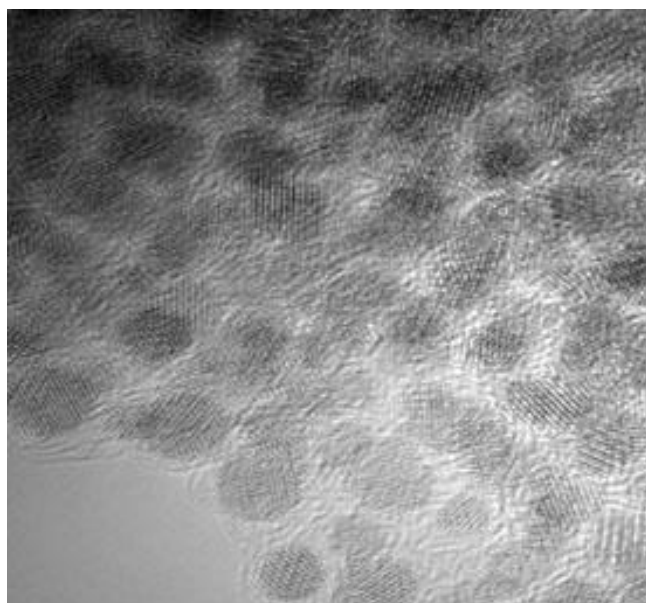


図 98 直径 3 nm の強磁性 FePt (FCT 構造)

結晶粒の微細化が進むと熱揺らぎが現れる。熱揺らぎは熱エネルギーによって結晶粒の磁化方向が変化しデータが失われてしまう現象で、結晶粒を微細化すると磁化方向の保持が困難になる。結晶粒の磁化方向を変えるには、 $E_p = k_u V$ (k_u : 異方性エネルギー、 V : 粒子体積)のエネルギーが必要となる。熱エネルギーは $E_t = kT$ (k : ボルツマン定数、 T : 温

度)であり、統計的な考慮もいれると、結晶粒の磁化方向が安定に保たれるには $E_p > 60E_t$ の条件が満たされている必要がある。これはハードディスクの限界とされてきたテーマである。4,5年前までのハードディスクの限界(30 Gbit/inch.²)が今ではクリアされており、最近では150 Gbit/inch.²が限界とされているが、それも限界の確証はない。

ここでは強磁性体ナノ粒子を例にとって話を進めることにする。直径3 nmの強磁性FePt ナノ粒子の集合体に磁場を印加し、温度を下げながら測定すると図99の黒丸で示される磁化率の温度依存性が観測された。外部磁場零の状態で低温まで冷却し、その後磁場を印加して温度を上げながら測定すると図99の白丸で示される磁化率の温度依存性が観測された。

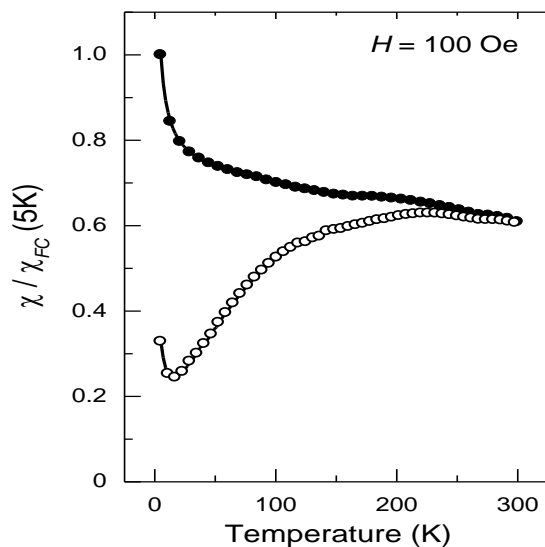


図 99

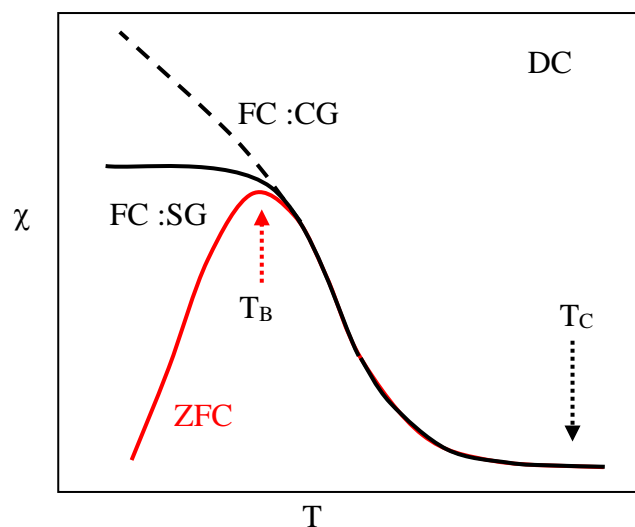


図 100

図100の模式的表現で表される黒線（FC）と赤線（ZFC）の挙動は一般に強磁性体ナノ粒子の集合体でよく見られるもので、FCの温度依存性は一見強磁性体的で、ZFCのそれは反強磁性体的である。

このFCの挙動について説明する。この強磁性体の T_C は、ZFCの最大点となるブロッキング温度 T_B よりもっと高温側にあるので、単一ドメイン構造ナノ粒子の内部では既にある方向への自発分極が発生している。しかし、ナノ粒子の持つ分極の値は小さく、熱エネルギー kT によって熱擾乱を受け、各ナノ粒子の分極の方向はランダムとなっている。系の温度が低下すると熱エネルギーが減少し、各ナノ粒子の分極方向は外部磁場の方向へ平行となる。SGはFCが T_B 以下である一定の値に留まるものを言い、CGは T_B 以下でも温度低下にともない次第に値が増大するものを言う。

ZFCの挙動について説明する。ランダムな分極方向分布が凍結しているナノ粒子集合体に外部磁場を印加して系の温度を上げていくと、凍結していた分極方向分布が熱エネルギーによって解け、外部磁場に平行な分極成分が増える。磁化率は温度とともに増大する。

T_B で全ナノ粒子の分極が外部磁場に平行となり、最大の磁化率が得られる。 T_B 以上の温度では熱擾乱の影響が次第に大きくなり外部磁場に平行な分極を持つナノ粒子の割合が小さくなる。つまり、 T_B 以上では次第に磁化率が減少する。このような磁化率温度依存性を超常磁性と呼ぶ。

超常磁性はナノ粒子の分極エネルギーと熱エネルギーの動的平衡を反映している。図101に示すように、ZFCを測定する周波数 f を順次大きくしていくと、 T_B はより高温側へシフトし、 χ' は次第に減少する。

図102に示す実測データ、図103に示す模式図のように、超常磁性体は T_B 以上の温度では小さな分極エネルギーを持つ単ドメイン構造ナノ粒子集合体に対応するS字型M-H曲線を示すが、 T_B 以下の温度ではM-Hヒステリシスが観測される。これはバルク強磁性体の様にドメインウォールの移動に起因するものではない。

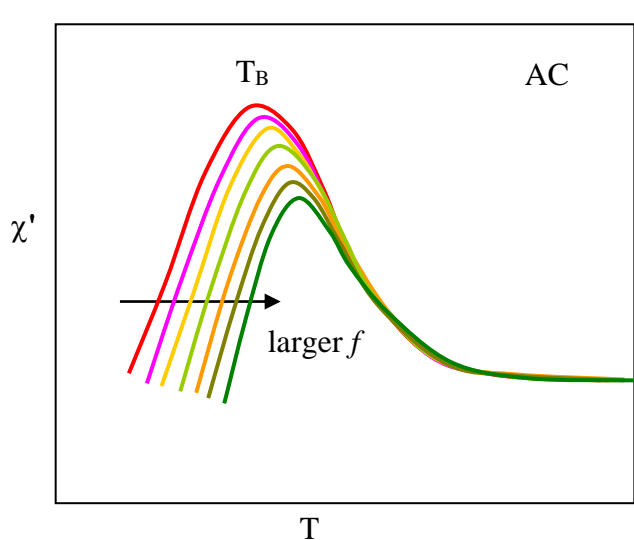


図 101

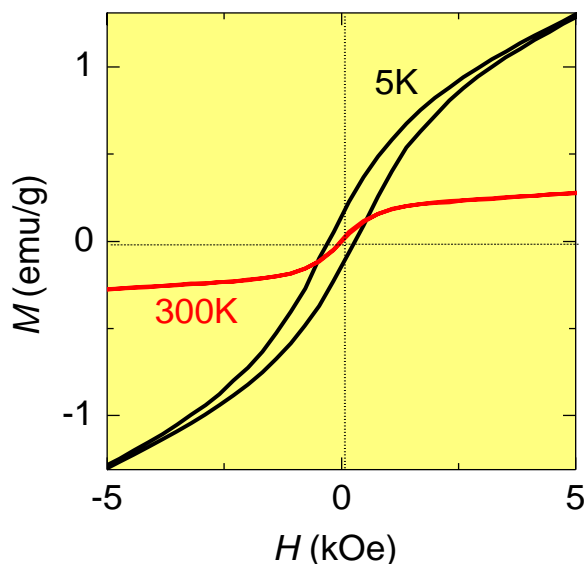


図 102

結晶粒が小さくなると二つのエネルギー的に安定な状態の間で磁化方向が変わるためのエネルギー的障壁が低くなり、熱エネルギーによって磁化方向が簡単に変わるようになる。

同じ大きさの結晶粒でも低温になると相対的に障壁が高くなり簡単には磁化方向が変わらなくなる。

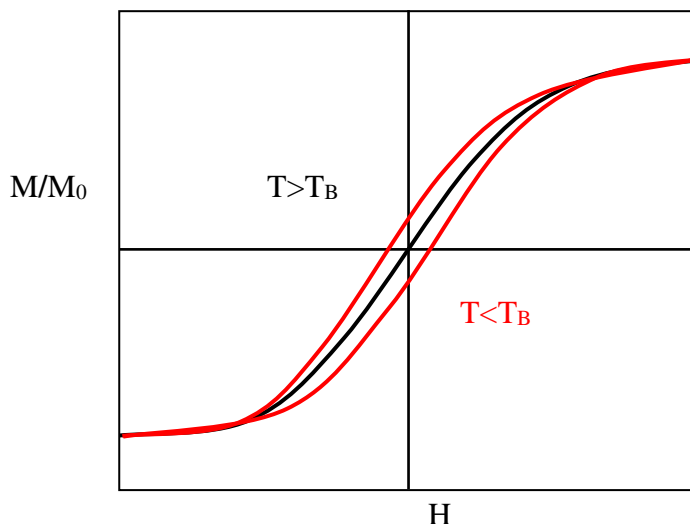


図 103

以上、強磁性体ナノ粒子の特異な物性の一部について述べたが、反強磁性体でもナノ粒子になるとナノ粒子表面の相殺されない磁気モーメントが物性に大きく効いてくる。粒径小さければ小さいほど表面の寄与が大きく、分極の小さな強磁性体ナノ粒子として振る舞う。

磁性体だけではなく、双極子機能を利用する強誘電体のナノ粒子でも強磁性体ナノ粒子と同様の挙動が観測され、超常誘電性やダイポールガラスなど興味深い物性が発現する。

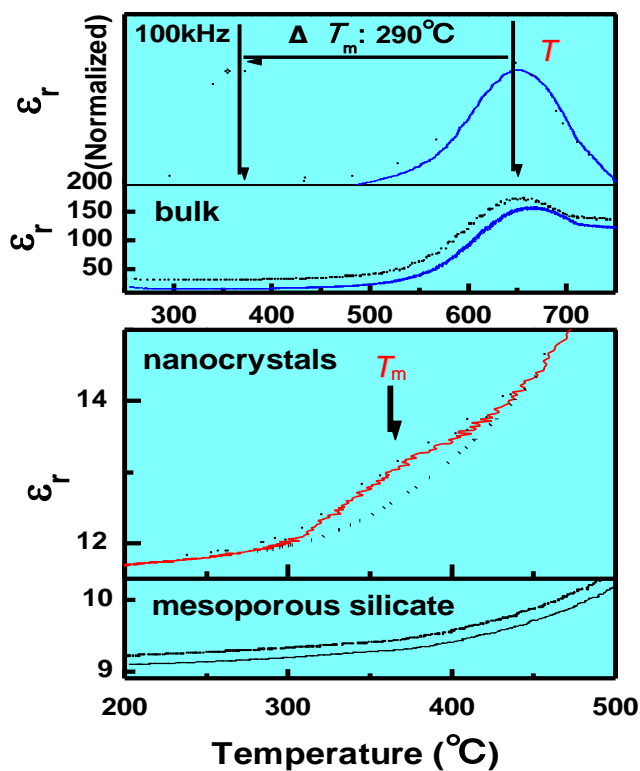
次に強誘電体ナノ結晶を取りあげる。幾つかの秩序－無秩序型強誘電体と変位型強誘電体についてその T_c を表に示した。

| 物質名 | $T_c(K)$ | 相転移 |
|-------------|----------|----------|
| KH_2PO_4 | 123 | 秩序-無秩序転移 |
| KD_2PO_4 | 213 | |
| KH_2AsO_4 | 97 | |
| KD_2AsO_4 | 162 | |
| $LiTaO_3$ | 938 | 変位型転移 |
| $LiNbO_3$ | 1480 | |
| $SrTiO_3$ | 110 | |
| $BaTiO_3$ | 408 | |
| $KNbO_3$ | 708 | |
| $PbTiO_3$ | 765 | |

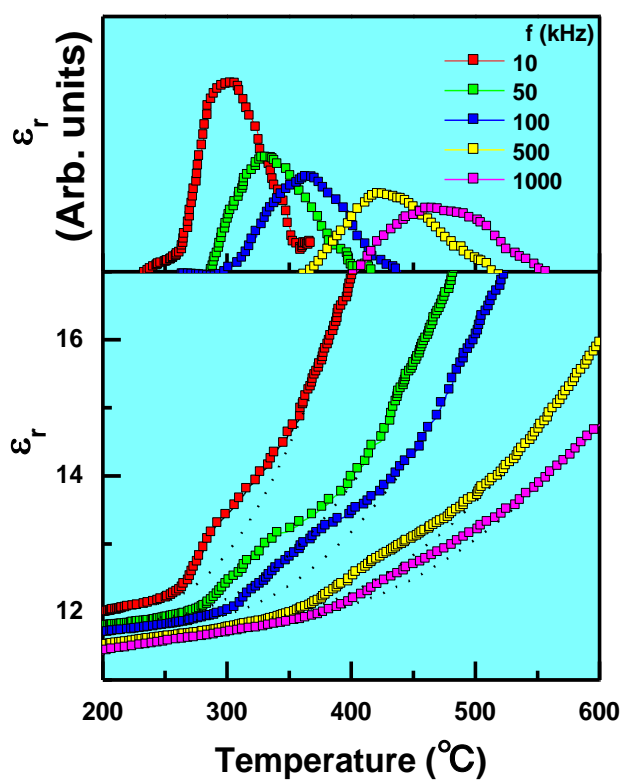
この強誘電体バルクの T_c 、つまり誘電率の最大点 T_m はそれぞれの物質によって定まっており、印加電場の周波数によって誘電率の最大点が変わることは無く、 $T_c=T_m$ である。これを強誘電体のバルクでは「誘電物性に周波数依存性が無い」と言う。ところがこの強誘電体をナノメートルのサイズまで小さくしていくと、この T_m はバルクの T_c より低くなり、印加電場の周波数によって変化する。これを「誘電物性が周波数依存性を持つ」と言う。

「誘電物性が周波数依存性を持つ」ような強誘電体ナノ結晶では T_m の周波数依存性のみならず、詳しい測定を行うと次に示すような誘電率温度依存性のヒステリシスやヒステリシスの周波数依存性までが観測される。

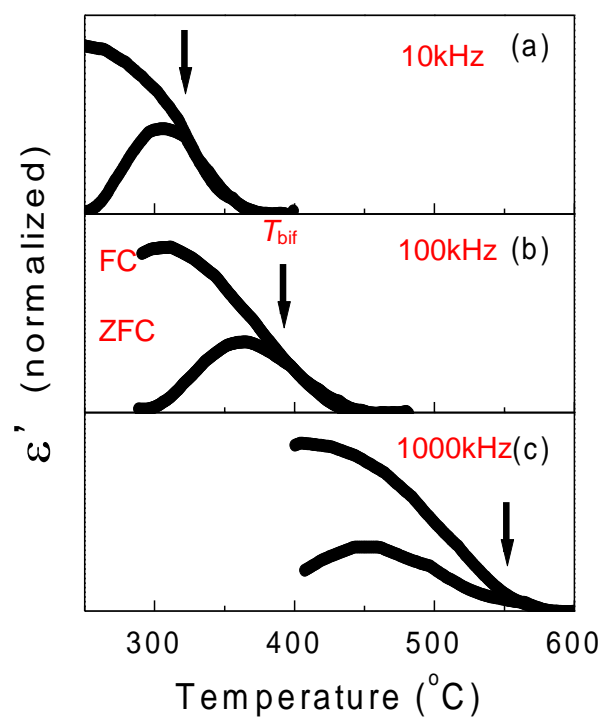
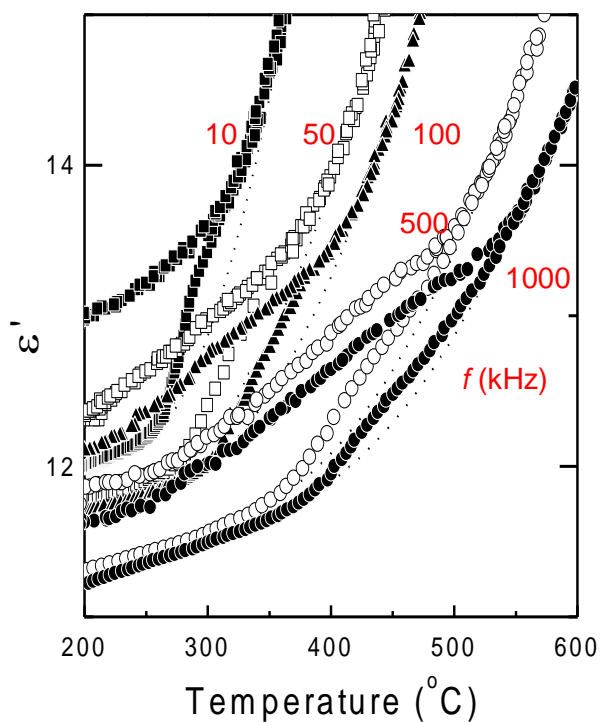
我々の研究によって明らかとなった強誘電体ナノ結晶の誘電物性の周波数依存性の起源は単一ドメイン構造強誘電体ナノ結晶の二谷構造ポテンシャルに由来するものであり、次の模式図に示すような誘電率温度依存性の周波数特性を示すことになる。



ナノ粒子の $T_m < \text{バルクの } T_c (655^\circ\text{C})$



周波数に依存した T_m



各周波数における冷却履歴依存性(FCとZFCの分枝)

最後に半導体ナノ粒子を取りあげる。既に人工超格子の分野で良く知られている量子閉じこめによる光吸収端の短波長化(ブルーシフト)は、ナノ粒子では半導体のバンドギャップがバルクのそれに比べて大きくなること(ワイドバンドギャップ化)を示唆しており、ナノサイズ効果として興味深い。

まず一次元の自由電子を考える。図104に示すように、質量 m の電子が長さ L の線上に、その端にある無限大の障壁によって束縛されている。

つまり、 x は0と L までの間の値をとり、そのときポテンシャルエネルギー U は零である。 $x=0$ と $x=L$ でポテンシャルエネルギー U は無限大、そのとき電子の波動関数 $\psi_n(x)$ は $\psi_n(x)=0$ となる。

$$H\psi_n = (-\hbar^2/2m)\Delta\psi_n = E_n\psi_n, \quad E > 0 \text{ で } E = \hbar^2 k^2/2m \text{ とすると } \Delta\psi_n = -k^2\psi_n$$

$$\text{一般解は } \psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad \nabla\psi = ikAe^{ikx} - ikBe^{-ikx}, \quad \Delta\psi = -k^2Ae^{ikx} - k^2Be^{-ikx} = -k^2\psi$$

$$x=0 \text{ で } \psi=0 \text{ より、 } \psi(0) = Ae^{ik(0)} + Be^{-ik(0)}, \text{ よって } A = -B$$

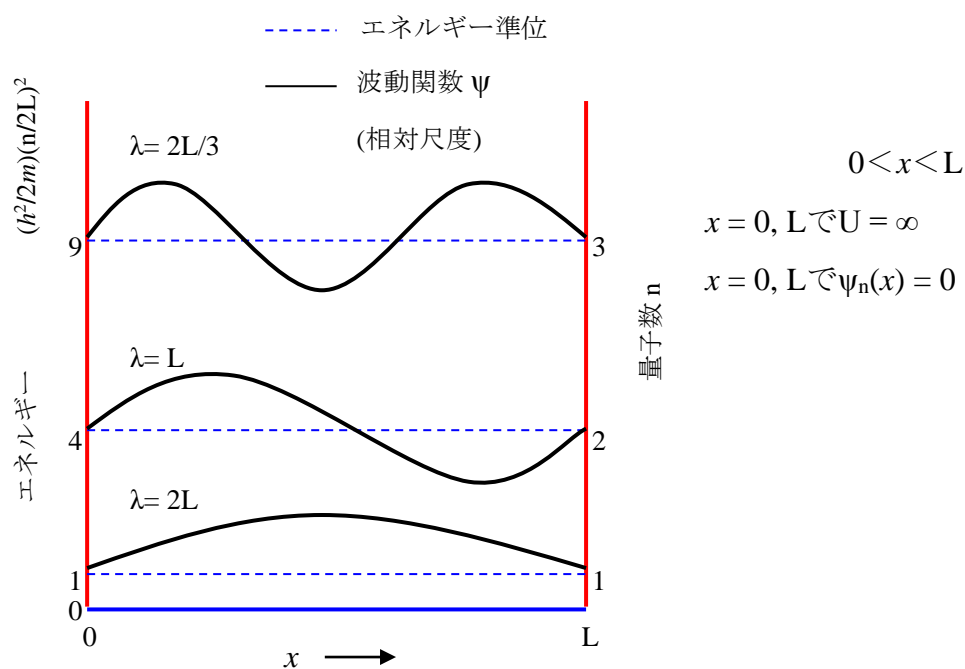


図 104

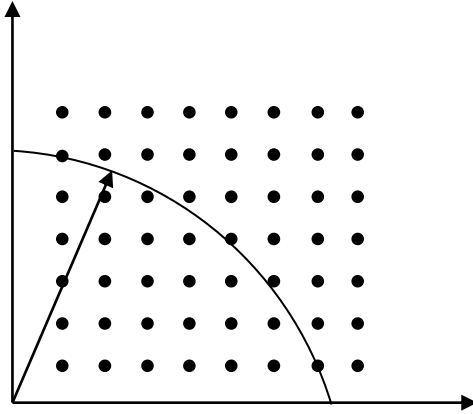
$$\text{ゆえに、} \psi = -B(\cos kx + i \sin kx) + B(\cos kx - i \sin kx) = -2(Bi \sin kx)$$

可能な解の形は $\sin kx$ 、 $x=L$ で $\psi=0$ より $\sin k(L)=0$ 、即ち $kL = n\pi$ ($n=1, 2, 3, \dots$)、

よって $\psi_n = C \sin(n\pi x/L)$ 、ここで $k = n\pi/L$ を $E = (\hbar^2/2m)k^2$ に代入すると $E_n = (\hbar^2/2m)(n\pi/L)^2 = (\hbar^2/8m)(n/L)^2$ ($n=1, 2, 3, \dots$)となる。ここで n は量子数である。 $n=1$ はエネルギー最底の基底状態、 $n=2, 3, \dots$ は励起状態で、そのエネルギーは $n=1$ の4倍、9倍、...となる。

一次元電子系の基底状態 ($n=1$) のエネルギー $E_1 = (\hbar^2/2m)(\pi/L)^2$ はポテンシャルエネルギーの最小値 $U=0$ より大きく、このエネルギー差 ($E_1 - U$) を零点振動エネルギーと呼ぶ。

次に三次元の自由電子(箱の中の粒子)に拡張する。一次元の自由電子に倣って立方体結晶の一辺の長さを L とする。井戸の中に存在する電子の波動関数は定常波で、
 $\psi(x,y,z) = C \sin(n_x \pi x/L) \sin(n_y \pi y/L) \sin(n_z \pi z/L)$ ここで、 n_x, n_y, n_z は1以上の整数である。
 この場合のエネルギー準位は $E(n_x, n_y, n_z) = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ となる。



$R^2 \equiv n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = (8mL^2/\hbar^2)E$ で示すように、
 量子数 (n_x, n_y, n_z) の各組合わせを立方体の
 各点として考える。
 各格子点是一个の軌道状態と対応する。

図 105 各自由電子の状態が格子点 (n_x, n_y) として表される。
 原点からの距離 R はエネルギーを与える。

一個のエネルギー準位が多くの状態に対応する場合があります、整数値(112)、(121)、(211)は全て異なった波動関数を表すにもかかわらず、同じエネルギー準位に対応する。このような場合、そのエネルギー準位は三重に縮退していると言う。

状態密度DOSは、単位体積、単位エネルギー幅あたりの状態数 $N(E)$ である。全電子密度は $N(E)$ を最高被占準位 E_m まで積分したものであるから、全電子数を与える式を E で微分し、三次元電子系なら単位体積で、二次元電子系なら単位面積で、一次元電子系なら単位長さで割ることによりそれぞれの状態密度が得られる。

あるエネルギー E を持つ状態の全ては、 k 空間で原点から R だけ離れた格子点で表わされる。 n_x, n_y, n_z については正の値のみが許されるので、あるエネルギー E_m より下にある軌道数は、三次元電子系なら E_m に対する半径 R_m の球の正の1/8球内の点を数えることにより得られる。点の数は単に1/8球の体積となり、スピンの関係各固有状態が二重縮退しているとすれば E_m 以下に入り得る電子の数 N はこの量子状態数の2倍になる。

点の数は、二次元電子系なら半径 R_m の1/4円の面積、一次元電子系なら長さ R_m の直線の1/2の長さとなる。

因みにフェルミエネルギーは N 個の電子によって占められたエネルギー準位の中で最高の準位のエネルギーであるので、 $E_F = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)n_F = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)(N/2)^2$

・三次元自由電子系の状態密度、

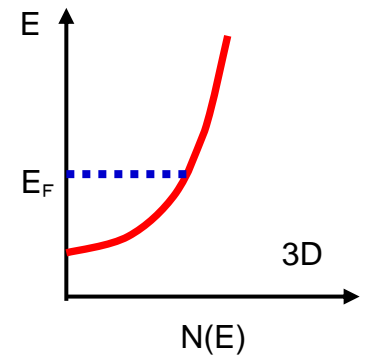
$$E(n_x, n_y, n_z) = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)R^2$$

全電子数 $N = 2 \cdot (1/8) \cdot (4\pi/3)R^3 = (2m)^{3/2}(L^3/3\pi^2\hbar^3)E^{3/2}$ より、

$$\partial N / \partial E = (3/2)(2m)^{3/2}(L^3/3\pi^2\hbar^3)E^{1/2} = (2^{1/2}m^{3/2})(L^3/\pi^2\hbar^3)E^{1/2},$$

これを単位体積 L^3 で割ると $N(E) = (2^{1/2}m^{3/2}/\pi^2\hbar^3)E^{1/2}$ となる。

三次元バンドの状態密度はエネルギーの $1/2$ 乗に比例する
(放物線バンド) ことが分かる。



・二次元自由電子系 (量子井戸) の状態密度、

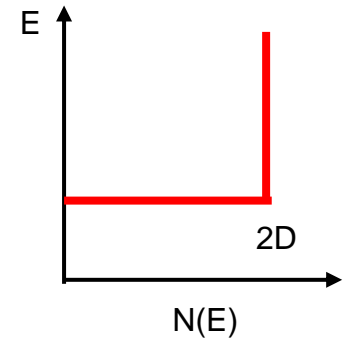
$$E(n_x, n_y) = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)(n_x^2 + n_y^2) = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)R^2$$

全電子数 $N = 2 \cdot (1/4) \cdot \pi R^2 = (mL^2/\pi\hbar^2)E$ より、

$$\partial N / \partial E = mL^2/\pi\hbar^2, \text{ これを単位面積 } L^2 \text{ で割ると}$$

$$N(E) = m/\pi\hbar^2 \text{ となる。}$$

二次元バンドの状態密度はある定数となることが分かる。



・一次元自由電子系 (量子細線) の状態密度、

$$E(n_x) = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)(n_x^2) = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)R^2$$

全電子数 $N = 2 \cdot (1/2) \cdot (2mL^2/\pi^2\hbar^2)^{1/2}E^{1/2}$ より、

$$\partial N / \partial E = (1/2)(2m)^{1/2}(L/\pi\hbar)E^{-1/2}, \text{ これを単位長さ } L$$

$$\text{で割ると } N(E) = (m^{1/2}/2^{1/2}\pi\hbar)E^{-1/2} \text{ となる。}$$

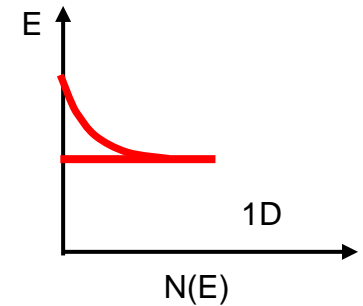


図106に示すように、量子井戸中に閉じこめられた電子は放物線バンドではなく、階段準位を形成する。よってそのバンドギャップはバルクのそれに比べて増大し、光吸収端のエネルギーはバルクのそれに比べて短波長側へシフトする。

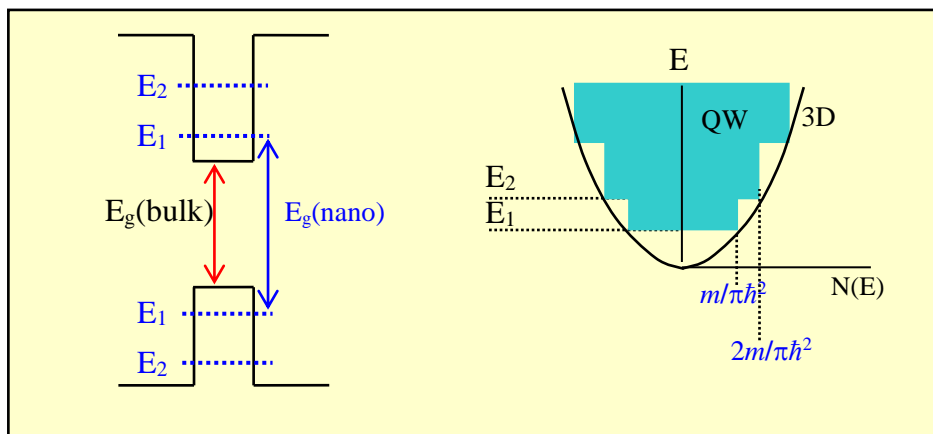


図 106

付録1

s バンド電子のエネルギーを求める $E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - \gamma \sum \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)]$ 式の立方格子への適用
筒井 路, 私信 (2006)

解 1

原子 m は原点とした原子 j の最隣接位置にあり、その位置はベクトル $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = (x, y, z)$ で示される。

$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ より $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = k_x x + k_y y + k_z z$ である。

ド・モアブルの定理より、

$$\begin{aligned} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] &= \cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] + i\sin[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] \\ &= \cos(k_x x + k_y y + k_z z) + i\sin(k_x x + k_y y + k_z z) \end{aligned}$$

右辺の2項はそれぞれ

$$\begin{aligned} \cos(k_x x + k_y y + k_z z) &= \cos(k_x x)\cos(k_y y)\cos(k_z z) - \sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z) \\ &\quad - \sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z) - \cos(k_x x)\cos(k_y y)\cos(k_z z) \\ i[\sin(k_x x + k_y y + k_z z)] &= i[\sin(k_x x)\cos(k_y y)\cos(k_z z) + \cos(k_x x)\sin(k_y y)\cos(k_z z) \\ &\quad + \cos(k_x x)\cos(k_y y)\cos(k_z z) - \sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)] \text{ と展開できる。} \end{aligned}$$

ここで、 $A = -\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)$, $B = -\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)$

$$C = -\cos(k_x x)\cos(k_y y)\cos(k_z z), \quad D = i[\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)],$$

$$E = i[\cos(k_x x)\cos(k_y y)\cos(k_z z)], \quad F = i[\cos(k_x x)\cos(k_y y)\cos(k_z z)],$$

$$G = -i[\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)], \quad H = \cos(k_x x)\cos(k_y y)\cos(k_z z) \quad \text{とおく。}$$

以下で \sum は m についての総和を表す。

$\sum \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] \cdots (i)$ は最隣接位置にある原子が n 個の場合 $8n$ 個の項を持つ。

•単純立方(sc)格子 (辺長 a)

$$(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$$

(i)は48項からなる。

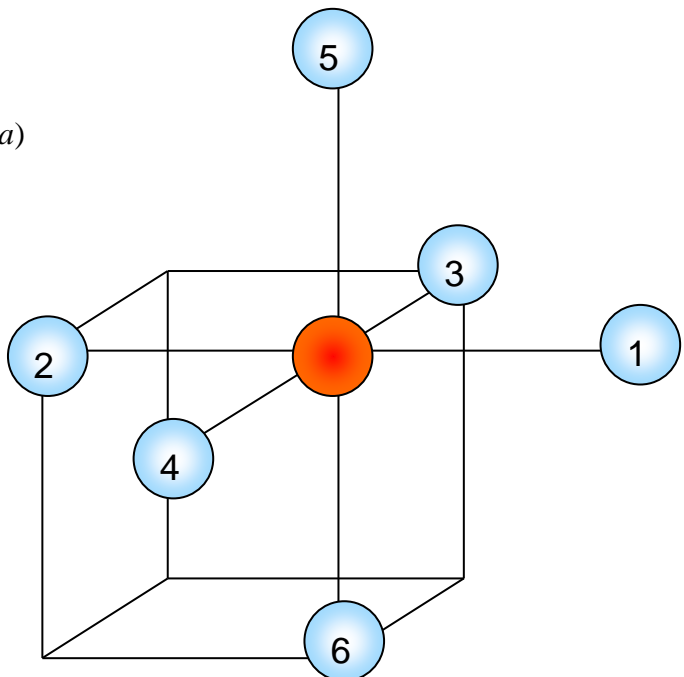
$$(a, 0, 0) \text{ --- } \textcircled{1}, (-a, 0, 0) \text{ --- } \textcircled{2},$$

$$(0, a, 0) \text{ --- } \textcircled{3}, (0, -a, 0) \text{ --- } \textcircled{4},$$

$$(0, 0, a) \text{ --- } \textcircled{5}, (0, 0, -a) \text{ --- } \textcircled{6}$$

とにおいて(i)を求める。

\sin は奇関数なので、原点(原子 j)について対称な点の存在により、以下の組み合わせで打ち消し合う。(但し、 A, B, C, G の各項については $\sin 0 = 0$ である



ことによっても消える。)

$$A①—A②、A③—A④、B①—B②、B⑤—B⑥、C③—C④、C⑤—C⑥$$

$$D①—D②、E③—E④、F⑤—F⑥、G①—G②、G③—G④、G⑤—G⑥ \quad (24項)$$

cosは偶関数なので、以下の18項は $\sin 0 = 0$ であることによつてのみ消える。

$$A⑤ = A⑥、B③ = B④、C① = C②、D③ = D④、D⑤ = D⑥、E① = E②、$$

$$E⑤ = E⑥、F① = F②、F③ = F④$$

よつて、残るのはHの6項のみとなる。

$$\text{故に、} (i) = \sum H = 2[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

•体心立方(bcc)格子 (辺長 a)

$$(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = (a/2)(1, \pm 1, 1), (a/2)(-1, \pm 1, 1), (a/2)(1, \pm 1, -1), (a/2)(-1, \pm 1, -1)$$

(i)は64項からなる。

$$(a/2)(1, 1, 1) - ①, (a/2)(1, 1, -1) - ⑤,$$

$$(a/2)(1, -1, 1) - ②, (a/2)(1, -1, -1) - ⑥,$$

$$(a/2)(-1, 1, 1) - ③, (a/2)(-1, 1, -1) - ⑦,$$

$$(a/2)(-1, -1, 1) - ④, (a/2)(-1, -1, -1) - ⑧$$

とにおいて(i)を求める。

Aの各項は、 z 軸の周りに $\pm(\pi/2)$ 回転させた位置にある点の存在により、以下の組み合わせで打ち消し合う。

$$A①—A②、A③—A④、A⑤—A⑥、A⑦—A⑧$$

$$(\text{または、} A①—A③、A②—A④、A⑤—A⑦、A⑥—A⑧)$$

Bの各項は、 y 軸の周りに $\pm(\pi/2)$ 回転させた位置にある点の存在により、以下の組み合わせで打ち消し合う。

$$B①—B③、B②—B④、B⑤—B⑦、B⑥—B⑧$$

$$(\text{または、} B①—B⑤、B②—B⑥、B④—B⑧、B③—B⑦)$$

Cの各項は、 x 軸の周りに $\pm(\pi/2)$ 回転させた位置にある点の存在により、以下の組み合わせで打ち消し合う。

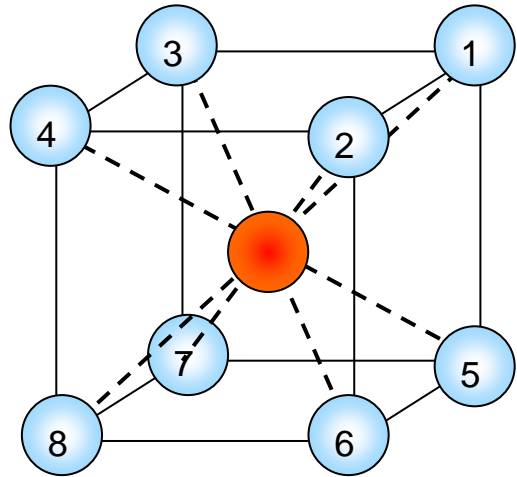
$$C①—C⑤、C②—C⑥、C③—C⑦、C④—C⑧$$

$$(\text{または、} C①—C②、C③—C④、C⑤—C⑥、C⑦—C⑧) \quad (24項)$$

Dの各項は、 $y-z$ 面について対称な点の存在により打ち消し合う。

$$D① = D② = D⑤ = D⑥ = i\{\sin[(k_x a)/2]\sin[(k_y a)/2]\sin[(k_z a)/2]\}$$

$$D③ = D④ = D⑦ = D⑧ = -i\{\sin[(k_x a)/2]\sin[(k_y a)/2]\sin[(k_z a)/2]\}$$



Eの各項は $x-z$ 面について対称な点の存在、Fの各項は $x-y$ 面について対称な点の存在により、それぞれ同様に打ち消し合う。(24項)

Gの各項は、面 $x-y=0$ 上の点と面 $x+y=0$ 上の点の存在により打ち消し合う。

$$G① = G④ = G⑥ = G⑦ = -i\{\sin[(k_x a)/2]\sin[(k_y a)/2]\sin[(k_z a)/2]\}$$

$$G② = G③ = G⑤ = G⑧ = i\{\sin[(k_x a)/2]\sin[(k_y a)/2]\sin[(k_z a)/2]\}$$

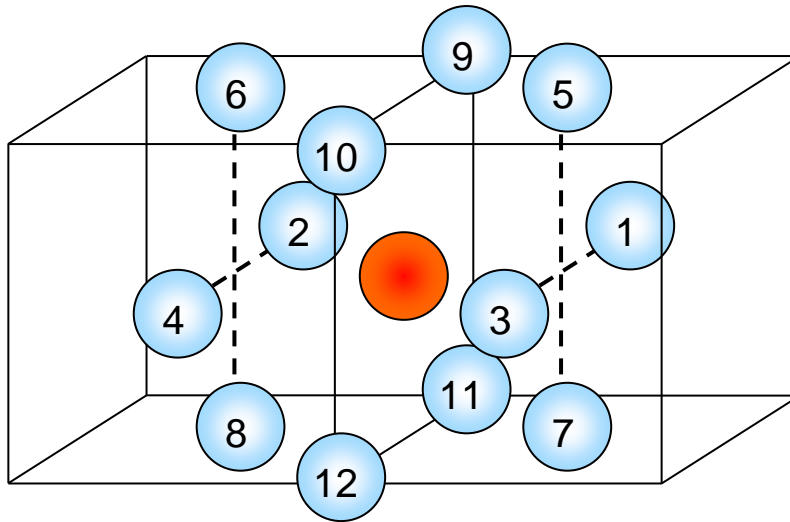
(①、④、⑤、⑧)は $x-y=0$ 上の点。(②、③、⑥、⑦)は $x+y=0$ 上の点(8項)

よって、残るのはHの8項のみとなる。

$$\begin{aligned} \text{故に、} (i) &= \sum H = \sum \{\cos[(k_x a)/2]\cos[(k_y a)/2]\cos[(k_z a)/2]\} \\ &= 8 \cos[(k_x a)/2]\cos[(k_y a)/2]\cos[(k_z a)/2] \end{aligned}$$

•面心立方(fcc)格子 (辺長 a)

$$\begin{aligned} (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) &= (a/2)(\pm 1, 1, 0), (a/2)(\pm 1, -1, 0), (a/2)(\pm 1, 0, 1), (a/2)(\pm 1, 0, -1), \\ &\quad (a/2)(0, \pm 1, 1), (a/2)(0, \pm 1, -1) \end{aligned}$$



(i)は96項からなる。

$$(a/2)(1, 1, 0) \text{ --- ①, } (a/2)(1, 0, -1) \text{ --- ⑤, } (a/2)(0, 1, 1) \text{ --- ⑨}$$

$$(a/2)(-1, 1, 0) \text{ --- ②, } (a/2)(-1, 0, 1) \text{ --- ⑥, } (a/2)(0, -1, 1) \text{ --- ⑩}$$

$$(a/2)(1, -1, 0) \text{ --- ③, } (a/2)(1, 0, -1) \text{ --- ⑦, } (a/2)(0, 1, -1) \text{ --- ⑪}$$

$$(a/2)(-1, -1, 0) \text{ --- ④, } (a/2)(-1, 0, 1) \text{ --- ⑧, } (a/2)(0, -1, -1) \text{ --- ⑫}$$

とにおいて(i)を求める。

Aの各項は、 $y-z$ 面または $x-z$ 面について対称な点の存在により、以下の組み合わせで打ち消し合う。(但し、A⑤～⑫については $\sin 0 = 0$ であることによっても消える。)

$$\begin{aligned} &A① \text{---} A②, A③ \text{---} A④, (\text{または、} A① \text{---} A③, A② \text{---} A④), A⑤ \text{---} A⑥, A⑦ \text{---} A⑧, \\ &A⑨ \text{---} A⑩, A⑪ \text{---} A⑫ \end{aligned}$$

Bの各項は、 $x-y$ 面または $y-z$ 面について対称な点の存在により、以下の組み合わせで打ち消し合う。(但し、B①～④、B⑨～⑫については $\sin 0 = 0$ であることによっても消える。)

$$\begin{aligned} & \text{B①—B②、B③—B④、B⑤—B⑥、B⑦—B⑧、(または、B⑤—B⑦、B⑥—B⑧)} \\ & \text{B⑨—B⑪、B⑩—B⑫} \end{aligned}$$

Cの各項は、 $x-z$ 面または $x-y$ 面について対称な点の存在により、以下の組み合わせで打ち消し合う。(但し、C①～⑧については $\sin 0 = 0$ であることによっても消える。)

$$\begin{aligned} & \text{C①—C③、C②—C④、C⑤—C⑦、C⑥—C⑧、C⑨—C⑪、C⑩—C⑫} \\ & \text{(または、C⑨—C⑩、C⑪—C⑫)} \end{aligned} \quad (36\text{項})$$

D、E、Fの項の以下の組み合わせは、それぞれ $y-z$ 面、 $x-z$ 面、 $x-y$ 面について対称な点の存在によりそれぞれ打ち消し合う。

$$\begin{aligned} & \text{D①—D②、D③—D④、D⑤—D⑥、D⑦—D⑧} \\ & \text{E①—E③、E②—E④、E⑨—E⑩、E⑪—E⑫} \\ & \text{F⑤—F⑦、F⑥—F⑧、F⑨—F⑪、F⑩—F⑫} \end{aligned} \quad (24\text{項})$$

以下の12項は、 $\sin 0 = 0$ であることによつてのみ消える。

$$\text{D⑨} = \text{D⑩} = \text{D⑪} = \text{D⑫}, \text{E⑤} = \text{E⑥} = \text{E⑦} = \text{E⑧}, \text{F①} = \text{F②} = \text{F③} = \text{F④}$$

Gの各項は、各軸の周りに $\pm(\pi/2)$ 回転させた位置にある点の存在により、以下の組み合わせで打ち消し合う。但し、 $\sin 0 = 0$ であることによつても消える。

$$\begin{aligned} & \text{G①—④}(z\text{軸の周りの回転})、\text{G⑤—⑧}(y\text{軸の周りの回転})、\text{G⑨—⑫}(x\text{軸の周りの回転}) \\ & \quad (12\text{項}) \end{aligned}$$

よつて、残るのはHの12項のみである。

$$\begin{aligned} \text{H①} &= \text{H②} = \text{H③} = \text{H④} = \cos[(k_x a)/2] \cos[(k_y a)/2] \\ \text{H⑤} &= \text{H⑥} = \text{H⑦} = \text{H⑧} = \cos[(k_z a)/2] \cos[(k_x a)/2] \\ \text{H⑨} &= \text{H⑩} = \text{H⑪} = \text{H⑫} = \cos[(k_y a)/2] \cos[(k_z a)/2] \end{aligned}$$

故に、 $(i) = \sum H$

$$= 4\{\cos[(k_x a)/2] \cos[(k_y a)/2] + \cos[(k_y a)/2] \cos[(k_z a)/2] + \cos[(k_z a)/2] \cos[(k_x a)/2]\}$$

解 2

最隣接原子 m には、原点(原子 j)について点対称な点が存在する。その位置を示すベクトルを \mathbf{r} とすると、 $\mathbf{r} = -(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = (-x, -y, -z)$ 、よつて $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = -k_x x - k_y y - k_z z$

$$\begin{aligned} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) &= \cos(-k_x x - k_y y - k_z z) + i \sin(-k_x x - k_y y - k_z z) \\ &= \cos(k_x x + k_y y + k_z z) - i \sin(k_x x + k_y y + k_z z) \end{aligned}$$

$$\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] = \cos(k_x x + k_y y + k_z z) + i \sin(k_x x + k_y y + k_z z)$$

奇関数 \sin の含まれる項は原点について点対称な点の組み合わせで打ち消し合うから、

$\Sigma \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] = \Sigma [\cos(k_x x + k_y y + k_z z)]$ とかける。

また、 \mathbf{m} を各軸について $\pm(\pi/2)$ 回転させた位置に点が存在する。回転は、各軸の正方向から見て反時計回りを正方向とする。

ある軸の周りの θ 回転を 2×2 行列で表すと、 $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$

例として z 軸の周りの θ 回転を 3×3 行列で表すと、 $\mathbf{P}_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

ベクトル $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)$ を z 軸の周りに $\pm(\pi/2)$ 回転させたベクトルを $\mathbf{q}_z \pm$ とすると、

$$\mathbf{q}_z \pm = \mathbf{P}_z(\theta) \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = \begin{pmatrix} 0 & \mp 1 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mp y \\ \pm x \\ z \end{pmatrix}$$

Aの項は、 x, y 軸成分には奇関数 \sin 、 z 軸成分には偶関数 \cos が掛かっているから、元のベクトル $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)$ が示す位置にある点のA項と、 $\mathbf{q}_z +$ または $\mathbf{q}_z -$ が示す位置にある点のA項は打ち消し合う。

同様に、ベクトル $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)$ を、 x 軸の周りに $\pm(\pi/2)$ 回転させたベクトルを $\mathbf{q}_x \pm$ 、 y 軸の周りに $\pm(\pi/2)$ 回転させたベクトルを $\mathbf{q}_y \pm$ とすると、

$$\mathbf{q}_x \pm = \mathbf{P}_x(\theta) \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = \begin{pmatrix} x \\ \pm y \\ \mp z \end{pmatrix} \quad \mathbf{q}_y \pm = \mathbf{P}_y(\theta) \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = \begin{pmatrix} \mp x \\ y \\ \pm z \end{pmatrix}$$

Cの項は、 y, z 軸成分には奇関数 \sin 、 x 軸成分には偶関数 \cos が掛かっているから、元のベクトル $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)$ が示す位置にある点のC項と $\mathbf{q}_x +$ または $\mathbf{q}_x -$ が示す位置にある点のC項は打ち消し合う。

Bの項は、 x, z 軸成分には奇関数 \sin 、 y 軸成分には偶関数 \cos が掛かっているから、元のベクトル $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)$ が示す位置にある点のB項と $\mathbf{q}_y +$ または $\mathbf{q}_y -$ が示す位置にある点のB項は打ち消し合う。

以上の理由から、Hの項だけが残る。

よって、 $(i) = \Sigma \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)]$

$$= \Sigma H$$

$$= \Sigma [\cos(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z)]$$

解 3

最隣接原子 \mathbf{m} には、原点(原子 \mathbf{j})について点対称な点が存在する。その点の位置を示すベクトルを \mathbf{r} とすると、 $\mathbf{r} = -(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = (-x, -y, -z)$ $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = -k_x x - k_y y - k_z z$

$$\begin{aligned}\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) &= \cos(-k_x x - k_y y - k_z z) + i\sin(-k_x x - k_y y - k_z z) \\ &= \cos(k_x x + k_y y + k_z z) - i\sin(k_x x + k_y y + k_z z)\end{aligned}$$

$$\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] = \cos(k_x x + k_y y + k_z z) + i\sin(k_x x + k_y y + k_z z)$$

奇関数 \sin が掛かる項は、原点について点対称な点の組み合わせで打ち消し合うから、

$$\begin{aligned}\sum \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] &= \sum [\cos(k_x x + k_y y + k_z z)] \\ &= \sum (\mathbf{H} + \mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C}) \quad \text{といえる。}\end{aligned}$$

z 座標を固定すると、面 $z = \mathbf{b}$ 上の点全体は点 $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mathbf{b} \end{pmatrix}$ について点対称である。

x 座標または y 座標を固定した場合も同様のことがいえる。

\mathbf{B} と \mathbf{C} の項のみ和をとると、 \mathbf{B} と \mathbf{C} の項は x 軸成分または y 軸成分に奇関数 \sin が掛かっているから、点対称な点の組み合わせで打ち消し合う。

$$\begin{aligned}\sum_z \sum_{x,y} \mathbf{B} &= \sum_z \sum_{x,y} [-\sin(k_x) \cos(k_y) \sin(k_z)] = 0 \\ \sum_z \sum_{x,y} \mathbf{C} &= \sum_z \sum_{x,y} [-\cos(k_x) \sin(k_y) \sin(k_z)] = 0\end{aligned}$$

x 座標または y 座標を固定して \mathbf{A} の項のみ和をとると、 \mathbf{A} の項は x, y 軸成分に奇関数 \sin が掛かっているから、 \mathbf{B} と \mathbf{C} の項と同様に打ち消し合う。

$$\begin{aligned}\sum_y \sum_{x,z} \mathbf{A} &= \sum_y \sum_{x,z} [-\sin(k_x) \sin(k_y) \cos(k_z)] = 0 \\ \sum_y \sum_{x,z} \mathbf{A} &= \sum_y \sum_{x,z} [-\sin(k_x) \sin(k_y) \cos(k_z)] = 0\end{aligned}$$

よって、 \mathbf{H} の項だけが残る、

$$\begin{aligned}\sum \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)] &= \sum \mathbf{H} \\ &= \sum [\cos(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z)] \quad \text{となる。}\end{aligned}$$

付録2

金属の電気伝導と誘電関数他

1. 金属の電気伝導

ドルーデ(Drude)モデルの仮定

- (1) 衝突の間の電子－電子相互作用を無視する。(独立電子近似)
- (2) 衝突の間の電子－イオン相互作用を無視する。(自由電子近似)
- (3) 1個の電子は平均時間当り確率 $1/\tau$ で衝突する。即ち、無限小の時間間隔 dt の間に電子が衝突する確率は dt/τ である。 τ は緩和時間、衝突時間、平均自由時間とよばれ、1個の電子は衝突までに平均して τ だけ進む。
- (4) 電子は衝突により周囲と熱平衡になる。

2. 金属の自由電子モデル(free electron model)

原子の価電子(valence electron)は伝導電子(conduction electron)となり、金属の中を自由に動きまわる。 N 個の原子からできた1価金属は N 個の伝導電子と N 個の正イオン殻を持つ。

3. 自由電子フェルミ気体(free electron Fermi gas)

パウリ原理に従う自由電子気体を意味する。伝導電子は周期的(periodic)格子上に配列したイオン殻によっては散乱されず、物質波は周期構造の中を自由に伝播する。伝導電子は他の伝導電子によって、まれに散乱されるだけである。

電子気体の密度 n 、質量密度 ρ_m (g/cm³)、原子量 A_w (g/mol)とすると ρ_m/A_w (mol/cm³)、よって価電子数を Z とすると伝導電子密度 n は $n = N/V = (6 \times 10^{23}) \times (\rho_m/A_w) \times Z$ (個/cm³) で与えられ、 10^{22} 個/cm³程度の桁となる。

r_s は1個の伝導電子が占める体積を球に置き換えたときの半径で、 $V/N = 1/n = 4\pi r_s^3/3$ によって、 $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$

基底状態にある水素原子の半径、ボーア半径 $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529 \times 10^{-8}$ cm、は原子間距離を表わすのによく用いられ、 r_s/a_0 は大抵の場合2-3である。

4. 直流伝導度($V = IR$, $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$)

長さ L 、断面積 A の針金に一樣な電流 I が流れるとき電流密度は $\mathbf{j} = I/A$ 、針金に沿った電位差は $V = EL$ 、よって $V = \rho j L = \rho L I/A$ 、ゆえに $R = \rho L/A$ である。

密度 n の電子が速度 \mathbf{v} で動くとき、電子は dt の間に $\mathbf{v}dt$ だけ進むから、 $n(\mathbf{v}dt)A$ 個の電子が断面積 A を通過する。これに電荷 $-e$ をかけると、時間 dt の間に A を通過する電荷は $-ne\mathbf{v}A dt$ となり、電流密度は $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$ である。

電場 \mathbf{E} があるとき、電子は電場と反対方向に平均速度をもつ。

$$\mathbf{f} = m \frac{d}{dt} \mathbf{v} = -e\mathbf{E}, \quad d\mathbf{v} = (-e/m)\mathbf{E}dt, \quad \mathbf{v}(t) - \mathbf{v}(0) = (-e/m)\mathbf{E}t,$$

平均自由時間 τ に対する速度 \mathbf{v}_{ave} は $\mathbf{v}_{\text{ave}} = -e\tau\mathbf{E}/m$, $\mathbf{j} = (-ne)(-e\tau\mathbf{E}/m) = (ne^2\tau/m)\mathbf{E}$

$$\sigma = 1/\rho \text{ において } \mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}, \quad \sigma = ne^2\tau/m, \quad \text{よって、} \tau = \sigma m/ne^2 = m/\rho ne^2$$

衝突と衝突の間に電子が進む平均距離は平均自由行程 $\Lambda = v_{\text{ave}}\tau$ である。

個々の電子衝突の効果は1個の電子当りの運動量を表わす運動方程式に摩擦による減衰項

を入れることであるから、 $m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}$, $\mathbf{f} = m \frac{d}{dt} \mathbf{v} = \hbar \frac{d}{dt} \mathbf{k} = -e\mathbf{E}$ に $\frac{m\mathbf{v}}{\tau}$ を入れて、
 $\mathbf{f} = m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e\mathbf{E}$ となる。

ここで一様な磁場を加えると、電子に作用するローレンツ力は $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ である。

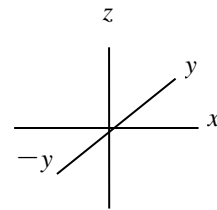
$$\text{よって、} m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

重要な場合は磁場 \mathbf{B} が z 軸方向にあるときで、

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x = -e(E_x + v_y B)$$

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = -e(E_y - v_x B)$$

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z = -eE_z$$



静電場では時間微分は0であるから、

$$v_x = (\tau/m)(-eE_x) + (\tau/m)(-ev_y B) = -(e\tau/m)E_x - (eB/m)\tau v_y = -(e\tau/m)E_x - \omega_c \tau v_y$$

$$v_y = (\tau/m)(-eE_y) - (\tau/m)(+ev_x B) = -(e\tau/m)E_y + (eB/m)\tau v_x = -(e\tau/m)E_y + \omega_c \tau v_x$$

$$v_z = (\tau/m)(-eE_z)$$

ここで $\omega_c \equiv eB/m$ はサイクロトロン周波数である。

$$-ne\tau/m \text{ を掛け、} (-ne\tau/m)v_x = (-ne\tau/m)(-e\tau/m)E_x - (-ne\tau/m)(\omega_c \tau v_y)$$

$$= (ne^2\tau^2/m^2)E_x + (ne^2\tau^2/m)(B/m)v_y$$

$$(-ne)v_x = (ne^2\tau/m)E_x + (ne^2\tau/m)Bv_y$$

$$j_x = \sigma_0 E_x + \sigma_0 B v_y = \sigma_0 E_x - j_y \tau \omega_c \quad \therefore \sigma_0 E_x = j_x + \tau \omega_c j_y$$

$$(-ne\tau/m)v_y = (-ne\tau/m)(-e\tau/m)E_y + (-ne\tau/m)(\omega_c \tau v_x)$$

$$(-nev_y) = (ne^2\tau/m)E_y + (-nev_x)\omega_c \tau$$

$$j_y = \sigma_0 E_y + j_x \omega_c \tau \quad \therefore \sigma_0 E_y = j_y - \tau \omega_c j_x$$

電場 \mathbf{E} 、磁場 \mathbf{B} 中の電子の直流電気伝導度

5. 交流電気伝導度

交流（時間に依存する）電場 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}$

$$\text{電場}\mathbf{E}\text{の下での電子の運動方程式 } m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e\mathbf{E}$$

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} (= \hbar \mathbf{k}) \text{ より、} \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \left(\frac{\mathbf{p}}{\tau} \right) + e\mathbf{E} = 0$$

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t} \text{ とすると、} \frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -i\omega \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}$$

$$-i\omega \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t} + \left[\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}/\tau \right] + e\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t} = 0$$

$$\mathbf{p}(\omega)[(1/\tau) - i\omega] = -e\mathbf{E}(\omega)$$

$$\mathbf{p}(\omega) = [-e\mathbf{E}(\omega)]/[(1/\tau) - i\omega] = [-\tau e\mathbf{E}(\omega)]/(1 - i\omega\tau)$$

ところで、 $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$ だから、 $\mathbf{j}(t) = \mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t}$

$$= (-ne/m)\mathbf{p}(\omega)$$

$$= (-ne/m)\{[-\tau e\mathbf{E}(\omega)]/(1 - i\omega\tau)\}$$

$$= (ne^2\tau/m)\mathbf{E}(\omega)/(1 - i\omega\tau)$$

ここで $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$ とすると $\sigma(\omega) = (ne^2\tau/m)/(1 - i\omega\tau) = \sigma_0/(1 - i\omega\tau)$

$\sigma_0 = (ne^2\tau)/m$ なので、 $\omega = 0$ のとき $\mathbf{j}(0) = \sigma_0\mathbf{E}(0)$ となり、直流の電気伝導度となる。

6. 電子気体の誘電関数

誘電関数は電場 \mathbf{E} と分極 \mathbf{P} を用いて定義される。 $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon\epsilon_0\mathbf{E}$ ここで \mathbf{D} は電気変位である。電子の平均自由行程より電場の波長が大きいとき、即ち電子気体の長波長の誘電応答 $\epsilon(\omega)$ は、電場のなかでの自由電子の運動方程式から得られる。

$$\mathbf{f} = m \frac{d}{dt} \mathbf{v} = m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{x} = -e\mathbf{E}$$

$$x(t) = x(\omega)e^{-i\omega t} \text{ として、 } \frac{d}{dt} x(t) = -i\omega x(\omega)e^{-i\omega t} = -i\omega x(t)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} x(t) = -\omega^2 x(\omega)e^{-i\omega t} = -\omega^2 x(t)$$

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t} \text{ として、 } m[-\omega^2 x(\omega)e^{-i\omega t}] = -e\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}$$

$$-m\omega^2 x(\omega) = -e\mathbf{E}(\omega)$$

$$x(\omega) = (e/m\omega^2)\mathbf{E}(\omega)$$

ところで、電子1個の双極子モーメントは $-ex = -e(e/m\omega^2)\mathbf{E}(\omega) = (-e^2/m\omega^2)\mathbf{E}(\omega)$

よって、単位体積当りの双極子モーメントとして定義される分極 \mathbf{P} は、電子の密度を n として $\mathbf{P} = -nex = (-ne^2/m\omega^2)\mathbf{E}$ となる。

周波数 ω に対する誘電関数は、 $\epsilon(\omega) = \mathbf{D}(\omega)/\epsilon_0\mathbf{E}(\omega)$

$$= [\epsilon_0\mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}(\omega)]/\epsilon_0\mathbf{E}(\omega) = 1 + [\mathbf{P}(\omega)/\epsilon_0\mathbf{E}(\omega)] \text{ である。}$$

従って自由電子気体の誘電関数は、 $\epsilon(\omega) = 1 + [\mathbf{P}(\omega)/\epsilon_0\mathbf{E}(\omega)]$

$$= 1 + [(-ne^2/m\omega^2)\mathbf{E}(\omega)]/\epsilon_0\mathbf{E}(\omega)$$

$$= 1 - (ne^2/\epsilon_0 m\omega^2)$$

$$= 1 - (\omega_p^2/\omega^2)$$

$\omega_p^2 = (ne^2/\epsilon_0 m)$ 、これをプラズマ周波数と呼ぶ。

7. 電気伝導再説

$\mathbf{F} = 0$ 図2-1に示すように、 $\mathbf{v} = 0$ を中心として、半径 $v_F = \hbar k_F/m$ の球を電子がぎっしりと詰めており、速度の平均値は球の中心、即ち0で電流は流れない。

$\mathbf{F} \neq 0$ 電子が加速される。 $m(d\mathbf{v}/dt) = -e\mathbf{F}$ (電子の電荷 $-e$)、積分して $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0) - (e\mathbf{F}t/m)$

図2-2に示すように、電子系全体では $\gamma = v_F$ の球がそのままの形で毎秒 eF/m の割合で電場と逆方向へずれていく。

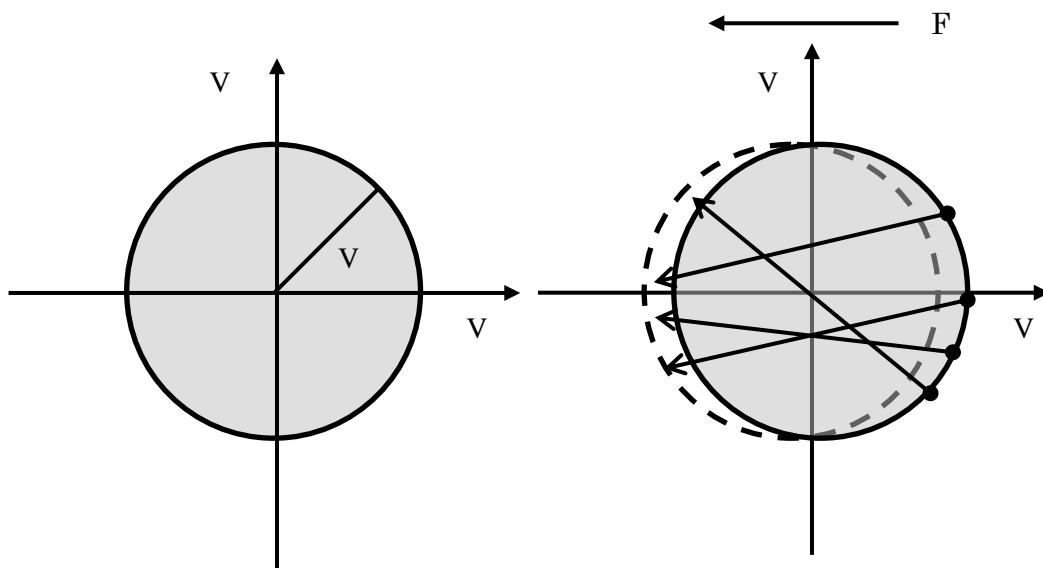


図 2-1

図2-2 電場Fによって電子は電場方向と反対側に加速され実線側にずれる。

電子速度の平均値 \bar{v} (\bar{v} は球の中心に一致)も同様に $dv/dt = -eF/m$ に従って加速されていくが、少し加速されると散乱されてしまう。

散乱前後でのエネルギー変化はほとんどないが、散乱後の運動方向は散乱前とは全く無関係となり、散乱後の速度の(ベクトル的な)平均値は0となる。

従って電場によって与えられた余分な速度 $-eFt/m$ も散乱により失われる。これによって電流の無制限な増加が防止される。

$d\bar{v}/dt = -(eF/m) - (\bar{v}/\tau)$ と書き直し、 $-\bar{v}/\tau$ を散乱項とする。

かかっていた電場Fが $t = 0$ において突然0になったとすると $t > 0$ において $F = 0$ なので $dv/dt = -\bar{v}/\tau$ 。積分すると $\bar{v}(t) = \bar{v}(0)e^{-t/\tau}$ 、ここで τ : 衝突時間である。

散乱時間 $\bar{v}(0)$ は、 $t = 0$ における電子の平均速度であり、電場のないときは平均として速度が0に近づいていく。

一定電場に対する解

$dv/dt = 0$ とおくと、 $\bar{v} = -e\tau F/m$ 即ちFに比例する \bar{v} が得られる。

図2-3の柱中(電子数N、体積V)、電子密度($N/V = n_e$)と速度の積 $n_e \bar{v}$ が単位面積の底面を単位時間中に通過するので、電流密度 $\mathbf{j} = -n_e e \bar{\mathbf{v}} = (n_e e^2 \tau / m) \mathbf{F}$ 、 $\sigma = \mathbf{j} / \mathbf{F} = n_e e^2 \tau / m$ 電子の平均自由行程 Λe を使うと $\tau = \Lambda e / v_F$ 、 $\sigma = n_e e^2 \Lambda e / m v_F$ となる。

普通、電場の力により電子が連続的に加速されて電流が流れ続ける。

電場 \mathbf{F} で電子が受ける力は $-e\mathbf{F}$ である。

$d\mathbf{p}/dt = -e\mathbf{F}$, $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}$, だから

$d\mathbf{k}/dt = -e\mathbf{F}/\hbar$

ある電子について散乱が平均間隔 τ で生じるとすると、この間に各電子の波数は電場により、 $\delta\mathbf{k} = -e\tau\mathbf{F}/\hbar$ だけ増加する。

これは、電場の存在下で保持可能な波数の変化を与える。 $i = -ne\hbar\delta\mathbf{k}/m = (ne^2\tau/m)\mathbf{F}$ により金属中を流れる電流 i が与えられる。電場と電流の関係はオームの法則であるから、電気伝導度は $\sigma = ne^2\tau/m$ で与えられる。

この m を m^* に置き換えて一般化できるが、すべての電子が m^* と言う値を持っていると仮定するのは問題である。後述の様に有効質量は $E(\mathbf{k})$ プロットの曲率に依存するので、バンド内のすべての状態に対して同じではない。 m がほとんど一定とみなせるバンドの底付近に比較的少数の電子が存在する場合には有用な近似となるが、バンドがほとんど満たされている場合は、正孔の考え方の方が簡単である。電場 \mathbf{F} の印加により電子はより負の \mathbf{k} 値へシフトし、正孔はより正の \mathbf{k} 値へシフトする。つまり、各占有電子状態は電場により、より小さな(負の) \mathbf{k} 値へ移行し、非占有状態はより高い(正の) \mathbf{k} 値へ移行する。空の準位は正の電荷と正の質量 m_h を持つ正孔とみなされる。 m_h は抜けた電子の有効質量と関係付けられる。 $m_h = -m^*$

平均散乱時間 τ において各正孔は $\delta\mathbf{k} = +e\tau\mathbf{F}/\hbar$ で与えられる波数変化分だけ加速される。この \mathbf{k} 値を持つ p 個の正孔により運ばれる電流 i は $i = +pe\hbar\delta\mathbf{k}/m_h = (pe^2\tau/m_h)\mathbf{F}$

正孔に対する伝導度は $\sigma = pe^2\tau/m_h$ となり、ほとんど満たされたバンドを持つ固体の電気伝導度は、空準位の数、つまりバンドの正孔の数に比例する。

電子の移動度 μ を $\sigma = ne\mu$ で定義する。よって自由電子モデルでは $\mu = e\tau/m$ となる。温度の上昇によって熱励起された格子振動の数が増し、電子がより効果的に散乱されるようになり、金属では温度上昇に伴い、移動度が減少するため電気伝導度が低下する。半導体では温度上昇によりキャリアー濃度が増える効果の方が大きく、温度上昇に伴い電気伝導度が増大する。

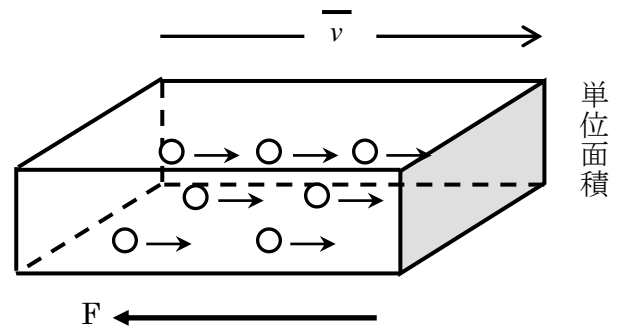


図 2-3

8. ホール効果 (Hall effect)

電流 \mathbf{j} が磁場 \mathbf{B} と直角に流れるとき、 $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$ の方向に($jB\sin\theta$, \mathbf{j} から \mathbf{B} へ右ネジの進行方向で、 $\theta = 90^\circ$ なら jB の大きさ)導体の二つの断面間に発生する電場をホール電場と云う。

電流 j_x が濃度 n の電子(電荷 $-e$)によるものならば、各電子の平均速度 v は、 $v_x = -j_x/ne$ で与えられる。

磁場 B_z によって電子が受ける力 F_y は、 $F_y = ev_x B_z = -j_x B_z/n$ である。電子が x 方向にのみ移動可能な場合は、磁力は y 方向の電場とつり合わなくてはならない。

$$E_y = F_y/e = -j_x B_z/ne$$

ホール係数 R_H $R_H = E_y/j_x B_z = -1/ne$ (e は定義より正で、自由電子に対しては負)

$R_H = +1/pe$ (殆ど満たされているバンドの正孔に対する式、 p は正孔濃度)

ホール係数 $R_H = -1/ne$ より、電子の密度がより小さくなれば係数の値はより大きくなる。

この R_H より電子の密度、キャリアー濃度 n がわかる。 $\sigma = ne\mu$

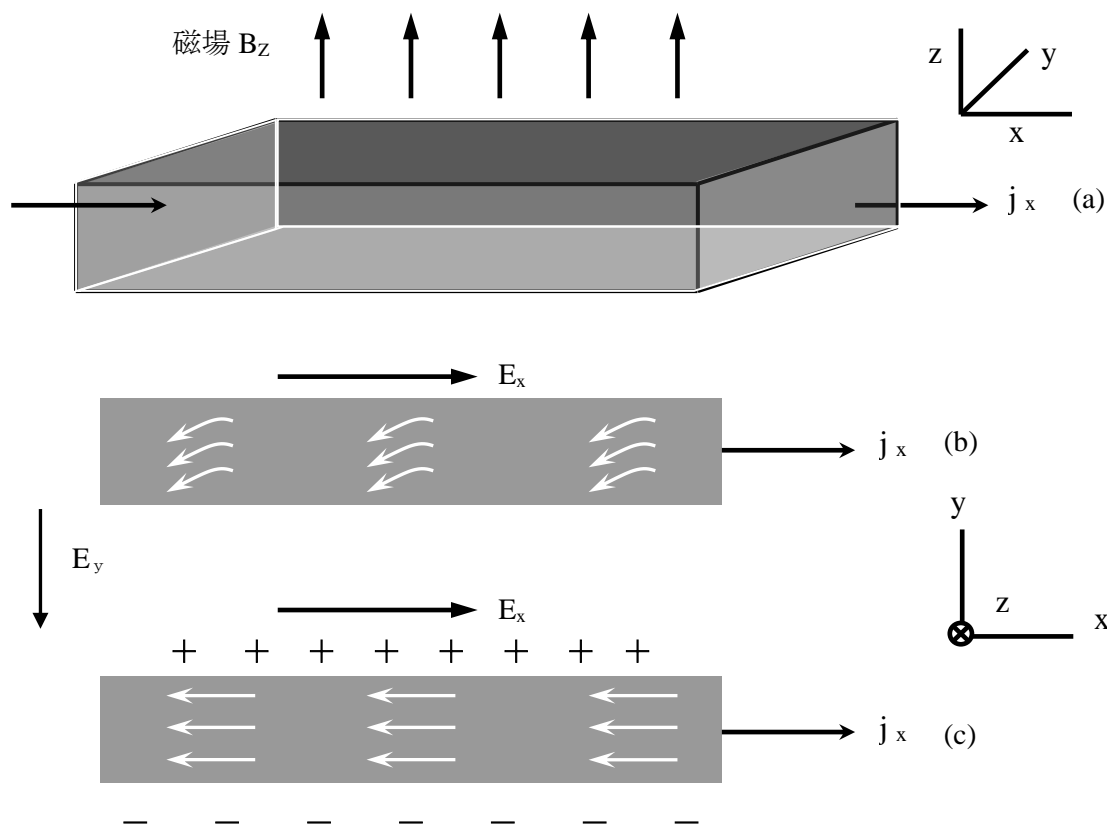


図 2-4 (a)磁場内に四角の断面積を持つ試料において両端につけた電極により電場 E_x を与える。それにより電流密度 j_x の電流が箱の中を流れる。

(b)電場印加直後の負電荷を持つ電子の移動。磁場により電子は y 方向にへ曲げられる。

(c)電子は一方の端に集まり、余分な正イオンが反対面に発生する。その結果、ローレンツ力を丁度打ち消すような縦方向の電場(ホール電場)が発生する。

9. 状態密度DOS

状態密度(density of states) DOSは、単位体積、単位エネルギー幅あたりの状態数 $N(E)$ である。全電子密度は $N(E)$ を最高被占準位 E_m まで積分したものであるから、全電子数を与える式を E で微分し、単位体積で割ることにより状態密度が得られる。

$$\begin{aligned} N &= (8\pi/3)(2mE_m/h^2)^{3/2}(L^3) \\ [\partial/\partial E]N &= (8\pi/3)(L^3/h^3)(2m)^{3/2}(3/2)E_m^{1/2} \\ &= 4\pi(L^3/h^3)(2m)^{3/2}E_m^{1/2} \\ &= 4\pi(2m/h^2)^{3/2}E_m^{1/2}L^3 \end{aligned}$$

これを単位体積 L^3 で割って、 $N(E) = 4\pi(2m/h^2)^{3/2}E^{1/2} = (1/2\pi^2)(2m/\hbar^2)^{3/2}E^{1/2}$ となる。

3次元の自由電子気体の1電子状態密度をエネルギーの関数として示す。破線の曲線は有限温度で占められた状態の密度 $f(E,T)N(E)$ を示す。 kT は E_F に比べて小さい。斜線部は0 Kにおいて占められた領域を示す。温度が0 KからTKまで増加するとき、平均エネルギーは増加する。これは電子が領域1から2へと熱的励起されるためである。

$$f(E, T) = 1/[e^{(E-E_F)/kT} + 1]$$

フェルミ準位から kT 程度のエネルギー範囲にある電子だけが熱的に励起される。

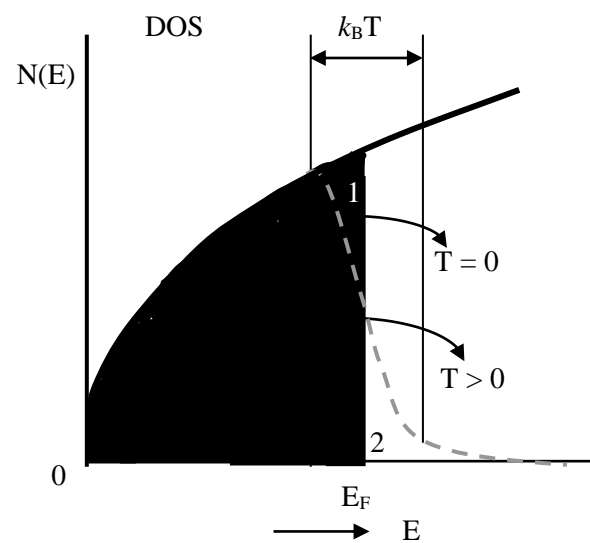


図 2-5

10. 有効質量(自由電子モデルとLCAOモデル)または電子と正孔

自由電子バンドの底に近い電子は周期ポテンシャルの影響をほとんど受けず、そのエネルギーは $E(k) = V_0 + (\hbar^2 k^2 / 2m) = V_0 + (\hbar^2 k^2 / 2m)$ によって与えられる。これと同じ放物線的な形がLCAOの $E(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka)$ にも現れる。

バンドの底近く、即ち零に近い k 値を考えるので、 $ka \ll 1$ として $\cos(ka)$ を級数展開し、 $\cos(ka) = 1 - (ka)^2/2 + \dots$

つまり、小さな k に対してLCAOモデルでは、 $E(k) = (\alpha + 2\beta) - \beta(ka)^2$ となる。

s バンドに対して $\beta < 0$ であることから、次の2式が成り立つならば

$$\begin{cases} V_0 = \alpha + 2\beta \\ (\hbar^2 k^2 / 2m) = -\beta(ka)^2 \end{cases}$$

$E(k) = V_0 + (\hbar^2 k^2 / 2m)$ と $E(k) = (\alpha + 2\beta) - \beta(ka)^2$ を等しいと置ける。

よって、 $-\beta = \hbar^2 / 2ma^2$ となる。

2つのモデルにおいて、バンドの底の形が同じであると、LCAOにおける原子軌道の相互作用は、 $-\beta = \hbar^2/2ma^2$ で表されるように原子間隔 a と関係付けられる。

価電子 s 軌道と p 軌道の強い重なりが生じるような他の状況でも、この式は近似的に成り立つが、もっと一般的に使用できるように修正する。

つまり、電子の質量を変数とし、 m を有効質量 m^* で置き換える。バンドの底では、有効質量は修正された自由電子の式を、実際の $E(k)$ 曲線と一致させることによって定義される。

$$E(k) = V_0 + (\hbar k)^2/2m^*$$

もし、 $E(k)$ がLCAOで与えられるならば、 $m^* = -\hbar^2/2\beta a^2$ となる。幅広の、 $|\beta|$ が大きなバンドでは、電子は小さな有効質量をもち、軽く動き易い粒子として振る舞う。狭いバンドにおける重い電子は、移動度が小さく、不純物や格子の歪みに簡単に捕獲される。

三次元のLCAOでは $E(k) = E_0 - \alpha - \gamma \sum_m e^{ik \cdot (R_j - R_m)}$ で与えられる。

例1) 単純立方格子では任意の原子は、6個の隣接原子で囲まれており、

$R_j - R_m = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$ である。よって、 s 電子のエネルギーとして

$$E(k) = E_0 - \alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),$$

$ka \ll 1$ として、 $\cos(ka) = 1 - (ka)^2/2 \dots$ より

$$E(k) \approx E_0 - \alpha - 2\gamma[(1 - k_x^2 a^2/2) + (1 - k_y^2 a^2/2) + (1 - k_z^2 a^2/2)]$$

$$= E_0 - \alpha - 6\gamma + \gamma a^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$= E_0 - \alpha - 6\gamma + \gamma a^2 \mathbf{k}^2 \text{ となる。}$$

$\mathbf{K} = 0$ の近くでは等エネルギー面は球状となり、 \mathbf{k} の方向には無関係となる。自由電子の放物線的バンド構造との比較から有効質量が求められる。

$$\hbar^2 \mathbf{k}^2/2m^* = \gamma a^2 \mathbf{k}^2 \text{ とおいて、 } m^* = \hbar^2/2\gamma a^2 \text{ となる。}$$

例2) 面心立方格子では任意の原子は12個の隣接原子で囲まれており、

$R_j - R_m = (a/2)(\pm 1, \pm 1, 0), (a/2)(\pm 1, 0, \pm 1), (a/2)(0, \pm 1, \pm 1)$ である。

$$\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m) = (a/2)(\pm i, \pm j) \quad i, j = x, y; y, z; z, x$$

$$E(k) = E_0 - \alpha - 4\gamma \{ \cos(1/2)k_x a \cos(1/2)k_y a + \cos(1/2)k_y a \cos(1/2)k_z a + \cos(1/2)k_z a \cos(1/2)k_x a \}$$

$ka \ll 1$ として、 $\cos(1/2)ka = 1 - (ka/2)^2/2 + \dots$

$$\cos(1/2)k_x a \cos(1/2)k_y a + \cos(1/2)k_y a \cos(1/2)k_z a + \cos(1/2)k_z a \cos(1/2)k_x a$$

$$\approx \{1 - (k_x a/2)^2/2\} \{1 - (k_y a/2)^2/2\} + \dots$$

$$= 1 - [a^2/8(2k_x^2 + 2k_y^2 + 2k_z^2)]$$

$$= 3 - (a^2/4)\mathbf{k}^2$$

$$E(k) \approx E_0 - \alpha - 4\gamma \{3 - (a^2/4)\mathbf{k}^2\}$$

$$= E_0 - \alpha - 12\gamma + \gamma a^2 \mathbf{k}^2$$

単純立方格子でも、面心立方格子でも、また8個の最隣接原子をもつ体心立方格子についても有効質量は $m^* = \hbar^2/2\gamma a^2$ となる。

再び自由電子モデルに戻って、 $E(k) = V_0 + (\hbar k)^2/2m^*$ の2階微分は $[d/dk]^2 E = \hbar^2/m^*$ 、つまり $m^* = \hbar^2/[d/dk]^2 E$ である。バンド内のどの点においても電子の有効質量は $E(k)$ の曲率に逆比例する。バンドの頂上付近では曲率 $[d/dk]^2 E$ が負となり、有効質量が負となる。

電場 F により、質量 m^* 、電荷 $-e$ の電子は力 $-eF$ を受け、 $[d/dt]^2 x = -eF/m^* (= [d/dt]v)$ の加速度で加速され、エネルギーは $dE = -eFvdt$ となる。これは、速度 v の電子に力 $-eF$ が作用しているから、力がする仕事は単位時間当たり $v(-eF)$ であり、これによって当然電子のエネルギーが変化する。即ち、 $[d/dt]E = v(-eF) \quad \therefore dE = -eFvdt$

図104に示すように、 m^* はバンドの下半分で正、上半分で負である。 $E(k)$ 曲線の変曲点で m^* は無限大となる。つまり、バンドの上半分では電子は正電荷を持った粒子(ホール)として振る舞う。また、電子が $k = 0$ から出発したとして、電場が加えられると、波動ベクトルが時間とともに増大する。波動論では粒子の速度は波束の群速度に等しい。

$$v = [d/dk]\omega, \quad E = \hbar\omega \quad \text{なので、} \quad v = (1/\hbar)[d/dk]E$$

.....
電子波の群速度

$$dE = (-eFdt/\hbar)[d/dk]E \quad \therefore [d/dk]k = -eF/\hbar$$

速度が最大値に達するまでは電子は電場によって加速される。最大値を越えると、同じ電場は v を減少させるように働く。即ち、バンドの上半分では質量が負にならなければならない:正孔

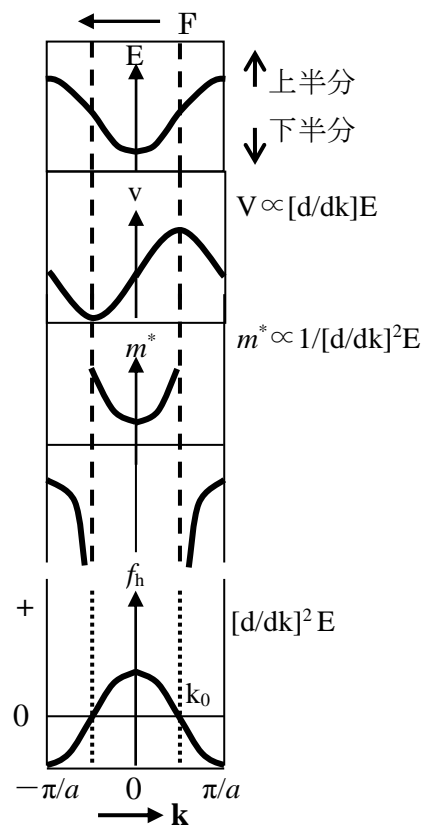


図 2-6

付録3

誘電分極、誘電体、強誘電体、相転移等

1. 誘電分極

平行板コンデンサに誘電率 ϵ の絶縁体を詰めたときの静電容量を C とし真空の時の静電容量を C_0 とすると、それらの比は $C/C_0 = \epsilon/\epsilon_0 = \epsilon_r$ となる。即ち $C = \epsilon_r C_0$ である。コンデンサの正極上に分布する電荷は真電荷 $+q_e$ と絶縁体の端に生じた負の分極電荷 $-q_p$ である。極板間の電場 E の発生原因は電荷 $(q_e - q_p)$ となるので $E = (q_e - q_p)/\epsilon_0 = (q_e/\epsilon_0) - (q_p/\epsilon_0) = E_0 - (P/\epsilon_0)$ となる。つまり、コンデンサの極板間に絶縁体があるときの電場は真空の時の電場 $(q_e/\epsilon_0 = E_0)$ より (P/ϵ_0) だけ小さい。この $(-P/\epsilon_0)$ は反分極場depolarization fieldと呼ばれ境界面上の表面電荷密度の作る場である。外部から印加された場に抗する向きであることがその符号-からわかる。誘電率 ϵ の誘電体中の電荷 q_1 と q_2 (距離 r)に働く力 $f = (1/4\pi\epsilon)(q_1 q_2/r^2)$ は真空中のそれよりより小さくなる。つまり、誘電率 ϵ は誘電体が電荷間に働く力を減少させる効果を表している。

分極の分類と機構

電子分極 electronic polarization

変位分極 displacement polarization

イオン分極 ionic polarization

: 電荷のズレ

配向分極 orientational polarization

: 永久双極子の電場方向への配向

1.1 電子分極

原子は正電荷を持つ原子核 $(+Ze)$ とこれを取りまく負電荷 $(-Ze)$ を有する電子雲とよりなる。原子核の直径は約 10^{-15} m、電子雲の半径は約 10^{-10} mである。原子核は点電荷 $+Ze$ で、電子雲は半径 R の球内の一様な $-Ze$ の電荷分布である。電場が印加されると原子核と電子雲が相対的に変位し双極子モーメントを生じる。電場 E により原子核と電子雲はそれぞれ反対方向へ動こうとし或る位置 x でクーロン力により平衡する。原子核が電子雲の中心より x だけ変位したとき原子核に働く力は電場によるものと電子雲によるものとがある。電場による力と、電子雲による力(x の内側部分しか作用としては有効ではないから内側部分の電荷の電場による力)が平衡して $ZeE = Ze^2(x/R)^3(1/4\pi\epsilon_0)(1/x^2)$ である。よって、変位は $x = (4\pi\epsilon_0 R^3 E / Ze)$ となる。これより生じる原子の誘起双極子モーメントは $\mu_{\text{ind}}^e = Zex = 4\pi\epsilon_0 R^3 E$ である。 $\mu_{\text{ind}}^e \equiv \alpha_e E$ と書くと $\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 R^3$ となる。この α_e を電子分極率electronic polarizabilityと呼ぶ。

He, Arのような単原子気体を例にとると(気体では分子間距離が大きいので局所電場を考える際他の分子からの影響を無視でき、局所電場を外部電場とひとしいと置くことができる

る)、 $\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 R^3$ の式から α_e は R^3 、即ち原子半径の3乗(原子の体積)に比例することがわかる。 α_e は原子の電子構造により決まる。電子構造が変化しない限り α_e は変化せず、よほどの高温でない限り温度に依存しない。

表3-1

| 原 子 | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|--|------|------|------|------|------|
| $\alpha_e (\times 10^{-40} \text{Fm}^2)$ | 0.18 | 0.35 | 1.43 | 2.18 | 3.54 |

外部電場があまり大きくない場合、誘起双極子モーメントは $\mu_{\text{ind}} \equiv \alpha E_{\text{Loc}}$ で表される。ここで、 μ_{ind} ：誘起双極子モーメント、 α ：分極率polarizability、 E_{Loc} ：局所電場である。実際に作用する電場 E_{Loc} は、一般には外部電場 E に分極による電場が加わったものとなる。電子分極もイオン分極も電荷のズレにより生じるので変位分極と呼ぶ。変位分極のように電場により誘起された双極子モーメントを誘起双極子モーメントinduced dipole momentと呼ぶ。

1.2 イオン分極

イオン分極ionic polarizabilityは原子分極atomic polarizabilityとも呼ぶ。イオン結晶のように正負のイオンを内部に持つ誘電体では電場によりそれぞれのイオンが反対方向に変位するので双極子モーメントが生じる。これがイオン分極で、その分極率は $\mu_{\text{ind}}^i \equiv \alpha_i E_{\text{Loc}}$ で表される。イオン分極はアルカリハライドのようなイオン結晶において大きな効果を持ち(NaClなどの場合、全分極は電子分極とイオン分極よりなるがその半分以上はイオン分極による)、電子分極と同様通常の温度では温度に依存しない。 CCl_4 は、Cは正、Clは負に帯電しているが対称な配置のため双極子モーメントはない。電場を印加するとCとClが互いに反対方向にずれて双極子モーメントを生じる。一般に分子のイオン分極は電子分極の1/10程度である。

1.3 配向分極

H_2 , O_2 , CCl_4 のような分子は電場がない限り双極子モーメントを持たない。このような分子を無極性分子nonpolar moleculeと呼ぶ。 H_2O , HCl など電気陰性度差を有し非中心対称の電荷分布を有する分子では電場がなくても双極子モーメントが常に存在する。このような分子を極性分子polar moleculeと呼ぶ。極性分子が電場と無関係に持つ双極子モーメントを永久双極子モーメントpermanent dipole momentと呼ぶ。外部電場がない場合は永久双極子モーメントが無秩序に配列しているので誘電体全体としては双極子モーメントを持たない。

電場を印加すると分子は電場方向へ配列して最低のエネルギー状態になろうとする。永久双極子モーメントが電場の方向へ向くようになると誘電体全体としても双極子モーメン

トを生じるようになる。これを配向分極と呼ぶ。

θ を場と双極子のなす角とすると、双極子のポテンシャルエネルギー $U = -\mu E_{\text{Loc}} \cos \theta$ は $\theta = 0$ で最小、 $\theta = \pi$ で最大である。 $\theta = \pi/2$ を U の0にとると、 $\theta = 0$ で $U = -1$, $\theta = \pi$ で $U = +1$ となる。

分子が電場方向へ配列し最低のエネルギー状態になろうとする傾向は熱運動により妨げられる。双極子の分布にBoltzmann分布則が適用できるならば μ と E_{Loc} のなす角が θ と $d\theta$ の間にあるような双極子の数 dN は $dN = A \exp(-U/kT) d\omega$ 。ここで A : 比例定数、 ω : $d\theta$ に対する立体角($2\pi \sin \theta d\theta$)。だから、 $dN = 2\pi A \sin \theta \exp(\mu E_{\text{Loc}} \cos \theta / kT) d\theta$ 。

P_o は双極子の E_{Loc} 方向成分の和となるが、各双極子の E_{Loc} 方向成分は $\mu \cos \theta$ であるから

$$P_o = \int_0^\pi 2\pi A \sin \theta \exp(\mu E_{\text{Loc}} \cos \theta / kT) \mu \cos \theta d\theta$$

平均の分子寄与を求めるにはこの値を全分子数 N で割ることになる。

$$N = \int_0^\pi dN = \int_0^\pi 2\pi A \sin \theta \exp(\mu E_{\text{Loc}} \cos \theta / kT) d\theta$$

$$P_o = \left\{ \int 2\pi A \sin \theta \exp(\mu E_{\text{Loc}} \cos \theta / kT) \mu \cos \theta d\theta \right\} / N \left\{ \int_0^\pi 2\pi A \sin \theta \exp(\mu E_{\text{Loc}} \cos \theta / kT) d\theta \right\}$$

積分実行のため $x = \mu E_{\text{Loc}} \cos \theta / kT$, $a = \mu E_{\text{Loc}} / kT$ と置くと

$$P_o = \left\{ \int_0^\pi \exp(\mu E_{\text{Loc}} \cos \theta / kT) \cos \theta \sin \theta d\theta \right\} / N \mu \left\{ \int_0^\pi \exp(\mu E_{\text{Loc}} \cos \theta / kT) \sin \theta d\theta \right\}$$

$$P_o = N \mu \left\{ - \int x e^x dx / a^2 \right\} / \left\{ - \int e^x dx / a \right\} = (N \mu / a) \{ a(e^a + e^{-a}) - (e^a - e^{-a}) / (e^a - e^{-a}) \}$$

$$P_o = N \mu \{ [(e^a + e^{-a}) / (e^a - e^{-a})] - (1/a) \} = N \mu [\coth a - (1/a)] \equiv N \mu L(a)$$

この $L(a)$ をLangevin関数と呼ぶ。

$[(e^a + e^{-a}) / (e^a - e^{-a})] = \coth a = 1 / \tanh a$ 。 $\tanh a$ を級数展開して第2項までとり、さらに級数展開して第2項までとって $\coth a - (1/a) = a/3$ 。 よって、 $P_o = N \mu (a/3)$ である。

$$a = \mu E_{\text{Loc}} / kT \text{ だから、全分子に対する配向分極 } P_o \text{ は } P_o = (N \mu) (\mu E_{\text{Loc}}) / (3kT) = N \mu^2 E_{\text{Loc}} / 3kT。$$

分子1個に対する配向分極の分極率は P_o を N で割って $p_o = P_o / N = \mu^2 E_{\text{Loc}} / 3kT$ 、だから

$\alpha_o = \mu^2 / 3kT$ となる。つまり、配向分極は温度に逆比例する。電子分極、イオン分極、配向分極を合わせ持つ物質の全分極 P は $P = N \{ \alpha_e + \alpha_i + (\mu^2 / 3kT) \} E_{\text{Loc}}$ となる。

2. 局所電場

印加した電場と誘電体内部で作用している電場は異なる。誘電体内部では、自らの双極子モーメントは電場に含まれるが自身には作用せず、誘電分極により生じた周りの全ての分子の双極子モーメントによる電場が外部電場に加わって作用する。これを局所電場 local fieldと呼ぶ。気体のように密度の希薄なものでは局所場は外部電場にほぼ等しいが、液体や固体では粒子間距離が接近しているため周りの影響は無視できなくなる。この影響の近似的な取扱の中で有名なものがLorentzの局所場 $E_{\text{Loc}} = E + (P / 3\epsilon_0)$ である。

誘電率 ϵ の平行板コンデンサを仮定してその中の1粒子に着目し、それを中心とする半径 R の球を考える。 R は誘電体全体としてみれば充分小さく、粒子間距離に比べれば十分大きいとすると、局所場は $E_{\text{Loc}} = E + E_1 + E_2$ で表される。

ここで E ：外部電場、 E_1 ：球面の外部にある誘電体による電場、 E_2 ：球面内部の着目している粒子以外の全ての粒子による電場である。

2.1 E_1 を求める

球外の部分は誘電率 ϵ の連続体とみなすことができるので、 E_1 は球の内面に分極 P により生じた電荷の作る電場である。誘電体が等方的であるとすると P と E は平行である。球面上の微小面積 ds 上の電荷は角 θ に依存して、分極 P の ds 面法線成分と ds の積 $P\cos\theta ds$ となる。 ds としてリング状の面積をとり、その電荷が球の中心において

作る電場は $E = P\cos\theta 2\pi R^2 \sin\theta d\theta / 4\pi\epsilon_0 R^2 = P(\cos\theta \sin\theta d\theta) / 2\epsilon_0$ 。その E_1 方向成分はこれに $\cos\theta$ を乗じたものとなり、 $E = P(\cos\theta \sin\theta d\theta)\cos\theta / 2\epsilon_0$ 。 E_1 は球面全体について積分して得られるが、 E_1 方向に上下対称だから θ は $0 \sim \pi$ の範囲となる。

$$E_1 = \int_0^\pi P(\cos^2\theta \sin\theta d\theta) / 2\epsilon_0。ところで、\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = 2/3、E_1 = (P/2\epsilon_0) \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = P/3\epsilon_0。$$

2.2 E_2 を求める

E_2 は球内全ての分子の双極子モーメントからの寄与である。これを一般的に求めることは困難で気体のように分子の配列が全く不規則な場合や、立方対称の結晶では $E_2 = 0$ となることがLorentzにより示されている。

2.3 E_{Loc} を求める

分子の配列が全く不規則な場合(気体)と立方対称の結晶、つまり等方的な位置の原子に作用する場合は $E_{Loc} = E + E_1 + E_2 = E + (P/3\epsilon_0) + 0 = E + (P/3\epsilon_0)$ 。これをLorentzの局所場という。 E_2 が0でない場合も E_2 が P に比例するとすれば $E_{Loc} = E + (\gamma P/\epsilon_0)$ と書ける。 γ を局所電場係数と呼ぶ。 $\gamma = 1/3$ がLorentzの局所場である。

3. クラウジウスーモソッティの式

原子の双極子モーメントは電子分極率と局所場の積 $p = \alpha_e E_{Loc}$ である。単位体積あたり N 個の同種原子からなる結晶の全分極は原子の双極子モーメントの和 $P = Np = N\alpha_e E_{Loc}$ である。そして、局所場がLorentzの式で与えられるとすれば $E_{Loc} = E + (P/3\epsilon_0)$ である。

$P = (\epsilon - \epsilon_0)E$ をLorentzの局所場に入れると $E_{Loc} = E + (1/3\epsilon_0)(\epsilon - \epsilon_0)E = (1/3)(\epsilon_r + 2)E$ となる。

$P = N\alpha_e E_{Loc}$ にこれを代入して、 $P = (N\alpha_e/3)(\epsilon_r + 2)E = (\epsilon - \epsilon_0)E$ である。

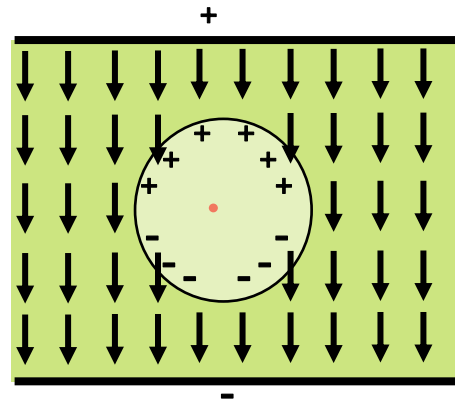


図 3-1 局所場を考える為のモデル図

$N\alpha_e/3 = (\epsilon_r - \epsilon_0)/(\epsilon_r + 2) = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)$ となるので、 $(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2) = N\alpha_e/3\epsilon_0$ である。これをクラウジウス-モソッティの式Clausius-Mossotti formulaと呼ぶ。

分極率は原子の性質であるが、誘電率は原子が結晶を形成するように集合したその集合の状態に依存している。Clausius-Mossotti formulaは誘電率を電子分極率に関係づける。

4. イオン結合性固体の誘電率

イオン結晶、特にアルカリハライド(NaCl, LiF, KClなど)では結晶中のイオンの電子状態は孤立したイオンの時の状態をかなりよく保存している。結晶型も立方対称(FCC)であり、電子分極に対して $(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2) = N\alpha_e/3\epsilon_0$ が適用できると期待される。

イオン結晶では電子分極以外にイオン分極も生じる。即ち、静電場で測定した比誘電率 ϵ_r には P_e, P_i の両方が寄与して $P_e + P_i = \epsilon_0(\epsilon_r^s - 1)E$ となる。ところで、ある程度以上の高周波電場をかけると、イオンは重いのでその運動が電場の変化に追いつかなくなりイオン分極を生じなくなる。この限界の周波数は赤外線領域にありそれより高い周波数（普通の光の振動数）では電子分極だけしか生じない。このとき $P_e = \epsilon_0(\epsilon_r^d - 1)E$ である。したがって、 $P_i = \epsilon_0(\epsilon_r^s - 1)E - \epsilon_0(\epsilon_r^d - 1)E$ となる。

静電場で測定した比誘電率 ϵ_r^s を静的誘電率 $\epsilon_r(0)$ 、光の周波数で測定した比誘電率 ϵ_r^d を動的誘電率 $\epsilon_r(\omega)$ 、光学的誘電率 ϵ_r^{op} と呼ぶ。物質中の光速は $v = c/\sqrt{\epsilon_r^d}$ である。 c は真空中の光速である。屈折率 $n = c/v$ であるから、 $\epsilon_r^d = n^2$ となり、 n を測れば電子分極だけによる比誘電率がわかる。 $\epsilon_r^d = n^2$ を用いると $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = N(\alpha_e^+ + \alpha_e^-)/3\epsilon_0$ 。ここで α_e^+, α_e^- はそれぞれ正イオン、負イオンの電子分極率、 N は単位体積中のイオン対の数である。

表3-2 アルカリハライドの ϵ_r^s と ϵ_r^d

| | LiF | LiCl | LiBr | LiI | NaF | NaCl | NaBr | NaI |
|----------------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| ϵ_r^s | 9.27 | 11.05 | 12.1 | 11.03 | 6.0 | 5.62 | 5.99 | 6.60 |
| ϵ_r^d | 1.92 | 2.75 | 3.16 | 3.80 | 1.74 | 2.25 | 2.62 | 2.91 |

アルカリハライド結晶では P_i は P_e の数倍となりイオン分極の寄与が大きいことがわかる。

5. 誘電分散

外部電場の周波数 f (角振動数 $\omega = 2\pi f$)と誘電率 ϵ_r の関係を誘電分散と呼ぶ。外部電場に対する応答は電子分極が最も速く、光の周波数に達する($\epsilon_r = n^2$)が、配向分極のそれは最も遅い。外部電場の時間変化は $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ で表される。但し $\mathbf{E}(0) = \mathbf{E}_0$ である。誘電応答は電場印加より時間的に遅れるので、位相差 δ （損失角）を用いると電束密度の時間変化は $\mathbf{D}(t) = \mathbf{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} = \epsilon(\omega)\mathbf{E}(t)$ と表され、複素誘電率 $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ の虚数部 ϵ'' は単位時間に失わ

れるエネルギーに比例する。

実数部に対する虚数部の大きさを誘電正接 $\tan\delta = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$ と呼ぶ。

5.1 異常分散

緩和周波数relaxation frequency $f_r = 1/(2\pi\tau)$ 付近で誘電率が減少する場合を異常分散anomalous dispersionと呼ぶ。 $f_r = 1/2\pi\tau$ の τ を緩和時間relaxation timeと呼び、電場を除いたとき分極が元の値の $1/e$ に減少するまでの時間で、電場の変化に対応する分極の時間的変化の速さの度合いを表す。配向分極、イオン分極、電子分極の全てが現れるのは静電場、または時間的変化の遅い準静電場の場合だけである。誘電体に印加される交番電場の周波数が高くなると分極が次第に現れ難くなる。分極が成立するにはある程度の時間が必要であり電場の変化が比較的遅い場合はその変化についていけるが、変化が速くなるとついていけなくなる。分散について考えると、双極子の回転による配向分極がマイクロは領域で分散を生じ誘電率が減少する。更に周波数を上げると赤外線領域でイオン分極が、可視光線から紫外線領域で電子分極が分散を生じる。

5.2 誘電損

誘電体に交番電場を印加するとエネルギー損失を生じる。これを誘電損dielectric lossという。交番電場 E により生じる分極 P は E と同じ周期で交番するが、分極にはある時間が必要であるから E より位相が遅れることになる。電場 $E = E_0 e^{i\omega t}$ による分極 P 、即ち電束密度 D の変化が δ だけ遅れるとすると $D = \epsilon E = \epsilon_0 E + P$ だから $D = D_0 e^{i(\omega t - \delta)}$ となる。

$\epsilon^* = D/E = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} / E_0 e^{i\omega t} = (D_0/E_0) e^{i\delta}$ と表され、複素誘電率complex dielectric constantと呼ぶ。 $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ と書くと、 $\epsilon' = (D_0/E_0)\cos\delta$ 、 $\epsilon'' = (D_0/E_0)\sin\delta$ 、 $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ である。 $\tan\delta$ を誘電正接dielectric loss tangent, dielectric dissipation factor, δ を誘電損角 dielectric loss angleと呼ぶ。

5.3 電子分極の誘電分散

電子分極は電場により電子雲の中心が原子核から変位して生じる。電子雲はクーロン力により原子核に弾性的に結びつけられているので交番電場の下でその運動は一種の調和振動となる。質量 m 、電荷 e の電子が変位 x でこれに比例する復元力 $-fx$ で原点に結びつけられているとすると、外力がないときの運動方程式は $m(d^2x/dt^2) = -fx$ 。ここで、 $x = A\cos(\omega_0 t + \phi)$ 、振動数 $\omega_0 = \sqrt{f/m}$ であり、力の定数 $f = m\omega_0^2$ となる。

電場 $E = E_0 \exp(i\omega t)$ が印加されると、電子は場の変化に追随し $x = x_0 \exp(i\omega t)$ の様に変位し、右辺には電場による力 eE が加わる。 $m(d^2x/dt^2) = -m\omega_0^2 x + eE$ であり、 $x_0 = eE_0/(m(\omega_0^2 - \omega^2))$ だから $x = eE/(m(\omega_0^2 - \omega^2))$ 。

もちろんここで作用する電場は局所場であるから $x = eE_{Loc}/m(\omega_0^2 - \omega^2)$

この変位による双極子モーメントは $p = ex = e^2 E_{Loc} / m(\omega_0^2 - \omega^2)$

電子分極率の周波数依存性は $\alpha_e(\omega) = P/E_{Loc} = e^2 / m(\omega_0^2 - \omega^2)$

$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E$ より $\epsilon_r = 1 + (P/\epsilon_0 E)$ 。

上述の振動子が単位体積あたりにN個ある時、全分極は $P = Np = N e^2 E / m(\omega_0^2 - \omega^2)$ よって比誘電率の周波数依存性は $\epsilon_r(\omega) = 1 + \{(N e^2) / m(\omega_0^2 - \omega^2)\} \epsilon_0$ 。

外部電場の周波数 ω が ω_0 に等しくなると共鳴が生じ、 α_e 即ち ϵ_r が発散する。 $\omega_0 \gg \omega$ のとき α_e 即ち ϵ_r はほぼ一定である。

5.4 イオン分極の誘電分散

イオン結晶では正負のイオンが一斉に反対方向へずれることにより分極を生じる。このズレに対してはイオン間の斥力に基づく復元力が働く。陽イオンの質量を m_1 、陰イオンの質量を m_2 、有効質量 $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ とすると $M(d^2x/dt^2) = -fx$ と表され $x = A \cos(\omega_0 t + \phi)$, $\omega_0 = \sqrt{f/(m_1 + m_2)}$ 。イオンの電荷を $+q, -q$ 、電場が $E = E_0 \cos(\omega t)$ とすると電子分極の式を少し変形して $\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r^d + (1/M)\{q^2/(\omega_0^2 - \omega^2)\}(N/\epsilon_0)$ となる。当然、電子分極が生じているので右辺に1のかわりに ϵ_r^d が表れる。イオン分極の周波数領域では ϵ_r^d は一定とみなして良い。電子分極の分散が現れるのはもっとずっと高い周波数である。イオン分極でも外部電場の周波数 ω が ω_0 と等しくなると吸収が現れる。この吸収は波長が100 μm 程度の赤外線領域にあり、イオン結晶の重要な特徴である。

5.5 配向分極による誘電分散

永久双極子を含む誘電体に電場を印加すると双極子の回転により配向分極を生じ、静電場ではその分極率は $\alpha_0 = \mu^2/3kT$ で与えられる。双極子が回転するには有限の時間を要するため、交番電場の下では分極の変化は電場の変化より遅れる。

ある一定の静電場を加えたときの分極の平衡値を P_s とする。ある瞬間 $t = 0$ で急に電場を除くと分極は $P(t) = P_s \exp(-t/\tau)$ という時間変化をする。

t について微分すると $dP(t)/dt = (-1/\tau)P_s \exp(-t/\tau) = -P(t)/\tau$ 。

ここで時間無限大における分極 $P(\infty) = 0$ なので $dP(t)/dt = (1/\tau)\{P(\infty) - P(t)\}$ 。

次に $t = 0$ で静電場が印加されたとき時刻 t における分極値は $P(t) = P_s\{1 - \exp(-t/\tau)\}$ 。

t について微分して $dP(t)/dt = (P_s/\tau)\exp(-t/\tau) = (1/\tau)\{P_s - P(t)\}$ 。

分極は減少、増大のいずれでも $(1/\tau)$ と(分極の最終値-分極の瞬間値)に比例する。つまり、分極は電場の変化に瞬間的には追従せずだいたい τ 程度遅れる。これは分子がその向きを変えるのにある程度の時間を要することに対応する。

交番電場を加えた場合電場と分極の間に位相差を生じるが同じ周波数で振動する。電場に対応する分極の大きさは $P_s' = P_s e^{i\omega t} = (N\mu^2/3kT)E_0 e^{i\omega t}$ となる。ここで系は単位体積中にN

個の μ なる永久双極子を含んでいる。交番電場では $P(t) = P_0 e^{i\omega t}$, $dP(t)/dt = i\omega P_0 e^{i\omega t}$ だから $P_s = \tau dt + P(t) = P_0 e^{i\omega t} (1 + i\omega\tau)$ 。 $P_0 = \{1/[1 + (\omega\tau)^2] - i\omega\tau/[1 + (\omega\tau)^2]\} (N\mu^2/3kT)E_0$ と書き直せる。この交番電場の式を静電場の式 $P = (N\mu^2/3kT)E$ と比べてみると、交番電場に於ける分極率は複素数となり、静電場の分極率に $1/(1 + i\omega\tau)$ を乗じたものとなることわかる。

ここまでは配向分極のみを考えたが他に変位分極(電子分極+イオン分極) α_d も存在し、且つ考える周波数領域では変位分極が周波数に依存しないものとする。Lorentzの局所場を仮定すると、Debyeの分散式が得られる。 $(\epsilon_r^* - 1)/(\epsilon_r^* + 2) = (N/3\epsilon_0)\{\alpha_d + [1/(1 + i\omega\tau)](\mu^2/3kT)\}$ 、 $P/E = \epsilon_0(\epsilon_r^* - 1) = N\alpha^*$ である。

ここで複素比誘電率 ϵ_r^* を考える。複素分極率 α^* は変位分極率 α_d と配向分極率 α_o^* の成分からなり、分極 P は変位分極 P_d と配向分極 P_o^* からなる。変位分極は配向分極の表れない高周波で観測されるから $\omega\tau \gg 1$ であり、 $P_d/E = \epsilon_0(\epsilon_r^d - 1) = N\alpha_d$ である。もちろん交番電場の変化に瞬時に追従し位相差を生じない。静電場に於ける分極は $P_s = \epsilon_0(\epsilon_r^s - 1)E$ で与えられるから配向分極は $P_o = P_s - P_d$ となり $P_o/E = N\alpha_o = \epsilon_0(\epsilon_r^s - \epsilon_r^d)$ 。この配向分極は交番電場では

$$P_o^*/E = \{\alpha_o/[1 + (\omega\tau)^2]\} - \{i\omega\tau\alpha_o/[1 + (\omega\tau)^2]\} = N\alpha_o^*,$$

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r^d + \{(\epsilon_r^s - \epsilon_r^d)/[1 + (\omega\tau)^2]\} - \{[i\omega\tau(\epsilon_r^s - \epsilon_r^d)]/[1 + (\omega\tau)^2]\} \text{ となる。}$$

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \text{ と書くと } \epsilon_r' = \epsilon_r^d + \{(\epsilon_r^s - \epsilon_r^d)/[1 + (\omega\tau)^2]\}, \quad \epsilon_r'' = [\omega\tau(\epsilon_r^s - \epsilon_r^d)]/[1 + (\omega\tau)^2],$$

$$\tan\delta = \epsilon_r''/\epsilon_r' = [\omega\tau(\epsilon_r^s - \epsilon_r^d)]/[\epsilon_r^s + \epsilon_r^d(\omega\tau)^2] \text{ である。}$$

6. イオン結晶と金属の光学的性質

真空中から物質中に入射した光（電磁波）はその物質を構成している原子内の電子に力を与えてその電子を動かし物質中に微視的な電流を作り出す。この微視的電流の分布が電磁波の性質を変化させる。

6.1 イオン結晶の光学的性質

電子が重い原子に弾性的に束縛されており、これに電磁波が作用する。電子の質量を m 、電荷を e とするとその運動方程式は $m(d^2x/dt^2) = -m\omega_0^2x + eE(t)$ 、 $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ (交番電場)であり $x = x_0 e^{i\omega t}$ とおく。電子の振動の振幅は $x_0 = eE_0/m(\omega_0^2 - \omega^2)$ 、よって $x = eE/m(\omega_0^2 - \omega^2)$ 。これによる分極は $p = ex = e^2E/m(\omega_0^2 - \omega^2)$ 。

単位体積中の電子数を N とすると $P = Ne^2E/m(\omega_0^2 - \omega^2)$ 。 $P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E$ より $\epsilon_r = 1 + (P/\epsilon_0E)$ であるから、 $\epsilon_r(\omega) = 1 + [Ne^2/\epsilon_0m(\omega_0^2 - \omega^2)] = \epsilon_r^d = n^2(\omega)$ 、 $\epsilon_r^d = n^2(\omega)$ は $\omega = \omega_0$ で発散する。ここで $\omega_p = \sqrt{Ne^2/\epsilon_0m}$ 、 $\omega_p^2 = Ne^2/\epsilon_0m$ 、 ω_p をプラズマの角周波数と呼ぶ。

6.2 金属の光学的性質

金属では伝導電子に復元力の項がないから、交番電場の電子の運動方程式は $m(d^2x/dt^2) =$

$eE(t) = eE_0 e^{i\omega t}$. $x = x_0 e^{i\omega t}$ とおくと $x = -eE/m\omega^2$ 、分極は $p = ex = -e^2 E/m\omega^2$.

単位体積中の電子数を N とすると $P = Np = -Ne^2 E/m\omega^2$ 、 $\epsilon_r(\omega) = 1 - (Ne^2/\epsilon_0 m\omega^2)$ である。

$\omega_p^2 = Ne^2/\epsilon_0 m$ より $\epsilon_r^d = \epsilon_r(\omega) = 1 - (\omega_p^2/\omega^2) = n^2(\omega)$ である。 $\omega < \omega_p$ なら、 $n^2 < 0$ であり n は虚数となる。虚の屈折率ということは、 ω_p 以下の周波数の光は金属中を伝搬できず反射される。 $\omega = \omega_p$ なら $n^2 = 0, n = 0$ 、そして $\omega > \omega_p$ なら $n^2 > 0, n > 0$ である。

真空中から屈折率 n の物質に垂直に入射したとき光の反射率は、 $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ で与えられる。 $\omega = \omega_p$ で $n = 0, R = 1$ 。 $\omega > \omega_p$ で $n > 0$ であり、 ω が大きくなると R は小さくなる。

7. 誘電体の電気伝導の機構

固体誘電体に直流電圧を印加すると流れる電流は時間とともに一定値に近づく。一定値の部分は漏れ電流 **leakage current** と呼ばれ誘電体の電気伝導を支配する。誘電体を流れる微弱な漏れ電流を形成するものとしては電子、正孔、イオンなどが考えられる。バンド構造から絶縁体中を移動する電子、正孔は極めて少ないが、結晶構造の不完全性などにより生じるものもある。普通、固体誘電体の漏れ電流を形成するのはイオンの場合が多いのでイオン伝導について考える。一般に完全結晶中をイオンが移動することは考えにくい。イオンが移動するためには結晶に欠陥が存在することが前提となる。電気伝導に関係する格子欠陥は **Frenkel defect** と **Schottky defect** が典型的である。

Frenkel defect : 格子点から抜けたイオンが付近の格子点の間に割り込む（空格子点 **vacancy** と格子間原子 **interstitial atom**）が対 **pair** をなす。

Schottky defect : 原子が潜り込むための隙間が非常に狭く格子間原子が生じ難い結晶では空格子点だけが内部に発生し、ぬけ出した原子は結晶表面にくっついて結晶が外側に広がり内部がガサガサになる。電気的中性を保つため陰イオンの空孔と陽イオンの空孔が同時に発生する。

イオンは周囲のイオンによって作られるポテンシャルの谷間にあり熱振動によりポテンシャルの山を越えることにより谷間から谷間へと空孔を辿りつつ移動する。イオンが単位時間にポテンシャル障壁を超える確率 $v \exp(-U/kT)$ はイオンの振動数 v とイオンが障壁以上のエネルギーを持つ確率 $\exp(-U/kT)$ の積。イオンが一つ山を越えると格子間隔 a だけ移動することになるからイオンの速度を v で表すと $v = av \exp(-U/kT)$ となる。

結晶に電場 E が印加されると、 q をイオンの電荷として、仕事は力と変位の積であるから $dW = Fds = qE(1/2)a$ 。電場方向にはポテンシャル障壁が $(1/2)aqE$ だけ下がり、逆方向には $(1/2)aqE$ だけ上がる。その結果、電場方向に移動するイオンの数は逆方向に移動するそれより増えてイオンの流れが生じる。この時のイオンの平均速度は $v = ave^{-U/kT} 2 \sinh(aqE/2kT)$ 。ここでイオンの密度を N とすると、イオン電流密度は $j = 2Nqave^{-U/kT} \sinh(aqE/2kT)$ となり電場に対して双曲線関数的に変化する。

温度の関数としての伝導率 σ は、 $\sigma = j/E$ で表される。ところで $aqE \ll 2kT$ で $(aqE/2kT) \ll 1$ ならば、 $\sinh(aqE/2kT) = aqE/2kT$ 。

低電場では $j = (a^2 q^2 N v / kT) e^{-U/kT} E$ 、 $\sigma = \sigma_0 e^{-U/kT}$ とおくと $\sigma_0 = a^2 q^2 N v / kT$ 。この対数をとると $\log \sigma = \log \sigma_0 - (U/kT)$ 。即ち、 $\log \sigma$ を $1/T$ に対してプロットすると直線が得られ U が求められる。

8. 光と光学フォノンの相互作用

光は横波だから E ベクトルは k ベクトルと垂直であり、TOモードとのみ結合する。 λ が非常に大きい、即ち光学フォノンの $q (= 2\pi/\lambda)$ が0に近いもの、ということは隣接するイオンの相対的な変位が小さく、任意の時刻で全てのイオンがそれぞれの平衡位置から同じ変位を受けると仮定できる場合を取り扱う。 $Q = (2\pi/\lambda) \sim 0$ のフォノンと相互作用できる光の波の k は当然 ~ 0 である。

変位したイオンは最隣接イオンの相対的な変位に比例する復元力を受けるとする。イオンの質量 m_1, m_2 、電荷が $+ne, -ne$ ($+n, -n$ は原子価)のイオン対 N 個を体積 V 中に含む。任意の時刻で全ての正イオンは平衡点から u だけ変位する。同時に負イオンは平衡点から v だけ変位する。これから分極 P は、単位体積当たりの双極子モーメントだから、 $P = Nne(u-v)/V$ 。

正負イオンのそれぞれに局所場 E_{Loc} が作用すると、正負イオンの運動方程式は $m_1(d^2u/dt^2) = neE_{Loc} - f(u-v)$ 、 $m_2(d^2v/dt^2) = -neE_{Loc} - f(v-u)$ 。ここで f は力の定数である。

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \sqrt{f/(m_1+m_2)} \text{ だから } f = \omega_0^2(m_1+m_2) \text{ である。 } M = m_1m_2/(m_1+m_2) \text{ とすると、} \\ (d^2u/dt^2) - (d^2v/dt^2) &= neE_{Loc}[(1/m_1) + (1/m_2)] - \omega_0^2(m_1+m_2)[(u-v)/m_1 - (v-u)/m_2] \\ &= neE_{Loc}(m_1+m_2)/(m_1m_2) - \omega_0^2(m_1+m_2)\{[m_2(u-v) - m_1(v-u)]/m_1m_2\} \\ &= neE_{Loc}(m_1+m_2)/(m_1m_2) - \omega_0^2(m_1+m_2)[(m_1+m_2)/(m_1m_2)](u-v) \end{aligned}$$

$$(d^2u/dt^2) - (d^2v/dt^2) = (neE_{Loc}/M) - (m_1+m_2)(\omega_0^2/M)$$

ところで $P = Nne(u-v)/V$ であったから、 $d^2P/dt^2 = (Nne/V)(d^2u/dt^2) - (d^2v/dt^2)$

$$(V/Nne)(d^2P/dt^2) = (d^2u/dt^2) - (d^2v/dt^2) = (neE_{Loc}/M) - (m_1+m_2)(\omega_0^2/M)(u-v)$$

$$\begin{aligned} (d^2P/dt^2) &= (Nne/V)(neE_{Loc}/M) - (Nne/V)(m_1+m_2)(\omega_0^2/M)(u-v) \\ &= (Nn^2e^2E_{Loc}/VM) - (Nne/VM)(u-v)(m_1+m_2)\omega_0^2 \end{aligned}$$

ふたたび $f = \omega_0^2(m_1+m_2)$ 、 $P = Nne(u-v)/V$ であったから、

$$(d^2P/dt^2) = (Nn^2e^2E_{Loc}/VM) - (fP/M) \text{ となる。}$$

自由イオンのプラズマ振動数として $\Omega_p^2 = Nn^2e^2/VM\epsilon_0$ を定義すると

$$(d^2P/dt^2) = \Omega_p^2\epsilon_0E_{Loc}(fP/M) \text{ となる。}$$

E_{Loc} と P は媒質中の巨視的電場 E の関数であり、 $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ のとき E_{Loc} も P も同様に時間変化する。 $P(t) = P_0 \exp(i\omega t)$ だから $[dP(t)/dt] = i\omega P_0 \exp(i\omega t)$ 、 $[d^2P(t)/dt^2] = -\omega^2 P_0 \exp(i\omega t) = -\omega^2 P(t)$ 、 $[d^2P/dt^2] = -\omega^2 P = \Omega_p^2\epsilon_0E_{Loc} - (fP/M)$ 。

よって、 $d^2P/dt^2 = -\omega^2 P = \Omega_p^2\epsilon_0E_{Loc} - (fP/M)$ となる。極性を有する立方晶では E ベクトルと

Pベクトルは常に平行であるが、 E_{Loc} はLOフォノン、TOフォノンに対して異なる値をとり、挙動が異なる。

LOモード： 平行板コンデンサを考える。真空の時の電場を E_0 とすると、誘電体が入っている時の電場 E は $E = E_0 - (P/\epsilon_0)$ となる。 E_0 が時間的、空間的に揺らぎ、従って P に揺らぎが生じる。 $E \parallel P$ 、 P の波の節面がベクトル E , P , および q に垂直であることは明白であり P の縦振動が得られる。

ハロゲン化アルカリは立方対称であるので局所場がLorentz近似で与えられるとすれば $E_{Loc} = E + (P/3\epsilon_0) = E_0 - (2P/3\epsilon_0)$ 。

光は横振動の波なので縦振動の E_0 、および P の場を得ることはできない。しかし、LOモードは結晶内に実在する振動であり、外部電場 E_0 がない場合でもこの振動が伝搬していれば $E_{Loc} = -(2P/3\epsilon_0)$ の局所場が常に存在する。

ある長波長($\lambda \sim \infty$ とすると $q = 2\pi/\lambda \rightarrow 0$)のLOモードが励起されており、その振動数を ω とすると、 $-\omega^2 P = \Omega_p^2 \epsilon_0 E_{Loc} - (fP/M)$ 。 $E_{Loc} = -(2P/3\epsilon_0)$ だから $-\omega^2 P = \Omega_p^2 \epsilon_0 (-2P/3\epsilon_0) - (fP/M)$ 、 $\omega^2 = (f/M) + (2\Omega_p^2/3)$ である。これは $|q| \sim 0$ のLOモードの自然振動数だから ω_L と書く。すると $\omega_L^2 = (f/M) + (2\Omega_p^2/3)$ となる。

TOモード： 誘電物質でできた立方体の1つの面に光を入射させると、光の横振動電場が格子振動の横光学モードに対する駆動力となる。さて、ブリルアンゾーン($-\pi/a \sim +\pi/a$)の大きさは $2\pi/a$ である。ここで $a = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ とすると $2\pi/a = 2\pi/10^{-10} \text{ m} = k \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 、光の波長が $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ とすれば $q = 2\pi/10^{-6} \text{ m} \sim 10^6 \text{ m}^{-1}$ 、つまり、光の q はブリルアン・ゾーンの k の $q/k = 10^6 \text{ m}^{-1}/10^{10} \text{ m}^{-1} = 10^{-4}$ となる。ブリルアン・ゾーンの大きさからみればごく小さな波動ベクトルにしか対応しないので $|q| \sim 0$ の領域を考えることになる。

媒質中の光波の電場を E 、分極を P とするとLorentz近似では $E_{Loc} = E + (P/3\epsilon_0)$ 、この局所場がTOモードを励起すれば $-\omega^2 P = \Omega_p^2 \epsilon_0 [E + (P/3\epsilon_0)] - (fP/M)$ が得られる。

外部駆動電場がない場合でも $q \sim 0$ のTO自然モードはこの式からもとまる振動数 ω_T で振動している。

$$\omega_T^2 = (f/M) - (1\Omega_p^2/3)、\text{ところで}\omega_L^2 - \omega_T^2 = [(f/M) + (2\Omega_p^2/3)] - [(f/M) - (\Omega_p^2/3)] = \Omega_p^2$$

よって、 ω_T^2 は ω_L^2 より Ω_p^2 だけ小さい。

また、 $P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E$ より $\epsilon_r = 1 + (P/\epsilon_0 E)$ 、 $-\omega^2 P = \Omega_p^2 \epsilon_0 (E + (P/3\epsilon_0)) - (fP/M)$ を変形していく

$$0 = \Omega_p^2 \epsilon_0 E + (\Omega_p^2 P / 3) - (fP/M) + \omega^2 P$$

$$-\Omega_p^2 \epsilon_0 E = [(-f/M) + \omega^2 + (\Omega_p^2/3)]P$$

$$(P/\epsilon_0 E) = \Omega_p^2 / [(f/M) - \omega^2 - (\Omega_p^2/3)]$$

$$\epsilon_r = 1 + \Omega_p^2 / [(f/M) - (\Omega_p^2/3) - \omega^2]$$

ところで $\omega = \omega_T$ のとき $\omega_T^2 = (f/M) - (\Omega_p^2/3)$ だから

$$\epsilon_r = 1 + \{\Omega_p^2 / \{[(f/M) - (\Omega_p^2/3)] - [(f/M) - (\Omega_p^2/3)]\}\} \quad \epsilon_r \rightarrow \infty \text{となり共鳴が生じる。}$$

$\omega = \omega_L$ のとき $\omega_L^2 = [(f/M) + (2\Omega_p^2/3)]$ だから

$$\epsilon_r = 1 + \{\Omega_p^2 / \{[(f/M) - (\Omega_p^2/3)] - [(f/M) + (2\Omega_p^2/3)]\}\} = 0$$

$\omega_T < \omega < \omega_L$ の領域で $\epsilon_r < 0$, n は虚数となり全反射を生じる。

ここで反射率 $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ である。

以上より後述のリダンーザックスーテラーの関係が得られる。

即ち、LOモードとTOモードの振動数を ω_L 、そして ω_T と書くと $\omega_L^2 = (f/M) + (2\Omega_p^2/3)$ 、そして $\omega_T^2 = (f/M) - (\Omega_p^2/3)$ となる。つまり、 $\omega_L^2 - \omega_T^2 = \Omega_p^2$ で ω_T^2 は ω_L^2 より Ω_p^2 だけ小さい。

$\epsilon_r = 1 + \Omega_p^2 / \{[(f/M) - (\Omega_p^2/3)] - \omega^2\}$ 、また $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ なので、 $\omega_T < \omega < \omega_L$ の領域で $\epsilon_r < 0$, n は虚数となり全反射を生じる。

$\epsilon_r^s / \epsilon_r^d = \omega_L^2 / \omega_T^2$ をリダンーザックスーテラーの関係と呼ぶ。

9. 相転移 phase transition

9.1 相転移

温度が変わったり、圧力が変わったりすると結晶が一つの構造から他の構造へ形を変えることがある。定温、定容での変化は Helmholtz の自由エネルギーが減少する方向に起きる。0 K において安定な構造 A は、一般に全ての可能な構造の中で達し得る最低の内部エネルギー U を有する。ある他の構造 B が A よりも”ソフト”な、即ちより”低い周波数”のフォノンを持つことがある。 $\hbar\omega_A > \hbar\omega_B$ 温度が上昇すると構造 B のフォノンは構造 A のフォノンよりも高く励起される(熱平衡においての平均の占有数が大きくなる)であろう。

$$P_A \propto \exp(-\hbar\omega_A/kT) < P_B \propto \exp(-\hbar\omega_B/kT)$$

エントロピー S ($dS = dQ/T$) は占有数とともに増加するから、温度が上ると構造 B のエントロピーが構造 A のそれよりも大きくなる。

$$S_A = k \ln P_A < S_B = k \ln P_B$$

温度 T における安定な構造は Helmholtz の自由エネルギー $F = U - TS$ の最小値で決定される。もし、 $F_A(T_c) = F_B(T_c)$ となるような温度 T_c が (mp より下に) 存在するならば、温度上昇により構造 A から構造 B へ相転移することになる。

9.2 ソフトモード

強誘電体のキュリー点 T_c では $\epsilon_r \rightarrow \infty$ となる。この ϵ_r は ϵ_r^s であり、LST 関係 ($\omega_T^2 = \omega_L^2 \epsilon_r^d / \epsilon_r^s$) から $\omega_T \rightarrow 0$ が期待される。実際、 ϵ_r^s が $10^2 \sim 10^4$ という大きな値を持つときは ω_T が小さいことが知られている。強誘電状態の BaTiO₃ は 12 cm^{-1} に 1 つの光学モードを持つ。この周波数が 0 に近い振動モードをソフトモード soft mode と呼ぶ。復元力が弱く、低周波数の振動子となる。SrTiO₃ では、LST 関係から ω_L が温度に無関係として ω_T^2 が $1/\epsilon_r^s$ と同様の温度変化を示すと期待され、 ω_T^2 と $1/\epsilon_r^s$ が $(T - T_c)$ 、即ち T に対しほぼ同様に変化している。

T_c で生じる相変化が $\omega_T \rightarrow 0$ と関係付けられ、光学モードのソフト化が構造の不安定化を意味し、相転移の前駆現象precursorとなる。

9.3 BaTiO₃の自発分極とその方向

BaTiO₃の室温における自発分極は $16 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ である。単位格子の体積は $(4 \times 10^{-10} \text{ m})^3$ であるから単位格子当たりの双極子モーメントは $P = (15 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2)(4 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 1 \times 10^{-29} \text{ Cm}$ である。もし、正イオン(Ba^{2+} 、 Ti^{4+})が負イオン(O^{2-})にたいして $r = 0.01 \text{ nm}$ だけ変位したとすると単位格子当たりの双極子モーメントは $6er = 6(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(1 \times 10^{-11} \text{ m}) = 1 \times 10^{-29} \text{ Cm}$ となる。

BaTiO₃は120 °C以上では立方晶系で常誘電性である。120°Cで正方晶系に変化しc軸方向に分極する。 Ti^{4+} は立方格子のいずれかの軸の方向に変位し、このため結晶は双極子モーメントを生じる。 Ti^{4+} 以外の Ba^{2+} 、 O^{2-} も変位し、結晶は分極軸(c軸)方向に少し伸び、これと直角方向には少し縮んで正方晶系となる。軸比は $c/a \sim 1.01$ である。5 °Cで Ti^{4+} が面对角線方向に変位し、自発分極が面对角線方向へ向き、結晶は斜方晶系(単斜晶系)となる。−80 °Cで自発分極は体対角線方向に向き、結晶は菱面体晶系(三斜晶系)となる。これら3つの T_c に対応して自発分極の大きさが変化するが、これはc軸方向に沿って測定したものであり、斜方晶領域の値に $\sqrt{2}$ を乗じ、菱面体領域の値には $\sqrt{3}$ を乗じると正方晶領域の値にほぼ等しくなる。つまり、これらの T_c を通じて分極はその方向を変えるのみで大きさはほぼ一定である。

このBaTiO₃の各移転点での分極の方向変化の説明においては O^{2-} の変位が重要である。た場合その復元力は極めて小さい。各単位胞には3個の O^{2-} が入っている。これを $\text{O}_x, \text{O}_y, \text{O}_z$ とする。結晶をキュリー一点以上の温度から冷却していくと立方格子は収縮し、キュリー一点で3個の O^{2-} のうち1個がBa-O₄平面の外側に押し出される。この押し出されたものを O_z とする。これによりz軸方向に単位胞当たり $2edz$ に等しい双極子モーメントが生じる。ここでdzはBa-O₄平面から測った O_z の変位である。これは同時にBa-O₄平面の中で格子が収縮することを表している。分極の方向は正方晶のc軸方向に対応しており、キュリー温度において立方晶の稜の一つに沿って分極が生じる。温度が更に下がると O_x, O_y が順次その正常位置から押し出され、それ自身の分極と既に存在している分極とが一諸になって、それぞれ面对角線[011]方向、および体対角線[111]方向へ分極を引き起こすようになる。

10. 自発分極と誘電率

一般に強誘電体の誘電率は 10^3 の桁である。BaTiO₃の室温での誘電率は 4×10^3 程度であり、これが大きな自発分極(室温で $16 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$)の実現に貢献している。

10.1 配向分極に基づく自発分極

局所場 $E_{\text{Loc}} = E + (P/3\epsilon_0)$ の式は、結晶中の個々の分子に対しては外電場Eに加えて双極子

モーメント間の静電相互作用に基づく電場 $P/3\epsilon_0$ が作用することを表している。個々の単位胞内の双極子モーメント μ に Lorentz の局所場 E_{Loc} が作用すると、配向分極だけによる全分極 P は $P = (N\mu^2/3kT)E_{\text{Loc}} = (N\mu^2/3kT)[E + (P/3\epsilon_0)]$ となる。これから P を解くと、 $P = 3N\mu^2\epsilon_0 E / (9kT\epsilon_0 - N\mu^2)$ となる。 $N\mu^2/9k\epsilon_0 = T_c$ とすると $\epsilon_r = 1 + 3T_c/(T - T_c)$ となる。強誘電体の T_c 以上の温度ではその誘電率は $T - T_c$ に逆比例する。 T_c は ϵ_r が最大となる特性温度である。

$T_c = N\mu^2/9k\epsilon$ より T_c を見積ることができる。典型的な値として $N = 3 \times 10^{28} / \text{m}^3$ 、 $\mu = 3.33 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ を入れると $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Nm/K}$ 、 $\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ F/m} = 8.9 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ であるので、 $T_c = (3 \times 10^{28} / \text{m}^3)(3.33 \times 10^{-30} \text{ Cm}) / 9 \times (1.38 \times 10^{-23} \text{ Nm/K})(8.9 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2)$
 $\div (33 \times 10^{-32}) / (100 \times 10^{-35}) = 300 \text{ K}$

10.2 変位分極(電子+イオン)に基づく自発分極

局所場 $E_{\text{Loc}} = E + (P/3\epsilon_0)$ が作用している結晶の分極は原子の電子分極とイオン分極の和である。 $P = \sum N_j \alpha_j E_{\text{Loc}}$ ここで N_j は原子 j の単位体積中の数、 α_j は原子 j の電子分極率とイオン分極率の和である。Calusius-Mossotti formula より $\epsilon_r = [1 + (2\sum N_j \alpha_j / 3\epsilon_0)] / [1 - (\sum N_j \alpha_j / 3\epsilon_0)]$ である。

ϵ_r は $\sum N_j \alpha_j = 3\epsilon_0$ のときに ∞ となり、外部から電場を印加しなくても有限の分極を生じる。これが分極破綻 polarization catastrophe の条件となる。

$\sum N_j \alpha_j / 3\epsilon_0 = 1 - 3s$ と書くことにすると $\epsilon_r = [1 + 2(1 - 3s)] / [1 - (1 - 3s)] = (1/s) - 2$ である。つまり、 $s \ll 1$ の条件下では $\epsilon_r \sim 1/s$ となる。

T_c 近傍の ϵ_r は $\sum N_j \alpha_j$ の $3\epsilon_0$ からの僅かのズレに敏感であり、 T_c 近傍で s が温度と共に1次的に変化するとすれば(格子の熱膨張による密度減少)、 ξ を定数として

$\sum N_j \alpha_j = 3\epsilon_0 \{1 - [3(T - T_c)/\xi]\}$ 、 $s \sim (T - T_c)/\xi$ 、したがって $\epsilon_r \sim \xi/(T - T_c)$ となる。これは常誘電状態において観測される変化の形と一致している。

変位分極は温度依存性がないため高温側から T を減少させていくとき N だけが增大する。仮にキュリー温度の直上で $\sum N_j \alpha_j / 3\epsilon_0$ が1に極めて近くなっているとすれば、 N の増大によりキュリー点において $\sum N_j \alpha_j / 3\epsilon_0 = 1$ となり自発分極が発現すると考えることができる。

13. 相転移の熱力学

1次転移：強誘電状態と常誘電状態との間に1次の相転移を有する強誘電体は転移点において飽和分極が不連続に変化する。

2次転移：2次の相転移においては温度の変化に対して秩序の度合いは不連続な変化なしに0となる。

1) 2次転移

$T < T_c$ で強誘電性を示す固体を考える。外圧は零とし、外電場は印加されていないものと

する。この結晶が与えられた温度で平衡にあるならば結晶の自由エネルギー F は最小である。簡単のため、強誘電相で自発分極は1つの軸方向のみに生じるものとする。分極していない結晶の自由エネルギーを F_0 とする。分極した結晶の自由エネルギー F を分極 P のべき級数として形式的に次のように展開できるものとする。しかし、自由エネルギーのべき級数展開が常に存在するわけではない。

$$F - F_0 = (1/2)c_1P^2 + (1/4)c_2P^4 + (1/6)c_3P^6 + \cdots$$

係数 c_n は温度の関数である。数因子は後の便利のために入れてある。

分極軸に沿っての分極は正方向でも負方向でも同じ自由エネルギーを有することが要求されるので P の偶数べき項しか含まれていないことに注意する。

熱平衡においては $(\partial F / \partial P)_T = 0$ であるから、自発分極 P_s は $0 = c_1P_s + c_2P_s^3 + c_3P_s^5 + \cdots$ を満足しなければならない。 c_3 以降の係数は極めて小さく、無視できるとすると $0 = c_1P_s + c_2P_s^3$ となる。これより自発分極として $P_s^2 = -(c_1/c_2)$ が得られる。 c_1, c_2 は温度の関数であり、強誘電体の温度が高温側から転移点を通して低温側へ変化するとき、 c_1 が正から零、そして負へと変化する。 c_1 が正から零の範囲では自発分極は生じない。自発分極が生じるためには、同時に $c_1 < 0$ 、 $c_2 > 0$ でなければならない。高温側の常誘電状態から低温側の強誘電状態に移るためには $F - F_0 < 0$ でなければならない。 $c_2 > 0$ であり、 c_1 が温度の低下に伴い正から負へ変化する場合、 $c_1 \geq 0$ のとき常誘電性、 $c_1 < 0$ のとき強誘電性となる。

温度の関数 c_1 を $c_1 = \gamma(T - T_0)$ と表す。 γ は正の定数で、 T_0 は転移温度である。 c_1 の温度変化は熱膨張による。 c_1 が正で小さい値を示すということは格子がソフトで不安定を起こし易いことを表している。

誘電率は $(\partial F / \partial P)_T = 0 = c_1P_s + c_2P_s^3 + c_3P_s^5 + \cdots$ で与えられる平衡の分極値に比例する。

転移温度以上では c_2, c_3 の高次項は無視でき $E = \gamma(T - T_0)P$ である。したがって、 $\epsilon_r = 1 + (P/\epsilon_0 E)$ から $\epsilon_r = 1 + [1/\epsilon_0 \gamma(T - T_0)]$ ($T > T_c$)となる。飽和分極は、 $\gamma(T - T_0)P_s + c_2P_s^3 = 0$ と表される。 $T \geq T_0$ のときは、 $\gamma > 0, c > 0$ であるから $P_s = 0$ のみが解となり常誘電性、 $T < T_0$ のときは、 $\gamma(T - T_0)P_s = -c_2P_s^3$ 、 $-\gamma(T - T_0)/c_2 = P_s^3/P_s = P_s^2$ 、 $P_s^2 = \gamma(T_0 - T)/c_2$ 、 $|P_s| = [\gamma(T_0 - T)/c_2]^{1/2}$ となる。 $c_1 < 0$ のとき強誘電性となるが分極は T_0 において連続的に零となるから $c_2 > 0$ のとき相転移は2次転移である。

2) 1次転移

$$F - F_0 = (1/2)c_1P^2 + (1/4)c_2P^4 + (1/6)c_3P^6 + \cdots$$

$c_1 < 0, c_2 < 0$ の場合 P が大きくなればなるほど F が小さくなることになり不都合が生じるから、このときは c_3 を残して $c_3 > 0$ としなければならない。

熱平衡においては $(\partial F / \partial P)_T = 0$ であるから、自発分極を P_s とすると $0 = c_1P_s + c_2P_s^3 + c_3P_s^5 = P_s(c_1 + c_2P_s^2 + c_3P_s^4)$ となる。 $P_s \neq 0$ のとき $c_1 + c_2P_s^2 + c_3P_s^4 = 0$ である。

臨界温度 T_c で $P_s(T_c)$ は、この $c_1 + c_2 P_s^2 + c_3 P_s^4 = 0$ と $F - F_0 = 0 = (1/2)c_1 P_s^2 + (1/4)c_2 P_s^4 + (1/6)c_3 P_s^6$ を同時に満足しなければならないから $c_1 = -c_2 P_s^2 - c_3 P_s^4$ 、 $P_s^2 = (-3/4)(c_2/c_3)$ 、ここで $c_2 < 0$ 、 $c_3 > 0$ だから $P_s^2 > 0$ 。つまり、この式は $T = T_c$ で P_s が0から有限の値に不連続に変化することを示している。

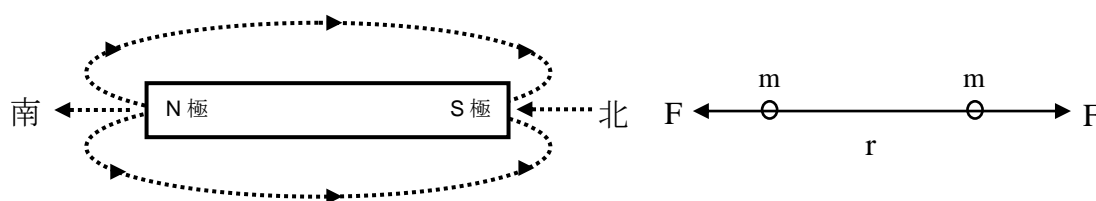
$c_2 < 0$ 、 $c_3 > 0$ の場合は1次の相転移となる。 BaTiO_3 は1次転移の例である。

付録4

磁気モーメント、磁性体、強磁性体、磁気記録

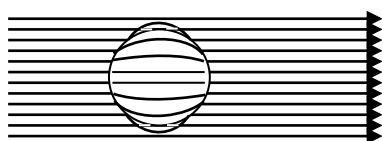
1. 磁気に関するクーロンの法則

距離 r [m]にある磁荷 m [Wb]によって作られる磁場 H は $H = m/4\pi\mu_0 r^2$ で与えられる。ここで μ_0 は真空の透磁率 $4\pi \times 10^{-7}$ [H/m]である。磁荷 m_1 によって作られた磁場 H 中に置かれた磁荷 m_2 が受ける力 F は F [N] = $m_1 m_2 / 4\pi\mu_0 r^2$ で与えられる。

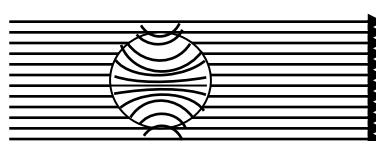


2. 常磁性と反磁性

磁場 H は磁場が印加された媒体を貫く磁力線を生じる。この磁力線の密度を磁束密度 B と呼ぶ。真空中では H と B は $B = \mu_0 H$ で結ばれる。物質にはそれを磁場中に置いたときに磁束密度が増大するもの（常磁性体）と減少するもの（反磁性体）とがある。反磁性は全ての物質に現れるが、非常に弱いので、他の効果が現れると顕わには観測されない。閉殻構造の原子やイオンでは、互いに逆向きに公転する電子の数が等しく、また互いに逆向きスピンを持つ電子も同数存在するので、磁気モーメントは生じない。ここに外部から磁場を印加すると、電子はレンツの法則に従って外部磁場をうち消すように軌道の微少な変化が生じ、外部磁場と逆向きの磁気モーメントを生じる。このような性質を反磁性と呼ぶ。レンツの法則は電子が在る限り成立するので、反磁性は電子を持つ全ての物質に幾らかは存在する。原子やイオンが不対電子を持っている場合、不対電子の軌道運動とスピンによる磁気モーメントは相殺されずに残る。この磁気モーメントは、普通は熱振動などでバラバラな方向を向いているが、外部磁場を印加すると磁場に平行な方向に揃う。このような性質を常磁性と言う。



反磁性体における磁束密度

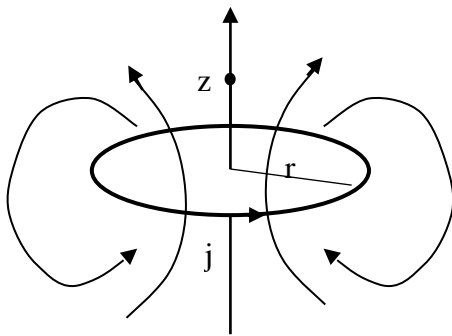


常磁性体における磁束密度

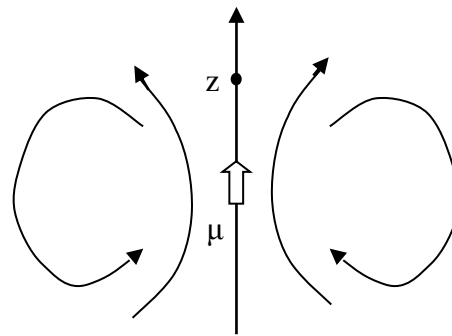
3. ボーア磁子

水素原子では原子核(e^+)から距離 r に在る円軌道を電子(e^-)が速度 v で自転しながら公転しているので、半径 r の円に沿って電流 $j = -ev/2\pi r$ が流れている事になる。この環状電流 j が円の中心から円に垂直な方向で z の位置に作る磁場は $H = jr^2/2z^3$ である。

ある磁気モーメント μ が同じ方向に作る磁場は $H = \mu/2\pi\mu_0 z^3$ であるから、環状電流 j に相当する磁気モーメントは $\mu = -\mu_0 evr/2$ 、角速度 $\omega = v/r$ を用いて $\mu = -\mu_0 e\omega r^2/2$ 、角運動量 $L = mvr = m\omega r^2$ を用いて $\mu = -\mu_0 eL/2m$ となる。



環状電流



磁気モーメント

量子力学では角運動量も量子化されて \hbar 程度の大きさになっており、角運動量による磁気モーメントも $\mu_0 e\hbar/2m = 1.165 \times 10^{-29}$ [Wbm]程度の大きさになっている。 $\mu_B = \mu_0 e\hbar/2m$ と書いてボーア磁子と呼び、電子の公転による軌道角運動量を $\hbar L$ と書けば $\mu = -\mu_B L$ となる。電子は自転によるスピン角運動量 $\hbar S$ を持つ。スピン角運動量による磁気モーメントは $\mu = -2\mu_B S$ となる。

全磁気モーメント μ と全角運動量 $\hbar J$ は $\mu = -g\mu_B J$ で結びつけられる。ここで g は前述のランダウの g 因子であり μ が軌道角運動量だけに由来するとき $g = 1$ 、 μ がスピン角運動量だけに由来するとき $g = 2$ となる。 g は一般に半端な数値をとるが、これは全磁気モーメントが両方の運動量成分を含むためである。 $J = L + S$, $|L| = \{l(l+1)\}^{1/2}$, $l = 0, 1, 2, \dots$ (方位量子数)、 $|S| = \{s(s+1)\}^{1/2}$, $s = \pm 1/2$ (スピン量子数)より、 $|\mu| = g\mu_B \{J(J+1)\}^{1/2}$ となる。これを有効磁気モーメントと呼ぶ。

固体の磁性で重要な第一遷移元素やランタノイドは完全に充填されていない3d軌道や4f軌道を有している。遷移元素の3d軌道は最外殻であるため結晶場の影響を受けて軌道角運動量が消失し、スピン角運動量のみが残る。ランタノイドの4f軌道は内殻軌道であるため結晶場の影響を受け難く、軌道角運動量もスピン角運動量も保存される。

4. 常磁性共鳴と核磁気共鳴

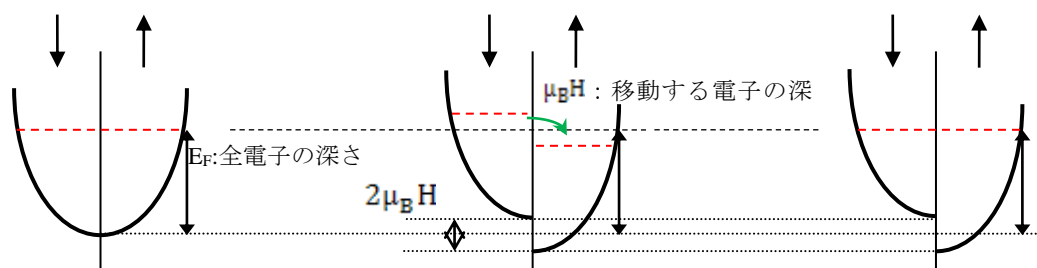
不対電子 1 個を持つ分子やイオンなどに外部磁場を印加すると電子のエネルギー準位は 2 つに分裂する。この 2 つの準位のエネルギー差 $2\mu_B H = h\nu$ に相当する振動数 ν の電磁波を照射すると、電子は共鳴的に電磁波を吸収して下の準位から上の準位へ飛び移る。このような現象を常磁性共鳴、又は電子スピン共鳴と呼ぶ。一般の場合、全角運動量 $\hbar J$ の量子数が J の時、即ち $J^2 = J(J+1)$ の時、磁場の下でエネルギー準位は $2J+1$ に分裂する。準位間の間隔は $g\mu_B H$ で等しく、許容遷移の選択則は $\Delta J_z = \pm 1$ となる。よって、 $g\mu_B H = h\nu$ で共鳴条件が与えられることになる。

陽子は $\mu_p = 2.793\mu_0$ の磁気モーメントを持つので原子核も磁気モーメントを持つ。陽子のスピンは電子のそれと同じく $1/2$ なので、磁場の下では $-\mu_B H$ と $\mu_B H$ の 2 つのエネルギー準位に分かれ、そのエネルギー差 ($2\mu_p H = h\nu$) に相当する振動数 ν の電磁波で共鳴吸収を生じる。これを核磁気共鳴と呼ぶ。

5. 金属の常磁性 (パウリ常磁性)

金属の伝導電子による常磁性を考える。金属ではエネルギーの低い状態から順に、スピンを逆向きにして電子が 2 個ずつ詰め込まれている。 $H = 0$ で spin-up \uparrow 状態の電子と spin-down \downarrow 状態の電子は同数、つまり $M = 0$ である。

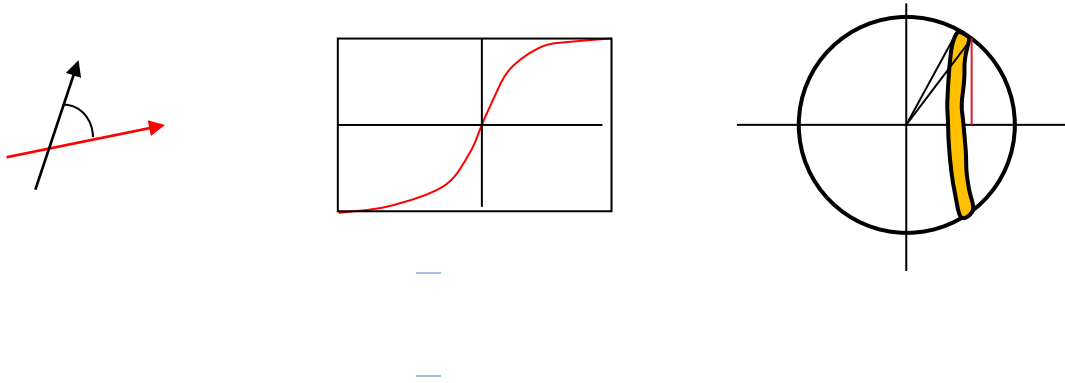
磁場 $H \neq 0 \parallel \uparrow$ を印加すると、 $W = -\mu \cdot H = -\mu_z \cdot H$ より \uparrow 状態と \downarrow 状態の電子のエネルギーは $\pm\mu_B H$ だけずれる。 \uparrow 状態と \downarrow 状態で電子の最大エネルギーは $2\mu_B H$ だけ異なるので、 \downarrow 状態から \uparrow 状態へ電子が移動して \uparrow 状態と \downarrow 状態の電子の最大エネルギーが揃う。すると \downarrow 状態より \uparrow 状態の電子の数が増え、印加磁場の方向に磁化する事になる。移動する電子は \downarrow 状態の最大エネルギーから $\mu_B H$ の範囲内に在るので、 \downarrow 状態の全電子数に対する移動電子の割合は $\mu_B H / E_F$ となる。電子密度を N とすると \downarrow 状態の全電子数は $N/2$ 、従って \downarrow 状態より \uparrow 状態へ移動する電子の数は $\approx N\mu_B H / 2E_F$ 程度となる。 $\mu_z = -\mu_B$ の電子がこれだけ減り、 $\mu_z = +\mu_B$ の電子がそれだけ増えるので磁化 M は、 $M \approx \mu_B \{ (N\mu_B H / 2E_F) - (-N\mu_B H / 2E_F) \} = N\mu_B^2 H / E_F$ となる。 $E_F = 2kT_F / 3$ と置くと、 $\chi_p \approx 3N\mu_B^2 / 2kT_F$ となりパウリ常磁性は温度に依存しない事が分かる。



6. ランジュバン関数（古典論）

磁気モーメント μ を磁場 H （ Z 軸方向）におくと、そのポテンシャルエネルギーは $W = -\mu \cdot H = -\mu_z \cdot H = -\mu H \cos\theta$ (θ は μ と Z 軸のなす角、 μ と H が平行のときエネルギーは最小)となる。

統計力学によると、熱平衡状態で磁気モーメントがエネルギー W を持つ確率は $e^{-W/kT} = e^{-(\mu H \cos\theta)/kT}$ に比例する。或る瞬間に磁気モーメントの方向が $\theta \sim (\theta+d\theta)$ の間に入る確率は $e^{-W/kT} \sin\theta d\theta = e^{(\mu H \cos\theta)/kT} \sin\theta d\theta$ に比例する。磁気モーメントが $\theta \sim (\theta+d\theta)$ を向くこの確率を $p(\theta)d\theta$ とすると、 $p(\theta)d\theta = e^{(\mu H \cos\theta)/kT} \sin\theta d\theta / \int_0^\pi e^{(\mu H \cos\theta)/kT} \sin\theta d\theta$ となる。



μ の H 方向成分は $\mu_z = \mu \cos\theta$ である。その平均値は $\langle \mu_z \rangle = \mu \langle \cos\theta \rangle = \mu \int_0^\pi \cos\theta p(\theta) d\theta$ となる。つまり、 $\langle \mu_z \rangle = \mu \int_0^\pi e^{(\mu H \cos\theta)/kT} \sin\theta \cos\theta d\theta / \int_0^\pi e^{(\mu H \cos\theta)/kT} \sin\theta d\theta$ である。ここで $\mu H/kT = a$, $\cos\theta = x$ とおくと、 $dx = -\sin\theta d\theta$ で $\theta = 0 \sim \pi$ は $x = +1 \sim -1$ である。(図85参照)

よって、 $\langle \mu_z \rangle = \mu \int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx / \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx = \mu \{ [(e^a + e^{-a})/(e^a - e^{-a})] - (1/a) \} \equiv \mu \{ L(a) \}$ となる。この $\{L(a)\}$ をランジュバン関数と呼ぶ。

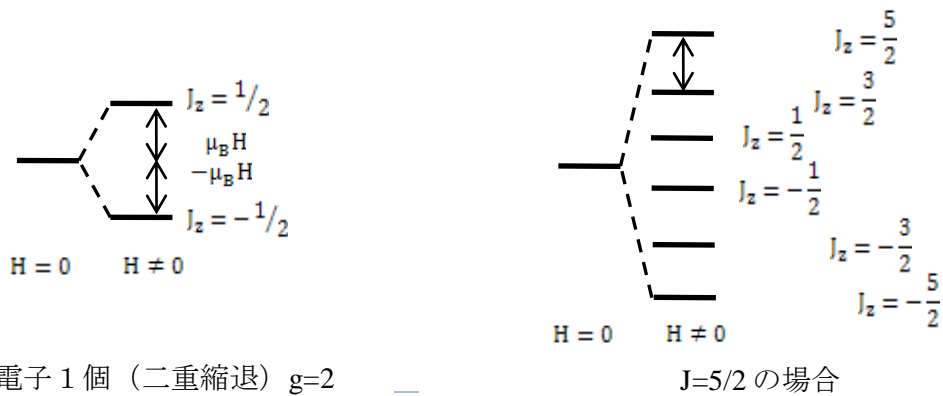
磁気モーメント μ の個数密度が N である物質の磁化 M は $M = N \langle \mu_z \rangle = N \mu_z L(\mu H/kT)$ である。 $\mu H/kT \ll 1$ のとき、 L を展開すると $M = N \mu^2 H/3kT$ となる。

つまり、 $\chi = M/H = N \mu^2/3kT$ である。

7. ブリルアン関数（量子論）

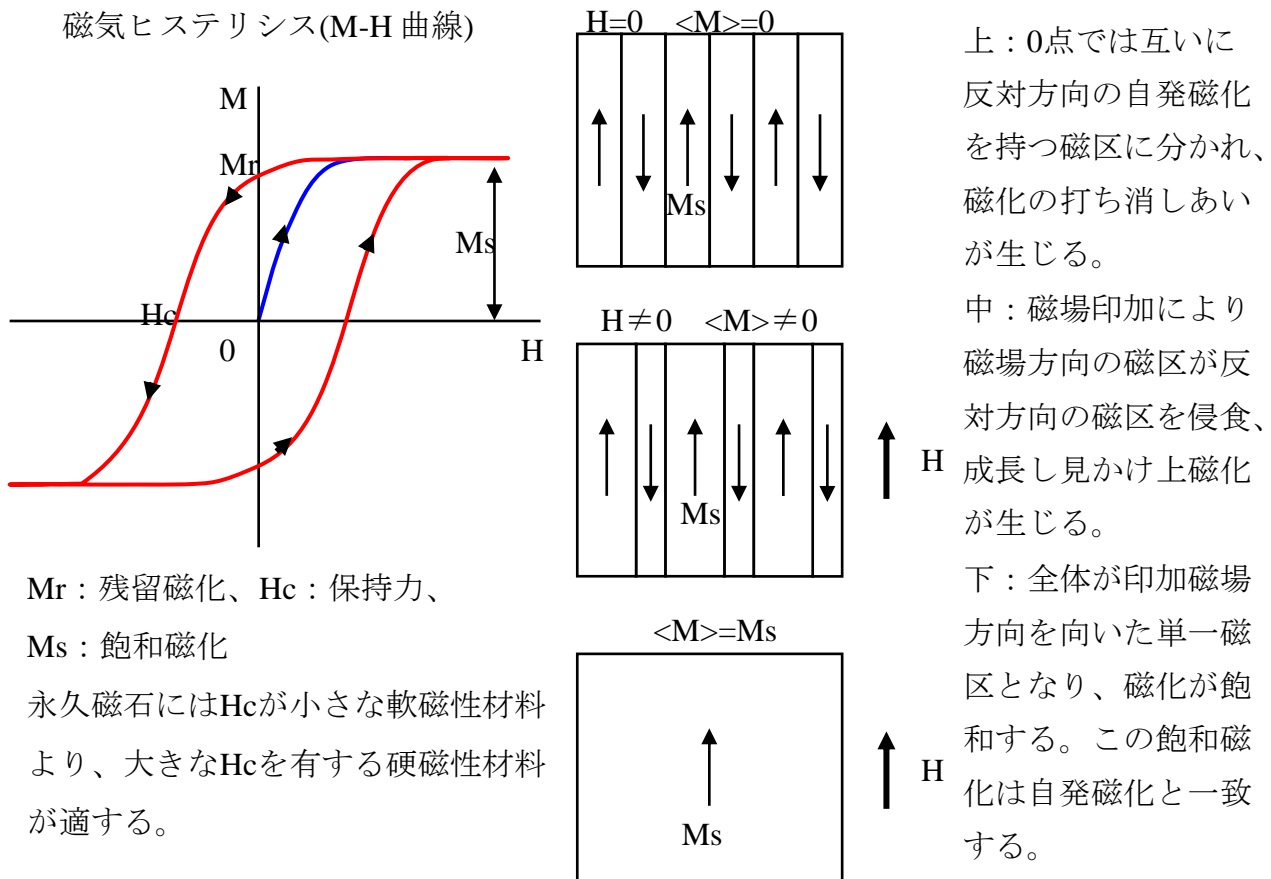
量子力学では角運動量は方向量子化され、磁気モーメントの磁場方向成分は離散値しかとれない。連続的ではない θ 分布の一番簡単な場合、つまり系中にただ一つ電子が在って、軌道角運動量がゼロ、すなわち磁気モーメントはスピン角運動量のみ依存する場合を考えてみる。

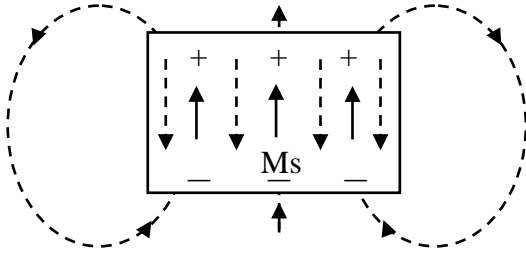
$s_z = \pm 1/2$ のみだから $\mu_z = -2\mu_B s_z = \mp \mu_B$, $W = -\mu \cdot H = -\mu_z \cdot H = \pm \mu_B H$ となる。(図86参照) 温度 T において電子がそれぞれのエネルギー状態に在る確率は $e^{\mu_B H/kT}$ と $e^{-\mu_B H/kT}$ に比例する。 $\mu_B H/kT = a$ とすると、 $\langle \mu_z \rangle = \mu_B \{ (e^a - e^{-a})/(e^a + e^{-a}) \} \equiv \mu_B \tanh a$, $M = N \mu_B \tanh(\mu_B H/kT)$ となる。 $\mu_B H/kT \ll 1$ のとき、 $M = N \mu_B^2 H/kT$, よって $\chi = N \mu_B^2/kT$ である。



8. 強磁性と磁区構造

常磁性体や反磁性体に磁場 H を印加すれば磁化 M が生じ、磁場を除けば磁化が消失する。印加磁場が無くても磁化が生じている、つまり自発磁化 M_s を有している磁性体を強磁性体と呼ぶ。Fe, Co, Ni, Gd, Tb の金属は強磁性を示すが、自発磁化を有する Fe でも他の Fe を引きつけることはできない。これは強磁性体の内部が磁区(磁気ドメイン)と呼ばれる小さな区画に分かれており、この磁区が互いの自発磁化を打ち消すような方向に分布し、強磁性体全体としてみると磁化が零になるからである。



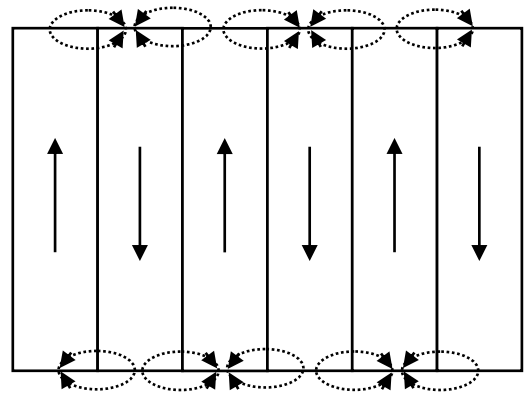


全体が一様に磁化している状態では表面に生じた磁化のため、点線で示したような磁場が発生する。

磁性体内部の磁場は磁化の方向と反対で、磁場と磁化との相互作用エネルギー $W = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ は正となる。

外部磁場が無いとき互いに反対方向に磁化した磁区に分かれる。これは表面の磁化が互いに打ち消しあって内部の磁場が小さくなり、磁場と磁化との相互作用エネルギー $W = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ が小さくなるからである。

磁区がより細かく分けられれば磁場と磁化との相互作用エネルギー $W = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ はより小さくなるが、一方で磁区に分かれるためにはその境界面(磁壁)で余分なエネルギーが必要となるので、これらのエネルギーの兼ね合いで磁区の大きさが決まることになる。



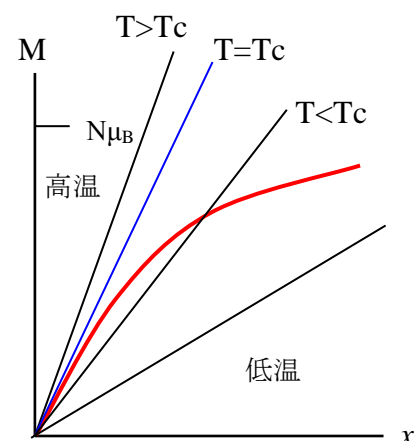
9. ワイス理論

強磁性体はキュリー温度 T_c 以上でその自発磁化を失い常磁性体となる。 T_c 以下で磁気モーメントを或る方向に揃える力として分子場 H_E を考え、これが磁化 M に比例すると考える。つまり $H_E = \lambda M$ 、ここで λ は分子場係数である。

磁気モーメントが1個の不対電子によって生じている場合、温度 T で生じた H_E 方向の磁化はブリルアン関数で表される。 $M = N\mu_B \tanh(\mu_B H_E / kT)$ 、ここで N は磁気モーメントの個数密度である。

何らかの磁化(1番目の式の M) が在れば磁気モーメントには強制力 H_E が働き、 H_E が在れば磁化(2番目の式の M) が生じるが、この2つの M は等しくなければならない。

$x = \mu_B H_E / kT$ とおくと、 $M = kTx / \mu_B \lambda$ (高温ほど傾き大の直線) と $M = N\mu_B \tanh x$ となり、交点が強磁性体の自発磁化 M_s を与える。

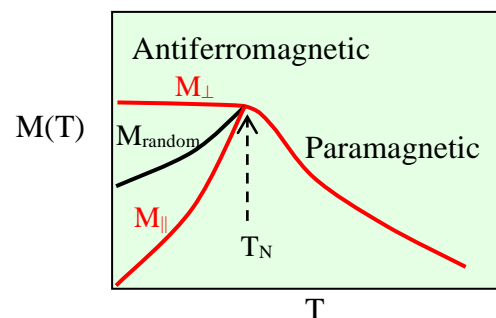


低温では x の大きなところに交点があり、 $M \approx N\mu_B$ で殆ど全ての磁気モーメントの方向が揃った状態である。温度が上がると交点は x の小さなところに移り、 M は小さくなる。 $x \rightarrow 0$ では $\tanh x \approx x$ となり、 $M \approx N\mu_B x$ となる。温度が高くなって $kT/\mu_B \lambda \geq N\mu_B$ となると原点以外には交点が無くなる。即ち、或る温度 T_c 以上では $M_s = 0$ である。キュリー温度は $T_c = N\mu_B^2 \lambda / k$ で与えられることになる。つまり、温度が低い間は熱擾乱が小さくて M_s は $N\mu_B$ に近く、殆どの磁気モーメントの方向が揃った状態にある。そのため個々の磁気モーメントに対してもこの方向に向くような強制力が強く働く。温度上昇に伴って熱擾乱が大きくなると逆方向に向く磁気モーメントが増えて M が減少する。すると個々の磁気モーメントに対して働く強制力 H_E が減少し、そのため磁気モーメントの方向の乱れは一層大きくなる。この M の減少と H_E の減少が互いに助け合うため或る温度以上では磁気モーメントの方向が揃った構造は急速に崩壊して強磁性体から常磁性体へ移る。このように個々の磁気モーメントが独立に振る舞うのではなく、互いに影響を及ぼし合う現象を共同現象と呼ぶ。

ここで、ワイス理論を用いて $T > T_c$ での常磁性帯磁率を計算する。 $T > T_c$ で自発磁化は消失しているが、個々の磁気モーメントの方向を揃えようとする力は残っており、磁気モーメントに作用する見かけ上の磁場 H' は外部磁場 H と分子場 λM との和となる。 $H' = H + \lambda M$ さて、 $T > T_c$ で系は常磁性状態に在る訳であるから、 $M = N\mu_B \tanh(\mu_B H / kT)$ を $(\mu_B H / kT) \ll 1$ として展開した $M = N\mu_B^2 H / kT$ を用いて $M = N\mu_B^2 H' / kT = N\mu_B^2 (H + \lambda M) / kT$ となる。これより、 $M = \{N\mu_B^2 / kT\} H / \{1 - (N\mu_B^2 \lambda / kT)\}$ 、分子と分母に T を掛け、さらに $T_c = N\mu_B^2 \lambda / k$ を用いると $M = (N\mu_B^2 / k) H / (T - T_c)$ 、つまり $\chi = M / H = (N\mu_B^2 / k) / (T - T_c)$ となり、強磁性体の帯磁率は T_c 以上で $(T - T_c)$ に逆比例する。これをキュリー-ワイスの法則と呼ぶ。

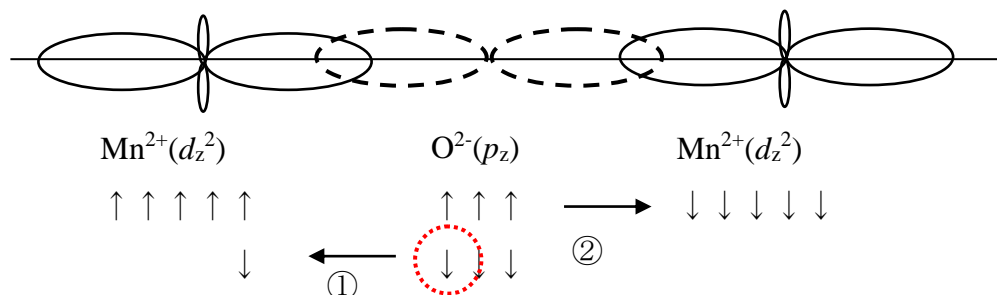
10. 交換相互作用と超交換相互作用

2つのスピン S_i と S_j の間の相互作用を交換相互作用と呼ぶ。平行スピン状態に在る電子対は反平行状態のそれより反発作用が小さく、それらのエネルギーには差がある。そのエネルギーを交換エネルギーと呼んで、 $U = -2JS_i \cdot S_j$ と書く。ここで、 J は交換積分である。 J が正の場合、全てのスピンが同一方向に揃うときにエネルギーが最低となり、強磁性体となる。 J の値が大きいほどスピンを揃える力が強く、 T_c は高くなる。その T_c は近似的に $T_c = 2ZS(S+1)J/3k$ で与えられる。ここで Z は或るスピンに隣接するスピンの数で、結晶構造に依存する。通常、 J は0.01 eV程度の値となる。 J が負の場合は隣接するスピンの互いに反対方向に配列して反強磁性体となる。



反強磁性体の M-T

NiOやMnOなど岩塩構造をとる遷移金属一酸化物は反強磁性体である。 $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ は隣接する $\text{O}^{2-}(\text{p}^6)$ によって Mn^{2+} 同士の直接の相互作用を遮られているが、 Mn^{2+} の磁気モーメントは反平行配置 $\{\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5\uparrow)-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5\downarrow)\}$ をとっており、 O^{2-} の2p軌道を介して Mn^{2+} の3d電子が相互作用を生じている。これを超交換相互作用と呼ぶ。



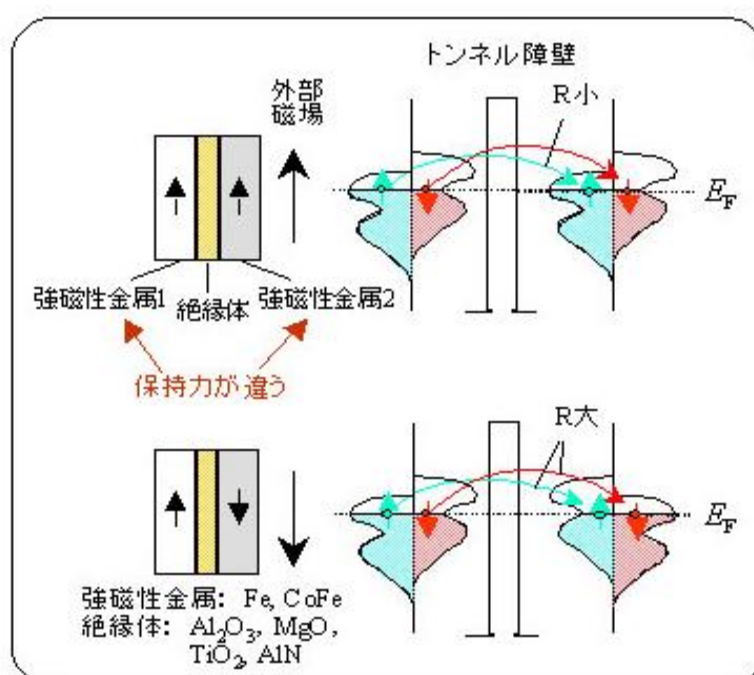
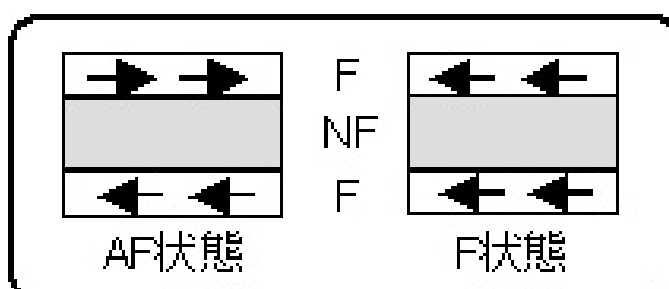
少し詳しく説明するとMnとOは $d-p$ 混成軌道を通じて価電子を共有しており、

- ① O^{2-} の p^6 電子のうちの1個(\downarrow)が Mn^{2+} に移る($\text{Mn}^{1+}-\text{O}^{1-}$ 電荷移動状態 d^6p^1)と、
 - ② O^{1-} に隣接する Mn^{2+} は O^{1-} に電荷移動が可能のようにその d 電子スピンを \downarrow に変化させる。
- そのため酸素イオンを介して隣接する遷移金属イオンのスピンは反平行に並びMnOは反強磁性体となる。

11. GMR効果とTMR効果

GMR効果は高密度磁気記録装置、磁気センサーに用いられる。現在市販されているハードディスクのヘッドはGMR材料で作られており、記録密度は10 Gbit/inch²へ一桁改善されている。記録密度を上げるとディスク上の1ビットの面積が小さくなり、洩れ磁場が小さくなる。そのため僅かな磁場変化で電気抵抗が大きく変わる材料を用いてヘッドを作る必要がある。

GMR膜より大きな磁気抵抗比が得られるトンネル磁気抵抗(TMR)膜が実用化されれば、



記録密度はさらに1桁向上する筈である。

高速、不揮発性、低消費電力の磁気メモリは半導体メモリに代わり、情報化社会の将来を支えると期待されている。

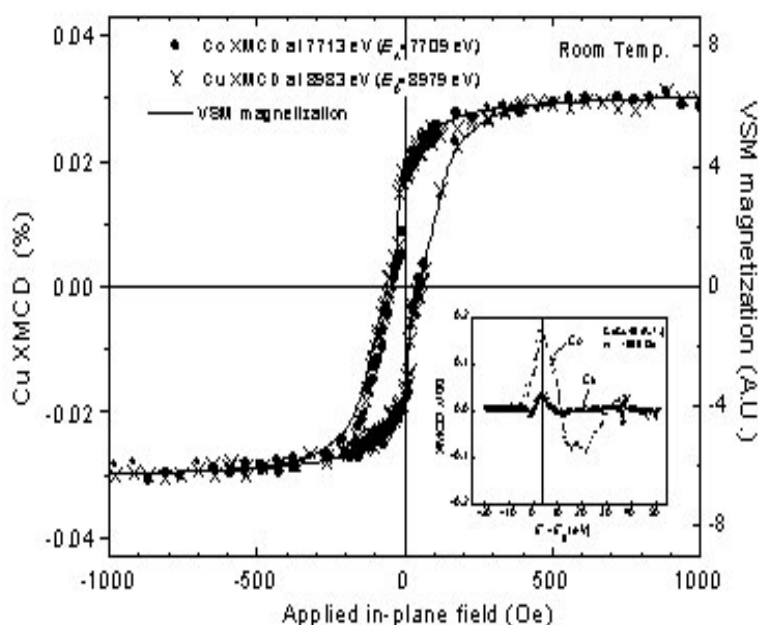
12. SR-XMCD

磁性体にX線を照射したとき、その吸収強度が磁化に対する円偏光により異なる性質をX線磁気円二色性(XMCD)という。

XMCDは物質中の原子の磁気状態を知る測定法であり、連続スペクトルを持ち、高度に偏光した放射光の出現により飛躍的に発展した。

シンクロトロン放射は蓄積リングの電子軌道面（水平面）内に取り出すと直線偏光であり、

軌道面から傾いた方向に取り出すと楕円偏光になる。初期のXMCD実験はこの楕円偏光を用いて行なわれた。その後、軟X線領域で磁性元素である3d遷移金属のL吸収端のXMCD実験を行なうため、楕円ウイグラー、ヘリカル・アンジュレータなどの挿入光源が開発された。また硬X線領域では、ダイヤモンド等の移相子を用いて円偏光とし、XMCD実験が行われている。XMCDは原子の吸収端で起きるので、元素および電子殻に敏感であり、複数種の磁性原子を含む物質中の特定の原子種、あるいは、一つの原子種の異なる電子殻を分離して、それらの磁気状態を調べる最も有効な手段であり、遷移元素、希土類元素のXMCD実験がシンクロトロン放射光施設にて数多く行われている。



13. 磁気記録と磁気記録材料

強磁性体の重要な用途は磁気記録である。テープレコーダーの記録では、磁気ヘッドに巻かれたコイルに流れる音声(またはデジタル)信号に比例する電流により軟磁性体で出来た磁気ヘッドが磁化し、先端のギャップから出る磁場が接しながら移動する磁気テープを磁化する。信号は交流なのでテープに記録される磁化は交互に逆方向を向く。つまり、テープでは逆の磁化方向領域が交互に連なる。この磁化が作る磁極は領域内には反磁場

として、隣接する領域にはその磁化を打ち消す方向の磁場を発生する。これらを減磁力と呼ぶが、せっかく記録した磁化を互いに打ち消すような働きをする。従って、磁気記録材料には大きな抗磁力 H_c を持つ材料を使う必要がある。

磁気テープは小さな永久磁石がプラスチック製テープに塗布されたものである。磁気記録材料に期待される性能は、単位面積あたりに書き込める情報量、すなわち記録密度が大きいことである。記録密度を高くしようとする、磁化領域を小さくする必要があるが、磁化領域が小さいと減磁力がより強くなり(反磁場の大きい形状に相当)、より大きな H_c が必要となる。永久磁石とは異なり、小さな磁気ヘッドが発生する磁場の強さには限度がある。そのため、記録材料の H_c が大きすぎると磁化出来ないことになるので磁気ヘッドが許す範囲の H_c を持った材料を用いる必要がある。

ハードディスクもほぼ同じ原理の磁気記録装置である。磁気ヘッドは薄膜で出来た極めて微小なもので、記録媒体と接触し壊れないように特殊な方法で、僅かな(1 μm 以下)間隔を保ちながら、金属またはプラスチック製ディスクに塗布した記録媒体を磁化して、情報を書き込んでいる。記録用と同じ磁気ヘッドが磁化した領域が発生する磁場を検知し、コイルに発生する誘導起電力を電気信号として記録を読み取る。最近の高密度ハードディスクでは磁化領域があまりにも小さく、発生する磁場が小さいので、磁場により電気抵抗が変化する性質(磁気抵抗効果)を使うGMRヘッドも開発されている。

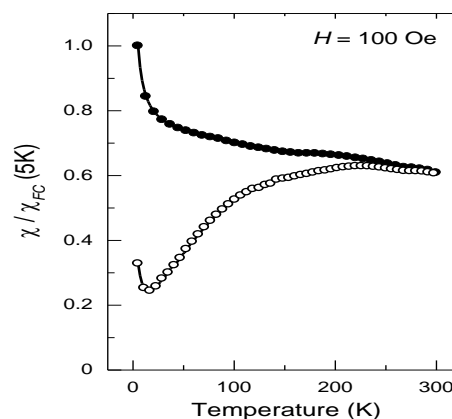
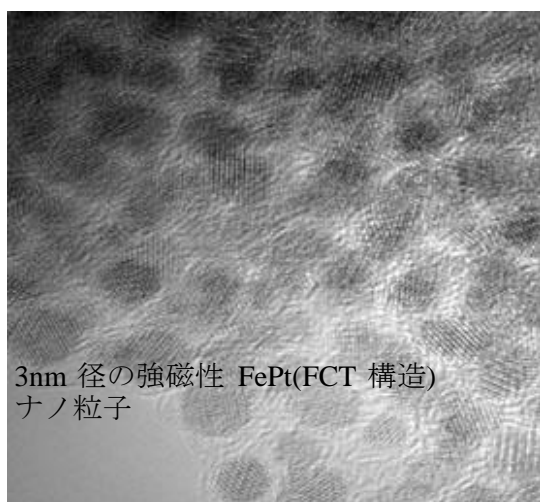
ハードディスクの面記録密度を上昇させるためには、当然のことながら同じスペースにより多くの情報をつめ込まなくてはならない。現在の面内記録方式では、情報をより多く詰め込むと、その分だけ磁化の向きが変化する箇所(磁化転移点)の数が増える。そのため、主に二つの理由から記録媒体を構成している最小単位の磁性粒子を微細化する必要がある。一つ目の理由は磁化点移転のノイズ低減である。磁性粒子ひとつひとつが大きさをもっている限り、記録媒体で磁化方向が変化する境界線は必ずしも滑らかなものではなく、下左図のようにギザギザとなってノイズの原因となる。このノイズを低減するためには、結晶粒の水平方向のサイズを小さくする必要がある。二つ目の理由は反磁界の低減である。磁化転移点が増えると隣接ビットから受ける反磁界の影響も大きなものとなる。これをクリアするためには、媒体膜厚を薄くする、つまり結晶粒の垂直方向のサイズを小さくする必要がある。このような理由で、現在の面内記録方式が採用されている限り、面内情報密度を高めるために結晶粒を(水平、垂直方向ともに)微細化せざるを得ないことになる。

結晶粒の微細化が進むと熱揺らぎが現れる。熱揺らぎは熱エネルギーによって結晶粒の磁化方向が変化するデータが失われてしまう現象で、結晶粒を微細化すると磁化方向の保持が困難になる。結晶粒の磁化方向を変えるには、 $E_p = k_u V$ (k_u : 異方性エネルギー、 V : 粒子体積)のエネルギーが必要となる。熱エネルギーは $E_t = kT$ (k : ボルツマン定数、 T :

温度)であり、統計的な考慮もいれると、結晶粒の磁化方向が安定に保たれるには $E_p > 60E_t$ の条件が満たされている必要がある。これはハードディスクの限界とされてきたテーマである。4,5年前までのハードディスクの限界(30Gbit/inch.²) が、今ではクリアされてしまっている。最近では150Gbit/inch.²が限界とされているが、その確証はない。

14. 超常磁性とナノ粒子

ナノメートルサイズの磁性体にみられる磁気的な状態のひとつ。磁気エネルギーは磁性体の体積に比例するため、ナノ粒子の磁気エネルギーは非常に小さく、周囲の熱エネルギーによって磁化の向きがたやすく乱されてしまう。このため、ひとつひとつのナノ粒子が強磁性(自発磁化)を持っている場合でも、異なる粒子間では磁化の向きはばらばらになる。この状態を超常磁性とよぶ。



付録5

ナノ粒子

[小森田裕貴, 九州工業大学博士論文(2010)]

岡田浩一, 九州工業大学博士論文(2011), 他]

1. はじめに

1997年のGMRヘッドの導入によりハードディスクの記録密度は年率100%という驚異的な伸び率で増加してきた。近年この伸び率に鈍化の兆候が見えているが(図5-1)、これは強磁性体の微細化による超常磁性限界が現実の問題となり始めたことによると考えられる。

強磁性体を微細化すると、強磁性粒子がもつ磁気異方性エネルギー $K_u V$ (K_u :単位体積あたりの磁気異方性定数、 V :粒子の体積)が小さくなる。これが周囲の熱エネルギー kT (k :ボルツマン定数)と同程度になると、熱揺らぎによって磁気モーメントのランダムな反転が生じ、強磁性体微粒子の安定な磁気秩序が失われて超常磁性が発現する。これを超常磁性限界と呼ぶ。1日に8時間稼働で3年間とも言われるハードディスクの寿命(?)の範囲で、データが安定であるための最低条件は $K_u V / k_B T > 60$ とされており(図5-2)、超常磁性限界を克服するには保磁力(H_c)と K_u が高い磁性材料の開発が鍵となる。新規磁気デバイスの開発には磁性体ナノ粒子が示す新奇で特異な物性とその発現機構解明が重要となる。

磁気特性はサイズと形状に大きく影響を受ける。粒子径が小さくなれば比表面積が大きくなり、磁区構造(磁壁の有無)が変化する。そして、磁気異方性エネルギーや粒子間相互作用(接触型交換相互作用と非接触型双極子相互作用)が顕著になる。

大きな径の強磁性体粒子は静磁エネルギーを下げるために多磁区構造(図5-3)をとる。磁区と磁区の境界は有限の厚さを持ち、磁壁と呼ばれ、磁壁エネルギーを内包している。静磁エネルギーは粒子の体積(D^3)に比例し、磁壁エネルギーは磁壁の面積(D^2)に比例する。 D を小さくしていくとき、静磁エネルギーの減少割合が磁壁エネルギーの減少割合よりも大きいため、ある臨界径を境にして、磁区を形成するより単磁区構造(図5-4)をとった方がエネルギー的に有利となる状況が生まれる。

磁壁は印加された磁場により容易に移動する。そのため多磁区構造の大きな径の粒子は弱い磁場でも磁化反転を生じ易い。小さな径の単磁区構造の粒子では磁化の回転によって磁化が反転する。そのためナノ粒子の磁化反転にはより強い磁場が必要となる。 $T = 300K$ で測定したFeナノ粒子の H_c 粒径依存性(図5-5)に見るように、 D を小さくしていくと H_c は先ず大きくなる。これは前述の通りである。更に D を小さくしていくと H_c は再び小さくなっていく。これはナノ粒子が持つ磁気異方性エネルギーよりも周囲の熱エネルギーが大きくなって磁化反転が起こり易くなる事に由る。熱エネルギーによる粒子の磁気モーメントの揺らぎがもたらすナノ粒子の常磁性的な振舞を超常磁性(superparamagnetism)と呼ぶ。既述

のように、通常の常磁性は相互作用のない原子の磁気モーメントが示す磁性である。これに対し、超常磁性は(反)強磁性体ナノ粒子の集合体が生ずる磁性である。個々の強磁性体ナノ粒子の磁気モーメントは常磁性体の原子磁気モーメントの100～100000倍もの大きな値となるが、ナノ粒子の磁気モーメントは熱揺らぎによってランダムな方向を向いており、磁場を印加しなければ巨視的な磁化は観測されない。

2. 超常磁性

超常磁性を示す磁性粒子の磁化 M はランジュバン関数に従う。

$$\frac{M}{M_s} = L(\alpha), \quad L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{\mu H}{k_B T}$$

ここで $L(\alpha)$ はランジュバン関数、 M_s は自発磁化、 μ は原子1個、あるいは分子1個の磁気モーメント、 k_B はボルツマン定数である。通常の常磁性の場合、 μ の大きさは $1 \mu_B$ 程度であるため 10^4 Oeの大きな磁場を印加しても、 α は室温で 10^{-3} 程度にすぎない。そのため、ランジュバン関数の原点付近の直線部分のみを考えれば良い。しかし、微粒子の場合、ナノ粒子と言っても原子数は $10^4 \sim 10^5$ 程度になるので、これに比例して α は大きな値をとる。このランジュバン関数は次に示す、キュリー常磁性の磁化を計算する際に使われるブリルアン関数の $J \rightarrow \infty$ の場合に一致する。

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

強磁性体ナノ粒子と反強磁性体ナノ粒子の粒子内の磁気モーメントの模式図(図5-6)より判るように、強磁性体ナノ粒子と反強磁性体ナノ粒子では超常磁性発現の機構が異なる。強磁性体ナノ粒子の超常磁性モーメントは一つのナノ粒子の中の全ての磁気モーメントによって等しく担われる。反強磁性体ナノ粒子では反強磁性磁気秩序のために粒子内部の磁気モーメントは相殺され、相殺されずに残った表面近傍の磁気モーメントのみが超常磁性モーメントを担う。強磁性体ナノ粒子の磁気モーメント M はナノ粒子の体積 V に比例する。反強磁性体ナノ粒子で、相殺されない磁気モーメントが表面にランダムに分布している系は M が V の $1/3$ 乗に比例し、相殺されない磁気モーメントが表面第1層に分布している系は M が V の $2/3$ 乗に比例する。

3. ブロッキング

超常磁性ナノ粒子はブロッキング (磁気凍結)現象を示す。ブロッキング現象とは、自由に回転(反転)していた磁気モーメントがある温度以下で凍結しているかのように見える現象である。磁気モーメントが反転するには、活性化エネルギー($\Delta E/k_B$)の大きさに相当するエネルギー障壁を越えなければならない。この障壁の大きさは、一般的にVに比例し、 $\Delta E/k_B = KV$ で表される。ここで、Kは磁気異方性定数である。この障壁を越える時間 τ はアレニウス型緩和における緩和時間

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$$

で表される。 τ_0 は $10^{-11} \sim 10^{-9}$ 秒程度の定数である。

温度が十分に高い場合、 τ が観測時間よりも短ければ磁気モーメントは自由に回転(反転)しているように見える。温度が低くなると緩和時間は指数関数的に増加する。このとき、観測時間は有限であるためあたかも磁気モーメントが凍結しているかのように見える。これをブロッキング現象と言う。実験的に観測されやすい τ_0 として100秒をとり、 τ_0 を 1.4×10^{-9} 秒とすると、上式は

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}$$

となる。このブロッキング温度 T_B 以下では、磁気モーメントは熱揺らぎによってエネルギー障壁を越えることは出来ず、反転出来ない。 T_B の定義は2種類あり、零磁場冷却(ZFC)磁化のピーク温度を T_B とする場合と、交流磁化率の虚数成分である ϵ'' のピーク温度を T_B とする場合がある。

4. 双極子相互作用

強磁性ナノ粒子間に働く相互作用は、主に軌道の重なりを必要とする交換相互作用(短距離相関)と、軌道の重なりを必要としない双極子相互作用(長距離相関)に分けられる。有機高分子でコーティングされたナノ粒子のように各粒子が孤立しているとみなせる場合には、粒子間に長距離の双極子相互作用が働くことになる。

双極子相互作用を説明する為の概念図(図70左)のように、磁性イオンを磁気的な点双極子とみなすとこれらの間に下式で表される相互作用エネルギー E_d が生じる。

$$E_d = \frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}$$

\mathbf{m}_1 と \mathbf{m}_2 は双極子の磁気モーメント、 \mathbf{r} は双極子間距離である。 \mathbf{m}_1 を固定して \mathbf{m}_2 の位置を変

えたときに、安定な m_2 の向きを考える(図5-7右)。 m_2 が m_1 の上下方向(角度が 35.3° 以上)に位置するときは、 m_1 と m_2 の磁気モーメントが平行な方が安定である。そのときの結合エネルギーは $E_d = -2m_1m_2/r^3$ となる。 m_2 が m_1 の左右方向に位置するときは、 m_1 と m_2 の磁気モーメントは反平行な方が安定である。そのときの結合エネルギーは $E_d = -m_1m_2/r^3$ となる。

格子点上に同じ大きさのスピンスが並ぶときの全磁気双極子相互作用は上式の和を取ればよいので、

$$E_d = (g\mu_B)^2 \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}^3} \left\{ (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - \frac{(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{3r_{ij}^2} \right\}$$

と表せる。 g はランデの g 因子、 μ_B はボーア磁子、 r はスピン間距離である。スピンに対しては $g = 2$ 、軌道運動に対しては $g = 1$ となる。この結合エネルギー E_d は非常に小さく、 $S = 1/2$ のスピン系で $r = 0.1 \text{ nm}$ の時、温度換算で約 0.6 K となる。磁気モーメントが小さい系では数分の 1 K から数 K 程度である。双極子相互作用の効果は全体を平均して現れるので、通常のバルク測定ではその影響は顕著ではない。

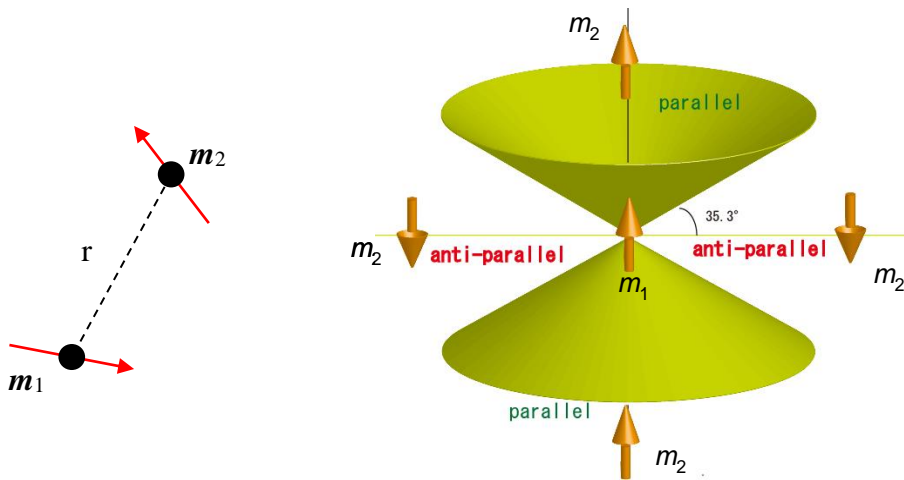


図 5-7 双極子相互作用

次に磁性ナノ粒子の希薄分散系でよく用いられている双極子相互作用の温度表示式を示す。

$$T_d = \frac{a_0 \mu_0}{4\pi k_B} \frac{m^2}{r^3}$$

a_0 は粒子サイズの分布によって変化する $1 \sim 10$ 程度の定数、 μ_0 は真空の透磁率、 k_B はボルツ

マン定数、 m は磁気モーメント、 r は隣接双極子間距離である。

ナノ粒子間に双極子相互作用が働いている場合、3次高調波磁化率(非線形磁化率)に臨界発散が見られる(図5-8)。

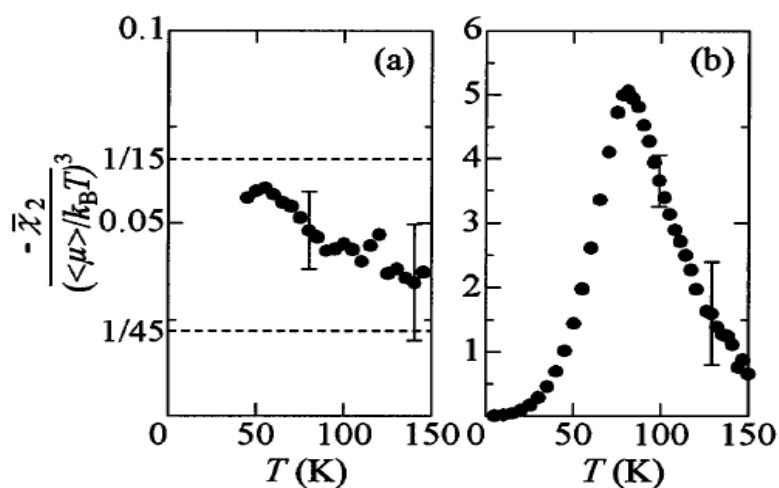


図 5-8 ϵ -Fe₃N 磁性流体の非線形磁化率の温度依存性

密度変化によってナノ粒子の距離が変化し、ブロッキング温度 T_B が変わる場合、磁気双極子相互作用を考慮する必要がある。D = 5 nmおよび7 nmのFe₃O₄ナノ粒子に於ける粒子間距離と T_B の関係(図5-9)より、粒子間距離が短くなるにつれて T_B が上昇していることが判る。

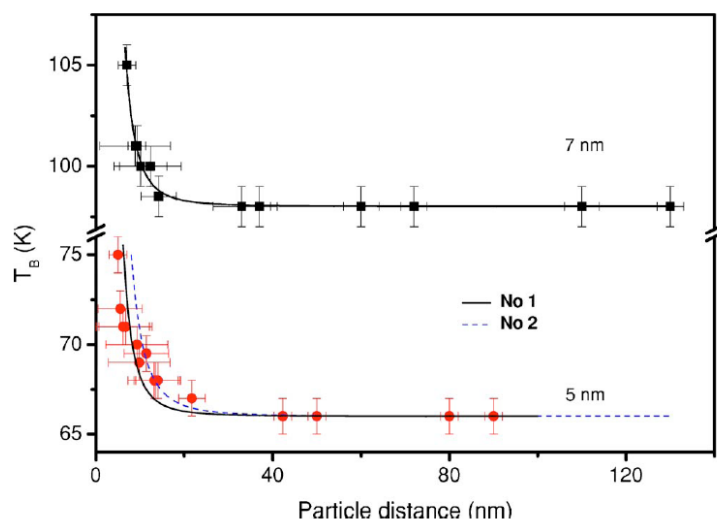


図 5-9 Fe₃O₄ ナノ粒子の粒子間距離と T_B 、実線は双極子相互作用モデルによるフィッティング

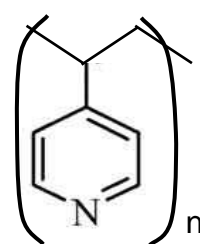
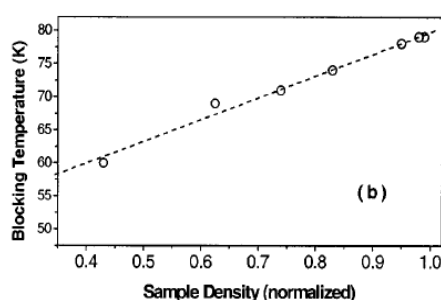
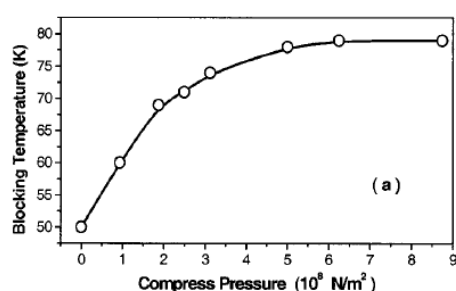
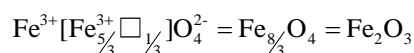
5. 分子修飾ナノ粒子

ここでは磁性体ナノ粒子の表面を有機分子で修飾し、軌道の重なりによる短距離交換相

相互作用を排除して長距離の双極子相互作用を調べた例について述べる。

5.1 Poly(4-vinylpyridine)修飾 γ - Fe_2O_3 ナノ粒子

フェリ磁性体 γ - Fe_2O_3 (maghemite)は実用磁性材料で、逆スピネル型結晶構造をとる。ところで、スピネル構造の単位胞は8分子式から成り、2価の金属イオンが8個、3価の金属イオンが16個、そして酸素イオン32個を含む。酸素イオン立方最密充填(面心立方)構造の四面体孔(Aサイト)と八面体孔(Bサイト)に金属イオンが入る。正スピネル構造は $\text{M}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ 、逆スピネル構造は $\text{Fe}^{3+}[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ と表わせる。逆スピネル構造の γ - Fe_2O_3 は2価の金属イオンを含まず、Bサイトに欠損(\square)を持つ。



Poly(4-vinylpyridine)
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ の構造式

図 5-10

図 5-11

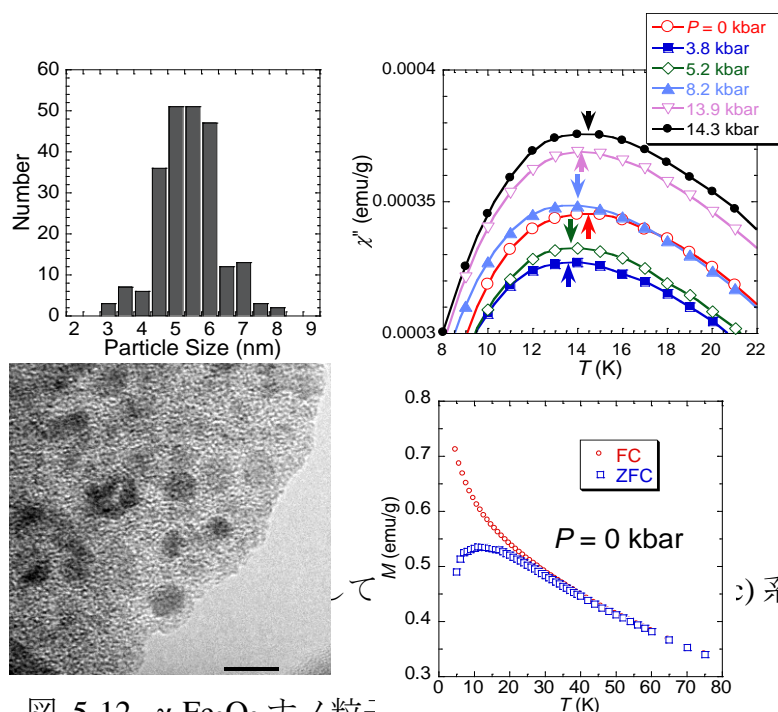


図 5-12 γ - Fe_2O_3 ナノ粒子の TEM 像と粒径分布 ($5.1 \pm 0.5\text{nm}$)

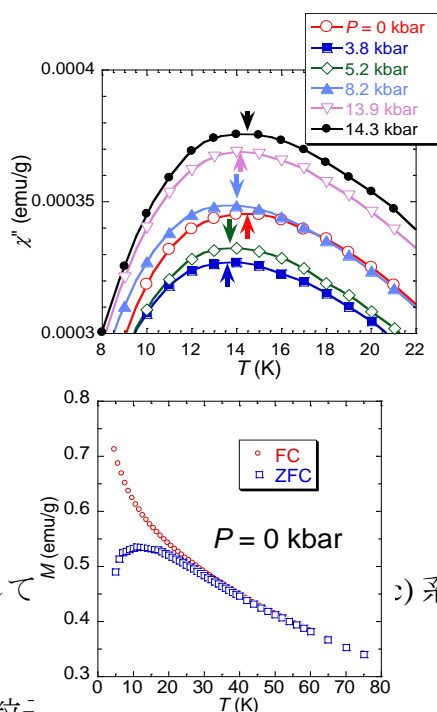


図 5-13 FC 磁化と ZFC 磁化の温度依存性(下)と χ'' の温度依存性ピーク付近拡大図(上)

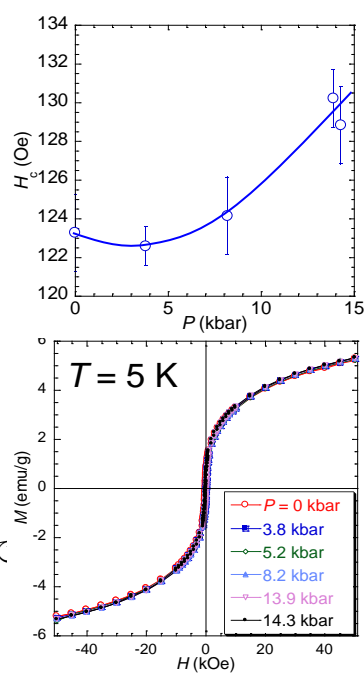


図 5-14 磁化曲線(下)と H_c の圧力依存性(上)

がある。欠

陥が完全に秩序化している場合、正方晶(tetragonal)系で格子定数は $a = 0.835 \text{ nm}$ 、 $c = 2.504 \text{ nm}$ である。密度は 4.87 g/cm^3 である。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の T_C は $820 \sim 986 \text{ K}$ とされるが、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ で分解してhematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に変わるため実験的な T_C 決定は難しい。理論的には $20 \mu_B$ となる単位胞あたりの磁気モーメントは実験値で $17.36 \mu_B$ と報告されている。

Dai ら[J. Dai, et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 7397 (2000)]は圧縮による $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子(粒径 $D = 6 \sim 7 \text{ nm}$) 試料の磁気特性の変化を調べた。圧力増加とともに T_B が上昇すること、そして試料の密度も増加した(図5-10左)。試料の T_B と密度は比例関係にあり、密度の増加により粒子間距離が小さくなって双極子相互作用が増大し、 T_B が増加すると結論している(図5-10右)。

小森田[小森田裕貴, 九州工業大学博士論文(2010)]は、Poly(4-vinylpyridine)分子で表面修飾した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の試料を用いて高圧力下磁気実験を行い、磁性ナノ粒子に対する圧力効果は粒子間相互作用のみではなく、各ナノ粒子の内部構造(表面の磁気的不活性層)にも及ぶことを明らかにした。

Poly(4-vinylpyridine)分子(図5-11)修飾 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子試料はRb、Fe(II)、Fe(III)、Brのイオンを含んだPoly(4-vinylpyridine)膜の塩基処理によって合成され、粒径はFeとPVPのモル比により $D = 5.1 \text{ nm}$ に調節された(図5-12)。試料のアニール温度は 200°C で含有量は $16.4 \text{ wt}\%$ であった。 $P = 14.3 \text{ kbar}$ までの幾つかの静水圧下でField Cooled (FC)とZero Field Cooled(ZFC)磁化を測定(直流磁場 $H_{dc} = 200 \text{ Oe}$)した。全ての圧力下でFCとZFCの磁化の間にヒステリシスが観測された。FC磁化は温度低下とともに連続的に増加したが、ある温度を境にFC磁化とZFC磁化に差が現れた(図5-13下)。 $P = 0 \text{ kbar}$ では $T = 12 \text{ K}$ 付近でZFC磁化にピークが見られたが、これは超常磁性ナノ粒子特有のブロッキング現象による。周波数 $f = 1 \text{ Hz}$ 、交流磁場 $H_{ac} = 2 \text{ Oe}$ に於ける交流磁化率虚数部 χ'' 温度依存性のピーク付近拡大図(図5-14上)を示したが、 T_B は $P = 3.8 \text{ kbar}$ で一時的に低下した後、 $P = 3.8 \text{ kbar}$ 以上で上昇に転じた。 $T = 5 \text{ K}$ の -50 kOe から $+50 \text{ kOe}$ までの磁化曲線(図5-14下)は飽和していないが、 $P = 0 \text{ kbar}$ に比べて $P = 3.8 \text{ kbar}$ のヒステリシスは小さくなり、 $P = 13.9 \text{ kbar}$ では大きくなっている。 H_c は $P = 0 \text{ kbar}$ で $123.2 \pm 2 \text{ Oe}$ 、 $P = 3.8 \text{ kbar}$ で $122.6 \pm 1 \text{ Oe}$ 、 $P = 14.3 \text{ kbar}$ で $129.0 \pm 2 \text{ Oe}$ である(図5-14上)。つまり、 T_B 、 $\Delta E/k_B$ 、 H_c は $P < 3.8 \text{ kbar}$ で減少した後、 $P > 3.8 \text{ kbar}$ で増加に転じた。もともと並進対称性がある内部領域と並進対称性が無い表面がナノ粒子内で共存しており、 $P < 2.5 \text{ kbar}$ で内部領域の体積が減少し、 $P > 2.5 \text{ kbar}$ ではそれが増加に転じた。つまり、圧力によって粒子間距離が変化するのみではなく、ナノ粒子の内部構造の再構成も起こった訳である。

5.2 Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)修飾FePtナノ粒子

平衡状態図および結晶構造図(図5-15)に示すようにPtが $35 \leq x \leq 55 \text{ at.}\%$ の場合、FePt合金が形成される。A1型はFe原子とPt原子が不規則に配列したfcc構造(図5-16左)、L1₀型Fe原子

とPt原子が規則的に配列した fct 構造(図5-16右)の合金である。 $L1_0$ -FePtはPt(001)面とFe(001)面が c 軸方向に交互に積層した規則構造を形成しており、空間群 $P4/mmm$ 、格子定数 $a = 0.385$ nm、 $c = 0.371$ nm ($c/a = 0.964$)、密度 15.1 g/cm³である。等モル組成FePtの強磁性 $L1_0$ 構造から常磁性A1構造への相転移温度は 1300 °Cで、 $L1_0$ -FePtの T_C は 750 Kである。 $L1_0$ -FePtの c 軸

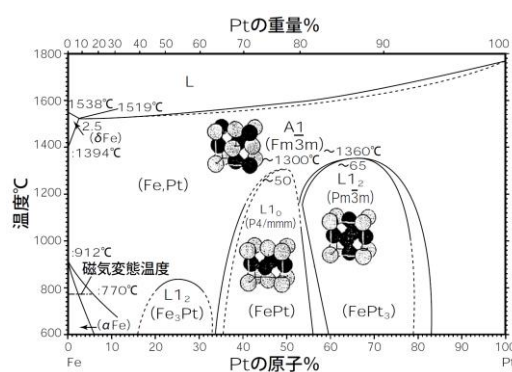


図 5-15 FePt 合金の平衡状態図
と結晶構造図

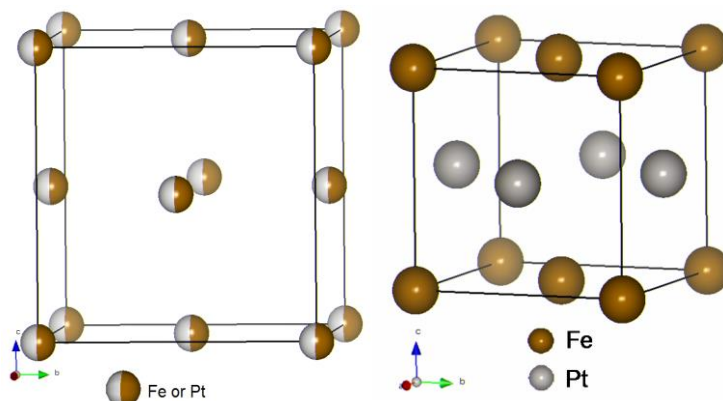


図 5-16 A1-FePt(左)と $L1_0$ -FePt(右)の結晶構造

表5-1 次世代高密度磁気記録材料として期待されている主な物質の磁気特性

| Material | 結晶磁気異方性定数 K_u ($\times 10^7$ erg/cm ³) | 飽和磁化 M_s (emu/cm ³) | 保磁力 H_c (kOe) | Curie温度 T_C (K) |
|------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------|----------------------|
| CoPtCr | 0.2 | 298 | 6.9 | - |
| Co | 0.45 | 1400 | 3.2 | 1404 |
| Co ₃ Pt | 2.0 | 1100 | 18 | - |
| FePd ($L1_0$) | 1.8 | 1100 | 16.5 | 760 |
| FePt ($L1_0$) | 6.6-10 | 1140 | 58 | 750 |
| CoPt ($L1_0$) | 4.9 | 800 | 61.5 | 840 |
| MnAl ($L1_0$) | 1.7 | 560 | 34.5 | 650 |
| Fe ₁₄ Nd ₂ B | 4.6 | 1270 | 36.5 | 585 |
| SmCo ₅ | 11-20 | 910 | 120-200 | 1000 |

は磁化容易軸で、表5-1に示す次世代材料の中でも非常に大きな結晶磁気異方性定数($K_u = 6.6 - 10 \times 10^7$ erg/cm³)を有している。

Sunら[S. Sun, et al., *Science* **287**, 1989 (2000)]によるFePtナノ粒子の液相合成以来、FePtナノ粒子は次世代高密度磁気記録材料として注目を集めている。液相合成FePtナノ粒子はA1型構造で、 550 °C以上の熱処理を加えて強磁性を示す $L1_0$ 構造へ転移させる必要があるが、ナノ粒子が凝集して分散性が低下する。 300 °Cで反応させて直接 $L1_0$ 構造FePtナノ粒子を合成する技術が開発された。 $L1_0$ -FePtには fct 構造の規則度sに粒径依存性がある。 $L1_0$ -FePt薄

膜の S^2 粒径依存性(図5-17左[Y.K. Takahashi, et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 2690 (2004)])より薄膜の臨界サイズは約4 nmで、それ以下では S^2 が0となること、合成時に熱処理された $L1_0$ -FePtナノ粒子の S 粒径依存性(図5-17右[T. Miyazaki, et al., *Phys. Rev. B* **72**, 144419 (2005)])より、ナノ粒子では約3 nm以下で影響が出始め、約2 nmが臨界サイズとなることが分かる。

小森田[前出]は、Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)分子(図5-18)で表面修飾したFePtナノ粒子試料を用いて高圧力下磁気実験を行い、強磁性ナノ粒子の場合は双極子相互作用が無視できないことを明らかにした。普通、ナノ粒子の H_c はある臨界粒子径以下では粒径とともに減少する。しかし、FePtナノ粒子においては、300 Kでは H_c が粒径の減少とともに減少するが、10 Kでは3.6 nm付近で H_c が極小値を取った後、再び増加する(図5-19)という特異な振る舞いを示す。

圧力下においても粒子同士直接接触しないようにpoly(N-vinyl-2-pyrrolidone)で修飾されているFePtナノ粒子試料は、poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)の存在下でFe(III) acetylacetonateとPt(II) acetylacetonateとTetraethylene glycolの混合溶液を300 °C以下で数時間、還流して合成された。FeとPtはほぼ半々で、粒径は合成時の反応温度を変えて調節された。TEM(図5-20)とXRDより見積もった平均粒径 D_{av} は 2.0 ± 0.6 nm、 2.6 ± 0.8 nm、6.0 nmである。FePtナノ粒子の(111) 回折に対する(001) 回折の強度比をFePtバルクのそれで除して $L1_0$ 型構造の規則度 S を得た。 $D = 6.0$ nmのナノ粒子は $S = 0.48$ 、 $D = 2.6$ nmは $S = 0.28$ 、 $D = 2.0$ nmは $S = 0.09$ であった。

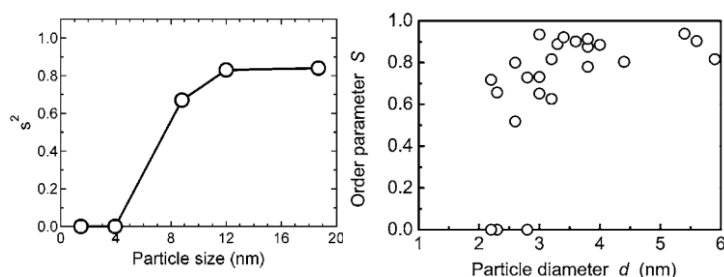


図 5-17 $L1_0$ -FePt 薄膜(左)とナノ粒子(右)の規則度 S 粒径依存性

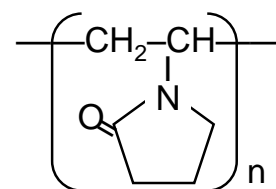


図 5-18 Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)の構造式

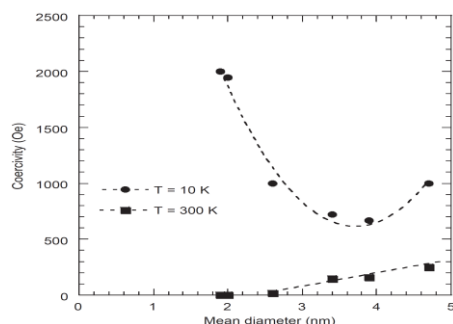


図 5-19 $T = 10$ K と 300 K における保磁力の粒径依存性

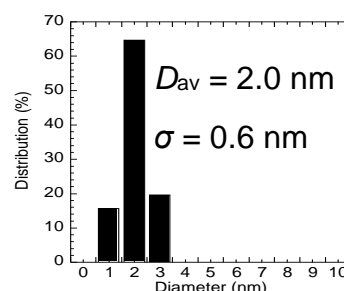
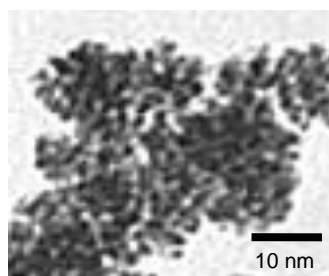


図 5-20 FePt ナノ粒子 $D = 2.0$ nm の TEM(左)と粒径分布(右) D_{av} :平均粒径、 σ :標準偏差

$P = 0, 6.0, 11.6, 14.3$ kbarにおける交流磁化率 χ' 、 χ'' の温度依存性(図5-21)と χ'' ピーク付近拡大図(図5-22下)を示したが、 T_B は圧力とともに増加している。 $f = 0.1$ Hz、 1 Hz、 10 Hzにおいて T_B は圧力とともにほぼ線形に増加している(図5-22上)。また、 $\Delta E/k_B$ も線形で増加している(図5-23)。 τ_0 は $P = 0$ kbarで 10^{-28} secの桁であり、磁気的に孤立した超常磁性粒子で観測される値($10^{-10} \sim 10^{-12}$ sec)に比べて極端に小さい。しかし、このような値は金属酸化物ナノ粒子などでしばしば観測されており、無視できないほどの粒子間相互作用が働いてい

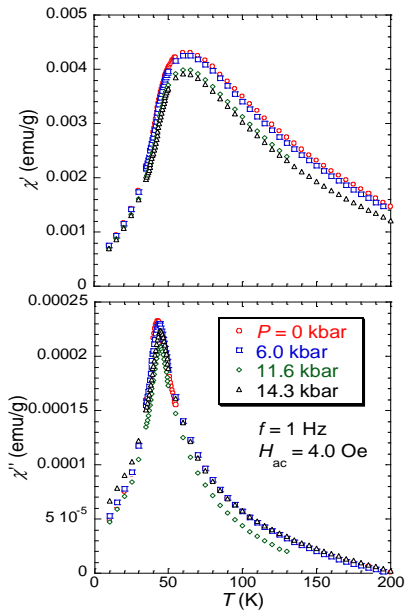


図 5-21 交流磁化率 χ' 、 χ'' の温度依存性 ($f = 1$ Hz、 $H_{ac} = 4.0$ Oe)

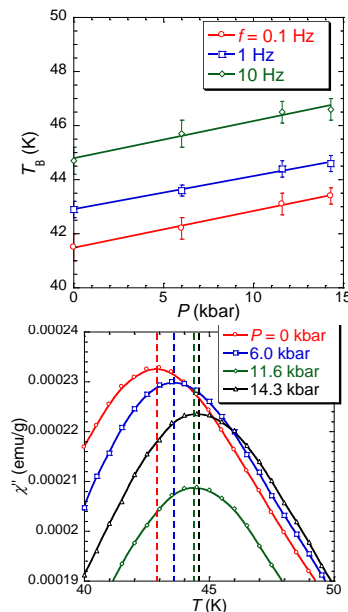


図 5-22 χ'' ピーク付近拡大図(下)と T_B の圧力依存性(上)

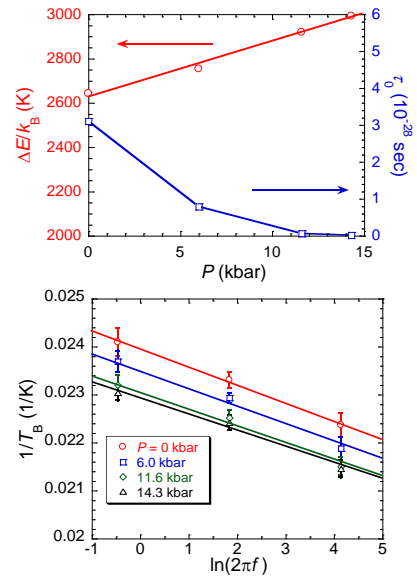


図 5-23 アレニウスプロット(下)と $\Delta E/k_B$ と τ_0 の圧力依存性(上)

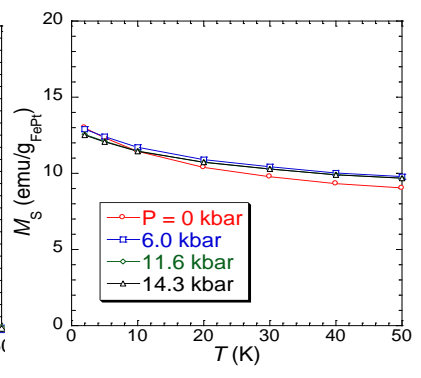
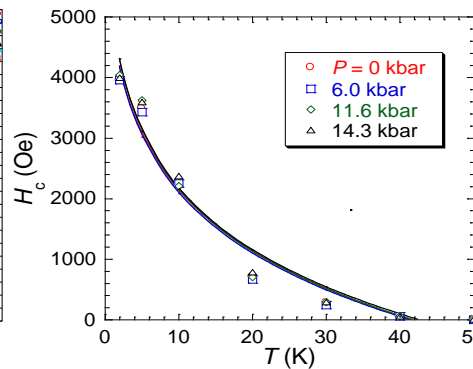
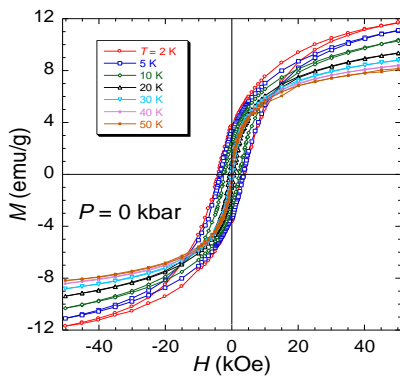


図 5-24 $P = 0$ kbar における磁化曲線(左)、および各圧力下の H_c 温度依存性(中)と M_s 温度依存性(右)

ることを示すものである。

$P = 0$ kbarにおける磁場領域-50 kOeから+50 kOeの温度依存磁化曲線は飽和していない(図5-24)。また、 H_c は T_B の40 K付近以下で急激に増加する。14.3kbar以下の全ての圧力において磁化曲線と H_c には殆ど変化が見られず、 M_s の値は圧力の影響を受けない。FePtナノ粒子の T_B と $\Delta E/k_B$ は圧力とともに増加したが、 H_c と M_s はほとんど変化しなかった。

FePtナノ粒子($D = 2.0$ nm)試料は超常磁性 $L1_0$ 型構造粒子と常磁性A1型構造粒子の2種類から成る。等温磁化過程(図5-25)から超常磁性粒子は全粒子数の58.3%であることがわかった。簡単のために常磁性粒子の寄与を無視し、超常磁性粒子間に働く双極子相互作用を考える。 $L1_0$ -FePtの密度は 15.1 g/cm³であるが、試料は $S = 0.09$ なので実際の密度は 1.4 g/cm³となる。 1 cm³中に存在する $L1_0$ 型構造の粒子数は 1.09×10^{19} 個となるので、超常磁性粒子が等分散していれば粒子間距離 d は 2.51 nmとなる。双極子相互作用の大きさは $a_0 = 10$ (最大)の時約 15 K、最小値の時は 1.5 Kとなる。FePtナノ粒子試料の粒子間相互作用が大きくなった原因は粒子間距離が小さいことと、強磁性であるため1つ1つの粒子が持つ磁気モーメントが非常に大きいことと考えられる。つまり、圧力の増加とともに双極子相互作用が大きくなり、そのため T_B と $\Delta E/k_B$ が増加したと考えられる。

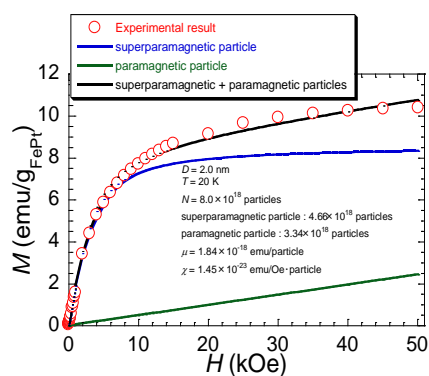


図 5-25 $P = 0$ kbar、 $T = 20$ K における等温磁化過程

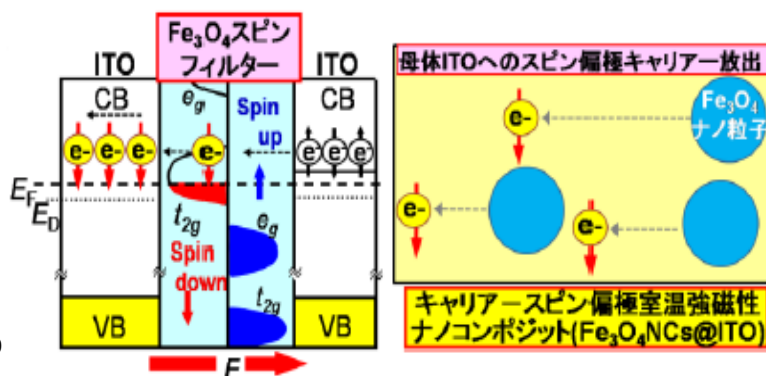


図 5-26 Fe_3O_4 ナノ結晶/ In_2O_3 コンポジットのスピフィルター効果とスピン注入

6. ナノコンポジット

ここで取り上げるナノコンポジットとは、或る母体物質中にナノメートルスケール($1 \sim 100$ nm)程度の異種物質を分散させ、複合化させて高・多機能化材料を実現しようとするもので、軟磁性相母体中にナノメートルスケールの微細硬磁性相組織が分散したナノコンポジット磁石がその一例である。ナノコンポジット磁石では硬磁性相-軟磁性相間に交換結合が作用し、あたかも単相磁石のような振舞が見られる。

6.1 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITO コンポジット

スピントロニクス応用を念頭に、半導体へ遷移元素をドーピングした磁性半導体の研究が近年活発である。ワイドバンドギャップ酸化物を母体とした磁性半導体は室温以上の T_C を有しており、実用スピントロニクス材料として特に期待されている。室温強磁性の起源は母体のカチオンを置換した遷移元素の局在モーメントとキャリアとの交換相互作用で、局在モーメントによりキャリアがスピン偏極すると考えられていた。これまでに遷移元素のドーピング量を増やして室温強磁性を增強しようとする取組が数多く為されてきたが、遷移元素のドーピング量増加により強磁性が弱化するという事態に至った[Y.K. Yoo, et al., Appl.

Phys. Lett. **86**, 042506 (2005)]. これは遷移元素をドーピングした事により母体結晶の周期的ポテンシャルの乱れが増大し、キャリアのスピンの緩和時間が短くなって、結局はスピン偏極キャリアの密度が減少したためである。つまり、遷移元素のドーピング量とスピン偏極キャリア密度はトレードオフの関係にあり、半導体への遷移元素ドーピングによって実用を目指した室温強磁性半導体を実現することは容易でない。

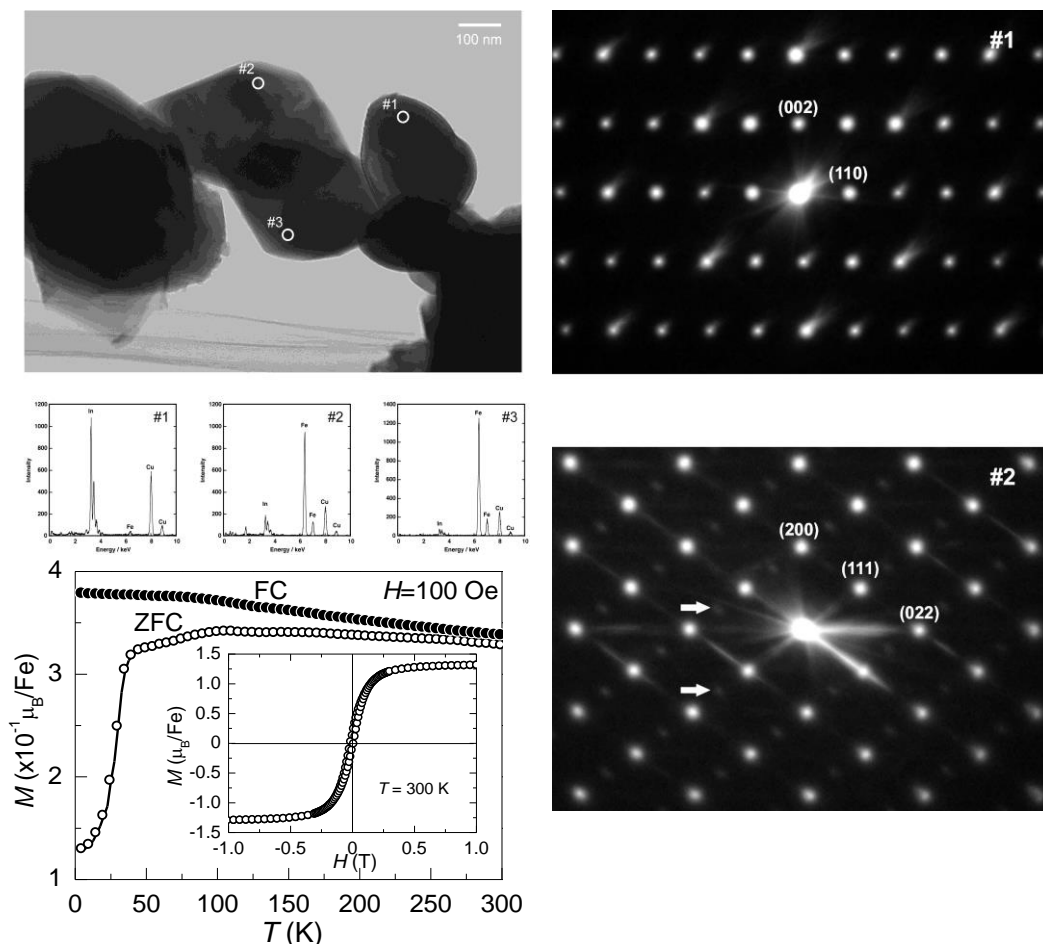


図-27 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITO コンポジット粉末 #1:ITO matrix, #2: Fe_3O_4 NP by K.Okada, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L823-L825 (2007).

そこで我々は、半導体の中でも高いキャリア移動度を有する In_2O_3 中に Fe_3O_4 ナノ結晶を分散配置した Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジットを発想した。既知のように、Snドーピング In_2O_3 (ITO)は透明導電材料として実用されている。また、有機光半導体デバイスに应用される酸素欠損 $\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ は赤外線領域で大きな光透過性を有しており、高効率太陽電池用透明電極材料として近年特に注目を集めている。つまり、 In_2O_3 系材料は、半導体産業、電子産業に於いて既に十分な技術や知見の蓄積がなされており、実用スピントロニクスデバイス応用に好適である。一方、 Fe_3O_4 は室温より遥かに高い T_C (858 K)を持つフェリ磁性体で、その電子構造は100 %スピン偏極したキャリアを有するハーフメタルである。従って、 In_2O_3 母体中に Fe_3O_4 ナノ結晶を分散配置すれば(図5-26)、 Fe_3O_4 のハーフメタル電子構造に起因した

スピンフィルター効果と、 Fe_3O_4 からITOへのスピン注入によって、コンポジット中のキャリアが完全にスピン偏極したものとなると期待できる。この Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジットでは、遷移元素が母体結晶中のカチオンを置換するわけではないので遷移元素ドーパ量とスピン偏極キャリア密度のトレードオフは根本的に解消される。つまり、 Fe_3O_4 ナノ結晶/ In_2O_3 コンポジットは安定な室温強磁性を持つ半導体実用材料となり得る。

Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジット作製においては、先ずITO粉末を自ら合成し、次にこれを適温のFeイオン含有有機溶媒中に浸漬してITO表面での Fe_3O_4 結晶核生成を図った。更に、 Fe_3O_4 結晶核の成長を狙いとした還元的熱処理を施し、 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジット粉末を得た(図5-27)。また、デバイス応用へ向け、このコンポジット粉末をPLDターゲットとしてレーザーMBE製膜(図5-28)を行い、 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジットエピタキシャル薄膜(図92)を実現した。

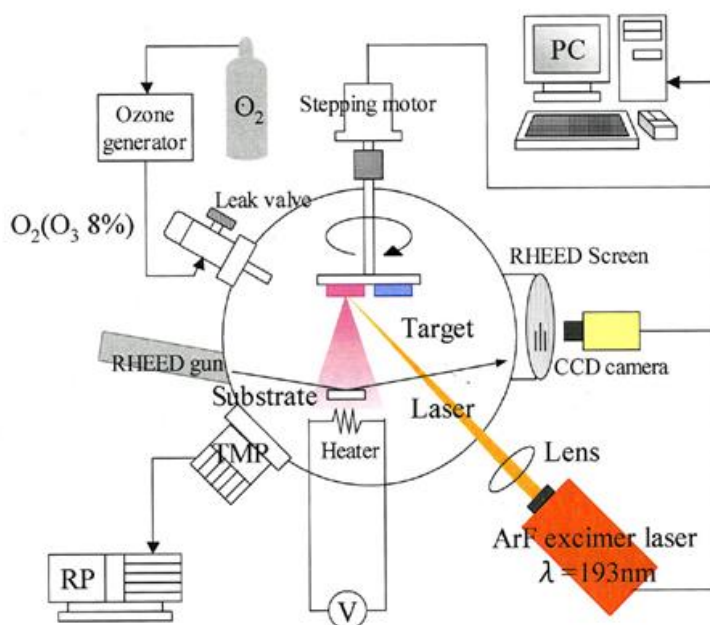
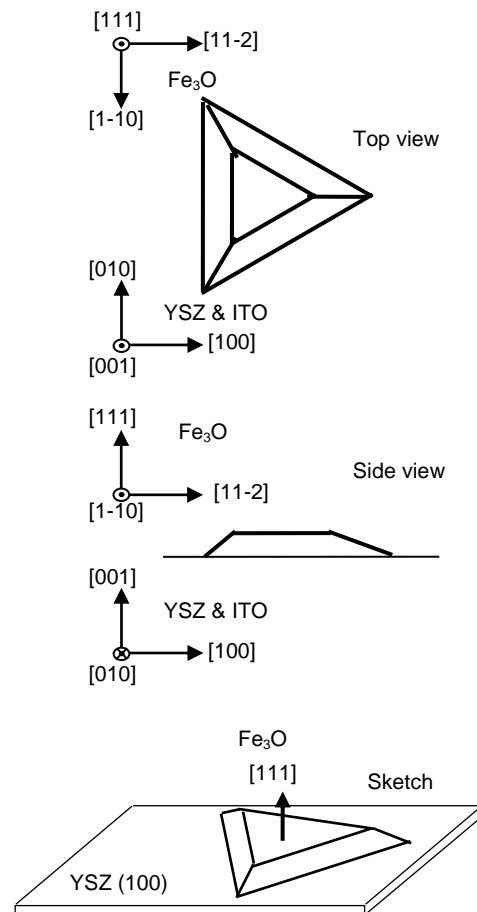
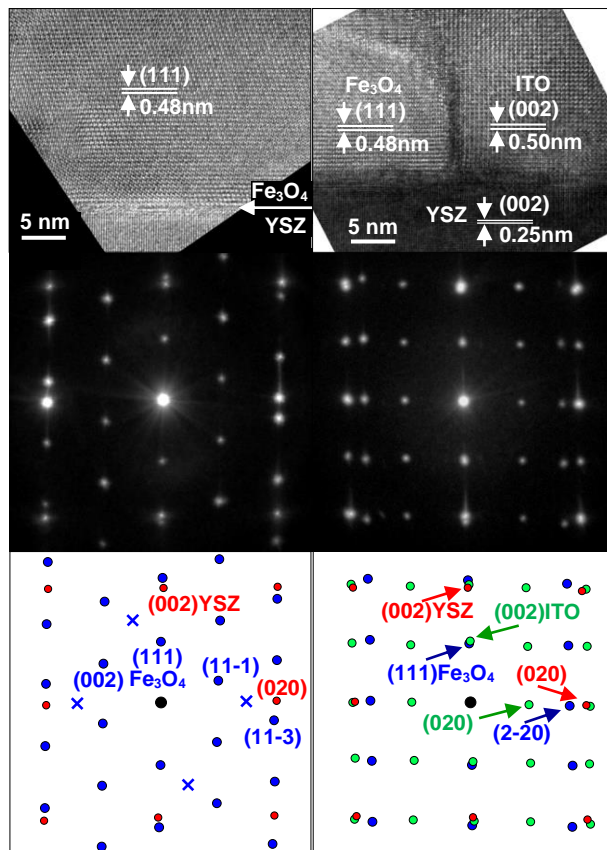


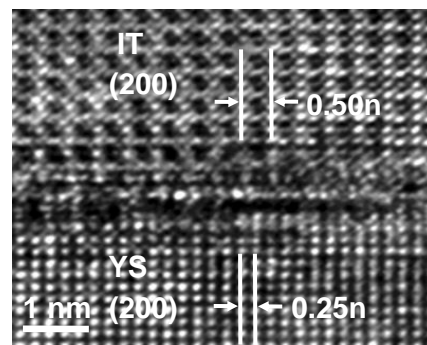
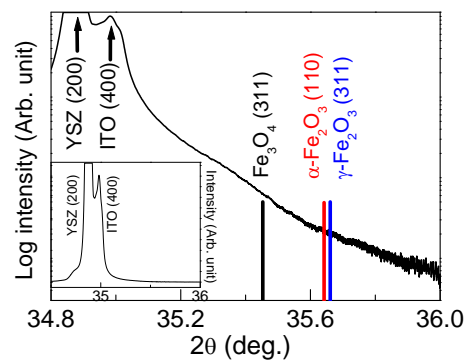
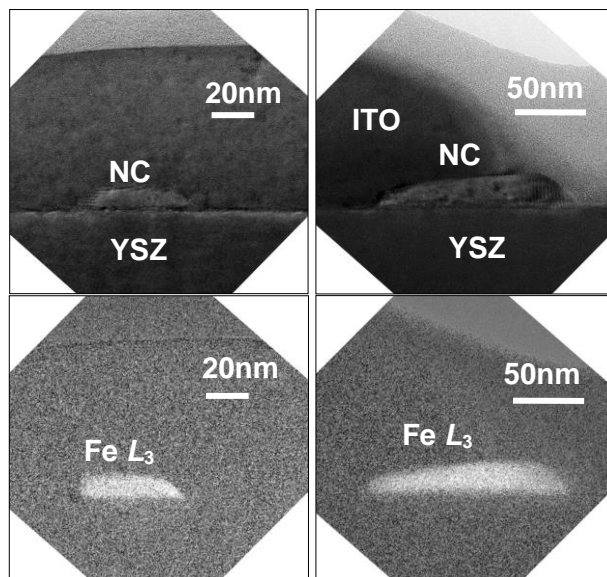
図 5-28 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITO コンポジット PLD 薄膜作製
by T. Ohno, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L957 (2006) &
J. Mag. Mag.Mater. **310**, e717 (2007).

図5-29の透過電子顕微鏡(TEM)像より、室温強磁性 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジットではITO母体中に直径約200 nmの Fe_3O_4 ナノ結晶が分散していることがわかる。

Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジット・レーザーMBE製膜では、堆積時の酸素分圧減少に伴って電子輸送特性が半導体的挙動から金属的挙動へ変わり、室温の磁性が常磁性から強磁性へと変わることが明らかになった。つまり、 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジット薄膜は堆積時の酸素分圧によってキャリア密度が制御でき、室温強磁性の変調が可能となる。図92に示すTEM像等より、 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジット薄膜では Fe_3O_4 ナノ結晶が完全に相分



(111)截頭型 Fe_3O_4 ナノ結晶



ITO 膜が YSZ 基板上で
エピタキシャル成長

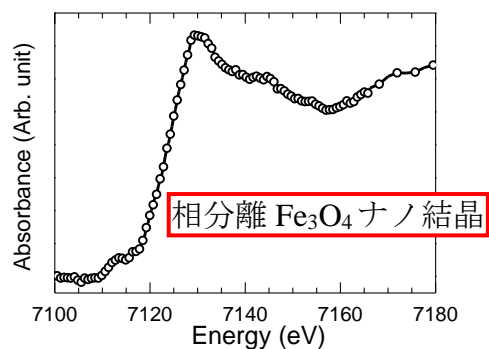


図 5-29 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITO コンポジット
PLD 薄膜の SR-XAFS、STEM、HR-X-TEM、
XRD とナノ結晶形状模式図

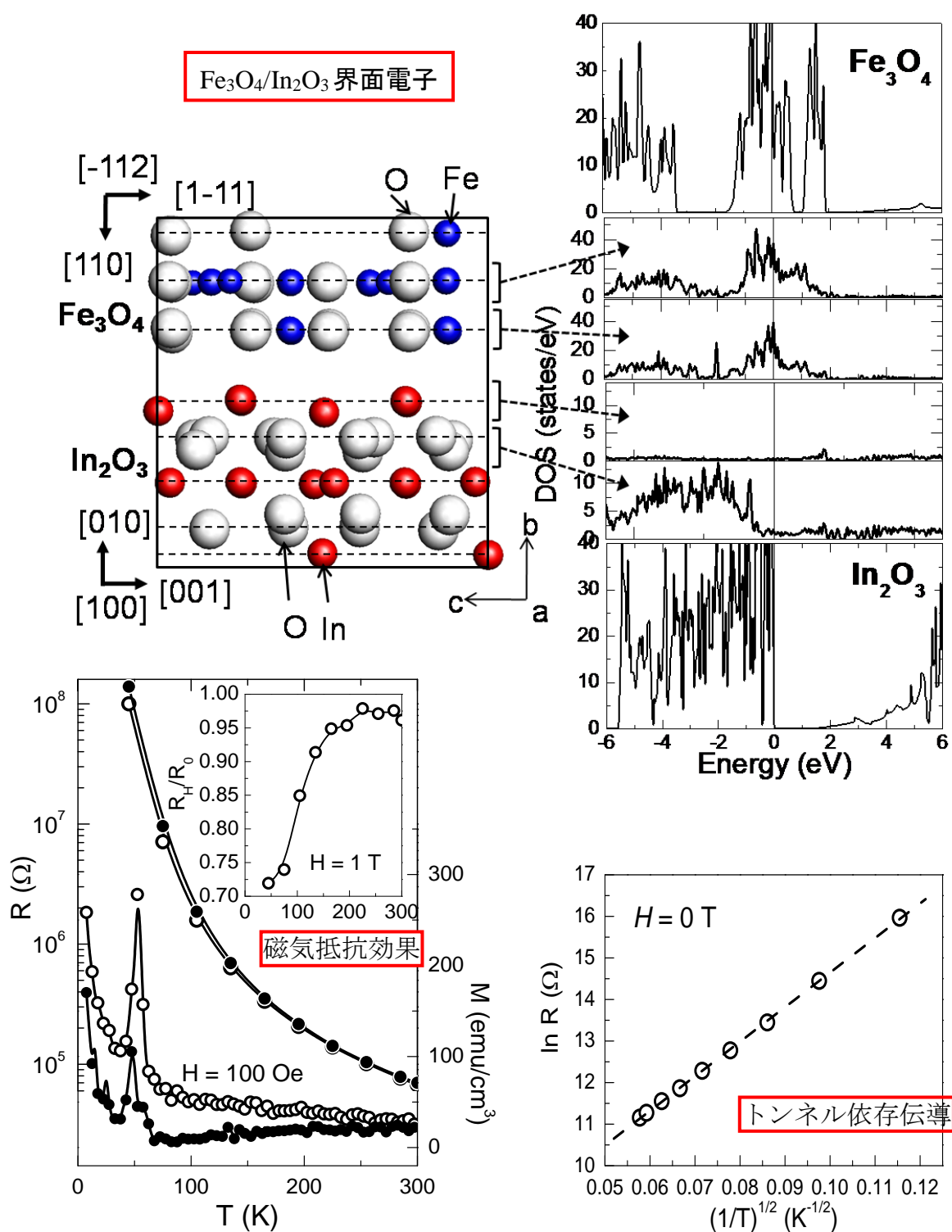


図 5-30 Fe_3O_4 ナノ結晶/ITO コンポジット PLD 薄膜の磁気抵抗効果と抵抗の温度依存性、および界面の第一原理電子構造計算

by K. Okada, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1893 (2009).

離してITO母体中に分散し、YSZ基板上でヘテロエピタキシャル成長していることがわかる。

図5-30に示すように Fe_3O_4 ナノ結晶/ITOコンポジット薄膜は Fe_3O_4 バルクと同等(室温付

近)か、それより大きな(約200 K以下)磁気抵抗効果を示す。つまり、ITO中のキャリアは100 %スピン偏極している。抵抗の温度依存性は界面のトンネル伝導に依存した電子輸送を示しているが、これは図92のTEMより明らかにした結晶方位関係に合わせモデル構築した $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ 界面の第一原理電子状態計算により説明できる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ 界面ではITO側にトラップ準位が現れ、トラップ電子とキャリア電子のクーロン斥力によるエネルギー障壁に起因してトンネル伝導が生じることになる。

以上、このナノコンポジット室温強磁性体は移動度の大きな In_2O_3 を母体結晶として、また室温より遥かに高い T_c と100 %スピン偏極キャリアを有する Fe_3O_4 をナノ結晶としてコンポジット化したもので、強磁性ナノ結晶の積極的な導入によって点が特色で、スピン偏極キャリアの移動度を低下させることなく室温強磁性を実現できる。

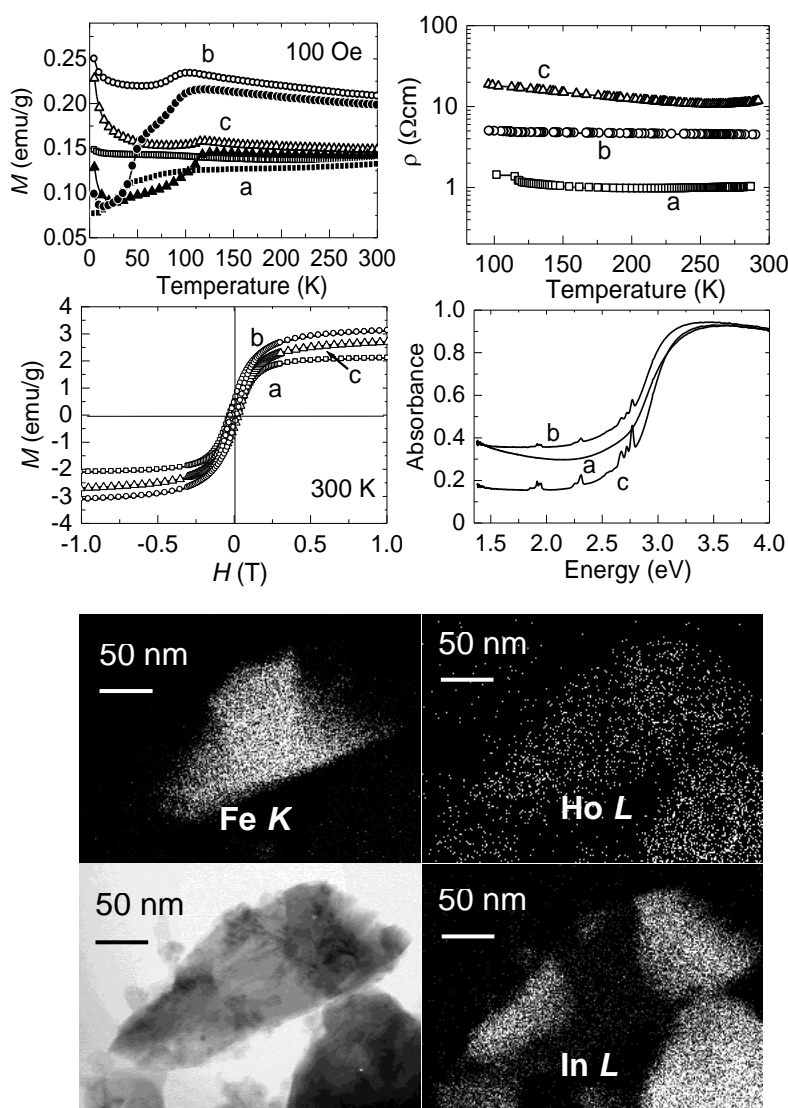


図5-31 Fe_3O_4 ナノ結晶/ $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ コンポジット
by K. Okada, et al., *Scripta Materialia* **59**, 444 (2008).

この In_2O_3 母体結晶を、同じくC-希土型結晶構造をとるHo酸化物との混晶 $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ に置き換えれば、希土類イオン由来の巨大磁気モーメントによる室温強磁性の増強が期待できる。我々は $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ 混晶を初めて合成し、 Fe_3O_4 ナノ結晶を分散するコンポジットの母体として用いた。図5-31のTEM像より $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ 母体中には Ho^{3+} イオンが均一に分散していることが解る。最適のHo濃度に於いて飽和磁化が50%以上増加している。即ち、s軌道起源の伝導帯を遍歴するd軌道起源のスピン偏極キャリアーのs-d交換相互作用とf軌道起源の局在磁気モーメントのs-f交換相互作用とが、スピントランスファートルクによって相乗的に作用し、室温強磁性増強が達成されたものと考えられる。

また、当初のFeイオン含有有機溶媒浸漬ITO粉末を酸化雰囲気中で熱処理すれば $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ結晶が分散した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ結晶/ITOコンポジット粉末が得られる。勿論、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も室温以上の T_c を持つフェリ磁性体である。このナノ粒子が、酸化処理により透明ではあるが高抵抗となった母体中に分散していれば、図5-32に示すようなスピングラス的挙動が観察されることになる。

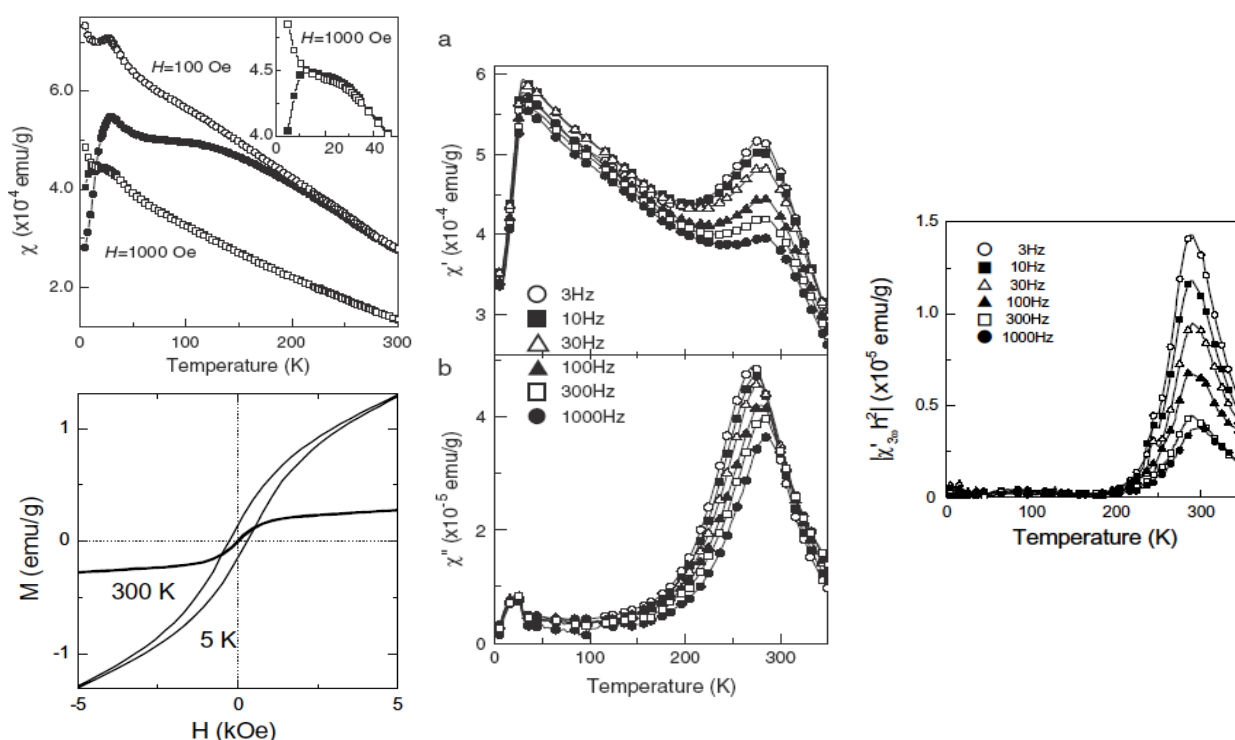


図 5-32 酸化処理 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ結晶/ITO コンポジット

S. Kohiki, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L979 (2005) & *Thin Solid Films* **505**, 122 (2006).

6.2 FePtナノ粒子/MCM-41コンポジット

*fct*構造の $\text{L}_{10}\text{-FePt}$ 合金は c 軸方向にPt(001)面とFe(001)面が交互に積層した規則構造を形成しており、磁化容易軸は c 軸で、 T_c は750Kである。 $\text{L}_{10}\text{-FePt}$ ナノ粒子はその大きな結晶磁気

異方性定数($K_u = 6.6 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$)の故に次世代高密度磁気記録材料として注目されている。L1₀-FePtナノ粒子のfcc構造規則度Sの臨界サイズは約2 nmと言われている(図5-33)。Sunら[前出]はFePtナノ粒子($\Phi \gg 4 \text{ nm}$)の3次元自己組織化を実現し、600°Cの熱処理を経て $K_u = 5.9 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ の強磁性を実現した。強磁性のL1₀-FePtナノ粒子を得るにはA1型FePtナノ粒子を580°C以上で熱処理する必要があるが、この熱処理によりナノ粒子が凝集して大粒径化することが問題となっている。

MCM-41メソ多孔体の構造は、 $\approx 3 \text{ nm}$ 径のメソ細孔が $\approx 1 \text{ nm}$ 厚の非晶質SiO₂壁で隔てられており、そのメソ細孔が六方配列を成しているというものである(図5-34)。このMCM-41のメソ細孔をFePtナノ粒子の合成場として用いれば600 °C熱処理による粒子の凝集を防止でき、非晶質SiO₂でキャップした $\Phi \gg 3 \text{ nm}$ の強磁性FePtナノ粒子を作製できることになる。数nm厚の強磁性体と絶縁体の交互集積構造でTMR効果が現れるので、FePtナノ粒子/MCM-41コンポジットで巨大なTMR効果が得られると期待される。勿論、その粒子径からテラビット級磁気メモリも期待できる。

図5-34にTEM像を示したMCM-41は、非晶質SiO₂や界面活性剤などを用いて水熱合成(140 °C)を行い、その後700 °Cの熱処理を加えたものである。そのメソ細孔を合成場として利用するため0.005 mol% のFe(CH₃COCHCOCH₃)₂とPt(CH₃COCHCOCH₃)₂の混合アセトン溶液にMCM-41を浸漬し、600 °Cで熱処理すると、 $\Phi \approx 3 \text{ nm}$ の非晶質SiO₂キャップFePtナノ粒子(図5-35)が得られる。

このFePtナノ粒子/MCM-41コンポジット試料の磁化率温度依存性を図5-36に示す。一般に強磁性体ナノ粒子の集合体でよく見られるもので、FCの挙動は一見強磁性体的、ZFCのそれは反強磁性体的である。先ず高温側から低温側へのFC挙動を考える。FePtのT_CはZFCの最大点(T_B)よりもっと高温側にあるので、FePtナノ粒子内部では既にある方向への自発分極が発生している。しかし、その分極はkTに比べて小さく、熱擾乱のため各ナノ粒子の分極の方向はランダムとなっている。温度低下によりkTが減少して各ナノ粒子の分極方向が外部磁場と平行になる。次に低温側から高温側へのZFC挙動を考える。ランダムな分極方向分布に凍結しているナノ粒子集合体に外部磁場を印加して系の温度を上げていくと、凍結していた分極方向分布がkTによって溶け、外部磁場に平行な分極方向成分が増えて磁化率が増大する。T_Bで全ナノ粒子の分極が外部磁場に平行となり、最大の磁化率が得られる。T_B以上では熱擾乱の影響が次第に大きくなり外部磁場に平行な分極を持つナノ粒子の割合が小さくなる。つまり、T_B以上では次第に磁化率が減少する。図5-37にはこの試料の磁場依存磁化を示した。小さな分極エネルギーを持つT_B以上の超常磁性ナノ粒子に対応するS字型M-H曲線が見られる。超常磁性体に用いられている $K_u = 25k_B T_B/V$ に $T_B = 230\text{K}$ 、 $\Phi = 3 \text{ nm}$ を適用して K_u を求めると $5.7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ となり、このFePtナノ粒子/MCM-41コンポジット試料ではSunら[前出]と同等の物性を有するFePtナノ粒子が得られている事が判る。

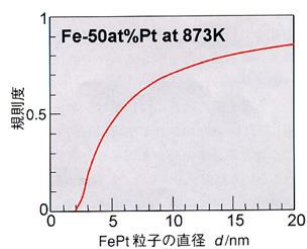


図 5-33

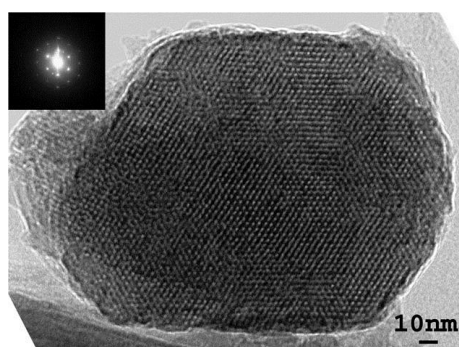


図 5-34

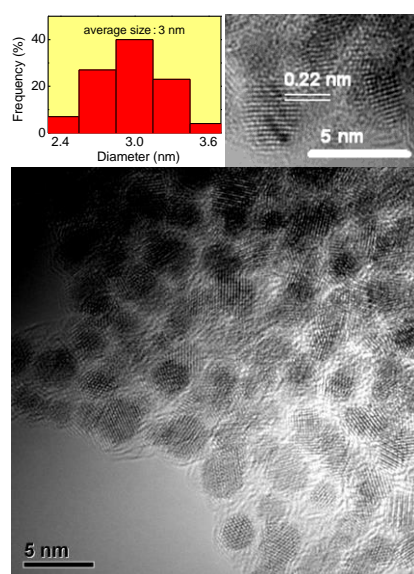


図 5-35

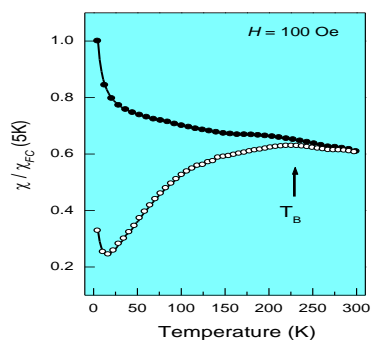


図 5-36

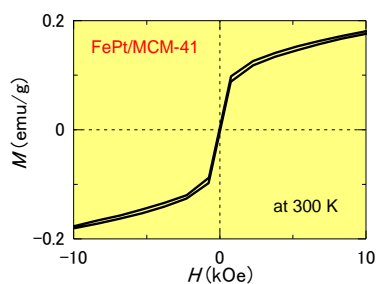


図 5-37

以上、強磁性体ナノ粒子の特異な物性の一部について述べたが、反強磁性体でもナノ粒子になるとナノ粒子表面の相殺されない磁気モーメントが物性に大きく効いてくる。粒径が小さければ小さいほど表面の寄与が大きく、分極の小さな強磁性体ナノ粒子として振る舞う。

磁性体だけではなく、双極子機能を利用する強誘電体のナノ粒子でも強磁性体ナノ粒子と同様の挙動が観測され、超常誘電性やダイポールガラスなど興味深い物性が発現する。