六方稠密構造コバルトの磁気異方性

Rep. Fac. Sci. Kagoshima Univ., (Math. Phys. Chem.) No. 6, p. 13–19, 1973

六方稠密構造コバルトの磁気異方性

石 田 尚 治・石 田 潤 治

MAGNETIC ANISOTROPY OF HCP COBALT

By

Shoji ISHIDA and Junji ISHIDA

Abstract

Calculations are made of the anisotropy constants for hcp cobalt, based on the theory due to Brooks and to Fletcher. The spin-orbit interaction responsibile for the anisotropy is treated as a perturbation. An estimate for the first anisotropy constant gives a negative value which is an empirical one at temperature higher than 240°C. In order to obtain a positive value, it will be necessary to take account of various effects including minor modifications of the energy bands near the Fermi surface due to the spin-orbit coupling.

For the further investigation of the spin-orbit interaction in hcp Co, the spectroscopic splitting factor g is examined. If use is made of the value of 595 cm^{-1} for the spin-orbit coupling constant in crystal, which is about 50% higher than the atomic value, a good agreement with experimental value can be obtained in g-factor.

§1. 序　　論

強磁性金属の磁気異方性を巡回電子モデルによって説明しようとする最初の試みは Brooks[1] によってなされた。Fletcher[2] は Brooks の理論をより多くの d-バンドを含むように一般化している。これ等の理論は立方結晶である Ni, Fe に適用されたが，彼等の用いたバンドによる磁気異方性定数の計算値は満足すべき結果ではない。

本論文では，Brooks-Fletcher の理論を六方稠密構造 (hcp) の結晶に適用し，hcp Co のバンド計算の結果を用いて，Co の磁気異方性定数を求める。用いられた Co のバンドは，GFM による対称点におけるエネルギー及び波動関数を内挿法により計算することによって求めたものである。[3]

立方結晶では磁気異方性定数の決定にスピン一軌道相互作用の4次の摂動計算を必要とするが，hcp 結晶の場合は2次の摂動計算により第一異方性定数が得られる。一方 hcp 結晶は単位胞に2個の原子を含むために計算が複雑になるという困難がある。

はじめに磁気異方性定数の表式を hcp 構造に対して数式化し，これによる数値計算の結果と実験との比較を述べる。更に結晶内のスピン一軌道相互作用を調べる為に，g-因子について考察する。

§2. 磁気異方性定数

普通磁気異方性は自由エネルギーの磁化方向依存の形で記述される。自由エネルギー F_a は六方稠密構造に対しては，次式のように書かれる。

$$F_a = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + K_3 \sin^6\theta + \cdots \tag{1}$$

ここで θ は磁化ベクトルと c-軸のなす角であり，K_1, K_2, K_3 は磁気異方性定数とよばれる。これら異方性定数を決定するためにスピン一軌道相互作用を摂動論で取り扱う。スピン一軌道相互作用は次のように与えられる。

$$O = \sum_{\boldsymbol{R}_i} \xi(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i|)\, \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i) \tag{2}$$

ここで $\boldsymbol{S}$ は電子のスピン演算子で，$\boldsymbol{L}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)$ は $\boldsymbol{R}_i$ にある原子の回りの軌道角運動量演算子であり，又 $\xi(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i|)$ は $\boldsymbol{R}_i$ にある原子のスピン一軌道相互作用パラメーターである。

エネルギーバンドは以前に与えたもの (3) を用いる。そのとき波動関数は d-バンドを表わす 10 個の LCAO'*s* と，conduction band を表わす 11 個の OPW'*s* の一次結合として次式で与えられる。

$$B_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu} a_{n\mu}(\boldsymbol{k})\, b_{\boldsymbol{k}\mu}(\boldsymbol{r}) + \sum_{\boldsymbol{K}} a_{n\boldsymbol{K}}(\boldsymbol{k})\, b_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{K}}(\boldsymbol{r}) \tag{3}$$

スピン一軌道相互作用は同一原子内の d-電子のみに作用し，原子間及び伝導電子には作用しないと仮定する。そうすると結晶内の d-電子に関するスピン一軌道相互作用の行列要素は自由原子の場合の行列要素を用いて次のように与えられる。

$$\begin{aligned}\int b^*_{\boldsymbol{k}\mu}(\boldsymbol{r})\, O b_{\boldsymbol{k}\mu'}(\boldsymbol{r})\, d\tau &= \int b^*_{\boldsymbol{k}\mu+5}(\boldsymbol{r})\, O b_{\boldsymbol{k}\mu'+5}(\boldsymbol{r})\, d\tau \\ &= \lambda\langle \mu m_s|\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}|\mu' m_s\rangle \\ \int b^*_{\boldsymbol{k}\mu}(\boldsymbol{r})\, O b_{\boldsymbol{k}\mu'+5}(\boldsymbol{r})\, d\tau &= \int b^*_{\boldsymbol{k}\mu+5}(\boldsymbol{r})\, O b_{\boldsymbol{k}\mu'}(\boldsymbol{r})\, d\tau = 0 \\ &(\mu, \mu' = 1, 2, \cdots, 5)\end{aligned} \tag{4}$$

λ は自由原子の d-電子に対するスピン一軌道相互作用パラメーターである。μ は reference (3) の (2.9) で表わされる原子軌道関数を特徴づけている。又 m_s はスピン状態を示している。10 個の LCAO'*s* を basis functions として，スピン-軌道相互作用を行列表示すると

$$H_{LS} = \begin{array}{cc} & \begin{array}{cccc} \overset{\uparrow}{1\sim5} & 6\sim10 & \overset{\downarrow}{1\sim5} & 6\sim10 \end{array} \\ \begin{array}{c} \uparrow\ 1\sim5 \\ 6\sim10 \\ \downarrow\ 1\sim5 \\ 6\sim10 \end{array} & \begin{bmatrix} M & O & N & O \\ O & M & O & N \\ -N^* & O & M^* & O \\ O & -N^* & O & M^* \end{bmatrix} \end{array} \tag{5}$$

ここで M, N[4] は表 I に与えられる。スピン-軌道相互作用を摂動として，エネルギーの補正を行う。1次の補正項は 0 となり，2次の補正項 $E^{(2)}$ は，c 軸を z 軸としたときの磁気モーメントの方向余弦を $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ とすると，

表 I スピン-軌道相互作用の行列要素

$$M = \frac{i}{2}\begin{bmatrix} 0 & \sin\theta\sin\phi & -\sin\theta\cos\phi & 2\cos\theta & 0 \\ -\sin\theta\sin\phi & 0 & \cos\theta & -\sin\theta\cos\phi & -\sqrt{3}\sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\cos\phi & -\cos\theta & 0 & -\sin\theta\sin\phi & \sqrt{3}\sin\theta\sin\phi \\ -2\cos\theta & \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}\sin\theta\cos\phi & -\sqrt{3}\sin\theta\sin\phi & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$N = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & \cos\phi + i\cos\theta\sin\phi & \sin\phi - i\cos\theta\cos\phi & -2i\sin\theta & 0 \\ -(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) & 0 & -i\sin\theta & \sin\phi - i\cos\theta\cos\phi & \sqrt{3}(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) \\ -(\cos\phi - i\cos\theta\cos\phi) & i\sin\theta & 0 & -(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) & \sqrt{3}(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) \\ 2i\sin\theta & -(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) & \cos\phi + i\cos\theta\sin\phi & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) & -\sqrt{3}(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} E_l^{(2)}\pm = &\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \sum_{m \neq l}{}' \Big[\alpha_3^2 A_{lm}^2 + \alpha_2^2 B_{lm}^2 + \alpha_1^2 C_{lm}^2 \\ &+ 2\left\{\alpha_3\alpha_2 A_{lm}B_{lm} + \alpha_2\alpha_1 B_{lm}C_{lm} + \alpha_1\alpha_3 C_{lm}A_{lm}\right\}\Big] \\ &\times\left(\frac{1}{E_l - E_m} - \frac{1}{E_l - E_m \pm 2\delta}\right) \\ &+\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \sum_{m \neq l}{}' (A_{lm}^2 + B_{lm}^2 + C_{lm}^2)\,\frac{1}{E_l - E_m \pm 2\delta} \end{aligned} \tag{6}$$

となる。符号 +, − は夫々 up-spin, down-spin に対するもので，δ は exchange splitting の 1/2 である。A_{lm}, B_{lm}, C_{lm} は d 電子波動関数 (3) の係数 $a_{n\mu}$ で与えられる。

$$\begin{aligned} A_{lm} &= (a_{l1}a_{m2} - a_{l2}a_{m1}) + 2(a_{l3}a_{m4} - a_{l4}a_{m3}) \\ &\quad + (a_{l6}a_{m7} - a_{l7}a_{m6}) + 2(a_{l8}a_{m9} - a_{l9}a_{m8}) \\ B_{lm} &= -(a_{l1}a_{m3} - a_{l3}a_{m1}) - (a_{l2}a_{m4} - a_{l4}a_{m2}) + \sqrt{3}(a_{l2}a_{m5} - a_{l5}a_{m2}) \\ &\quad - (a_{l6}a_{m8} - a_{l8}a_{m6}) - (a_{l7}a_{m9} - a_{l9}a_{m7}) + \sqrt{3}(a_{l7}a_{m10} - a_{l10}a_{m7}) \\ C_{lm} &= -(a_{l1}a_{m4} - a_{l4}a_{m1}) - \sqrt{3}(a_{l1}a_{m5} - a_{l5}a_{m1}) + (a_{l2}a_{m3} - a_{l3}a_{m2}) \\ &\quad - (a_{l6}a_{m9} - a_{l9}a_{m6}) - \sqrt{3}(a_{l6}a_{m10} - a_{l10}a_{m6}) + (a_{l7}a_{m8} - a_{l8}a_{m7}) \end{aligned} \tag{7}$$

結晶の対称性を考えると 24 個の同等な向きがある。この同等な向きではエネルギーの補正項は等しくなければならないので，これらの向きでのエネルギーの平均をとると，

$$E_l^{(2)\pm} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \sum_{m \neq l}' [2A_{lm}^2 - (B_{lm}^2 + C_{lm}^2)] \times \left(\frac{1}{E_l - E_m} - \frac{1}{E_l - E_m \pm 2\delta}\right)\sin^2\theta + \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \sum_{m \neq l}' \left[A_{lm}^2 \cdot \frac{1}{E_l - E_m} + (B_{lm}^2 + C_{lm}^2) \cdot \frac{1}{E_l - E_m \pm 2\delta}\right] \tag{8}$$

となる。それ故，単位体積当りの異方性定数 K_1 は

$$K_1 = -\frac{n}{4}\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \left[\sum_{E_l < E_{f\min}} \sum_{m \neq l}' (2A_{lm}^2 - B_{lm}^2 - C_{lm}^2) \times \left(\frac{1}{E_l - E_m} - \frac{1}{E_l - E_m + 2\delta}\right) + \sum_{E_l < E_{f\mathrm{maj}}} \sum_{m \neq l}' (2A_{lm}^2 - B_{lm}^2 - C_{lm}^2)\left(\frac{1}{E_l - E_m} - \frac{1}{E_l - E_m - 2\delta}\right)\right] \tag{9}$$

ここで n は単位体積当りの原子数である。

また $E_{f\min}$, $E_{f\mathrm{maj}}$ は常磁性バンドでの up-spin, down-spin のフェルミエネルギーである。同様に，エネルギーに4次の補正を行うと異方性定数 K_2 が求まる。

$$\begin{aligned} K_2 = \frac{n}{16}\left(\frac{\lambda}{2}\right)^4 \sum_{E_l < E_{f\min}} \Bigg[& \sum_{k,m,n \neq l}' \{16P(lk, km, mn, nl) \\ & -2Q(lk, km, mn, nl) - 2Q(lk, mn, km, nl) - Q(lk, nl, km, mn) \\ & -Q(km, mn, lk, nl)\}\left(\frac{1}{E_l - E_k} - \frac{1}{E_l - E_k + 2\delta}\right) \\ & \times\left(\frac{1}{E_l - E_m} - \frac{1}{E_l - E_m + 2\delta}\right)\left(\frac{1}{E_l - E_n} - \frac{1}{E_l - E_k + 2\delta}\right) \\ & -\sum_{k,n \neq l}' \{16P(lk, kl, ln, nl) - 4Q(lk, nl, lk, nl) \\ & -Q(lk, kl, ln, nl) - Q(ln, nl, lk, kl)\} \\ & \times\left(\frac{1}{E_l - E_k} - \frac{1}{E_l - E_k + 2\delta}\right)\left(\frac{1}{E_l - E_n} - \frac{1}{E_l - E_n + 2\delta}\right) \\ & \times\left(\frac{1}{E_l - E_k} + \frac{1}{E_l - E_k + 2\delta} + \frac{1}{2\delta}\right)\Bigg] + (\delta, E_{f\min} \to -\delta, E_{f\mathrm{maj}}) \end{aligned} \tag{10}$$

また4次の補正により K_2 と同時に K_1 の補正項 K_1' が出てくる。

$$K_1' = \frac{n}{2}\left(\frac{\lambda}{2}\right)^4 \sum_{E_l < E_{f\min}} \sum_{k,n \neq l}' \left\langle \left[\frac{U(lk\,ln)}{E_l - E_k} + \frac{W(lkln)}{2\delta}\right.\right.$$

$$+\sum_{m\neq l}'\left\{\frac{U(lkmn)}{E_l-E_m}+\frac{W(lkmn)}{E_l-E_m+2\delta}\right\}\Bigg]\frac{1}{(E_l-E_k)(E_l-E_n)}$$

$$+\left[\frac{V(lkln)}{E_l-E_k}+\frac{X(lkln)}{2\delta}+\sum_{m\neq l}'\left\{\frac{V(lkmn)}{E_l-E_m}+\frac{X(lkmn)}{E_l-E_m+2\delta}\right\}\right]$$

$$\times\frac{1}{(E_l-E_k)(E_l-E_n+2\delta)}$$

$$+\left[\frac{Y(lkln)}{E_l-E_k+2\delta}+\frac{Z(lkln)}{2\delta}+\sum_{m\neq l}'\left\{\frac{Y(lkmn)}{E_l-E_m}+\frac{Z(lkmn)}{E_l-E_m+2\delta}\right\}\right]$$

$$\times\frac{1}{(E_l-E_k+2\delta)(E_l-E_n+2\delta)}\Big\rangle+(\delta, E_{f\min}\to-\delta, E_{f\mathrm{maj}}) \tag{11}$$

(10), (11) 式の第二項は第一項の δ を $-\delta$ に $E_{f\min}$ を $E_{f\mathrm{maj}}$ にしたものである。また両式に現われる文字は次のように与えられる。

$$P(lk, km, mn, nl)=A_{lk}A_{km}A_{mn}A_{nl}$$

$$Q(lk, km, mn, nl)=(8A_{lk}A_{km}-B_{lk}B_{km}-C_{lk}C_{km})(B_{mn}B_{nl}+C_{mn}C_{nl})$$

$$R(lkmn)=-P(lk, km, mn, nl)-\frac{1}{2}(BBBB+CCCC)$$

$$U(lkmn)=-2P(lk, km, mn, nl)+\frac{1}{2}(2AABB+2ABAB$$
$$+ABBA+BAAB+2AACC+2ACAC+ACCA+CAAC)$$

$$V(lkmn)=R(lkmn)+\frac{1}{2}(3AABB+ABAB+BABA$$
$$+ABBA+BAAB+3AACC+ACAC+CACA+ACCA$$
$$+CAAC-BBCC-CCBB)$$

$$W(lkmn)=R(lkmn)+\frac{1}{2}(2AABB+2ABAB+3ABBA$$
$$+2AACC+2ACAC+3ACCA-BCCB-CBBC)$$

$$X(lkmn)=R(lkmn)+\frac{1}{2}(AABB+BBAA+ABBA$$
$$+BAAB+3ABAB+AACC+CCAA+3ACAC+ACCA+CAAC)$$

$$Y(lkmn)=-(BBBB+CCCC)+2AABB+ABBA+BAAB$$
$$+2AACC+ACCA+CAAC-(2BBCC+BCCB+CBBC-2BCBC)$$

$$Z(lkmn)=R(lkmn)+\frac{1}{2}(2AABB+2ABAB+3BAAB+2AACC$$
$$+2ACAC+3CAAC-BCCB-CBBC) \tag{12}$$

ここで4文字つらなった項は添字 (lk, km, mn, nl) を夫々省いてある。例えば $ABAB$ は $A_{lk}B_{km}A_{mn}B_{nl}$ を意味する。

実験[5] によると hcp Co の異方性定数 K_1 は低温領域で正で温度が上昇すると単調に減少し，240 °C 付近で正から負に符号を変える。Sucksmith と Thompson[6] によると -179°C での K_1 は 7.9×10^6erg/cm^3 である。K_2 は全温度領域で正で温度上昇と共に単調に減少する。

Co の異方性定数を数値計算するには，スピン-軌道相互作用パラメーター λ の値が必要である。この値は $(3d)^9$ 配位の自由原子の Co のエネルギースペクトル[7] から 389 cm^{-1} と算出される。また単位体積内の原子数 $n=9.04\times10^{22}$cm^{-3} を用いる。常磁性エネルギーバンドから 1/24 Brillouin zone 内の 729 $\boldsymbol{k}$ 点の寄与を平均すると，-5.6×10^6erg cm^{-3} となり，216 $\boldsymbol{k}$ 点の寄与から求めると -2.5×10^6erg cm^{-3} となった。また強磁性バンドを用いると -15.4×10^6erg cm^{-3} となった。このように K_1 はバンド構造や $\boldsymbol{k}$ 点の選び方に敏感であり，フェルミエネルギーや exchange energy splitting をかえても正の値をうることは出来なかった。そのため，より高次の項である異方性定数 K_2 及び K_1 の補正項 K_1' の数値計算はしなかった。実験結果から分るように，K_1 は高温領域で負であるので，K_1 の値が負になったことはそんなに致命的なことではないであろう。ここでの摂動論による計算では縮退したエネルギー間の寄与を無視しており，スピン-軌道相互作用によるフェルミ面付近のエネルギーバンドの修正も考慮されていないが，これらの寄与が大切であろう。また majority spin band と minority spin band の d バンドの幅の変化も考慮されていない。それ故最終的結論を出すにはもっと緻密な計算が必要である。

§3. g 因子

スピン-軌道相互作用を更に調べるために，g 因子を求めた。一原子当りのスピン及び軌道角運動量は $\hbar=1$ とすると次式で与えられる。

$$S_\zeta = 0.78$$

$$L_\zeta = -\frac{\lambda}{2}\Big[\sum_{E_l<E_{f\mathrm{maj}}}\sum_{m\neq l}{}'\{2\cos^2\theta A_{lm}^2+\sin^2\theta(B_{lm}^2+C_{lm}^2)\}\cdot\frac{1}{E_l-E_m}$$
$$-\sum_{E_l<E_{f\mathrm{min}}}\sum_{m\neq l}{}'\{2\cos^2\theta A_{lm}^2+\sin^2\theta(B_{lm}^2+C_{lm}^2)\}\frac{1}{E_l-E_m}\Big] \qquad (13)$$

ここで ζ は磁気モーメントの方向を示し，θ は磁気モーメントが c 軸となす角である。g 因子と軌道角運動量による磁気モーメント μ_l（ボーア磁子単位で）は

$$g=(L_\zeta+S_\zeta)/S_\zeta$$
$$\mu_l=L_\zeta \qquad (14)$$

であり，常磁性バンドを用いて数値計算すると

$$g=2.08, \qquad \mu_l=0.06\mu_B$$

となり，強磁性バンドを用いると次のようになる。

$$g=2.11, \qquad \mu_l=0.085\mu_B$$

λ^2 の補正項は無視出来る程小さかった。

一方実験値は[8]

$$g=2.18, \qquad \mu_l=0.13\mu_B$$

であり，計算値は実験値よりかなり小さくなった。両者の一致を得るには λ の大きな値を使用しなければならない。同様のことが Ni の場合にも見られる。即ち Ni の磁気モーメント μ_l の実験値 $0.052\mu_B$ に対し，Slonczewski[9] と Fletcher は夫々 $0.02\mu_B$, $0.025\mu_B$ と算出している。自由原子よりも 35% 大きい λ の値を用いて，Ni のフェルミ面の磁場による変化をスピン-軌道相互作用により説明した報告[10] がある。ここの計算で，自由原子の λ よりも 50% 大きい $\lambda=595\,\mathrm{cm}^{-1}$ の値を用いると，g 因子の実験値と計算値はよく一致する。それ故結晶内でのスピン-軌道相互作用パラメーターは原子のものより大きいと考えられる。

§4. 謝　辞

広島大学の故辰本英二先生の御指導に感謝致します。この問題を示唆し，有益な御助言と御意見を下さった東京大学物性研究所の山下次郎先生，浅野摂郎先生に感謝致します。

References

1) Harvey Brooks: Phys. Rev. **58** (1940) 909.
2) G.C. Fletcher: Proc. Phys. Soc. **67** (1) (1954) 505.
3) Shoji Ishida and Junji Ishida: Rep. Fac. Sci. Kagoshima Univ. (Math. Phys. Chem.) **5** (1972) 15.
4) E. Abate and M. Asdente: Phys. Rev. **140** (1965) A 1303.
5) Yowa Kadena: J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. **A-II 31** (1967) 21.
6) W.S. Sucksmith and J.E. Thompson: Proc. Roy. Soc. **A225** (1954) 362.
7) C. Moore: *Atomic Energy Levels* (American National Bureau) Vol. **II** (1952)
8) G.C. Scott: J. Phys. Soc. Japan Suppl. **B-I 17** (1962) 372.
9) J.C. Slonczewski: J. Phys. Soc. Japan **17** (1964) 34.
10) L. Hodges, D.R. Stone and A.V. Gold: Phys. Rev. Letters **19** (1967) 655.