



長岡技術科学大学セミナー
2013.1.25(金)

磁性超入門(3)

佐藤勝昭
(独)科学技術振興機構

第5章 弱い磁性も使いよう

まぐねの国の探索。この章では通常は非磁性体として扱われる弱い磁性しか示さない材料(反強磁性体、常磁性体)について学びます。弱い磁性もそれ自身、あるいは、強磁性体と組み合わせることによって、大きな働きをします。

5.1ほとんどの物質は弱い磁性しか示さない

- これまでは、遷移金属や希土類を含み、室温で自発磁化を持つ強い磁性体のみを扱ってきました
- 元素のうち、室温付近で強磁性を示すのは、表5.1に示すようにFe, Co, NiとGdのたった4つしかありません。表5.2に示す低温で強磁性になる元素Tb, Dy, Ho, Er, Tmを含めても強磁性元素は10程度です。これ以外の元素は、反強磁性のように全体としての磁化が打ち消しているとか、常磁性、反磁性など磁気秩序をもたない弱い磁性しか示さないのです。遷移金属や希土類を含む化合物や合金についても、ほとんどの物質は、室温では弱い磁性しか示さないのです。

元素名 (記号)	α 鉄 (Fe)	コバルト (Co)	ニッケル (Ni)	ガドリニウム (Gd)
Tc(K)	1043	1388	627	292

元素名(記号)	テルビウム (Tb)	ディプロシウム (Dy)	ホロミウム (Ho)	エルビウム (Er)	ツリウム (Tm)
Tc(K)	224	85	20	19.6	25

弱い磁性が役にたつことがある

- しかし、その弱い磁性が役にたつことがあります。とくに、スピントロニクス・デバイスに反強磁性が重要な位置づけをもつようになり注目をあつめています。また、常磁性体の磁気モーメントの電磁波応答である磁気共鳴は分析技術や医療診断技術としてなくてはならない存在になっています。今回は、反強磁性・常磁性に焦点を当てて述べます。

5.2 反強磁性

- スピントロニクスでにわかに注目を集める反強磁性。この節では反強磁性の磁氣的性質と応用について解説します。

反強磁性はネールが提唱

- 局所的に磁気モーメントが存在するが、全体としては打ち消していて、自発磁化をもたないような磁性体を**反強磁性体**(antiferromagnet)といいます。
- 反強磁性の存在を提唱・定式化したのはネールで、1936年のことでした¹⁾。ネールに因んで、反強磁性磁気秩序を失う温度をネール温度とよび T_N と標記します。MnOでは、 $T_N=116\text{K}$ です。この温度以下では反強磁性ですが、116K以上では磁気秩序は消滅して常磁性になります。

5.2.1 反強磁性体とは

- 図5.1に酸化マンガン MnO のスピ
ン構造 ($T=80\text{K}$)を掲げます。
- Mnは面心立方格子をつくってお
り、Mnの磁気モーメントは図に示
すようにきちんと規則的になら
んでいますが、 $[111]$ 面に平行で隣
り合う面のスピンは逆向きになら
んでいます。
- この結果、自発磁化はゼロにな
ります。磁気的単位胞は化学的
単位胞の8倍の体積があります。

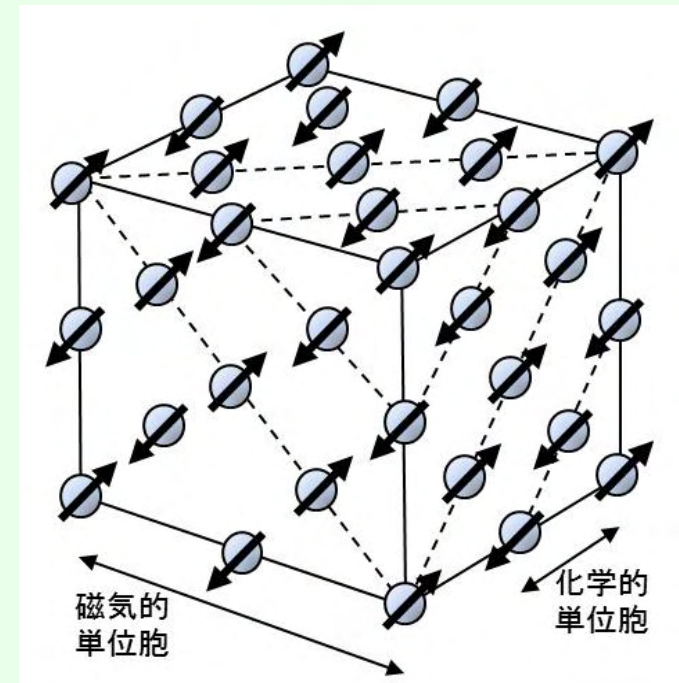


図5.1 中性子回折で決定された
 MnO の低温におけるスピ
ン構造

Q5.1:反強磁性にはどんなものがあるのですか

- 表5.3によく知られている反強磁性体の一部を一覧表にして示します。
- 実は、遷移金属の化合物の大部分は反強磁性であって、自発磁化を示すものはむしろ少数派なのです。
- 酸化物の反強磁性はよく研究され確立していますが、金属・合金の反強磁性については、必ずしも十分に解明されているとはいえません。

表5.3 反強磁性体の一覧

	物質	結晶構造	転移温度 T_N (K)	ワイス温度 θ (K)	磁性原子あたり μ_B	導電性
酸化物	Cr ₂ O ₃	三方	318	1070	3.0/Cr	絶縁性
	MnO	面心立方	116	610	5.0/Mn	絶縁性
	Fe ₂ O ₃	面心立方	948	2940	5.0/Fe	絶縁性
	CoO	面心立方	291	270	3.8/Co	絶縁性
	NiO	面心立方	530	2100	2.0/Ni	半導体
硫化物	α MnS	面心立方	165	528	5.0/Mn	半導体
	CuFeS ₂	体心正方	823		3.85/Fe	半導体
フッ化物	MnF ₂	体心立方	67.3	115	5.0/Mn	絶縁性
	FeF ₂	体心立方	394	133	4.0/Fe	絶縁性
金属	Cr	体心立方	311		SDW0.4/Cr	金属
	α Mn	体心立方的	95		1.96,1.78, 0.60,0.25/Mn	金属
合金	AuMn	単純立方	825		4.2/Mn	金属
	MnPt	面心正方	975		4.3/Mn	金属
	MnPd	面心正方	780	190	4.4/Mn	金属
	γ FeMn	面心立方	550		1.7/average	金属
	γ IrMn	面心立方	600-700		2.5/Mn	金属

Q2: 反強磁性はなぜ生じるのですか

- 絶縁性の反強磁性体と金属伝導性の反強磁性体とではメカニズムが異なります。表5.4の6列目に見られるように、絶縁性の磁性体では、遷移金属1原子あたりの磁気モーメントはほぼ価数から決まる整数値を示すので、局在電子系であると考えられます。一方、金属的導電性磁性体では、原子あたりの磁気モーメントは非整数値をとり、遍歴電子磁性体だと考えられます。
- 局在電子系の反強磁性は、隣接するスピンの逆方向に整列する交換相互作用 J が負であるとして、第3章に述べたのと同様の分子場理論で説明することができます。 J が負になる理由は、超交換相互作用で説明されます。

Crのスピンドensity波状態

- 遍歴電子反強磁性はちょっと複雑です。特にCrの磁性はスピンドensity波(SDW)状態といって、図5.2(a)に示すように電子のスピンの大きさと向きが波状に空間分布している状態です。このため全体としての磁化は打ち消しており一種の反強磁性となっています。スピンドensityの波の周期は、結晶格子の周期と一致しておりません。これをインコメンシュレートといいます。

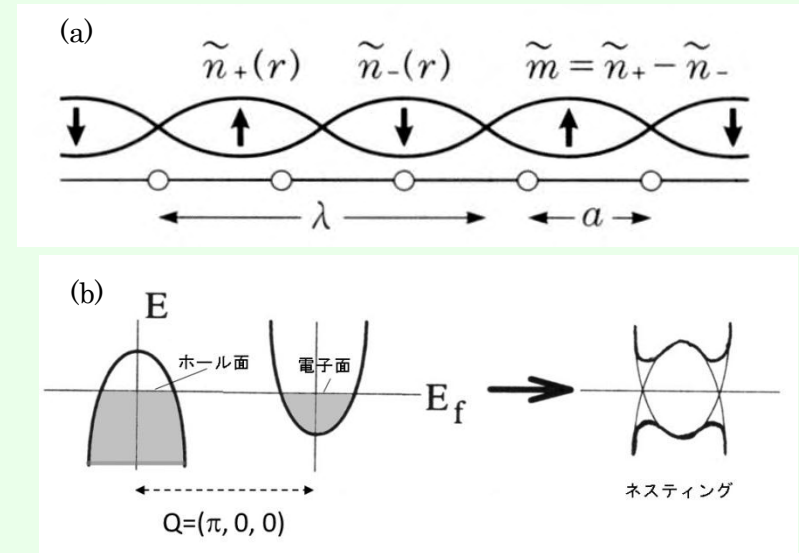


図5.2 (a) Crのスピンドensity波状態
(b) k空間でのネスティング

SDW状態

- なぜこのような磁性が生じるかは、 k 空間表示のバンド構造におけるネスティングという現象を考えて初めて説明されます²⁾。Crのフェルミ面には、図5.2(b)に模式的に示すように、電子フェルミ面とホールフェルミ面が存在しており、両者は逆格子空間での波数ベクトル $Q=(\pi,0,0)/a$ （逆格子の1/2）だけシフトすると重なるのです。これによって Q で決まる反強磁性が生じます。つまり電子のspin密度は Q の逆数の周期で変調された波になっているのです。これがSDW状態です。Crでは Q がわずかに $(\pi,0,0)/a$ からずれており、SDWの周期 λ は格子の周期 a とずれているのです。不純物を添加すると、反強磁性状態が安定化します。

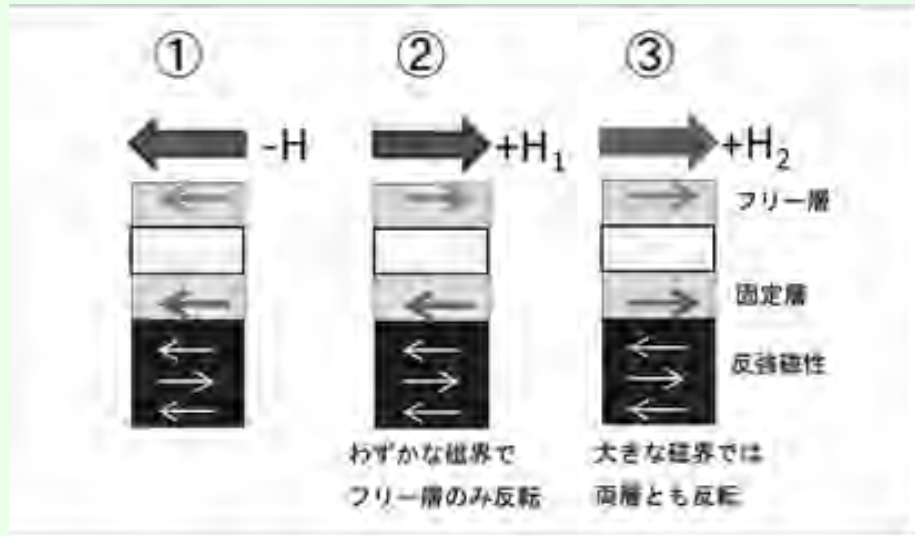
反強磁性半導体CuFeS₂

- 反強磁性半導体である黄銅鉱CuFeS₂のFe原子あたりの磁気モーメントは組成式Cu⁺Fe³⁺S₂²⁻から期待される5μ_Bよりはるかに小さい3.85μ_Bしかありません³⁾。CuFeS₂のFeの3d電子状態はSの3p電子と混成して硫化物イオンからFeに電荷移動した状態が基底状態になっており、Feはもはや純粹の3価ではなくなっています。バンド計算結果によれば、反強磁性が基底状態となり、Feサイトのモーメントは3.88μ_Bしかないということが導かれました⁴⁾。CuFeS₂の反強磁性は遍歴電子磁性の一種として解釈できるのです。

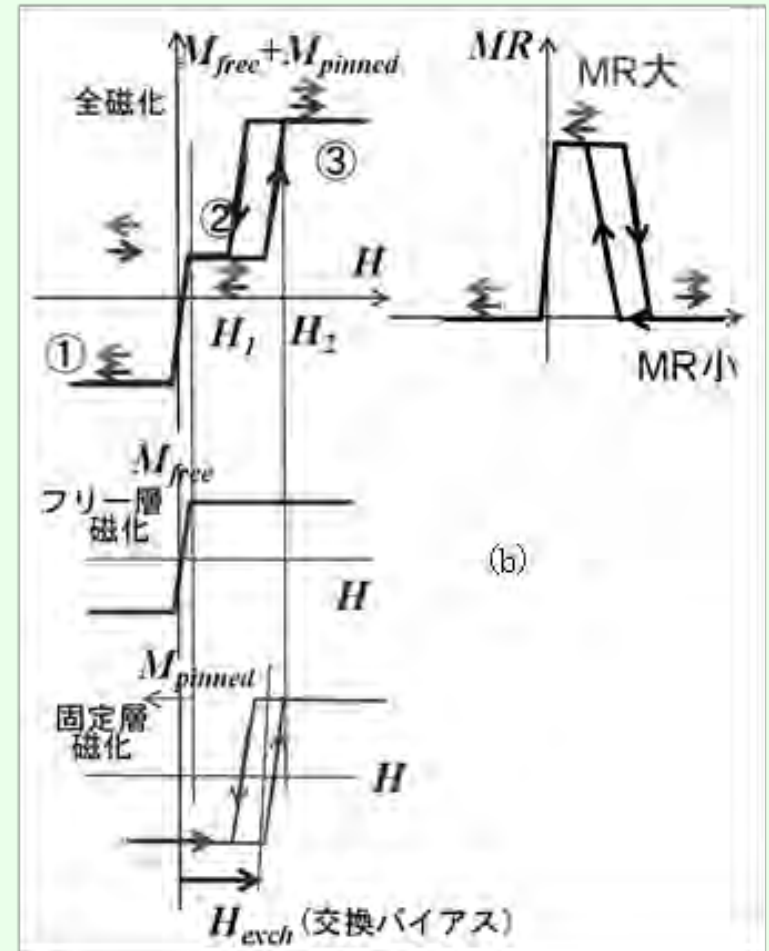
5.2.3 応用の道はスピバルブによって拓かれた

- 反強磁性体は自発磁化をもたないので、反強磁性を積極的に応用するという発想は20世紀後半になるまでほとんどなく、化合物、金属、合金などのさまざまな物質において、その磁気構造や磁気物性が基礎的な興味から研究されるだけの地味な存在でした。
- ところが、IBMが磁気ヘッド用GMR素子「スピバルブ」を開発したことによって、反強磁性体がにわかに応用技術者の注目を集めることとなりました⁵⁾。

スピンバルブの仕組み



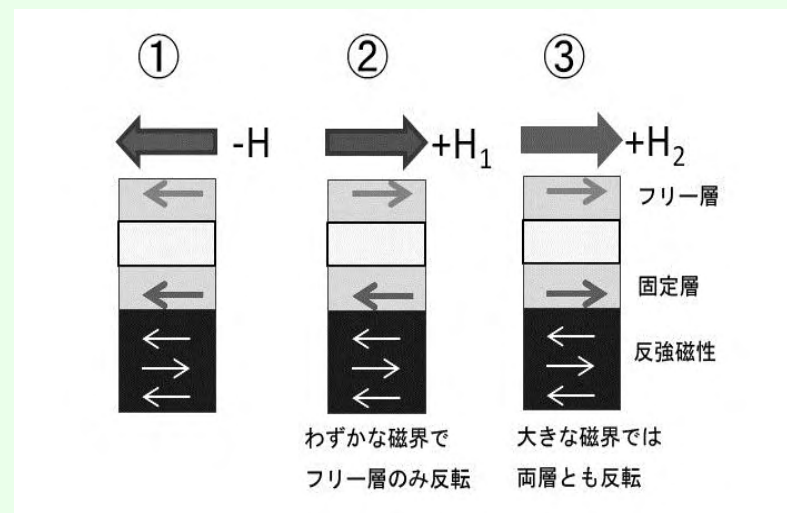
(a)



(b)

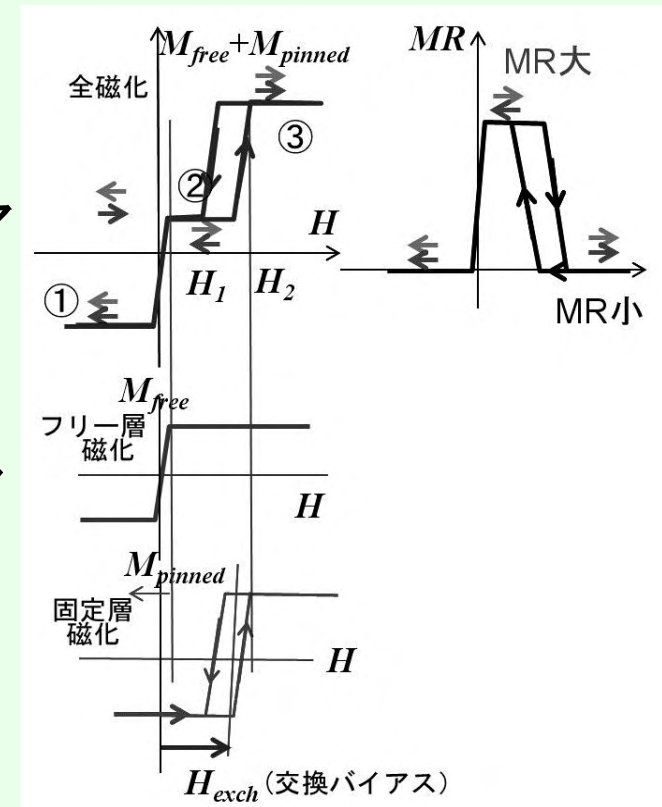
図 53 (a)スピンバルブ構造と
 (b)磁化曲線・MR 曲線
 固定層のヒステリシスの中心が H_{exch} だけシフトしているの
 で
 弱い磁界でフリー層のみ反転し MR の大きな変化を
 もたらす。

- スピンバルブでは、図5.3(a)に示すように非磁性体を2つのソフト磁性体電極ではさんだ構造をとります。電極の一方は、外部磁界で容易に磁化方向を変えることができるフリー層、もう一方は、外部磁界を加えても弱い磁界では反転しない固定層(ピン止め層)とします。
- ソフト磁性体を固定層にするために反強磁性体と接合して交換結合によってヒステリシスの横軸をシフトし、弱磁界で急峻な磁気抵抗特性を得ているのです。



スピンバルブの動作説明

- 図の右下にフリー層の磁化曲線と固定層の磁化曲線が描かれています。フリー層の磁化曲線の中心は磁界ゼロにあります。固定層の磁化曲線は H_{exch} (交換バイアス)だけゼロからずれたところに磁化曲線の中心があります。この交換バイアスを与えているのが、反強磁性体の働きです。
- 2つの層の磁化をあわせた磁化曲線は、図(b)の上のようになります。フリー層と固定層の磁化は、領域①では平行、領域②では反平行、領域③では再び平行になり、磁気抵抗MRは図(b)の右に示すように領域②で大きく、領域①、③で小さいのですが、固定層の磁化曲線のシフトのおかげで、ゼロ磁界の付近でMRが急峻に立ち上がり、感度のよいセンサーになっています。



交換バイアスは古くから知られていた

- 「強磁性体の物理」⁶⁾を通読された方は、下巻の第5章 § 13(d)の中に表面酸化したCo微粒子においてCoと反強磁性体CoOの交換結合によって、図5.4に示すように、ヒステリシスループが全体として左側にずれるというMeiklejohnらの実験⁷⁾が紹介されていることをご存知のことでしょう。その中に「もしこのように+-の向きに対して非対称な磁性が室温で実現されるようになれば、磁化を常に一方向に向けることができ、応用上にも重要な意味をもつであろう。」と予言されており、今更ながら近角先生の慧眼に感心させられます。また、このような古い実験結果をデバイスに適用したIBMの底力にも敬意を表します。

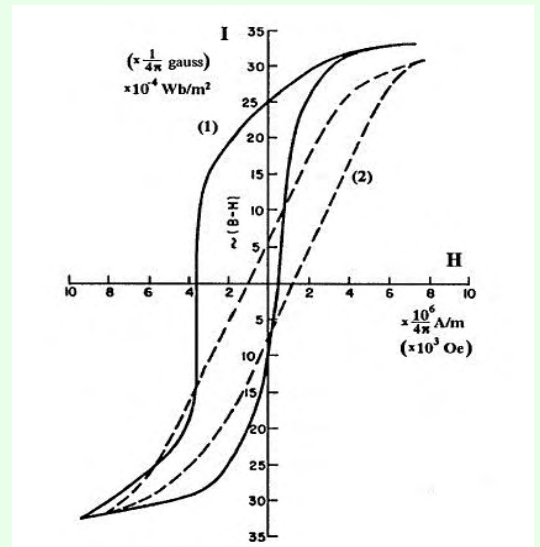


図5.4 部分的に酸化されたCo微粒子(10-100 nm)の77Kにおけるヒステリシスループ。曲線(1)は10kOeの磁界中で冷却後測定したもの、点線(2)は磁界を印加せずに冷却したもの⁷⁾

5.2.4 交換バイアスの仕組み

- 図5.5は交換バイアス構造における理想界面です。反強磁性側の界面のスピンは補償されることなく強磁性層側のスピんと強磁性的に並びます。この構造で計算した界面のエネルギーは実際に観測されるものより2桁も大きいのです。言い換えれば、実際の界面では何らかの理由で結合が弱くなっているのです。
- この原因として、実際の界面では、図5.6に示すように界面の乱れ、結晶粒界、転位など結晶性の乱れが存在し、界面エネルギーが低下しているものと考えられています。
- 交換バイアスを定量的に説明するモデルはまだ得られていません。今後の研究課題です。

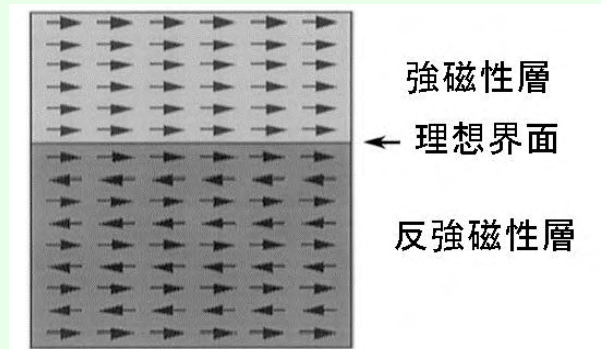


図5.5強磁性/反強磁性接合の理想的な界面

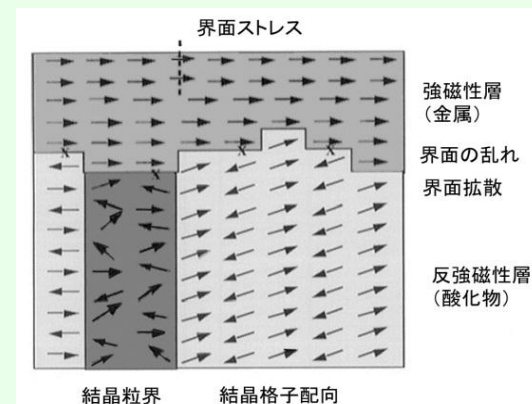


図5.6強磁性/反強磁性界面の実際

5.3 常磁性

- 常磁性(paramagnetism)というのは、磁界のない時は磁気モーメントがランダムに配向しているが、磁界を印加すると平行(parallel)になろうとする性質です。
- 局在電子系常磁性体は、室温においては弱い磁性しか示しませんが、低温ではかなり強い磁性を示します。局在電子系の場合、磁化率はキュリー則 $\chi=C/T$ に従うからです。常磁性体では磁気モーメントの向きが熱的に揺らいでいますが、この揺らぎは高温で大きくなり、磁界を加えると抑えられます。揺らぎの温度変化を使って極低温を得るのが5.3.1で紹介する断熱消磁です。

常磁性体の光学的性質

- 遷移金属を薄く添加した酸化物の大部分は局在電子系の常磁性を示します。典型例がルビー $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ です。ルビーの着色は酸化物イオンの八面体で囲まれた Cr^{3+} の3d電子系における光学遷移(配位子場遷移)による光吸収によります。この吸収帯は緑の波長領域にあるので透過光はその補色であるピンクになるのです。宝石の多くは、遷移金属イオン特有の光学遷移により着色します。同じ遷移に基づく発光は固体レーザーにつかわれます。5.3.2では、このような常磁性体の電子状態と光学的な性質が、配位子場理論に基づいて説明できることを述べます。

常磁性共鳴

- 常磁性体のスピン磁気モーメントの歳差運動をマイクロ波共鳴させてスピンの置かれた環境を調べるのが電子常磁性共鳴EPRです。EPRは、固体材料に添加された微量不純物の評価や、真性欠陥の評価にも使われています。EPRについては、5.3.3で紹介します。また、核スピンの常磁性共鳴である核磁気共鳴(NMR)は、スペクトルが化学種の判定に用いられるほか、磁気共鳴イメージング(MRI)として医療現場で活躍しています。NMRについては、5.3.4で説明します。
- 常磁性を示す遷移元素と非磁性元素を組み合わせて強磁性が生じる場合があります。これを5.3.5で紹介します。

断熱消磁でどこまで温度は下がるか

- 実際の常磁性体では、スピン間になんらかの相互作用が働いたため低温で磁気秩序が発生しますから、磁気転移点 T_c が断熱消磁による冷却の限界を決めます。このため、タットン塩、明礬など結晶水を有し常磁性イオン間の距離が十分離れていて強磁性相互作用の小さな物質が断熱消磁作業物質として用いられます。電子スピン系の断熱消磁による最低到達温度はミリケルビン 10^{-3} Kです。
- ヘリウム希釈冷凍機が普及した現在ではあまり使われなくなりました。核スピン系を用いた核磁気断熱消磁ではマイクロケルビン 10^{-6} Kまで到達可能です。

5.3.1断熱消磁

- 局在電子系の常磁性体では、温度が高いほどスピン磁気モーメントの揺らぎが大きくなります。統計熱力学の言葉を使うと、スピン・エントロピーが大きくなります。それを模式的に表したのが図5.7の $H=0$ の曲線です。
- 温度 T_1 においてこのスピン系の状態はエントロピー曲線上 P_1 にあったとします。
- 温度 T_1 を保ったまま、強い磁界 H を加えると、スピンは H の方向に配向し、揺らぎが減少し、エントロピーが P_2 まで低下します。ここで、断熱的に、すなわち、外部との熱のやりとりを断って磁界をゆっくり 0 にしますと、 $H=0$ のエントロピー曲線の P_3 に移動します。このとき、常磁性体の温度は、 T_1 から T_2 に低下します。この操作を繰り返せば、どんどん温度を下げることができ、 mK に到達することもできます。このような操作を断熱消磁といいます。

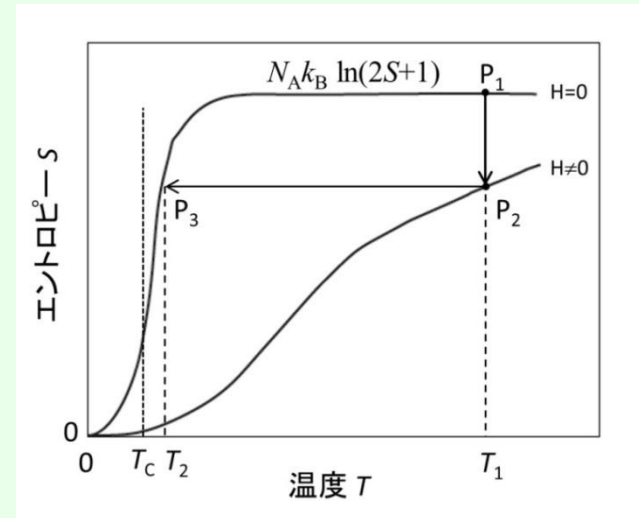


図5.7 常磁性体のエントロピー曲線と断熱消磁

5.3.2 宝石の色と固体レーザー：常磁性体と光

- 遷移金属イオンを含む化合物は色素として古くから知られ、絵の具の名前にも、コバルトブルー、クロムイエロー、マンガニーズブルーなど遷移金属の名前を冠するものがたくさんあります。ルビーのピンク色もエメラルドの緑色も酸化アルミニウム結晶に入った不純物のクロムによる着色です。色素や宝石の着色は、遷移金属イオンに起因する光吸収が原因です。

ルビーの構造と吸収スペクトル

- 宝石のルビーはコランダム Al_2O_3 の Al^{3+} の一部を Cr^{3+} イオンで置換した組成をもっています。 Al^{3+} イオンは、酸化物イオンの八面体で囲まれています。図5.8(a)に掲げるように3回対称軸をもち、c軸方向に伸びた八面体配位になっています。
- 図5.8 (b)はルビーの光透過スペクトルです。透過率は黄色から緑の波長および紫の波長で極小値をとります。このため、透過光は、赤い光に青緑の光が少し混じって、ピンクに着色するのです。

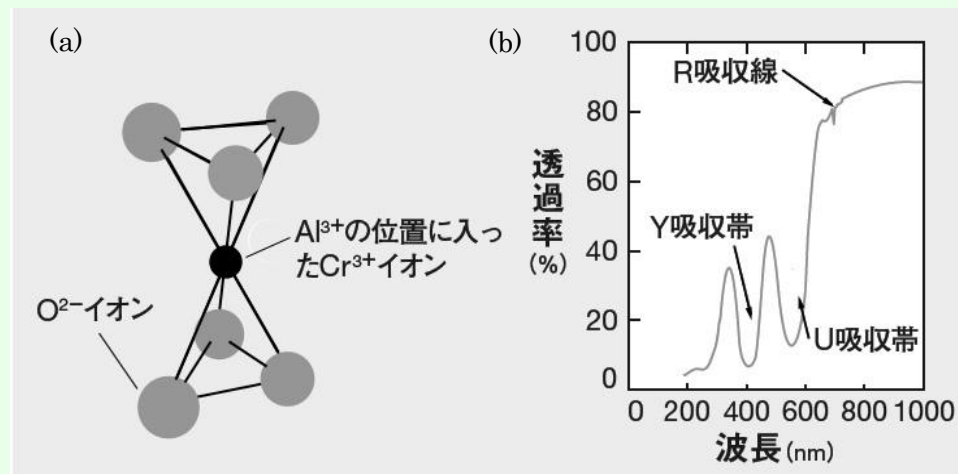


図5.8 (a)ルビーにおける Cr^{3+} イオンを囲む O^{2-} イオンの配位と、(b)ルビーの透過率スペクトル

5.3.3 磁気共鳴

- 磁気共鳴とは、磁界中におかれた磁気モーメントが特定の周波数の電磁波を共鳴的に吸収する現象です。
- スピンとして、電子・原子核・ミュオンのスピンの利用が、それに対応して、磁気共鳴にも、表5.4に掲げるように、電子スピン共鳴(ESR)、核磁気共鳴(NMR)、ミュオンスピン共鳴(μ SR)があります。
- ここでは、このうち電子常磁性共鳴(EPR)について述べます。5.3.4では、核磁気共鳴(NMR)にふれます。

表5.4 スピン共鳴の分類

種類	共鳴素子	スピン	g値	1kOeでの共鳴周波数	内容	
ESR	電子	1/2	2.0023	2.80247 GHz	EPR CESR FMR AFMR	常磁性共鳴 伝導電子ESR 強磁性共鳴 反強磁性共鳴
NMR	原子核	1/2	2.6752	4.257708 MHz	NMR PQR	核磁気共鳴 核四重極共鳴
μ SR	ミュオン	1/2	2.002	13.554 MHz	μ^+ SR μ^- SR	格子間位置 水素1s状態

磁気共鳴の原理

- 一般に、磁気モーメント M が磁界 H_0 の中に置かれたときの運動方程式は、ラーモアの定理により、 γ を磁気回転比として式(1)のように表されます。

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0] \quad (5.1)$$

$H_0 // z$ とすると、 M の x 成分、 y 成分の式は、
 $d^2M_x/dt^2 = -\gamma^2 H_0^2 M_x$, $d^2M_y/dt^2 = -\gamma^2 H_0^2 M_y$
と書き表されます。この式の解は、

$$M_x = M_{0x} \exp(i\gamma H_0 t) \quad (5.2)$$

となり、**図5.14**のように固有振動数 $\omega = |\gamma| H_0$ をもって歳差運動をします。

- 従って、この周波数の電磁波を印加すれば磁気モーメントの歳差運動は共鳴し、電磁波を吸収します。

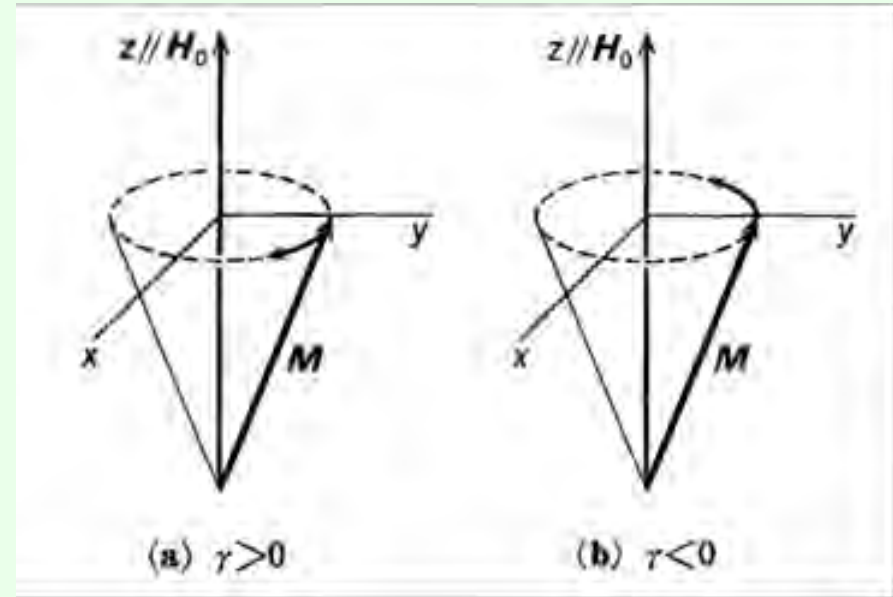


図 5.14 磁界中に置かれた磁気モーメントの運動 (ラーモア歳差運動)

電子常磁性共鳴 (EPR)

電子スピンの磁気回転比は γ_e と書かれ、電子磁気モーメントと電子のスピン角運動量の比、すなわち

$$\gamma_e = -g_e \mu_B S / \hbar S = -g_e e / 2mc \quad (5.3)$$

で与えられます。これを周波数で表すと、

$$\gamma_e / 2\pi = 2.8025 \times 10^{10} [\text{Hz/T}] \quad (5.4)$$

となります。ESR装置では通常Xバンド(9GHz帯)のマイクロ波が用いられますが、これは、鉄心電磁石で容易に得られる磁界 $H_0=321\text{mT}$ の付近で共鳴するからです。エネルギーで表すと、共鳴条件は

$$h\omega = \hbar |\gamma| H_0 = g_e \mu_B H_0 \quad (5.5)$$

となります。量子力学では、電子スピンの基底状態のエネルギーが、**図5.15**のように $\pm g_e \mu_B H_0 / 2$ の2つの状態にゼーマン分裂し、電磁波のエネルギー $h\omega$ が2つの準位間に等しい磁界で共鳴すると考えるのです。

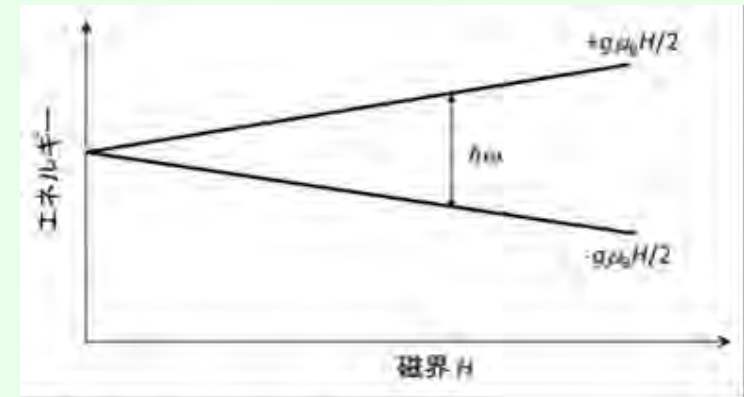
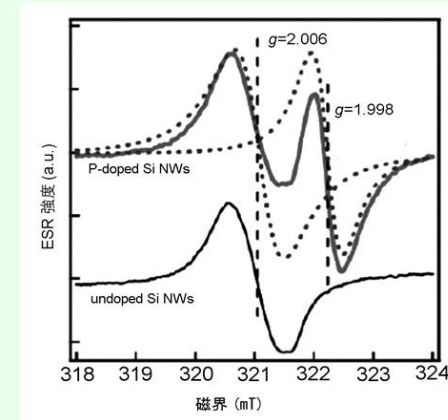
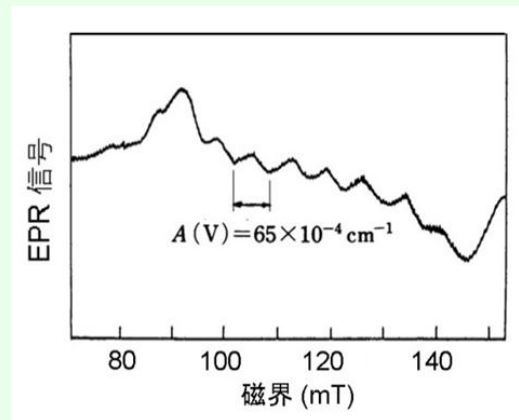
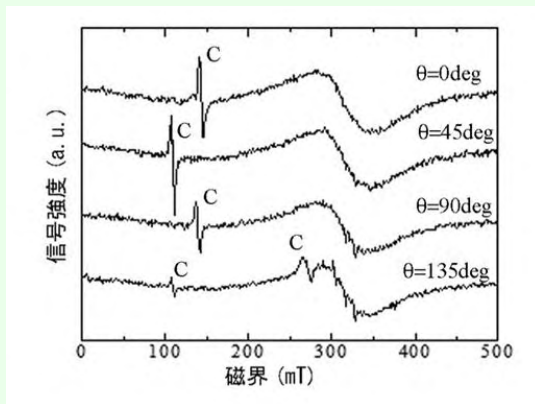
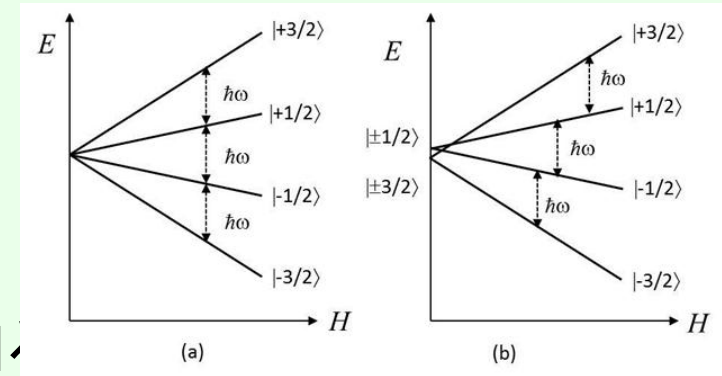


図 5.15 ゼーマン分裂とEPR

EPRの応用

- 結晶の低対称性を表す零磁場分裂
- 結晶中の微量の遷移金属不純物の同定
- 超微細超微細構造は元素の指紋
- Siナノワイヤ中の微量ドナーの活性化を知



5.3.4 核磁気共鳴(NMR)

- 前項では、核スピンの電子スピンの共鳴に影響することを述べましたが、核スピンの磁気共鳴(NMR)も、化学やライフサイエンスの分野でよく使われています。
- 核スピンの場合、磁気モーメントの基本単位は核磁子となります。核磁子の大きさ μ_N は $e\hbar/2M$ で表されます。ここでMは核子の質量で、電子の質量mの約1840倍であるため、核磁子はボーア磁子の約1/1840となります。NMRの磁気回転比 γ_n は、 $\gamma_n/2\pi=4.2578 \times 10^7$ [Hz/T]で与えられます。1-3[T]の磁界を加えたときの共鳴周波数は、42.6-127.7 [MHz]となります。このため、NMRにはVHF帯の電磁波が使われます。

NMRスペクトルで化学種を同定する

- 核スピンの共鳴周波数は、**図5.20**に示すように、核種によって異なった値をとるだけでなく、同じ核種においても、置かれた環境に応じて共鳴周波数が異なります。これは化学シフトと呼ばれ、シフト量から化合物に含まれる官能基の種類を推定することができます。化学シフトを表すのに、周波数を用いると外部磁界の強さによって数値が異なるので、通常テトラメチルシラン(TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の共鳴位置を基準にして、それからのずれを周波数で割算してppm単位にして表します。

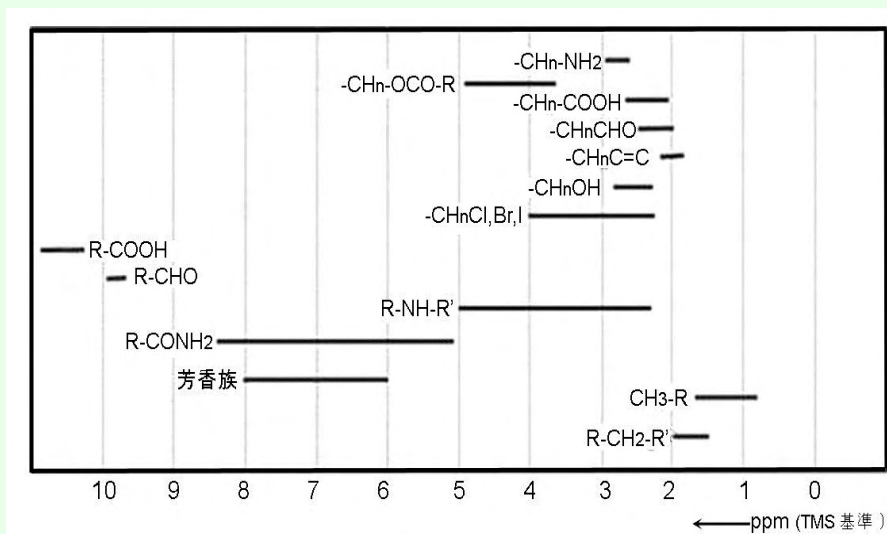


図5.20 さまざまな化学種における ^1H の化学シフト (TMSを基準として、ずれの割合をppm単位で表示)

パルスフーリエ変換法で感度向上

- 以前のNMR分光装置では、試料を磁界中に入れ核スピンの向きを揃えた分子(核スピンはゼーマン分裂を受けている)に電磁波の周波数を掃引しながら順次共鳴を観測していましたから、測定に時間がかかりました。
- いまでは、磁界の中に試料を置き、パルス状の電磁波を照射し、核磁気共鳴させた後、分子がもとの安定状態に戻る際に発生するエコー信号を検知して、分子構造などを解析しています。パルス状の電磁波を照射することによって広い周波数帯域を一度に励起します。検出された信号には、個々の共鳴線に対応する周波数成分が含まれていますから、これをフーリエ変換することで一気にNMRスペクトルが得られるのです。パルスフーリエ変換法は、NMRスペクトルの測定時間を短縮し、信号のSN比を大幅に改善しただけでなく、数波数・位相・タイミングなど高周波パルスの操作によって、緩和時間などの情報も得ることも可能にし、NMRの有用性を高めました。

医療診断になくてはならないMRI装置

- 生体を構成する分子の60～70%は水、20～30%は脂質ですが、水分子や脂質分子にはH⁺イオンすなわち陽子が含まれます。陽子の核スピンの磁気共鳴を用いて画像化し、病理診断に用いるのが磁気共鳴画像化法(MRI)です。陽子の密度の濃淡がMRIの濃淡になります。脂肪分子はC_nH_{2n}という組成式で表されるように多数の陽子を含み、強い信号が観測されます。
- MRIにおいても、パルス状の電磁波を使い、電磁波照射後、生体から戻ってくるエコー信号を解析することによって、共鳴信号の強度のほか、核スピンの歳差運動の振幅の緩和(緩和時間T₁)と位相の緩和(緩和時間T₂)を測定しています。観測したい対象の性質に応じて、T₁強調画像、T₂強調画像などが用いられます。

MRIの画像化には磁界の勾配を用いる

- MRIでは、画像化のために、傾斜磁界を用いることによって位置情報を得ています。図5.21(a)に示すように均一磁界のもとでは、同じ核種の信号はA, Bと位置が違っていても同じ周波数のところに現れます。
- これに対し、傾斜磁界を用いると(b)に示すように異なる位置からの信号は異なる周波数のところに現れますから、共鳴磁界から位置情報を得ることができます。
- 実際は、直交する2方向に傾斜した磁界を使い、観測信号波形をフーリエ変換することによって画像化が行われています。

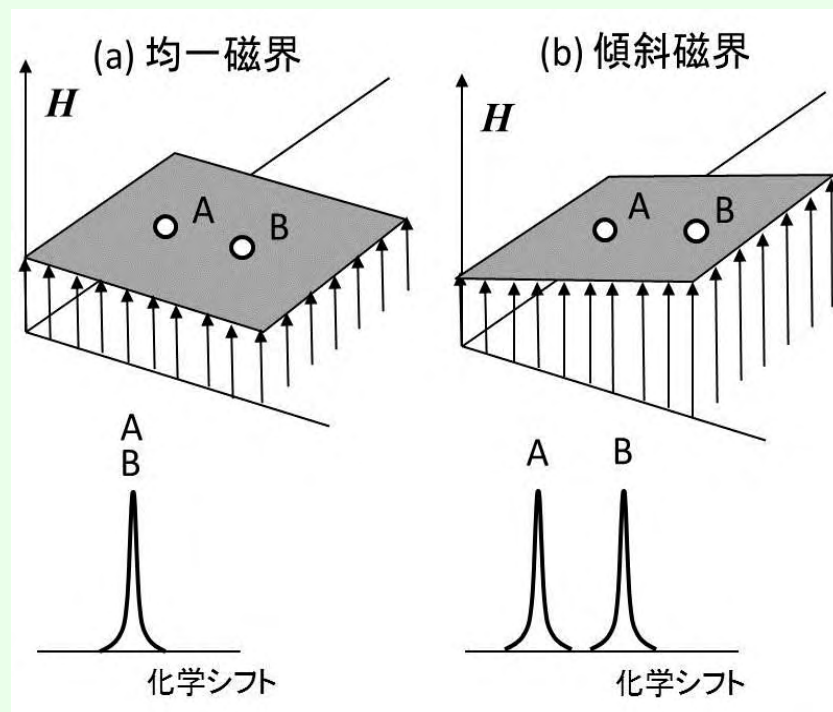
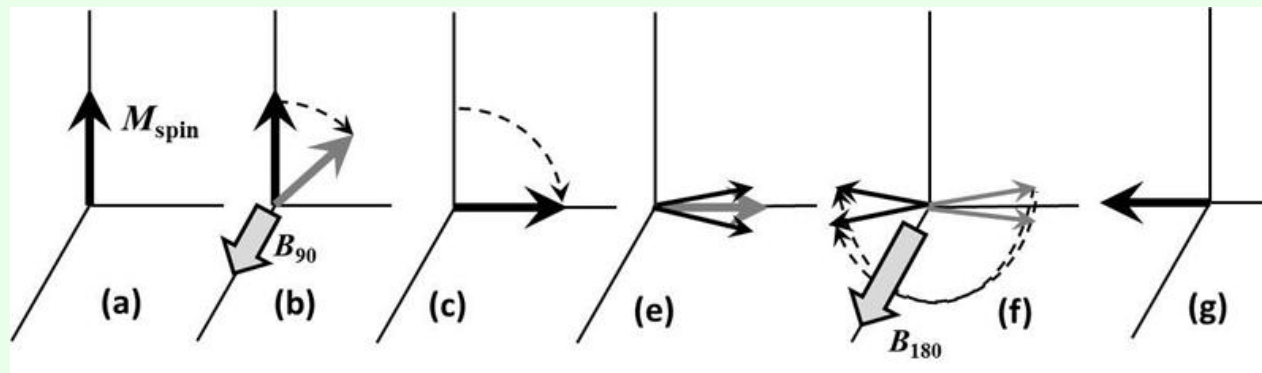


図5.21 傾斜磁界による位置情報への変換

NMRスペクトルにもMRIにも、エコー信号を検出するとか解析するとか書かれていましたが、エコーとは何でしょうか、説明してください。

- 正確にはスピン・エコーです。いま図5.22(a)のように、はじめ全てのスピン磁気モーメントが静磁界(z軸方向)を向いていたとします。次に(b)のように「 90° パルス」と呼ばれるパルス電磁波をスピンと直交する方向(回転系の x' 方向)に印加して(d)のようにスピンを静磁場と電磁波の両方に直交する方向(図では y' 方向)に倒し横磁化を生じさせます。核スピンの受ける局所磁界がばらつくため、時間がたつにつれ、スピンの方向は静磁場のまわりに均一に分布してしまい、(e)のように横磁化は消失してしまいます。このため τ 時間後に今度は「 180° パルス」と呼ばれる強い電磁波を(f)のように加えると、各スピンは 180° 回転し、その後は初めの τ 秒間と逆の運動を行うので 180° パルスから τ 秒後にはスピンは再び揃い横磁化が回復します。この現象をスピン・エコーとよび、この回復した横磁化をコイルで検出することによって共鳴が観測できます。



5.3.5 常磁性元素と非磁性元素で強磁性を作る

- 金属の多くは、パウリのスピン常磁性を示します。これは、上向きスピンのバンドと下向きスピンのバンドがゼーマン分裂することによって磁気モーメントが誘起される磁性です。パウリ常磁性の磁化率は余り大きくありませんし、あまり顕著な温度依存性も示しません。遷移金属元素のうち、Mn, Fe, Co, Niを除くすべての元素は、パウリのスピン常磁性を示しますが、状態密度が高いd電子バンドをもつことが原因であるとされています。
- Zrはパウリのスピン常磁性を示す4d遷移金属です。Zrの室温でのモル磁化率 χ_{mol} はcgs単位系で $+120 \times 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{mol}]$ となっています(23)。Zrの原子量91.224、密度 $6.52 [\text{g}/\text{cm}^3]$ を考慮すると、磁化率は $\chi = 8.61 \times 10^{-6} [\text{cgs無名数}]$ となり、 $1 [\text{kOe}]$ の磁界を加えたときの磁化は、 $8.61 [\text{mG}]$ という小さな値しかもちません。
- このZrと非磁性体のZnを組み合わせて ZrZn_2 という金属間化合物をつくると、 $T_c = 21.3 \text{K}$ 以下の低温で強磁性体になりますが、その自発磁気モーメントはZr原子当たり $0.13 \mu_B$ と小さく、弱い遍歴電子強磁性体と呼ばれています。このほか Sc_3In 、規則相の Au_4V も弱い遍歴電子強磁性体であると考えられています。弱い遍歴電子強磁性はスピン揺らぎモデルに基づくSCR理論によって説明されています。

合成反強磁性(SAF)

- 強磁性層/金属常磁性層/強磁性層の組み合わせによって、人工的に反強磁性を作ることが、垂直磁気記録材料や磁気抵抗デバイスにおいて行われています。
- 強磁性層に挟まれた金属常磁性体は、RKKY型の間接交換相互作用によって層間を反強磁性的に結合すると考えられます。
- 層間反強磁性結合材料としては、V, Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Re, Irなどについて研究されました。交換相互作用エネルギーが大きなRuが最もよく使われます。

第5章のまとめ

- この章では、反強磁性や常磁性のように弱い磁性しか示さない材料でも、使い方次第で役に立つということをいくつかの例について解説しました。
- ソフト磁性体の反強磁性体による交換バイアスは、GMR, TMR素子にとって非常に有用で、最近多くの研究が行われていますが、その機構はまだ完全には説明されていないことを学びました。
- 常磁性は、断熱消磁による冷却に応用される他、磁気共鳴が材料探索や医療診断にとってなくてはならない存在になっていることも学びました。