

2021.9.8
第3回CURIEセミナー



Monsieur et Madame Curie

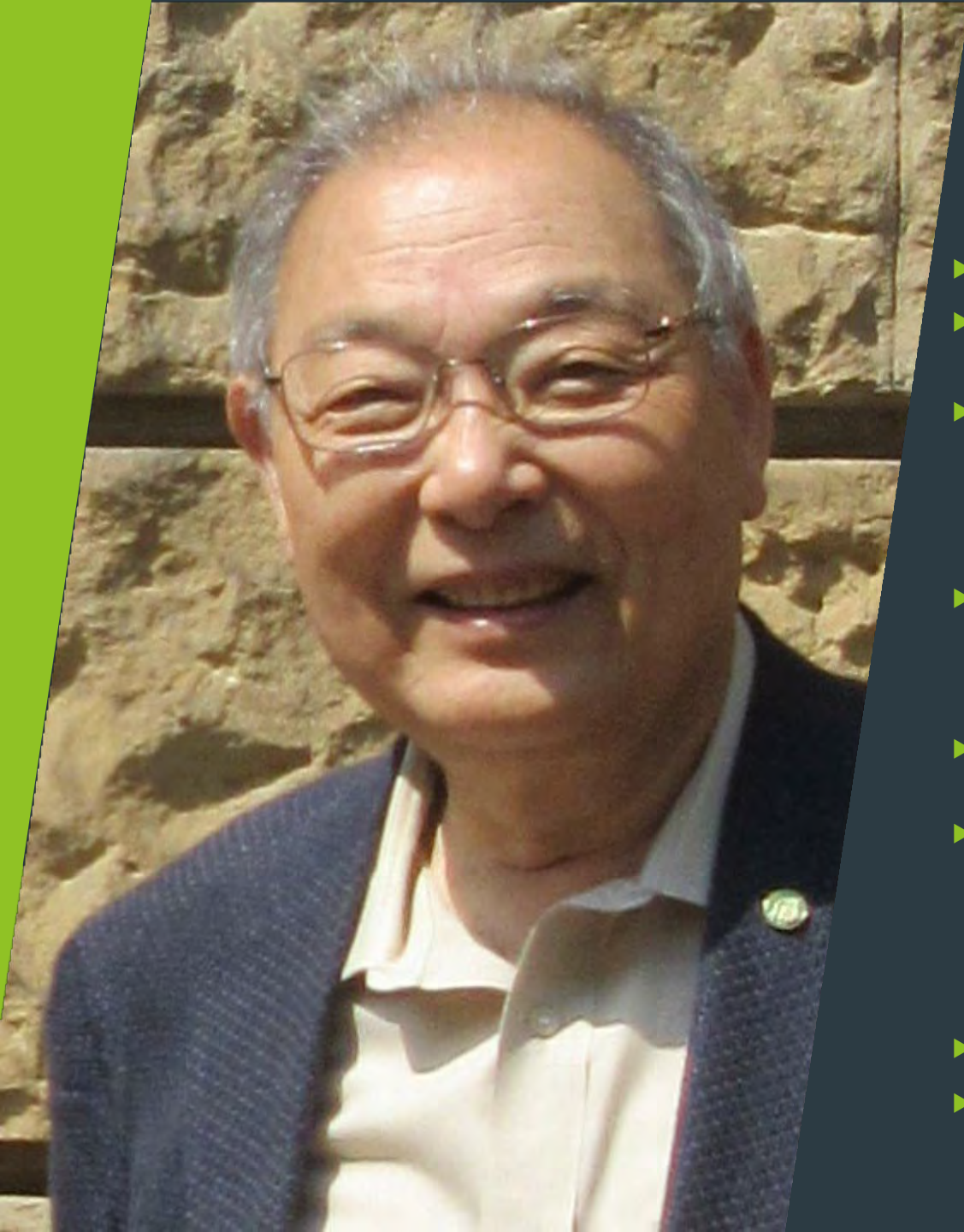
スピントロニクス 基礎と応用 (1)

佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授

JST/CRDS特任フェロー





講師 自己紹介

- ▶ 1966 京都大学修士課程修了(1978 京都大学工学博士)
- ▶ 1966 NHK入局
1968-1984 基礎研物性研究部
- ▶ 1984 東京農工大学助教授 1989
同教授
2005 同理事 (副学長)
2007 同名誉教授
2018 同リサーチアドバイザー
- ▶ 2007-2013 JSTさきがけ[次世代デバイス]研究総括 2008-2019
JST研究広報主監
2010-2018 JST研究開発研究センターフェロー
2018- 同 特任フェロー
- ▶ 2017-2019 文科省ナノテクノロジープラットフォームサブPD 2019-2022
同PD
- ▶ 主な著書
「光と磁気」(朝倉書店)、「応用電子物性工学」(コロナ社)、
「応用物性」(オーム社)、「金色の石に魅せられて」(裳華房)、
「機能材料のための量子工学」・「半導体なんでもQ&A」(講談社)、「太陽電池のキホン」(SBクリエイティブ)、「磁気光学 超入門」
(共立出版)、「基礎から学ぶ磁性材料」(R&D支援センター) 他
- ▶ 洋画家： 日府展洋画部理事・審査員、個展17回開催
- ▶ 川崎市麻生区美術家協会事務局長、麻生区文化協会総務

はじめに

- ▶ スピントロニクスは、spinとelectronicsをあわせた造語で、電子の持つ2つの性質である電荷とスピンの絡み合いを考える科学技術分野です。beyond-CMOSのエレクトロニクスの主役として期待されており、スピントロニクスは、今も進歩しつつある科学技術です。
- ▶ これを学ぶ前に「磁性学(magnetism)」を復習しておかねばなりません。
 - ▶ 磁性学では、物質の磁性を電子論に基づきミクロな視点で取り扱うとともに、磁区の形成などマクロな視点でも扱わなければなりません。
- ▶ 磁性学とスピントロニクスの違いは？
 - ▶ 物質の磁気的性質は電子のもつ軌道運動とスピンがもたらしていますが、磁性学は物質の磁気的性質のみを対象とし、電気伝導などの輸送現象との関係はあまり重視してきませんでした。
 - ▶ 電子スピンの輸送現象に及ぼす効果が磁気抵抗効果です。電気伝導を通じて電子スピンの輸送に及ぼす効果がスピントランスポール効果です。スピントロニクスはこの両者を含めた概念です。
 - ▶ さらに、電荷の流れを伴わない純粋スピン流の概念は、従来の磁性学になかった概念です。

第1回の目次

第1章 こんなところにも磁性体が

クルマと磁性体 モーターと磁性体 モーターの永久磁石 硬い磁性体と軟らかい磁性体 コンピュータと磁性体 変圧器 光ファイバー通信と磁性体

第2章 磁性体をどんどん小さくすると

磁石を切り刻むとどうなる 磁性体を偏光顕微鏡で見ると？ 磁性体の磁束線と磁力線－反磁場の起源 磁性体の形で異なる反磁場係数 磁区に分かれるわけ さまざまな磁区 磁性のミクロな起源

第3章 鉄はなぜ強磁性になるのか

鉄の磁気モーメントは原子磁石で説明できない 非磁性金属のバンド構造と磁性金属のバンド構造 鉄の磁気モーメントはバンドモデルで説明できる スレーター・ポーリング曲線 自発磁化が生じるメカニズム：局在電子モデル キュリーワイスの法則

第4章 磁気ヒステリシスのなぞ

磁性体を特徴づける磁気ヒステリシス 磁気記録とヒステリシス 磁性以外にもあるヒステリシス 磁気異方性 保磁力のなぞ



第1章 こんなところにも 磁性体が

第1章は、出口からのアプローチです。すなわち、私がガイドとなって、身近にある磁性体を見つけながら、そこに潜んでいる『磁気物性』と『まぐね語』を一つひとつ解き明かしていく散策に出かけます。さあスタートです。

クルマと磁性体

- ▶ エコカーとして電気自動車EVやハイブリッドカーHVが注目されています。EV, HVでは動力源にモーターが使われます。EVに限らず自動車には、図1.1に示すようにたくさんのモーターが使われています。
- ▶ 窓の開閉、パワーステアリング、ワイパー、ブレーキ、ミラー等々、高級車では100個ものモーターが使われています。
- ▶ このほかにも磁性体は、センサー、トランスミッション、バルブなどにも使われています。

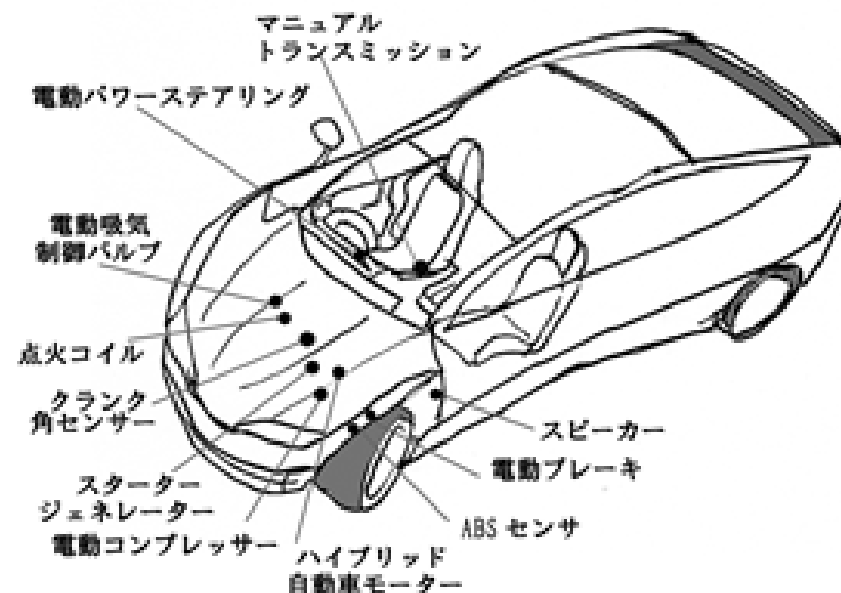


図 1.1 ハイブリッドカーには多数の磁性体が使われている

日立金属のサイト

[<http://www.hitachi.co.jp/environment/showcase/solution/materials/neomax.html>] を参考に作図

モーターと磁性体

- ▶ 図 1.2はブラシレス・モーターの仕組みを模式的に描いたものです。中央には永久磁石という磁性体が回転子として使われています。
- ▶ 回転子を多数の固定子を取り囲んでいます。固定子は磁性体にコイルを巻いた電磁石です。電磁石に流す電流を、隣の電磁石に電子回路によって次々に切り替えることによって電磁石が発生する磁場を移動させ、磁場に回転子がついていくことで回転します。

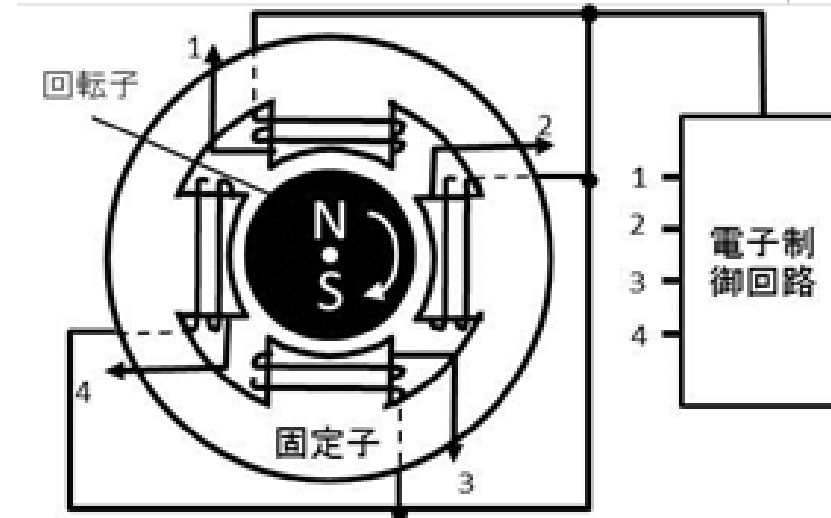


図 1.2 ブラシレス DC モーターの仕組みの模式図
TDK のサイト
(<http://www.tdk.co.jp/techmag/ninja/daa00253.htm>) を参考に
作図

モーターの永久磁石

- ▶ 永久磁石としては、日本で開発されたネオジム磁石がつかわれています。この磁石は、レアアースであるネオジム(Nd)と鉄(Fe)の化合物 $\text{NdFe}_2\text{B}_{14}$ を主成分とするもので、温度特性を改善する目的でディスプロシウム(Dy)など他のレアアースが添加されています。磁力の強さを表す**エネルギー積** BH_{max} が一番高く、小型で性能のよいモーターが作れるのです。
- ▶ 近年、世界最大の供給国である中国の生産調整によってレアアースが高騰して、マスゴミを賑わせていることはご存じだと思います。

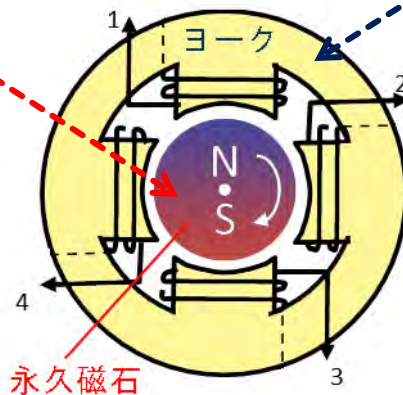


ネオジム磁石を発明した
佐川真人さん
2012年日本国際賞受賞

硬い磁性体と軟らかい磁性体

- ▶ 回転子には**永久磁石**が使われています。モーターの性能は、永久磁石で決まると言っても過言ではありません。
- ▶ 永久磁石にちょっとやさっと外部磁界を加えてもN・Sをひっくり返すことができませんよね。このように磁化反転しにくい磁性体をかたい磁性体（**ハード磁性体**）といいます。
- ▶ 磁性体のかたさを表す尺度として、N・Sを反転させるために必要な磁界の強さ『保磁力 H_c 』を使います。

- ▶ 一方、固定子の電磁石においてコイルを巻くための磁心（コア）は、モーターの外枠（ヨーク）に取り付けられています。コアやヨークに使う磁性体は、電流によって発生する磁界によって直ちに大きな磁束密度が得られる磁性体でなければなりません。このためには、やわらかい磁性体（**ソフト磁性体**）が求められます。



コンピュータと磁性体

- ▶ コンピュータの大容量記憶を受け持つハードディスク(HDD)には、図1.3に掲げるように多数の磁性体が活躍しています。
- ▶ このうち回転する磁気記録媒体では、デジタルの情報をNSNS・・・という磁気情報の列（トラックと呼ばれる）として円周上に記録されています。
- ▶ 一度NSの向きを記録したら、永久磁石のようにいつまでも変わらないことが必要ですから、磁気的にかたい磁性体（**ハード磁性体**）が使われます。ただし、永久磁石とちがって、磁気ヘッドの磁場によってNSの向きを反転できないと記録できませんから、適当な保磁力をもつ磁性体が使われます。
- ▶ よく使われるのは、コバルト(Co)とクロム(Cr)と白金(Pt)の合金の多結晶薄膜です。磁性というと鉄が思い浮かびますが、HDDの記録媒体に鉄が使われていないのはビックリですね。

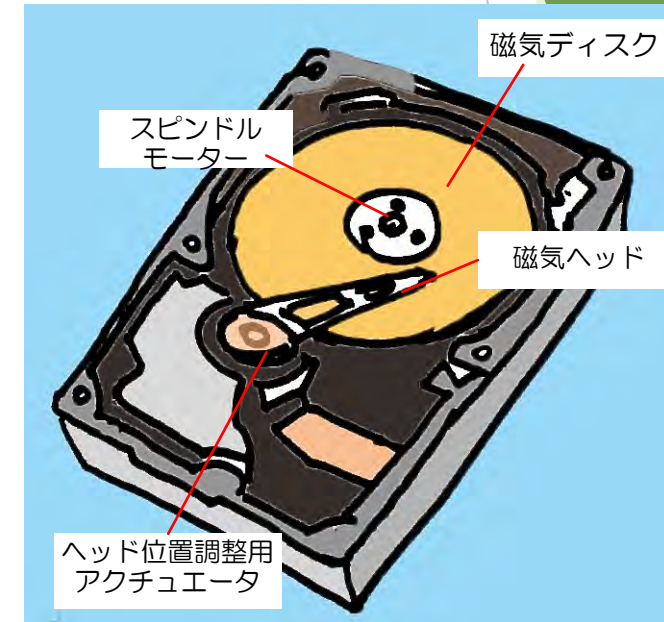


図1.3 パソコンのハードディスクドライブ(HDD)には、記録媒体としてハード磁性体が、記録ヘッドにはソフト磁性体が使われている

(図の出典：佐藤勝昭「理科力をきたえるQ&A」p101)

変圧器（トランス）

- ▶ 交流の電圧を上げたり下げたりするための仕掛けが変圧器です。トランスにおいては、コア（磁芯）と呼ばれる軟磁性体に1次コイルと2次コイルの2つのコイルが巻いてあります。
- ▶ 1次コイルに交流電圧を加えるとコア内に交流磁束が発生、2次コイルはこの交流磁束による磁気誘導で、巻き数比に応じた交流電圧を出力します。コアには、1次電流に磁束が追従するように、磁氣的に軟らかいソフト磁性体が使われます。
- ▶ トランスでは磁性体のヒステリシスや渦電流によってエネルギーが熱として失われるので、保磁力が小さく、電気抵抗率の高い材料が好まれます。このため、積層珪素鋼板やフェライトが使われます。
- ▶ 電柱の上に灰色の円筒が乗っていますが、あの円筒の容器には油の中にトランスが入っています。油は絶縁を保つとともに、トランスの熱を外に逃がす

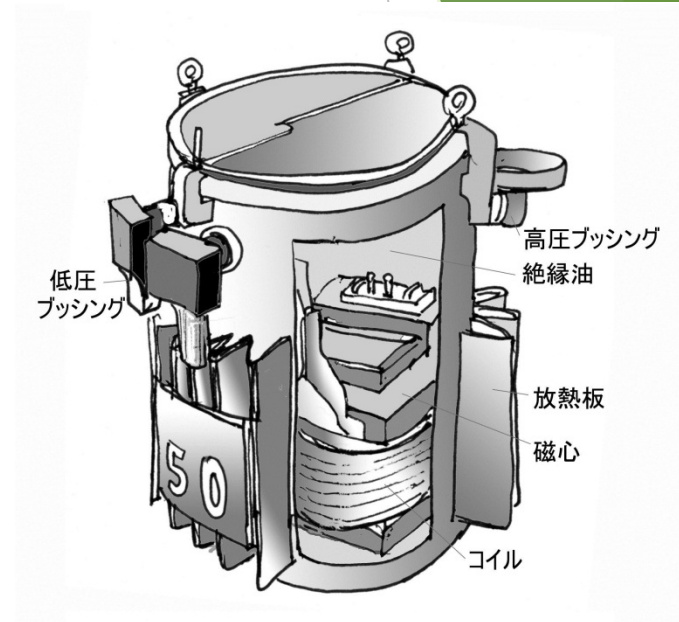


図1.4 柱上トランスには磁心としてソフト磁性体が使われている

中部電力のサイト

(http://www.chuden.co.jp/kids/kids_denki/home/hom_kaku/index.html)を参考に作図

光ファイバー通信と磁性体

- ▶ 家庭にまで光ケーブルが敷かれ、私たちは高速のインターネット通信やデジタルテレビジョン放送を楽しめるようになりました。光ケーブルには光ファイバーが使われ、大量のデジタル情報を光信号として伝送しています。光ファイバー通信の光源は半導体レーザー(LD)です。レーザー光はデジタルの電気信号のオンオフにしたがってピコ秒という短い時間で点滅しています。
- ▶ もし通信経路のどこかから反射して戻ってきた光がLDに入るとノイズが発生して信号を送ることができなくなります。これを防ぐために、使われるのが光を一方通行にして戻り光をLDに入らなくする光アイソレーターです。これには、通信用の赤外光を透過する希土類鉄ガーネットという磁性体の磁気光学効果（ファラデー効果）が使われています。

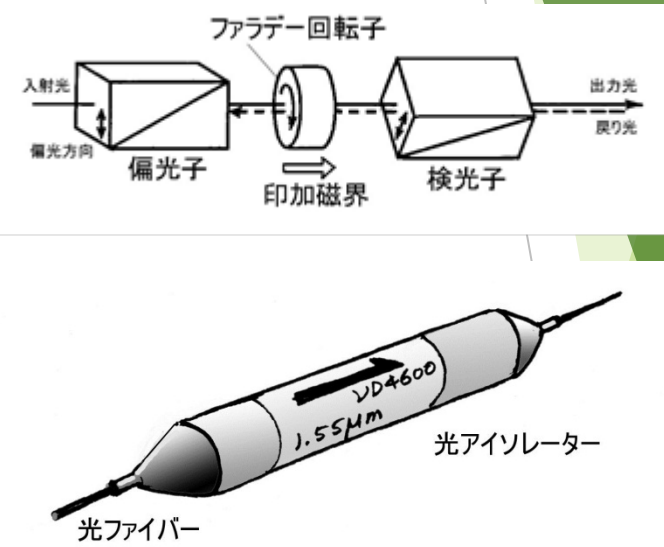


図1.5 光ファイバー通信において戻り光が半導体レーザーに入ること防ぐための光アイソレーターには、通信用赤外線に対して透明な磁性体YIGがファラデー回転子として使われている



磁性の基礎知識

磁性の基礎知識

かたい磁性とやわらかい磁性

- ▶ まぐねの国では、磁性体に磁場を加えたとき、弱い磁場でも磁化の反転（N・Sのひっくり返し）が起きるなら「やわらかい（ソフト）」、強い磁界を与えないと磁化が反転しないとき「かたい（ハード）」と表現します。これを説明するには磁気ヒステリシスの知識が必要です。
- ▶ 図1.6は、磁性体を特徴付けるヒステリシス曲線です。横軸は、外部磁場 H の強さ、縦軸は磁化 M の大きさを表しています。
- ▶ 磁化 M が反転する磁界 H を保磁力 H_c と呼び、磁性体の「かたさ」を表します。

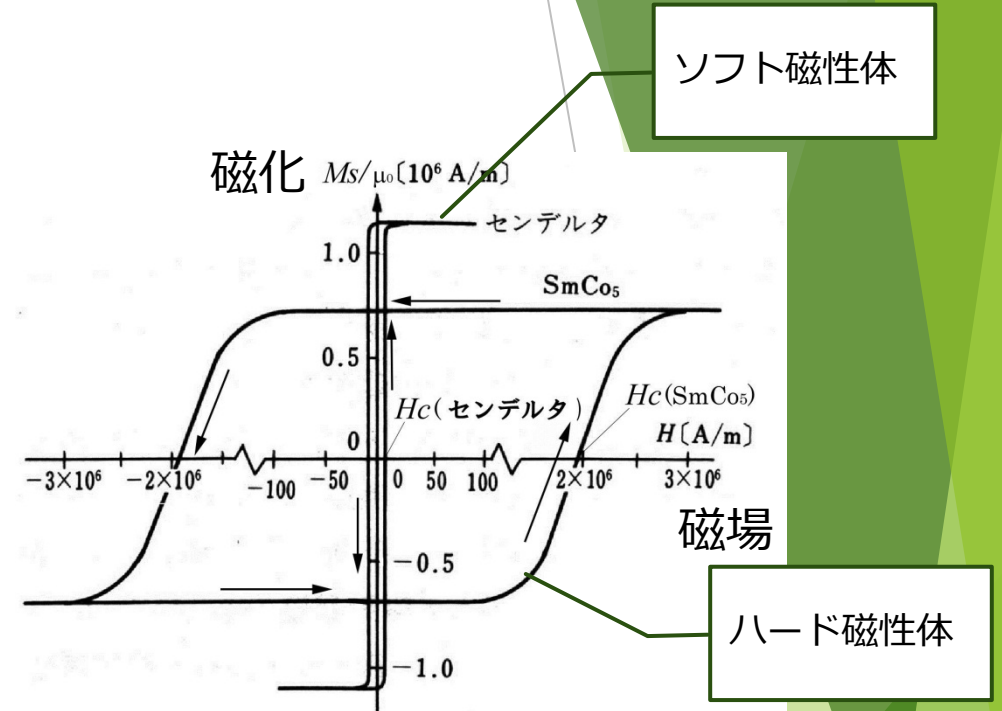


図1.6 ハード磁性体 SmCo_5 とソフト磁性体センドルタの磁気ヒステリシス曲線(佐藤勝昭編著「応用物性」(オーム社)p.208図5.10による)

図において、永久磁石材料であるハード磁性体 SmCo_5 は磁化を反転させるのに200万 A/m (約25 kOe)もの磁場が必要なのでかたいのですが、ソフト磁性体センドルタでは地磁気の大きさより小さい10 A/m (約0.13 Oe)の磁場で簡単に反転するくらい軟らかいことがわかります。

磁性の基礎知識

磁場と磁界はどう違うか？

磁場の単位がよくわからない。

- ▶ まぐねの国に入って、まず戸惑うのが、表記や単位が統一されていないことです。表記が学問体系によって異なる場合もあります。例えば、magnetic field という英語ですが、物理系では**磁場**と訳し、電気系では**磁界**と訳すなどの違いがありますが、同じことです。
- ▶ さらには、磁場の単位も、国際標準では、S I 系の [A/m] を使うことが推奨されていますが、いまでも多くの書物ではcgs-emuの[Oe] を使っていたりします。
- ▶ A/mとOeの関係は $1[\text{Oe}] = 1000/4\pi[\text{A/m}] = 79.7[\text{A/m}]$ です。逆に $1[\text{A/m}] = 4\pi/1000[\text{Oe}] = 0.01256[\text{Oe}]$ です。



物理学者は磁場という



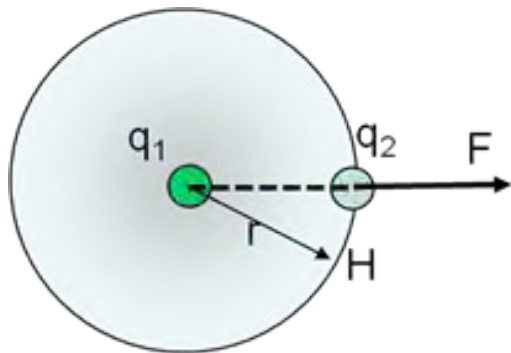
電気系は磁界という

磁性の基礎知識

なぜ磁場を電流(A/m)で表すのか？

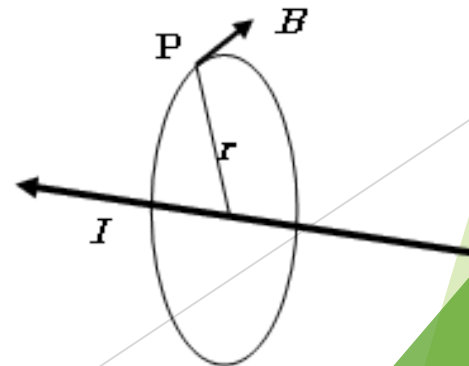
(1) もともと磁場は力で定義されていました

- ▶ 距離 r だけ離れた磁荷 q_1 と磁荷 q_2 の間に働く力 F は、磁気に関するクーロンの法則 $F=kq_1q_2/r^2$ で与えられます。
- ▶ k は定数です。 q_1q_2 が同符号なら反発し、異符号なら引き合います。磁極 q_1 がつくる磁場 H 中に置かれた磁極 q_2 に働く力 F は $F=q_2H$ で与えられるので、 q_1 のつくる磁場は $H=kq_1/r^2$ で表されます。
- ▶ ガウスの定理により、半径 r の球面上の全磁束は中心の磁荷に等しいので、 $4\pi r^2B=q_1$ となり、磁場は $H=q_1/4\pi\mu_0r^2$ で表されるのでクーロンの式の係数 k は $k=1/4\pi\mu_0$ であることがわかりました。



(2) 単磁極が存在しないのに、それを使って磁場を定義するのは合理的ではありません。そこで注目したのが電流のつくる磁場です。

- ▶ I [A]の電流がP点に作る磁場はビオサバールの法則によって $H=B/\mu_0=(I/2\pi r)$ です。
- ▶ 1[A]の電流が作るリング状の磁場にそって、仮想的な磁荷を一周させたときの仕事は1[J]だったとき、磁荷は1[Wb]と定義します。
- ▶ 磁束密度 B は、磁場に垂直に流れる1[A]の電流の1[m]あたりに作用する力が1[N]となる時 $B=1$ [T]と定義されています。



磁性の基礎知識

ネオジム磁石のほかにどのような磁石があるのか、ネオジム磁石はどれほど強い？

- ▶ 磁石（永久磁石）を販売しているある会社の製品一覧をみると、ネオジム $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、サマコバ SmCo_5 、フェライト($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、アルニコ (FeAlNiCo) というのが書かれています。ネオジム磁石はレアアースNdと鉄とホウ素の金属間化合物、フェライトは鉄の酸化物です。サマコバの主成分は鉄ではありません。
- ▶ 図1.9は、永久磁石の性能指数であるエネルギー積 BH_{\max} （磁石が給えることのできる最大の磁気エネルギーで、 $B-H$ ヒステリシス曲線の面積に相当）変遷を表すグラフです。ネオジム磁石の登場でいかに飛躍的に向上したかがわかるでしょう。

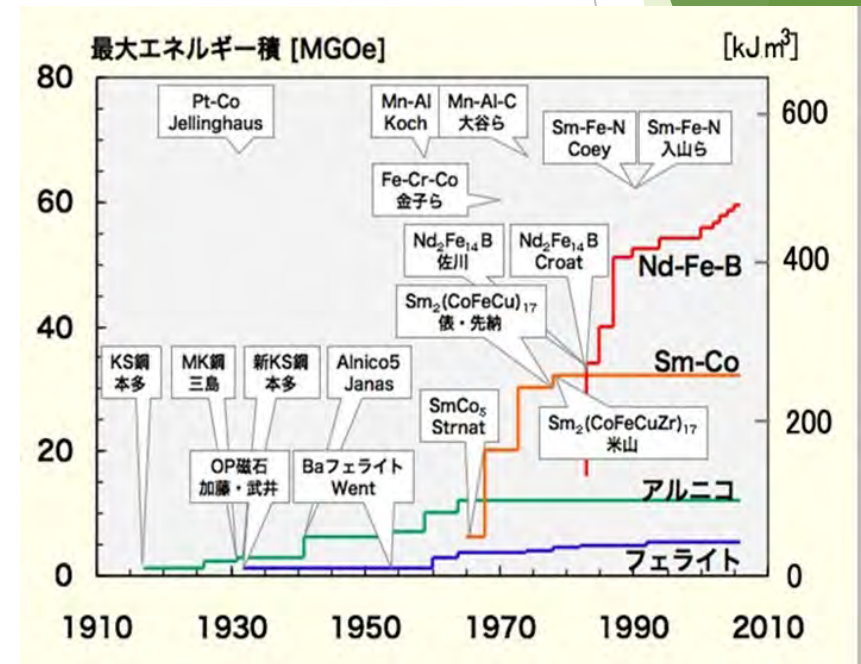


図1.9 永久磁石のエネルギー積 BH_{\max} の変遷

佐藤勝昭「理科力をきたえるQ&A」(ソフトバンククリイティブ、2009) p.95の図「磁石特性の推移」に加筆

磁性の基礎知識

磁化とは何か?

- ▶ 磁性体に磁場 H を加えたとき、図1.10 (a)に示すようにその表面には磁極が生じます。つまり磁性体は一時的に磁石のようになりますが、そのとき磁性体は磁化されたといえます。
- ▶ 磁性体の中には図1.10(b)に矢印で示す磁気モーメントがたくさんあります。磁気モーメントについてはあとで説明しますが、矢の先がN、後ろがSであるような原子サイズの磁石だと考えてください。
- ▶ 単位体積内の磁気モーメントのベクトル和をとったものを磁化といえます。磁場を加える前に磁気モーメントがランダムに向いておれば、ベクトル和つまり磁化 M はゼロですが、磁界を加えると磁化はゼロでない値をもち、(a)のようにN極とS極が誘起されるのです。
- ▶ k 番目の原子の1原子あたりの磁気モーメントを μ_k とするとき、磁化 M は式

$$M = \sum \mu_k \quad (1.5)$$

- ▶ で定義されます。和は単位体積について行います。磁気モーメントの単位は[Wb·m]ですから、磁化の単位は体積[m³]で割って[Wb/m²]となります。これは磁束密度 B の単位である[T]=[Wb/m²]と同じです。

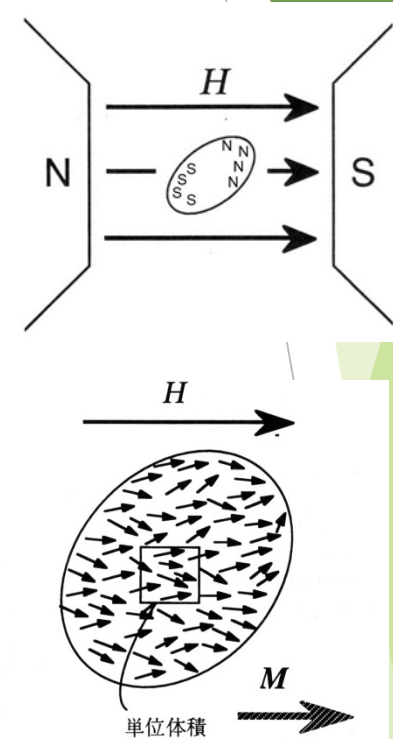


図1.10 磁化は単位体積あたりの磁気モーメントとして定義される

出典：高梨弘毅「磁気工学入門」
(共立出版, 2008) p10、図1.7、
図1.8

磁性の基礎知識

磁気モーメントとは何か？

- ▶ 電気の場合、 $+q$ と $-q$ の電荷のペア距離 r だけ離れているとき、電気双極子モーメントは qr であらわされます。
- ▶ 一方、磁気については、電荷と違って単磁荷はありませんから、磁極は必ず、 $N \cdot S$ の対で現れます。
- ▶ そこで、仮想的な磁荷のペア $+q$ と $-q$ を考え、磁荷間の距離 r を無限に小さくしても $m=qr$ は有限な値を保つと考えます。
- ▶ 必ず $N \cdot S$ が対で現れるなら

$$m=qr \quad (1.6)$$

というベクトルを磁性を扱う基本単位と考えることが出来ます。これを磁気モーメントと呼び矢印で表します。単位は $[\text{Wb} \cdot \text{m}]$ です。

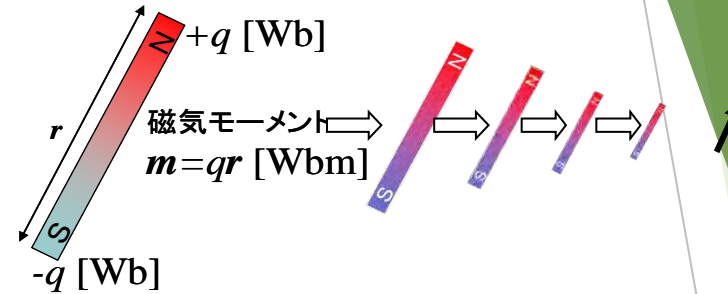


図1.11 仮想的な磁石の微細化の極限が磁気モーメントとなる

- ▶ 図1.11に示すように一様な磁場 H 中の磁気モーメント $m=qr$ を置いたとき、磁気モーメントに働くトルク T は磁界とモーメントのなす角を θ として次式で表されます。

$$T=qH r \sin\theta=mH \sin\theta \quad (1.7)$$

- ▶ 磁気モーメントのもつポテンシャルエネルギー E は、トルクを θ について積分することにより

$$E=mH\cos\theta=m \cdot H \quad (1.8)$$

となります。

磁性の基礎知識

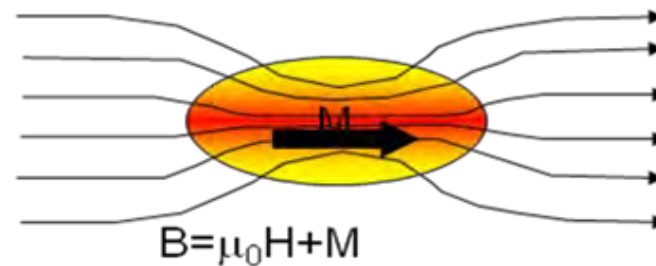
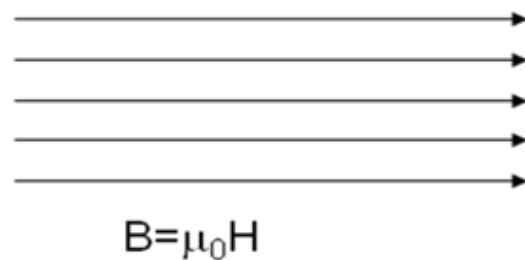
磁束密度 B と磁化 M の関係は？

- ▶ 図1.12(a)に示すように磁場 H [A/m]のあるとき、真空中の磁束密度 B は $\mu_0 H$ [T]ですが、磁化 M [T]の磁性体の中の磁束密度 B [T]は、(b)に示すように真空中の磁束密度 $\mu_0 H$ に磁化 M による磁束密度 M を加えたものになります。

すなわち、
$$B = \mu_0 H + M \quad (1.9)$$

と表されます。 $B = \mu_0(H + M)$

$B = \mu_0(H + M)$ という表し方もあります。この場合、 M の単位は[A/m]です。



磁性体があると磁束密度が高くなる。

図1.12 (a) 真空中と (b) 磁化 M の磁性体における磁束密度 B

帯磁率(磁化率)と比透磁率

- ▶ 磁化 M が外部磁場に比例するとき、その比

$$\chi = M / \mu_0 H \quad (1.10)$$

を帯磁率(susceptibility)と呼びます。電気系では磁化率という

- ▶ 帯磁率を使うと、上の式は $B = \mu_0(1 + \chi)H$ と書き直すことができます。一方、電磁気学で学んだように B と H の関係は比透磁率 μ_r を用いて $B = \mu_r \mu_0 H$ と表せますから、比透磁率は帯磁率を用いて

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.11)$$

と書けます。

M-H曲線とB-H曲線との保磁力の違い

- ▶ 磁化曲線にヒステリシスがあるときは、図1.13のようにM-H曲線とB-H曲線では保磁力が異なります。M-Hにおける保磁力を MH_c 、B-Hにおける保磁力を BH_c と区別して書くことがあります。

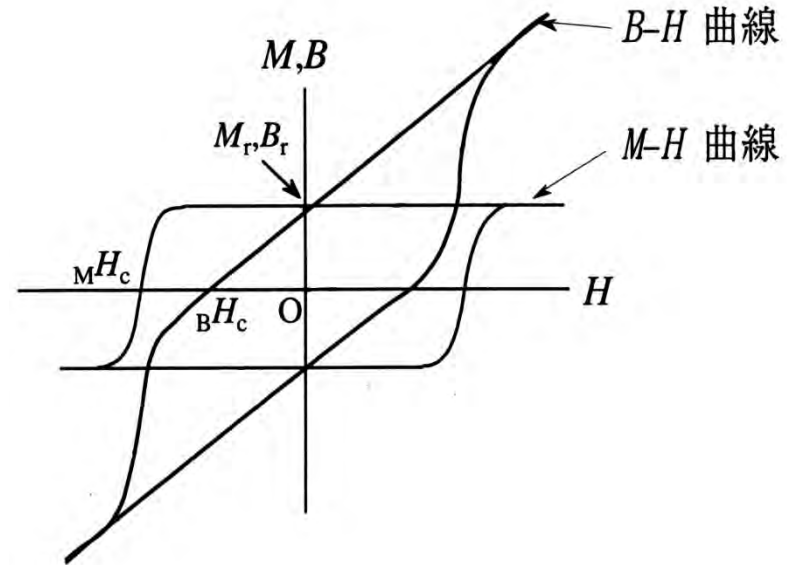


図1.13 B-H曲線とM-H曲線とでは保磁力が異なる

出典：高梨弘毅「磁気工学入門」
図2.8 p.45 (一部改変)

磁性の基礎知識

様々な磁性

反磁性、常磁性、強磁性、フェリ磁性、反強磁性、らせん磁性、SDW(スピン密度波)、傾角反強磁性

- ▶ 磁性とは、物質が磁場の中に置かれたときにおきる磁気的な変化のしかたを表すことばです。どんな物質もなんらかの磁性を示します。たとえばヒトの体でも、水分子の H^+ (プロトン)の核磁気モーメントが強磁界中で磁気共鳴することを用いてMRIという診断が行われていることはご存じですね。強磁界中に置くとリンゴも浮き上がります。このように、**どんな物質も磁性をもつ**のです。
- ▶ 磁性は、反磁性、常磁性、強磁性、フェリ磁性、反強磁性、らせん磁性、SDW(スピン密度波)、傾角反強磁性などに分類されます。巨視的な磁化をもつのは、強磁性、フェリ磁性、傾角反強磁性です。
- ▶ 超伝導状態にある物質には磁束が侵入できません。これをマイスナー効果と呼びます。第2種の超伝導では磁束は磁束量子として侵入します。

磁石にくっつく磁性体はどれか？

- ▶ 実際につかわれる磁石にくっつく磁性体は、**自発磁化**をもつ強磁性体とフェリ磁性体です。磁石につくという点では、オルソフェライトなど傾角反強磁性体もくっつきますが磁化は非常に弱いです。
- ▶ 鉄やコバルトなどは、磁界を加えなくても原子の磁気モーメントの向きがそろっているため磁化があるのです。これを鉄の磁性という意味でferromagnet（強磁性体）といいます。
- ▶ フェライトでは、隣り合う原子磁気モーメントが反強磁性的に（互いに逆方向に）そろえあっているのですが、両者でモーメントの大きさが異なっているため、全体として正味の自発磁化が残っています。これをフェライトの磁性という意味でフェリ磁性体といいます。ふつう磁性体といえば、強磁性体とフェリ磁性体を指します。

自発磁化とはなにか？

- ▶ 磁場を加えなくても磁気モーメントの向きがそろっている状態です。これは、磁気モーメントどうしの中にそろえあう力が働いているためです。自発磁化は強磁性体において見られます。
- ▶ 反強磁性体でも、同じ磁気モーメントの向きの集団（副格子）の中では自発磁化があり、もう一つの副格子の自発磁化と打ち消しあって、マクロな磁化が失われています。フェリ磁性体では、副格子磁化のバランスが崩れているために、差し引きの結果、正味の自発磁化が残っています。



第2章 磁性体をどんど ん小さくすると

まぐねの国の探索。この回は、磁性体を
どんどん小さくしてミクロの世界に入っ
ていきます。マイクロメートル、ナノ
メートル・・・と小さくなっていくと、つ
いに電子の世界に入り、まぐねの国の核
心であるスピンに到達します。

磁石を切り刻むとどうなる

- ▶ 磁石は図2.1のようにいくら分割しても小さな磁石ができるだけです。両端に現れる磁極の大きさ(単位Wb/cm²)はいくら小さくしても変わらないのです。N極のみ、S極のみを単独で取り出すことはできません。

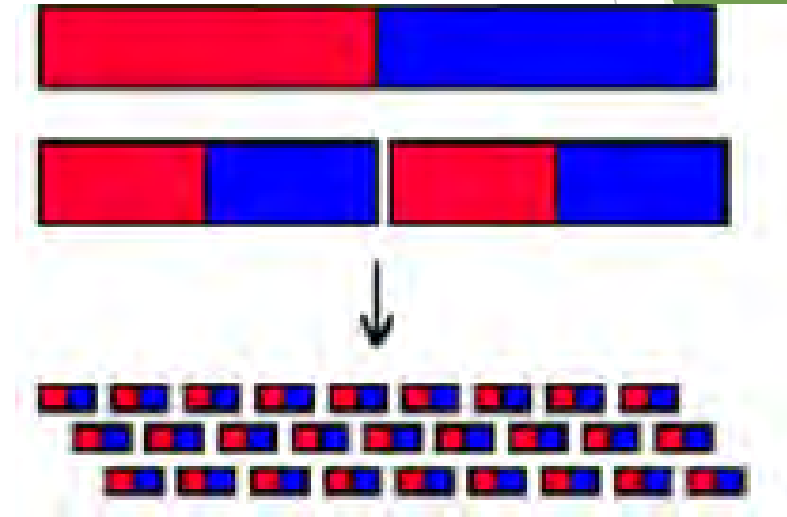


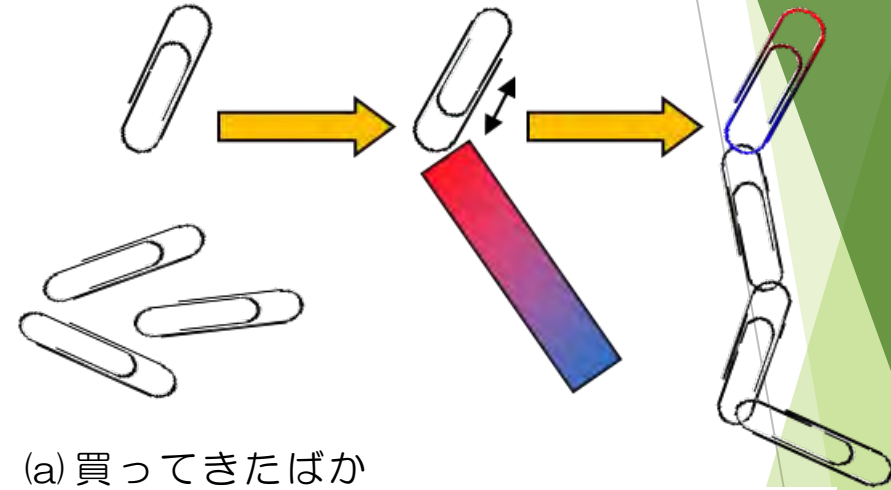
図2.1 磁石をいくら分割しても磁極の大きさはかわらない。



磁区の基礎 知識

磁性体を偏光顕微鏡で見ると？ －磁区と磁壁－

- ▶ 買って来たばかりの鉄のクリップはほかのクリップをくっつけて持ち上げることができません。けれども、磁石をもってきて鉄クリップをこすると、クリップは磁気を帯び、磁石のようにほかのクリップをくっつけることができるようになります。どうしてこんなことができるのでしょうか。



(a) 買って来たばかりのクリップは他のクリップをひきつけない

(b) 磁石でこすったクリップは他のクリップをひきつけるようになる

図2.2 鉄のクリップを磁石でこすると磁気を帯びる

初磁化状態の磁区

- ▶ クリップの鉄を偏光顕微鏡で拡大して見ると図2.3に模式的に示すように磁石の向きが異なるたくさんの領域に分かれていることがわかります。図の場合は4つの方向を向いているので、磁気モーメントのベクトル和はゼロになり、全体として磁化を打ち消しています。
- ▶ クリップを磁石でこすり磁界を加えると、磁界の方向を向いた磁気領域が大きくなり、磁界を取り去っても完全にはもとに戻らないため、クリップは磁石のように磁気を帯びます。こうなると別のクリップを引きつけることができます。
- 磁気モーメントが同じ方向を向いている領域のことを「磁区」と呼びます。磁石で擦る前のクリップが磁気を帯びていなかった理由は、磁性体が磁区に分かれていることで説明されました。

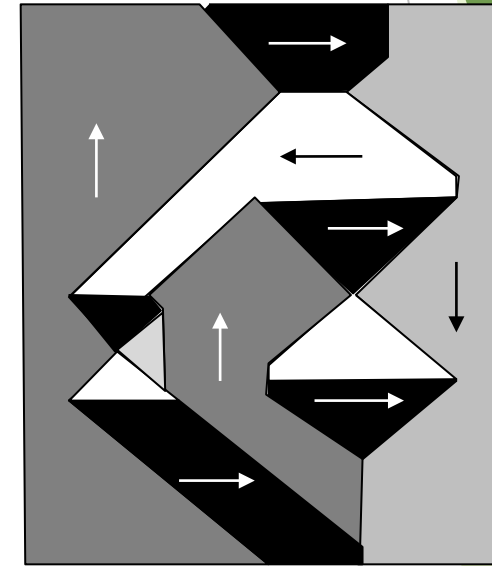
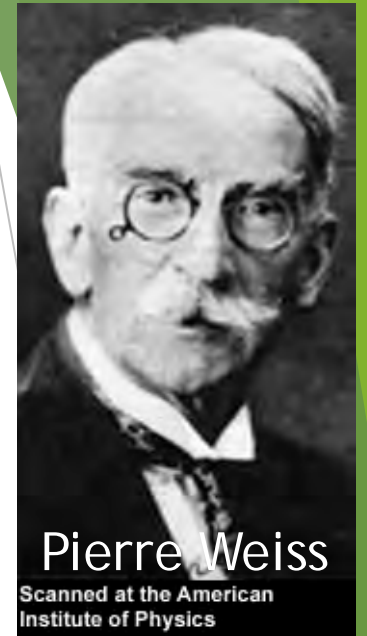


図2.3 磁化前の磁性体の磁区構造の模式図

磁区の概念を考えた人/磁区を観察した人

- ▶ 磁区の概念は、有名なワイスが1907年にその論文で指摘したのが最初だとされています。磁区が発見されたのは40年も後の1947年のことです。
- ▶ ウィリアムスが磁性微粒子を懸濁したコロイドで磁区の実在を確かめました。



なぜ磁区に分かれるのか？

- ▶ 磁区の理論は、固体物理学の教科書で有名な Kittel が1949年に打ち立てました。物質が磁化をもつと磁極間に反磁場が働くので磁化が不安定になりますが、磁区に分かれると反磁場の効果が少なくなるのです。
- ▶ 磁性体が磁区に分かれることを説明するには、磁性体の中をつらぬく **反磁場** のことを考えなければなりません。



磁性体の磁束線と磁力線 – 反磁場の起源

- ▶ 磁性体の中にある原子磁石は図2.4のようにきちんと方位を揃えて配列されていて磁化 M をもつと考えます。
- ▶ 磁性体の内部にある原子磁石に注目すると、1つの原子磁石のN極はとなりの磁性体のS極と接していますから、内部の磁極はうち消し合い、磁性体の端っこにのみ磁極が残ります。これは図2.1で磁石を微細化したときと逆の過程ですね。

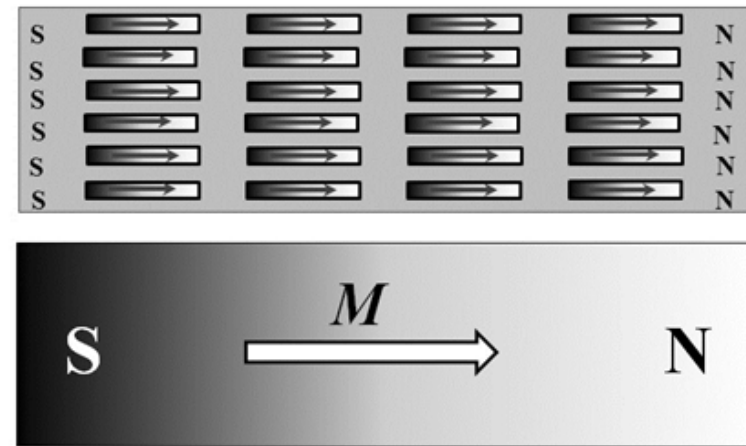


図2.4 磁性体の内部には多数の原子磁石があるが隣り合う原子磁石は打ち消しあい両端に磁極が生じる

反磁場は磁極から生じる

- ▶ 磁化 M と磁束密度 B は連続なので、 B の流れを表す**磁束線**は図2.5のように外部と内部がつながっています。
- ▶ これに対して、N、Sの磁極がつくる磁場による**磁力線**は磁性体の外も中も関係なく図2.6の線のようにN極から湧きだしS極に吸い込まれます。
- ▶ 磁性体の外を走る磁場は $H=B/\mu_0$ なので、磁力線は磁束線と同じ向きですが、磁性体の内部の磁場の向きは磁化の向きと逆向きなのです。この逆向き磁場 H_d のことを**反磁場**と呼びます。

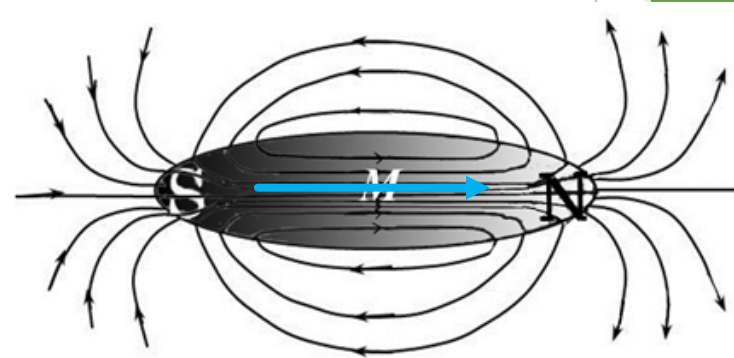


図2.5 磁束線は磁化と連続

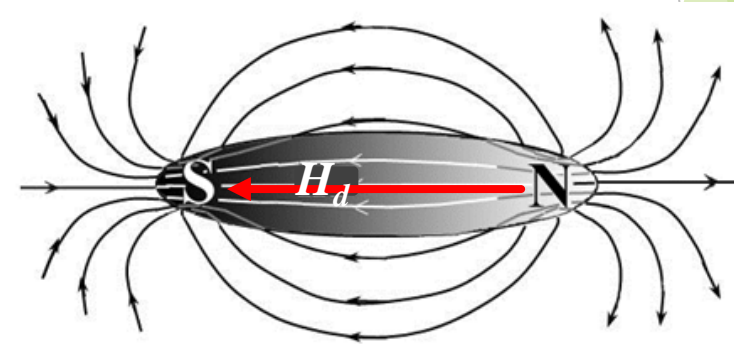


図2.6 磁力線はN極からS極に向かって流れている

反磁場と反磁性の区別は？

- ▶ 英語で書くと反磁場はdemagnetization fieldです。“de”は減少を表す接頭辞で、demagnetizationは外から加えた磁場を減じる作用という意味です。従って、反磁場は、正しくは自己減磁場と書くべきものです。
- ▶ 一方、反磁性は英語ではdiamagnetismです。“dia”は逆向きを表す接頭辞で、外から加えた磁場と逆向きの磁化を示す磁性という意味です。
- ▶ 両者は全く別のものです。

磁性体の形で異なる反磁場係数

- ▶ 反磁場 H_d [A/m]は磁化 M [T]がつくる磁極によって生じるのですから磁化に比例し、

$$\mu_0 H_d = -NM \quad (2.1)$$

- ▶ と書くことができます。この比例係数 N を反磁場係数とよびます。
- ▶ 実際には、反磁場、磁化はそれぞれ H_d 、 M というベクトルなので、**反磁場係数はテンソル \tilde{N}** で表さなければなりません。

$$\mu_0 \mathbf{H}_d = -\tilde{N} \mathbf{M}$$

- ▶ 成分で書き表すと

$$\mu_0 \begin{pmatrix} H_{dx} \\ H_{dy} \\ H_{dz} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

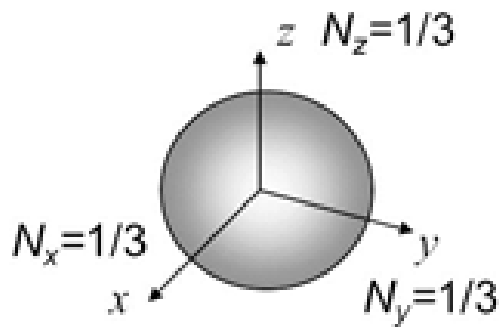
- ▶ となります。

反磁場係数は磁性体の形と向きで異なる

$$\tilde{N} = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix}$$

球形

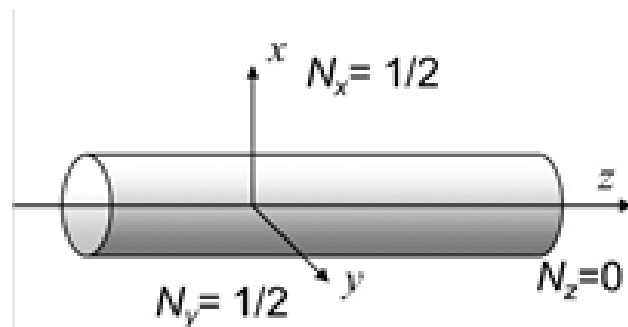
$$\tilde{N} = \begin{pmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{pmatrix}$$



(a)

円柱

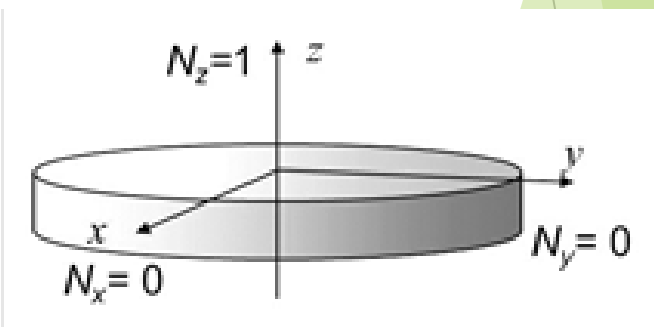
$$\tilde{N} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



(b) 軸方向に向きやすい

円盤

$$\tilde{N} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



(c) 面内に向きやすい

図 2.7 反磁場係数は磁性体の形と向きで変わる

反磁場があることはなぜわかる？

- ▶ 磁性体の磁化曲線が図2.8の点線のように傾いていることから判断できます。
- ▶ 磁性体に外部から磁場 H を加えたとき、実際に内部の磁化に加わっている磁場 H_{eff} （これを**実効磁場**と呼びます）は、外部磁界より反磁場 $H_d = NM/\mu_0$ だけ小さいため、磁化の立ち上がりの傾きが緩やかになっています。
- ▶ たとえば、垂直磁化をもつ広い円盤に垂直に磁場を加えた場合、磁化曲線は図の点線のように傾いていますが、**反磁場の補正**をすると実線のように立ってきます。

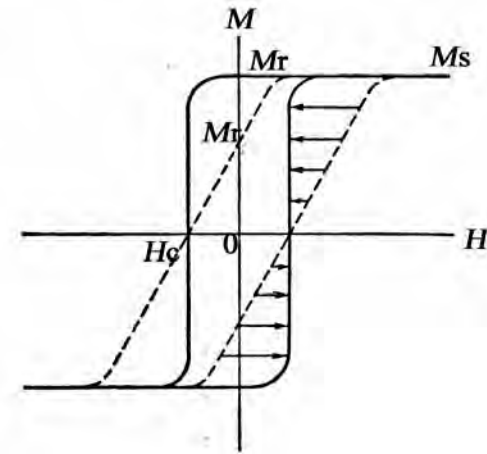


図2.8 測定した磁化曲線は図の点線のように傾いているが、磁気モーメントに加わる磁場が反磁場の分だけ減少しているため、適切な補正を行うと実線のようになる。

磁区に分かれるわけ

- ▶ 磁性体内部の原子磁石に注目すると、図2.9に示すように原子磁石のNは磁性体のN極のほうを向き、Sは磁性体のS極の方を向いているため静磁エネルギーを損しています。つまり原子磁石は逆向きの磁場の中に置かれているので不安定なのです。
- ▶ そこで、図2.10に示すように右向きの磁化をもつ領域と左向きの磁化をもつ領域とに縞状に分かれると、反磁場が打ち消しあって静磁エネルギーが低くなって安定化します。これが磁区に分かれる理由です。

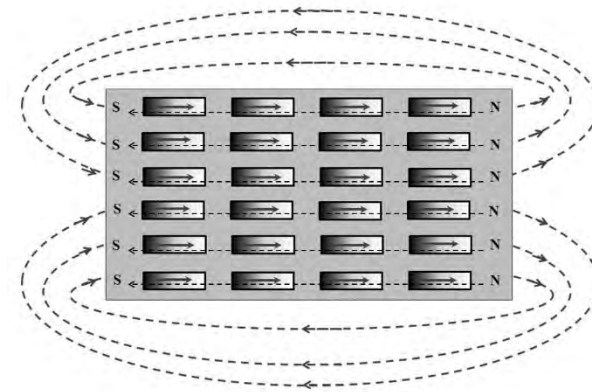


図2.9 磁性体内部の原子磁石は反磁場を受けて静磁的に不安定

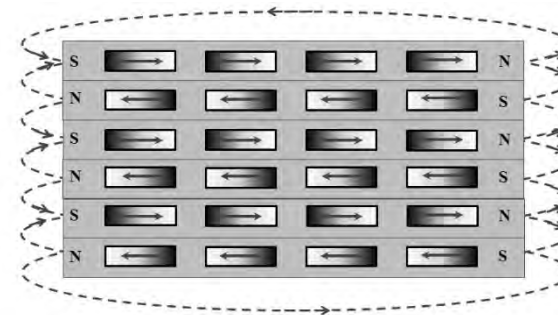


図2.10 右向きの磁化をもつ領域と左向きの磁化をもつ領域とに縞状に分かれると反磁場は打ち消しあって安定になる

縞状磁区

- ▶ 縞状に分かれた磁区のことを縞状磁区 (stripe domain) といいます。図2.11は磁気力顕微鏡を使って観測した縞状磁区です。明るい部分と暗い部分の面積は等しいので、この磁性体の磁化はゼロになります。

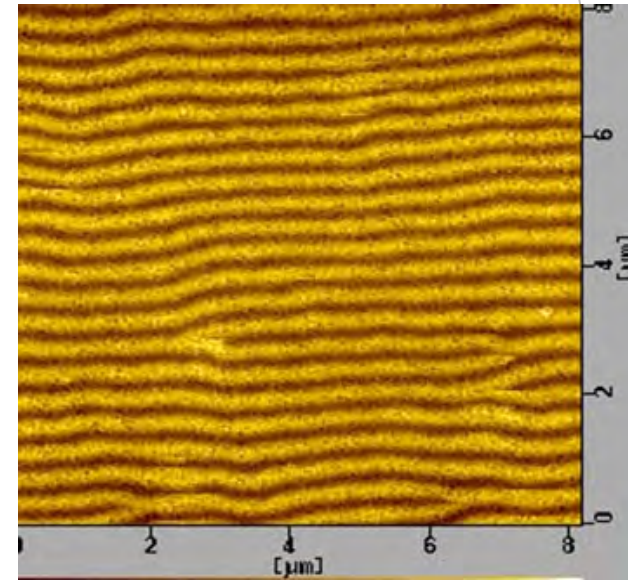


図2.11 磁気力顕微鏡(MFM)で見た縞状磁区の像

磁壁：磁区と磁区の境目

- ▶ 磁区に分かれると静磁エネルギーは得するのですが、原子磁石をそろえようとする交換エネルギーを損します。
- ▶ だから、急に原子磁石の向きが 180° 変わることはなく、実際には数原子層にわたって徐々に回転して行くのです。この遷移領域のことを磁壁といいます。

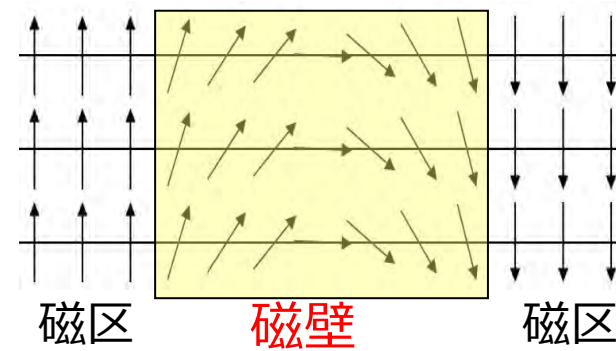


図2.12 磁壁内では原子磁石が徐々に回転して隣り合う磁区の磁化をつなぐ

さまざまな磁区

- ▶ 環流磁区：磁性体には、磁気異方性と称して磁化が特定の結晶方位に向こうとする性質を持ちます。立方晶の磁性体では(100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1)の6つの方位が等価です。図2.13のように磁化が等価な方向を向き、磁束の流れが環流する構造をとると、磁極が外に現れず静磁的に安定になります。
- ▶ ボルテックス：磁気異方性の小さな磁性体では、あるサイズより小さな構造を作ると、図2.14に示すように渦巻き状の磁気構造をとります。これをボルテックスとよびます。

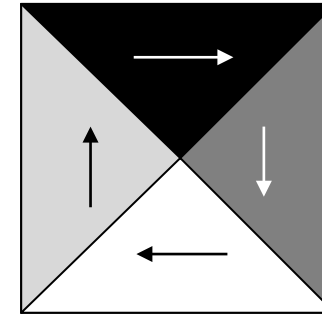


図2.13 環流磁区構造

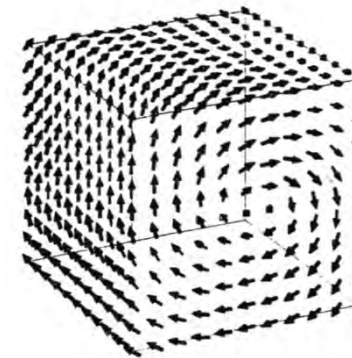


図2.14 ボルテックス構造

MFMで観測された磁区像

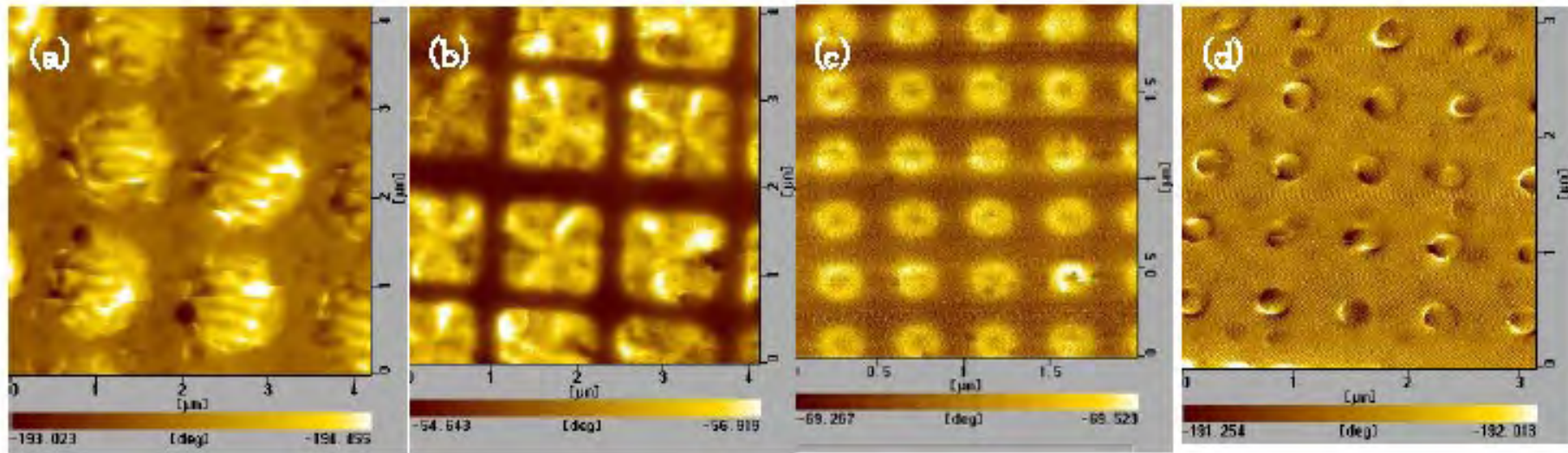


図2.15 微細ドットの磁気構造 (a) 縞状磁区(Co 円形ドット $1.2\mu\text{m}\phi$), (b) 環流磁区(パーマロイ正方ドット $1.2\mu\text{m}$), (c) ボルテックス(パーマロイ円形ドット $300\text{nm}\phi$), (d) 単磁区(Co 円形ドット $100\text{nm}\phi$)

小さな磁性体ドットは単磁区（磁区に分かれない）というが、どれくらい小さくなると単磁区になるか？

- ▶ 近角によれば、半径 r の球状の磁性体を仮定して単磁区になる条件を求めると、

$$r_c = 9\gamma\mu_0/2I_s^2$$

で表され、Feの場合、 $I_s=2.15$, $\gamma=1.6\times 10^{-2}$ を代入し、 $r_c=2\text{nm}$ としています。

- ▶ 一般には10～100nmが限度とされています。



磁性のミクロ な起源

電子軌道がつくる磁気モーメント

▶ 電子軌道の古典論

- ▶ 原子においては、電子が原子核の周りをくるくる回っています。電荷 $-e$ [C]をもつ電子が動くとき電流が生じますが、この環流電流が磁気モーメントをつくるのです。
- ▶ 環流電流のつくる磁気モーメントが、磁極のペアがもつ磁気モーメントと等価であることは、両者を静磁界中においた時に同じ形のトルクを受けることから証明できます。

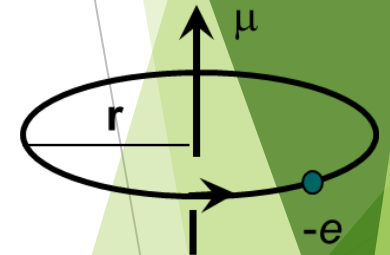


図2.16 原子内の電子の周回運動は磁気モーメントを生じる

電子軌道がつくる磁気モーメント

➤ 環状電流によるトルク

- ▶ $-e$ [C]の電荷が半径 r [m]の円周上を線速度 v [m/s]で周回すると、1周の時間は $t=2\pi r/v$ [s]となるので、電子が一周するときに流れる電流は

$$i = -e/t = -ev/2\pi r \text{ [A]} \quad (2.7)$$

となります。

- ▶ この環状電流を図2.17に示すように、一様な静磁場 H [A/m]の中に置いてみると、円周上の微小な円弧 ds [m]に働く力のベクトル dF [N]=[m kg/s²]は、フレミングの左手の法則から

$$dF = ids \times \mu_0 H \quad (2.8)$$

となり r の位置に働くトルク dT は $r \times dF$ これを円周にわたって積分するとトルク T [Nm]が

$$\begin{aligned} T &= \oint dT = (i/2) (\oint r \times ds) \times \mu_0 H \\ &= iS \times \mu_0 H \end{aligned} \quad (2.9)$$

と求まります。

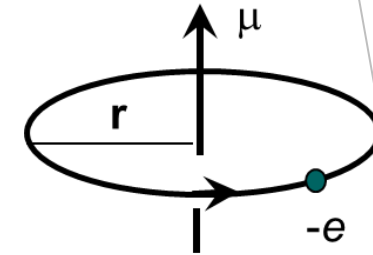


図2.16 原子内の電子の周回運動は磁気モーメントを生じる

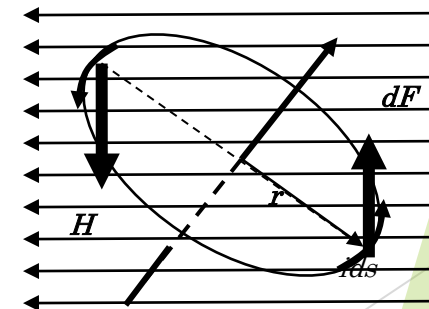
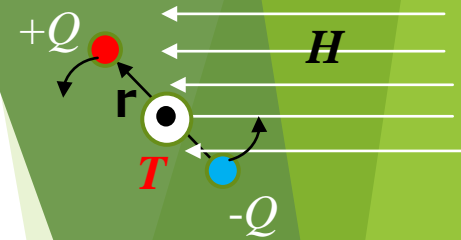


図2.17 磁界中に置かれた円電流に働く力

電子軌道がつくる磁気モーメント

➤ 磁荷のペアのつくる磁気モーメントが磁場中に置かれたときのトルク



- ▶ 一方、仮想的な磁化のペア $+Q$ [Wb]、 $-Q$ [Wb] のつくる磁気モーメント $\mu=Qr$ [Wbm]が磁場 H の中に置かれたときのトルク T [Nm]は

$$T=Qr \times H = \mu \times H \quad (2.10)$$

と表されます。(2.10)式は(2.9)式 $T=iS \times \mu_0 H$ とは同じベクトル積の形ですから、比較することによって、電流がつくる磁気モーメント μ [Wbm]は、電流値 i [A]に円の面積 $S=\pi r^2$ [m²]とを μ_0 をかけることにより

$$\mu = \mu_0 i S n \quad (2.11)$$

と求めことができます。この式は環状電流があると電流および電流が囲む面積に比例する磁気モーメントが生じること、その向きは電流が囲む面の法線方向であることを示しています。

▶ 量子論の導入

- ▶ ここまでは、古典力学のことばを使いましたが、原子中の電子を表すには量子力学のことばを使わなければなりません。量子力学では、角運動量は \hbar を単位とするとびとびの値をとり、軌道角運動量を表す量子数を l とすると、電子軌道の角運動量は $L_l = \hbar l$ と表すことができます。これを(2.13)式に代入すると軌道磁気モーメントは、

$$\mu_l = -\mu_0(e\hbar/2m)l = -\mu_B l \quad (2.14)$$

- ▶ と軌道角運動量量子数を使って表されます。（ここに $\mu_B = \mu_0 e\hbar/2m$ は**ボーア磁子**と呼ばれる原子磁気モーメントの基本単位です。大きさは、E-H対応のSI系で、

$$\mu_B = 1.16 \times 10^{-29} [\text{Wbm}] \quad (2.15)$$

原子の軌道と量子数

- ▶ 原子内の電子の状態は、主量子数 n と軌道角運動量 l 、さらに量子化軸に投影した軌道角運動量の成分があり、磁気量子数 m で指定されます。主量子数 n が決まると軌道角運動量量子数 l は、0から $n-1$ までの1ずつ増える値をとることができます。例えば、 $n=1$ だと l は0しかとれません。 $n=2$ のときは、 l は0と1の2値をとります。
- ▶ 軌道角運動量量子数を l とすると、その量子化方向成分（磁気量子数） $m=l_z$ は、 $1, 1-1 \cdots -1+1, -1$ の $2l+1$ とおりの値を持つことができます。

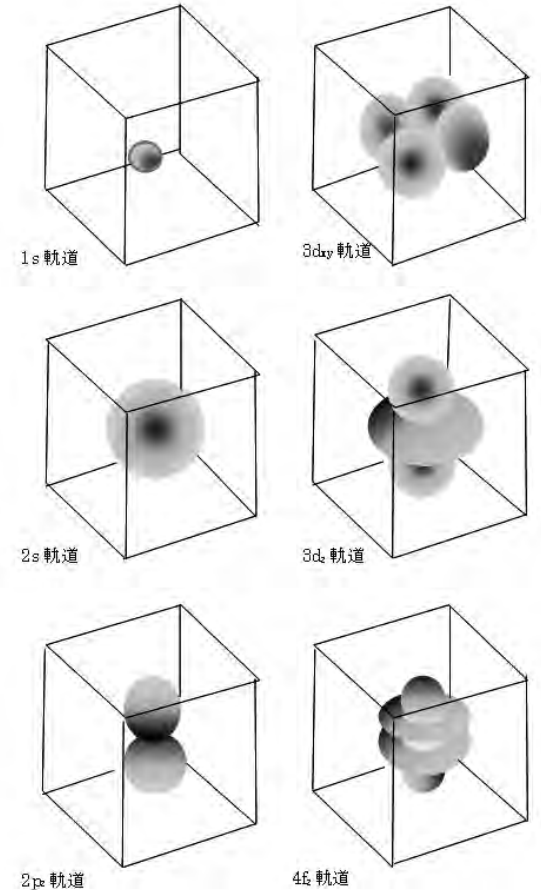
表2.1 主量子数と軌道角運動量量子数

n	l	m							軌道	縮重度
1	0				0				1s	2
2	0				0				2s	2
	1			1	0	-1			2p	6
3	0				0				3s	2
	1			1	0	-1			3p	6
	2		2	1	0	-1	-2		3d	10
4	0				0				4s	2
	1			1	0	-1			4p	6
	2		2	1	0	-1	-2		4d	10
	3	3	2	1	0	-1	-2	-3	4f	14

電子軌道がつくる磁気モーメント

➤ 軌道角運動量量子と電子分布の形

- ▶ 表2. 1の s, p, d, fは軌道の型を表し、それぞれが軌道角運動量量子数 $l=0, 1, 2, 3$ に対応しています。図2.18は $1s, 2s, 2p_z, 3d_{xy}, 3d_z, 4f_z$ 軌道の電子の空間分布の様子を模式的に表したものです。図に示すようにs軌道には電子分布のくびれが0ですが、p軌道には1つのくびれが、d軌道には2つのくびれが存在します。このように、軌道角運動量量子数 l は電子分布の空間的なくびれを表しています。
- ▶ 実験から得られた原子磁気モーメントの値は、上の軌道角運動量だけ導いた式では十分ではありません。なぜなら、電子は軌道角運動量に加えて、スピン角運動量を持つからです。スピンについては次節で述べます。



スピンがつくる磁気モーメント

スピン角運動量

- ▶ 電子は電荷とともにスピンをもっています。スピンはディラックの相対論的量子論の解として理論的に導かれる自由度なので、古典的なアナロジーはできないのですが、電子の自転になぞらえて命名されたいきさつがあるので、一般に説明する場合は電子がコマのように回転していて、回転を表す軸性ベクトルが上向きか下向きかの2種類しかないと説明されています。
- ▶ 1個の電子のスピン角運動量量子 s は $1/2$ と $-1/2$ の2つの固有値しかもちません。

➤ スピン磁気モーメント

- ▶ 電子スピン量子数 s 電子スピン量子数 s の大きさは $1/2$ なので、量子化軸方向の成分 s_z は $\pm 1/2$ の2値をとります。この結果、スピン角運動量は \hbar を単位として

$$\Gamma_s = \hbar s \quad (2.16)$$

となります。スピンによる磁気モーメントは軌道の場合に比べて係数が g 倍になっています。

$$\mu_s = -g(e/2m)\Gamma_s \quad (2.17)$$

と表されます。ここに g の値は自由電子の場合 $g=2.0023$ で、ほぼ2と考えてよいでしょう。

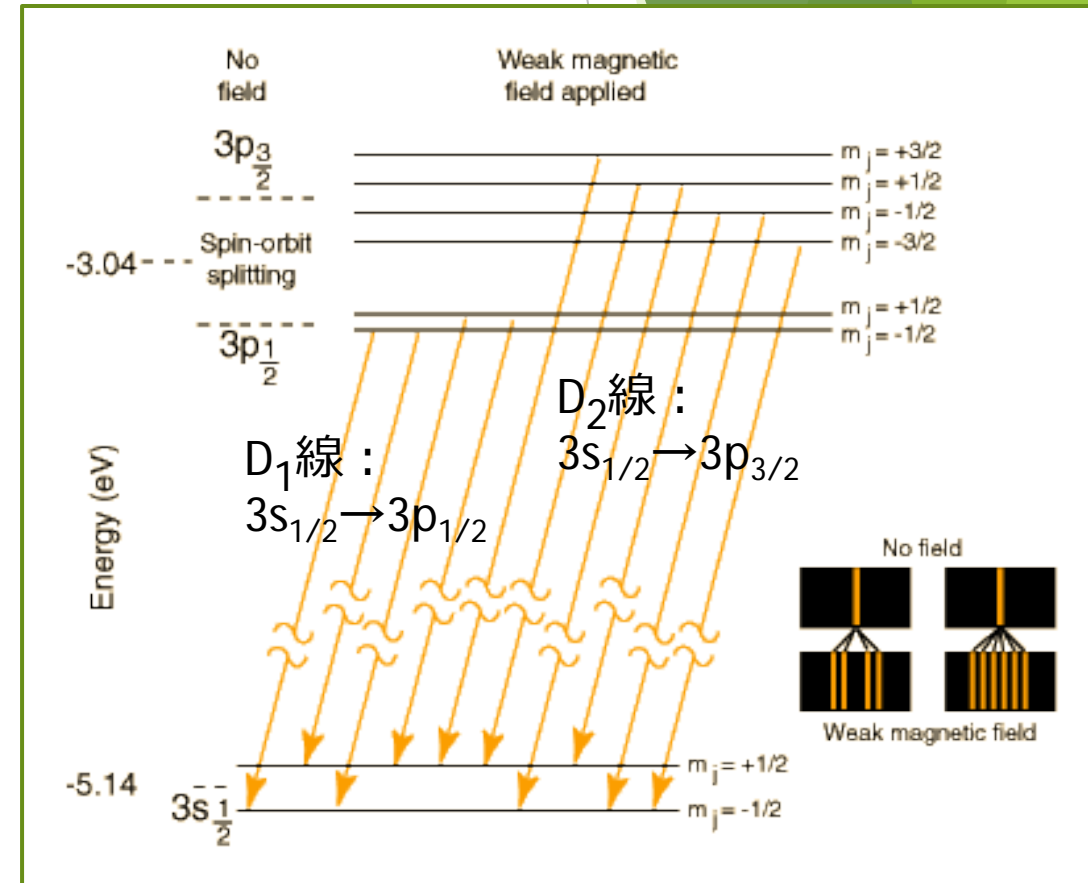
$$\mu_s = -(e/m)\hbar s = -2\mu_B s \quad (2.18)$$

の大きさは $1/2$ なので、量子化軸方向の成分 s_z は $\pm 1/2$ の2値をとります。

スピンのつくる磁気モーメント

電子がスピン角運動量*をもつ

- ▶ 電子がスピン角運動量をもつという考え方は、NaのD₁発光スペクトル線（598.6nm : $3s_{1/2} \leftarrow 3p_{1/2}$ ）が磁場をかけると2本に分裂するゼーマン効果を説明するために導入されました。
- ▶ また、磁場中を通過する銀の原子線のスペクトルが2本に分裂するというシュテルン・ゲルラッハの実験からもスピンの存在を支持しました。

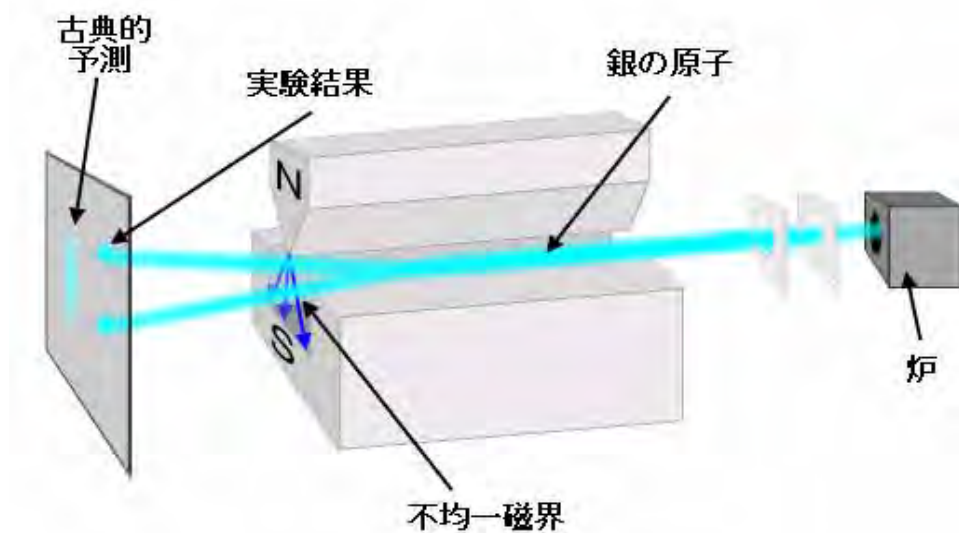


*ディラックの相対論的電磁気学から必然的に導かれる。

スピンがつくる磁気モーメント

シュテルン・ゲルラッハの実験

- ▶ シュテルン-ゲルラッハの実験は1922年にシュテルン (Otto Stern) とゲルラッハ (Walther Gerlach) が行った実験である。加熱して蒸発させた銀粒子をビームとして磁界中に通過させると、ビームは2点に分かれることを示した。これは、電子にスピンがあることを示す。





第3章

1. バンド磁性の基礎

まぐねの国の探索。この回は、なぜ鉄は強磁性になるかです。鉄は金属磁性体なので、スピン偏極バンドの考えを使って強磁性を説明します。

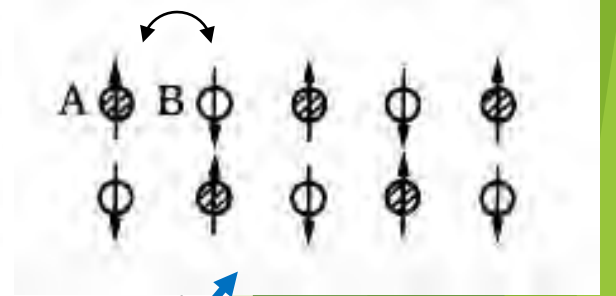
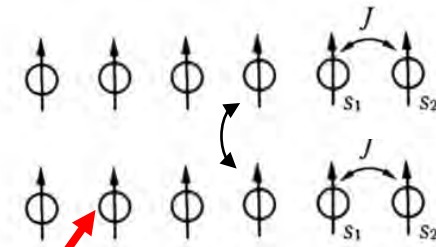
バンド磁性の基礎

鉄の磁気モーメントは原子磁石で説明できない

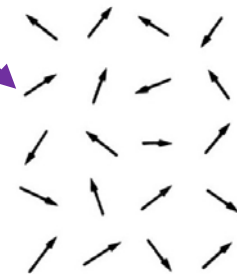
- ▶ 磁石というとほとんどの人が鉄Feを思い浮かべますね。にもかかわらず、鉄がなぜ強い磁性をもつかは、長い間なぞでした。
- ▶ 第2章で、磁石をどんどん小さくしていくと、最後は原子磁石（まぐね語では、原子の磁気モーメント）に到達することを学びました。そして、原子磁石の磁気のもとには電子の周回運動（軌道角運動量）と電子の自転（スピン角運動量）であるということを知りました。
- ▶ 原子磁石どうしの中にそろえあう力が働かなければ、原子磁石の向きはランダムになって自発磁化をもちません。磁界を加えるとすこしずつ磁化が磁界の方を向いて磁化が誘起されます。これを常磁性といいます。
- ▶ 4f希土類イオンを含む常磁性体の磁化率の温度依存性は、軌道角運動量とスピン角運動量の両方が寄与するとしてよく説明できるが、3d遷移金属イオンを含む常磁性体の磁化率はスピン角運動量のみが寄与するとしてよく説明できます。

バンド磁性の基礎

交換相互作用



- ▶ もし、隣接する原子磁石の間に磁石の向きを同じ方向にそろえあう力が働いたら、この物質は**強磁性**になり、隣接する原子磁石を逆方向にそろえ合う力が働いたら、**反強磁性**になります。
- ▶ 原子磁石をそろえ合う力は、電子が担っており、**交換相互作用**といいます。強磁性体には**キュリー温度**があり、この温度を超えると自発磁化を失って**常磁性**になりますが、熱揺らぎが交換相互作用に打ち勝ったため自発磁化を失うのだと考えることができます。



バンド磁性の基礎

Fe原子あたりの磁気モーメント

- ▶ 鉄の強磁性が、原子磁石が方向をそろえていることによって生じているとしたら、鉄の1原子あたりの磁気モーメントの大きさはいくらになるでしょうか。
- ▶ 鉄原子は、アルゴンArの閉殻 $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$ の外殻に $3d^6 4s^2$ という電子配置をもちます。閉殻はスピン角運動量も軌道角運動量もゼロなので、外殻電子のみが磁性に寄与します。
- ▶ 3d遷移金属では軌道角運動量が消失しているので、磁気モーメントはスピンのみから生じます。2個の4s電子のスピンは打ち消しています。
- ▶ 3d電子が6個なのでフントの規則によって、図3.1に示すように全スピン角運動量は $S=4 \times 1/2=2$ です。従って、原子あたりの磁気モーメントの大きさは $\mu=2S\mu_B=4\mu_B$ であるはずですが。
- ▶ ところが、実験から求めた鉄1原子あたりの磁気モーメントは $2.219\mu_B$ しかないのです。鉄だけでなく、コバルトCo($1.715\mu_B$)やニッケルNi($0.604\mu_B$)でも磁気モーメントは原子磁石から期待される値よりずっと小さくなっています。

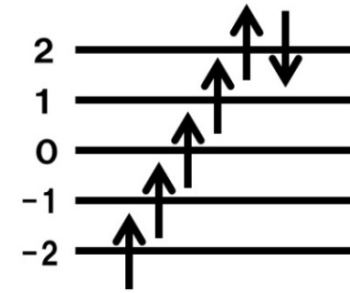


図3.1 フントの規則による $3d^6$ 電子系のスピンの配置

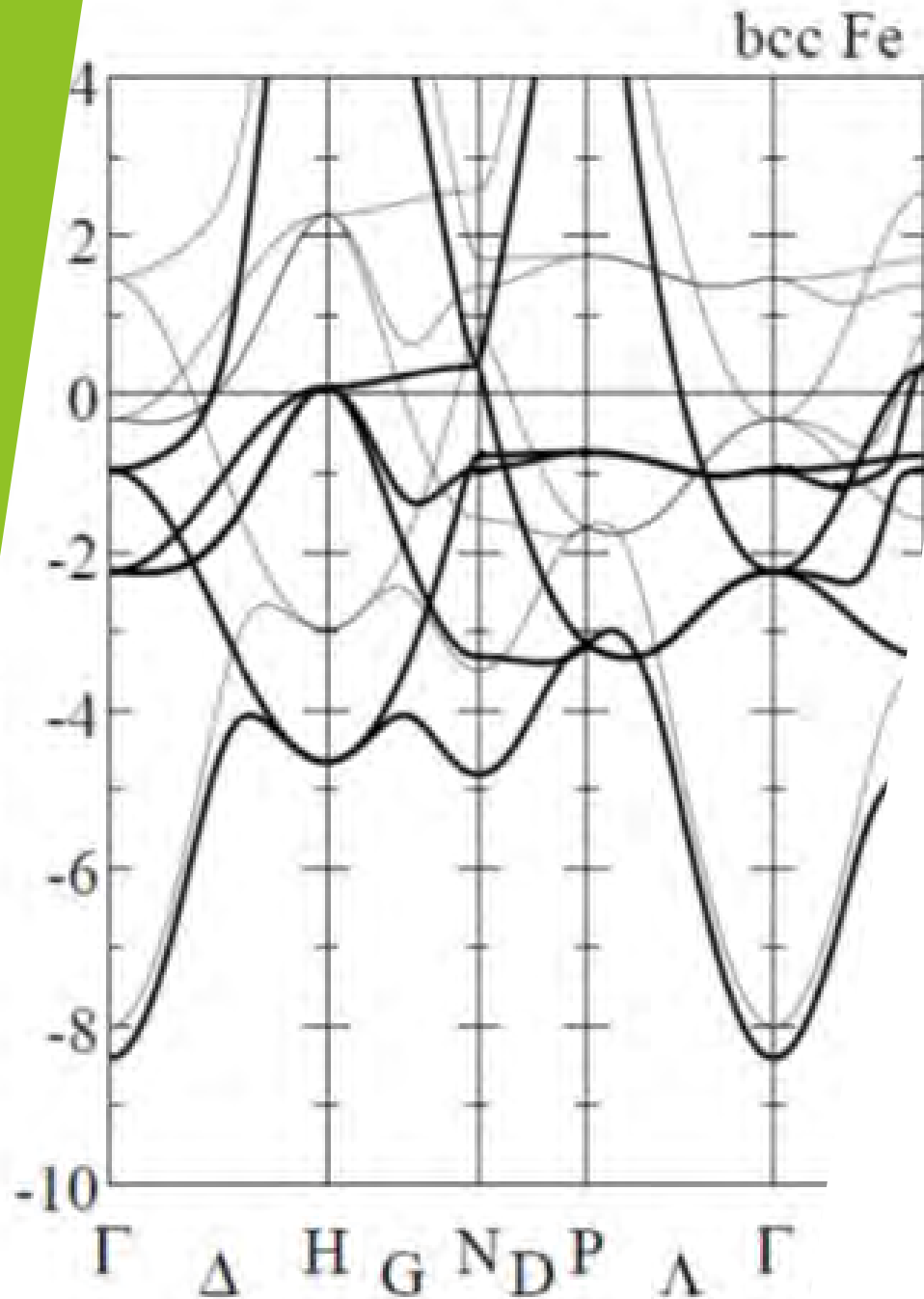
バンド磁性の基礎

遍歴電子（バンド電子）モデル

- ▶ 「金属では、電子は原子の位置に束縛されていないのに、原子磁石で考えるのはおかしいのではないか」という質問があり、「第3章でお答えする」と書きました。金属磁性体では、まさに、原子磁石では説明できない現象が起きているのです。
- ▶ 金属では、電子が原子位置に束縛されなくて金属全体に広がって「金属結合」に寄与しています。このように、金属全体に広がった電子という考えに沿って磁気モーメントを考える立場を「遍歴電子モデル(itinerant electron model)」または「バンド電子モデル(band electron model)」といいます。

バンド磁性の基礎

鉄のバンド構造

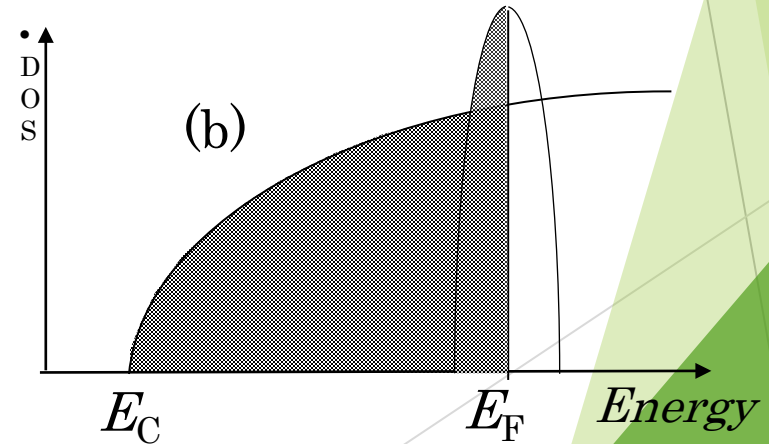
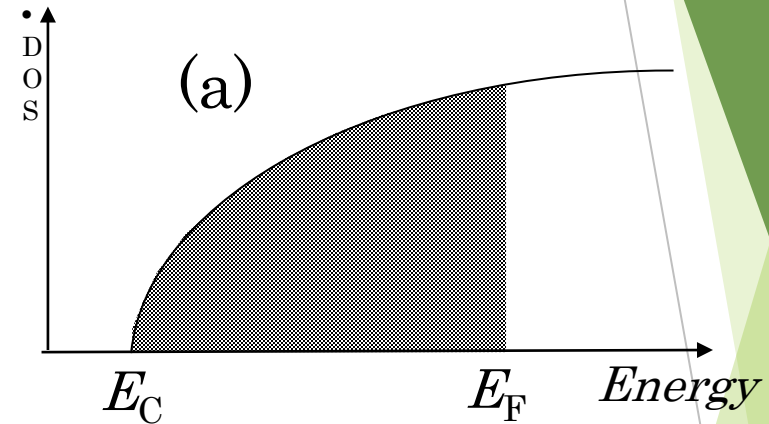


- ▶ 磁性体といえば、だれもが鉄Feを思い浮かべます。Feは金属です。
- ▶ 一般に金属であればエネルギーバンドモデルでは伝導帯の電子状態の一部が占有され残りが空いているような電子構造を持つはずですが。

バンド磁性の基礎

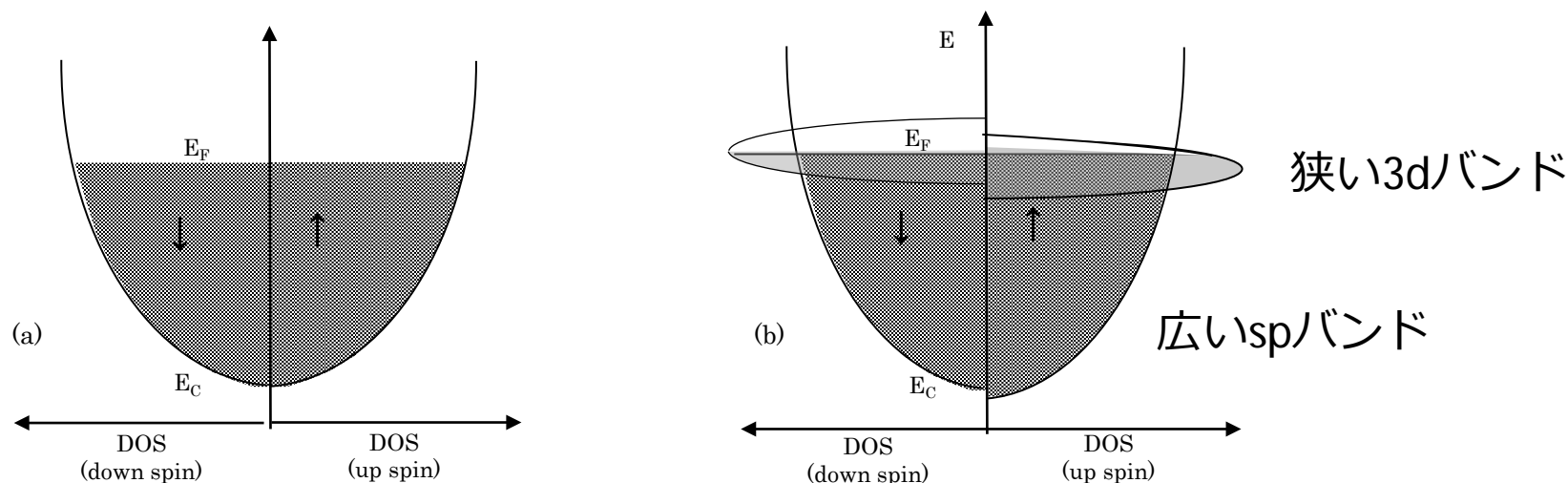
非磁性金属のバンド構造と磁性金属のバンド構造

- ▶ 金属においては、一般に伝導帯の電子状態の一部が電子で占有され、残りが空いているような電子構造をもちます。電子が占有された最も上のエネルギーはフェルミエネルギー E_F といいます。
- ▶ (a)はアルカリ金属 (Na,Kなど)のs電子に由来するバンド状態密度である。
- ▶ (b)は、磁性をもたない遷移金属のバンド状態密度である。s電子帯に加えて、狭く状態密度の高いd電子帯が重畳している。



バンド磁性の基礎

常磁性金属と強磁性遷移金属



- ▶ 磁性がある場合のエネルギーバンドを考えるに当たっては、電子のスピンのごとくバンドを考えなければなりません。右側が上向きスピン、左側が下向きスピンを持つ電子の状態密度です。
- ▶ 普通の非磁性金属では図(a)のように、左右対称となる。これに対し、強磁性体では、図(b)に示すように上向きスピンのバンドと下向きスピンのバンドとに分裂します。分裂は、狭い3dバンドで大きく、広いspバンドでは小さい。この分裂を**交換分裂**とよびます。

クーロン相互作用と交換相互作用

- ▶ 磁性体中の磁気モーメントが互いに向きを揃え合うように働くのが交換相互作用(exchange interaction)です。なぜ「交換」というのでしょうか。
- ▶ これはもともと、原子内の多電子系において、電子と電子の間に働くクーロン相互作用の総和を考えるときに、電子同士が区別できないことによる「数えすぎ」を補正するために導入された項に由来します。従って、交換相互作用は、クーロン相互作用に比例するのです。

バンド磁性の基礎

鉄の磁気モーメントはバンドモデルで説明できる スレーター・ポーリング曲線

- ▶ 種々の遷移金属合金について1原子あたりの原子磁気モーメントと平均電子数の関係を示した曲線。
- ▶ Crから始まって45°の傾斜で上昇する半直線か、 $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ 付近から $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ に向かって-45°で下降する半直線のいずれかに載っています。

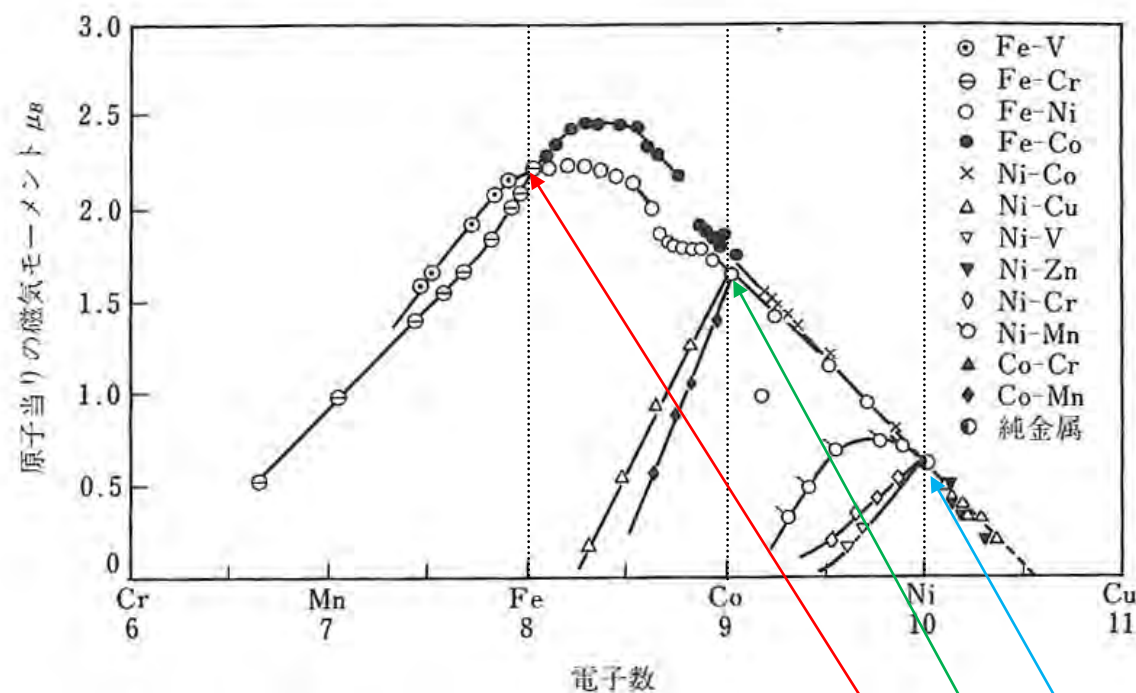


図 5・1 スレーター・ポーリング曲線

Fe, Co, Niの磁気モーメントはそれぞれ2.2, 1.7, 0.6 μ_B 、この値はフント則から期待される値より小さい。

バンド磁性の基礎

強磁性金属のスピンの偏極バンド構造

↑スピンバンドと↓スピンバンドの占有状態密度の差によって磁気モーメントが決まる

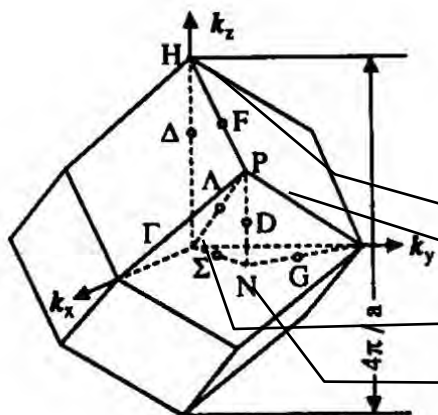
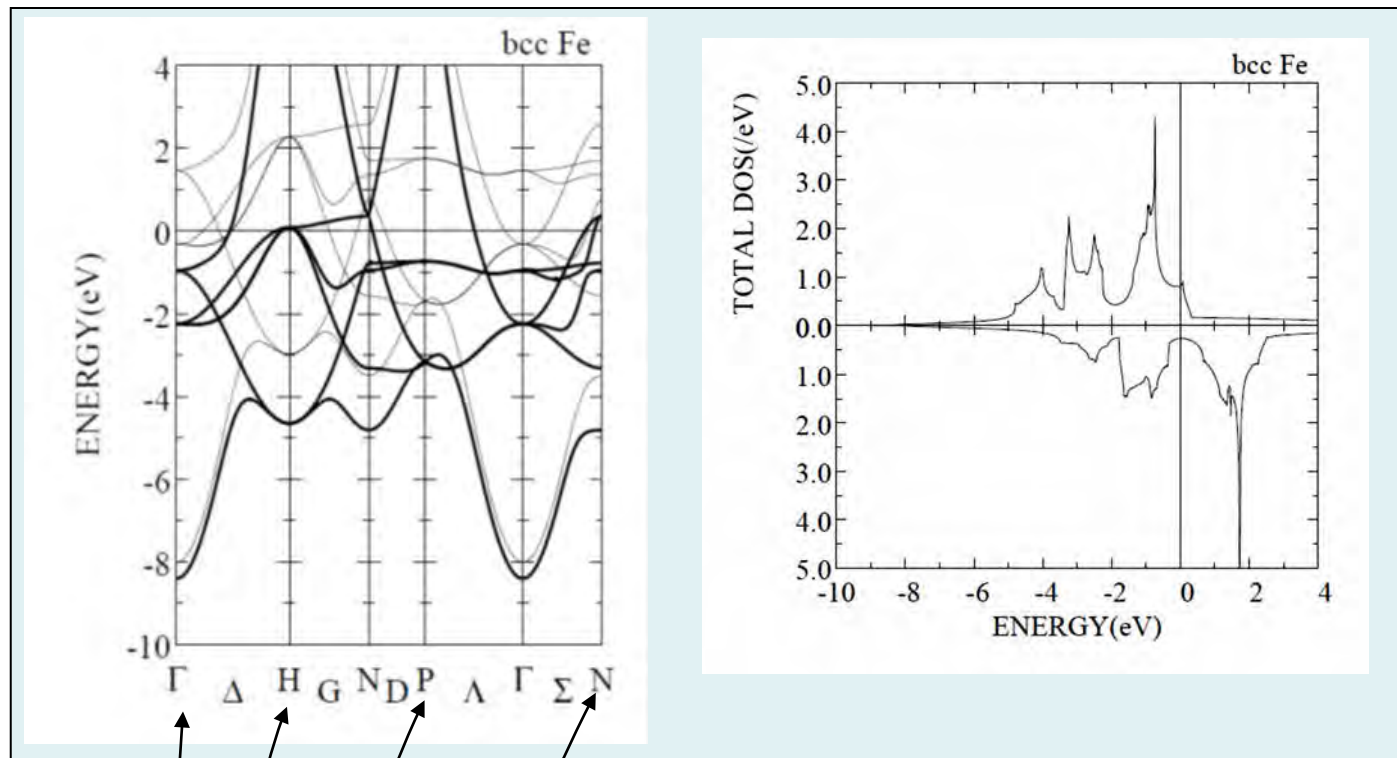
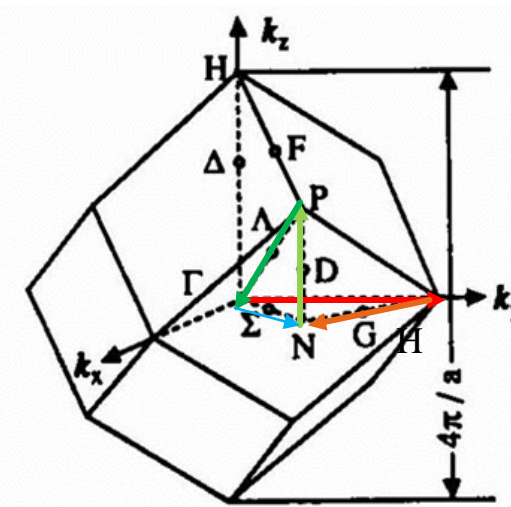


図 3.5 (a) Fe のスピンの偏極バンドの分散曲線。太線: 上向きスピン、細線: 下向きスピン。(b) スピンの偏極状態密度曲線 (小口多美夫氏のご厚意による)

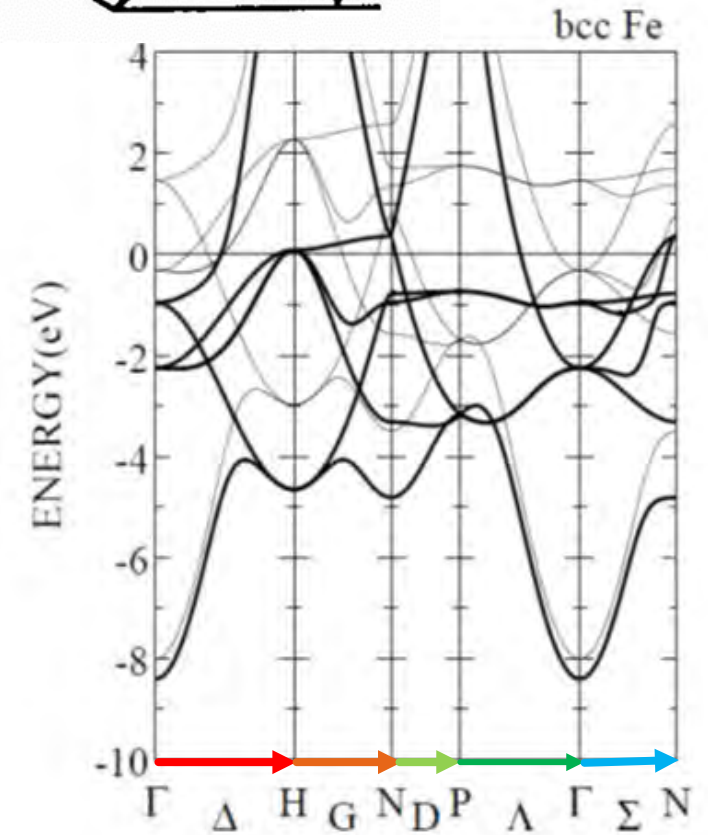
バンド磁性の基礎

バンド図の横軸にある Γ , Δ , H等の記号



bcc構造の結晶のブリルアンゾーン

- ▶ エネルギーバンド分散曲線の横軸は電子の波の波数 k です。結晶の周期性のため、バンドは逆格子の周期性をもち、隣接する逆格子点の間中点がブリルアンゾーン(BZ)の端になり、バンドはここで折り返されます。
- ▶ 3次元のBZは複雑な形になります。図は、bcc構造の結晶のBZです。 Γ 点は原点で $k=(0,0,0)$ に対応します。H点は $k=(0,0,1)$ 点に対応します。原点(Γ)から $\langle 100 \rangle$ 方向にH点にいたる直線には Δ という名前がついています。
- ▶ E - k 分散曲線は、BZの原点(Γ)からH点 ($k=(0,0,1)a^*$) に沿ってのダイヤグラム、H点からN点 ($k=(1,1,0) a^*/2^{1/2}$) に沿ってのダイヤグラム、N点からP点 ($k=(1,1,1)a^*/3^{1/2}$) に沿ってのダイヤグラム、P点から原点に沿ってのダイヤグラムを屏風のようにつなぎ合わせて示したものです。

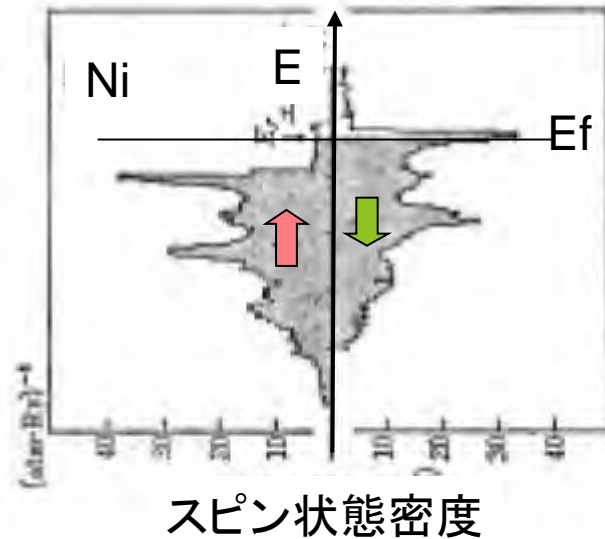
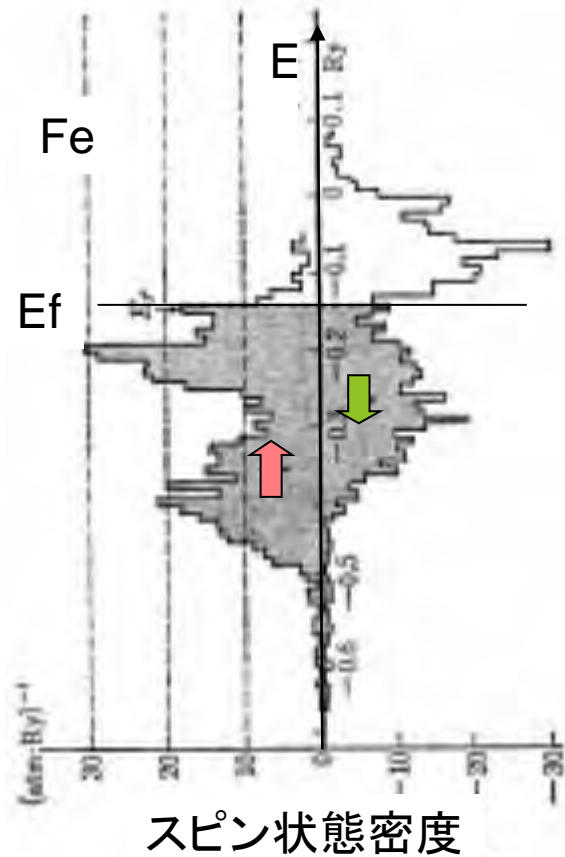


バンド磁性の基礎

FeとNiのバンド状態密度

▶ Feは↑スピンバンドに比し↓バンドの状態密度がかなり小さい。 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}=2.2$

● Niは↑スピンバンドは満ち、↓バンドにはわずかな正孔しかない。 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}=0.6$



↓バンドに0.6個の空孔があると、Cuからs電子が流れこみ、Cuが40%合金したときモーメントを失う。



第3章

2. 自発磁化の起源 分子場理論の基礎

自発磁化が生じるメカニズム：分子場モデル

- ▶ 金属の強磁性の発現は、スピン偏極したバンドにおける上向きスピン電子と下向きスピン電子の数の差によって説明されました。
- ▶ 一方、鉄の酸化物など絶縁性の磁性体では、原子磁石（磁気モーメント）が向きをそろえて並ぶならば、自発磁化の大きさが説明できます。
- ▶ なぜそろえあうのでしょうか？これに回答を与えたのはワイスでした。ここでは、ワイス(Weiss)による現象論的な理論である「分子場理論」を紹介します

ワイスの分子場理論

- ▶ ワイスは、図3.7(a)に示すように、強磁性体の中から1つの磁気モーメント（図では○で囲んである）を取り出し、その周りにおけるすべての磁気モーメントから生じた有効磁場 H_{eff} によって、考えている磁気モーメントが常磁性的に分極するならば自己完結的に強磁性が説明できると考えました。
- ▶ これがワイスの分子場理論です。このとき磁気モーメントに加わる有効磁場を分子場(molecular field)と呼びます。

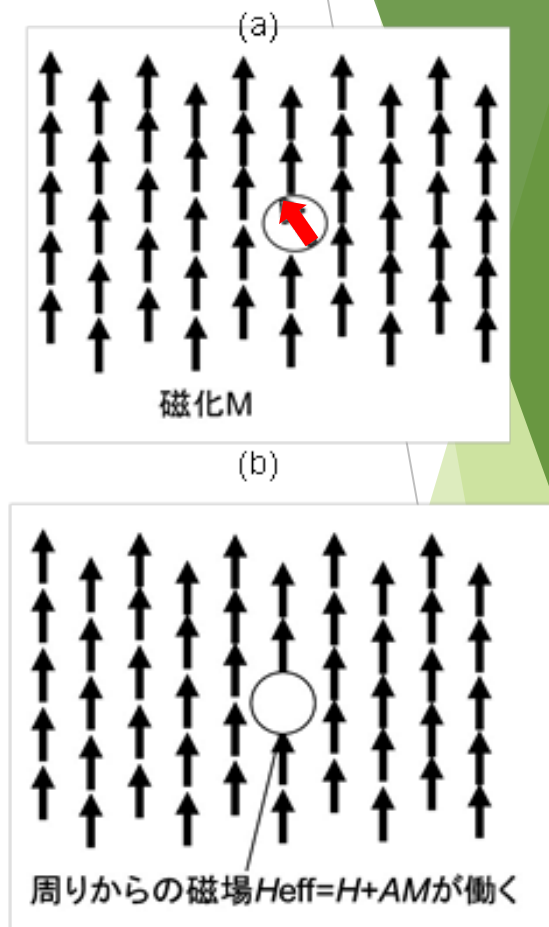


図 3.7 ワイスの分子磁界の考え方

分子場モデルの基礎

磁化の温度依存性を説明する

- ▶ 磁化 M をもつ磁性体に外部磁場 H が加わったときの有効磁場は $H_{\text{eff}}=H+AM$ と表されます。 A を分子場係数と呼びます。量子力学によれば、 A は $A=2zJ_{\text{ex}}/(N(g\mu_{\text{B}})^2)$ で与えられます。ここに J_{ex} は交換相互作用、 z は配位数です。
- ▶ この磁場によって生じる常磁性磁化 M は、すべての磁気モーメントが整列したときに期待される磁化 $M_0=Ng\mu_{\text{B}}J$ で規格化して、

$$M/M_0=B_J(g\mu_{\text{B}}H_{\text{eff}}J/kT) \quad (3.1)$$

という式で表されます。ここで、 $B_J(x)$ という関数は、全角運動量量子数 J をパラメータとするブリルアン関数という非線形関数です。

- ▶ 強磁性状態では外部磁場がなくても自発磁化が生じるので、 $H=0$ のときの有効磁場 $H_{\text{eff}}=AM$ を(3.1)に代入し

$$M/M_0=B_J(g\mu_{\text{B}}AMJ/kT)=B_J((2zJ_{\text{ex}}J^2/kT) M/M_0) \quad (3.2)$$

という非線形方程式が成立しなければなりません。

分子場モデルの基礎

自発磁化が存在する条件

- ここで左辺を y とおき($y=M/M_0$)、 B_J の引数を x と置くと、(3.2)式は

$$y = (kT/2zJ_{\text{ex}}J^2)x \quad (3.3)$$

$$y = B_J(x) \quad (3.4)$$

- の連立方程式となります。
- これを図解したのが図3.8です。図3.8の曲線は式(3.4)を $J=1/2, 3/2, 5/2$ の場合についてプロットしたものです。
- 一方、図3.8の細い直線は、式(3.3)を表します。その勾配は T に比例するので、温度が高いほど急に立ち上がります。

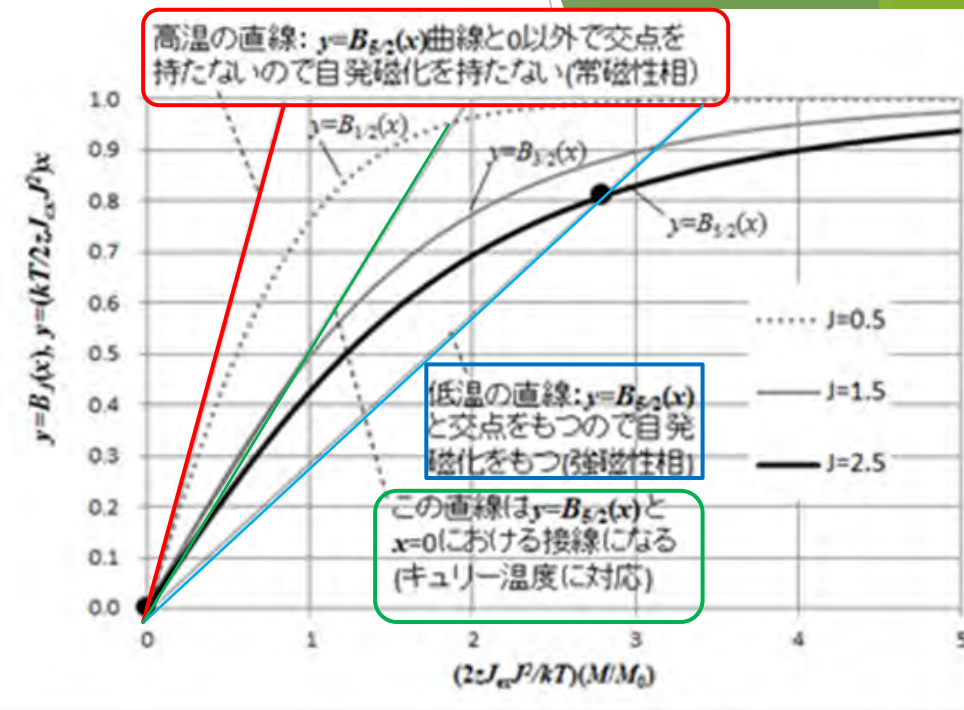


図3.8 分子場近似による自発磁化の求め方。横軸は kT で規格化した磁化。曲線はブリルアン関数。

自発磁化が生じるのは、直線(3.3)と曲線(3.4)の交点がある場合です。低い温度では交点があるので自発磁化が存在しますが、高い温度 $T > T_c$ では交点がなく、自発磁化は存在しません。

自発磁化の温度変化

- ▶ 図3.9は、両者の交点から自発磁化 M の大きさを温度 T の関数として求めた曲線です。
- ▶ 多くの強磁性体の磁化の温度依存性の実験値は、FeやNiのような金属であっても分子場理論によってよく説明できます。

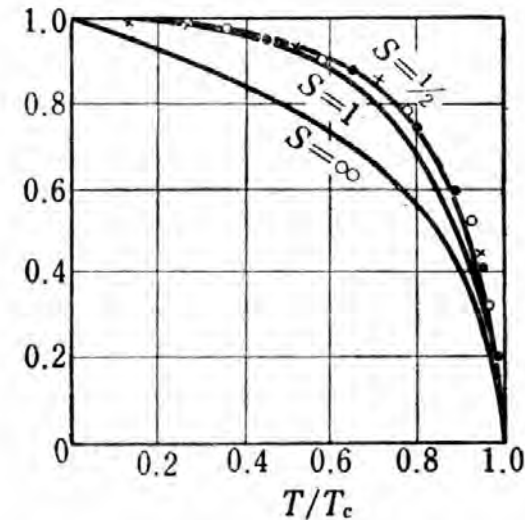


図3.9 自発磁化の温度変化
×は鉄、●はニッケル、○はコバルトの実測値、実線は J としてスピン $S=1/2, 1, \infty$ をとったときの計算値

キュリーワイスの法則

- ▶ 磁気モーメント間に相互作用がない場合、常磁性体の帯磁率 $\chi = M/H$ の温度変化は、**キュリーの法則**に従い、

$$\chi = C/T \quad (3.5)$$

- ▶ で与えられます。もし、 $1/\chi$ を T に対してプロットして図3.10の上の直線のように原点を通れば**常磁性**です。
- ▶ 強磁性体のキュリー温度以上では、磁気モーメントがランダムになり常磁性になります。このときの帯磁率は、**キュリーワイスの法則**

$$\chi = C/(T - \theta_p) \quad (3.6)$$

- ▶ で与えられます。 θ_p のことを**常磁性キュリー温度**と呼びます。 $1/\chi$ を T に対してプロットしたとき図3.10の下の直線のように、外挿して横軸を横切る値が θ_p です。
- ▶ θ_p の値が正であれば強磁性、負であれば反強磁性です。

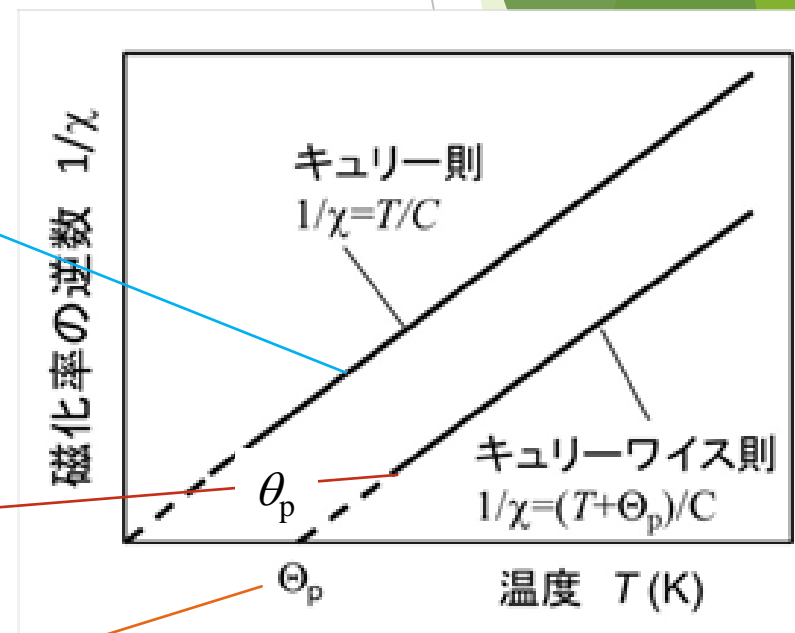


図3.10 キュリーの法則とキュリーワイスの法則

分子場モデルの基礎

ワイスの分子場理論で キュリーワイス則を導く

- ▶ キュリーワイス則はワイスの分子場理論にもとづいて説明されます。有効磁場は $H_{\text{eff}}=H+AM$ で与えられます。
- ▶ 一方、 M と H_{eff} の間にはキュリー則が成立するので、 $M/H_{\text{eff}}=C/T$ と表せます。
- ▶ これらを連立して解くと、
 $M=CH/(T-AC)$ が得られます。 $\theta_p=AC$ とすれば、
$$\chi=M/H=C/(T-\theta_p) \quad (3.7)$$
となつて、キュリーワイス則が導かれました。

第3章のまとめ

- ▶ 第3章は鉄がなぜ強磁性になるかを出発点にして、磁気秩序と自発磁化の起源について探索しました。
- ▶ バンド磁性を出発点としたのは、実用的な磁性体の大部分は金属または合金であること、および、スピンエレクトロニクスにおいては、バンドモデルが出発点になっていることなどを考慮したからです。



第4章 磁気ヒステリ シスのなぜ

まぐねの国の探索。この回は、磁気記録を入口として、磁性体を特徴づけている磁気ヒステリシス曲線について学びます。

磁性体を特徴づける磁気ヒステリシス

- ▶ 磁性体を特徴づけるのが、磁気ヒステリシス曲線です。磁気記録はヒステリシスを利用しています。半導体の分野から磁性の分野に入った方が最初に戸惑うのが磁気ヒステリシスです。半導体デバイスでも電荷の蓄積によって起きるヒステリシス現象も見られるのですが、**半導体そのものの物性にはヒステリシスは見られません。**
- ▶ 第2章で、磁性体の磁気ヒステリシスは磁区を考えると説明できると書きました。バルクの磁性体の磁化曲線は磁区を考えて初めて説明できます。しかし、磁性薄膜の場合、単磁区磁性体のナノ粒子から構成されると、磁区に分かれていなくてもヒステリシスが見られるのです。実際、ハードディスクには、単磁区ナノ粒子からなる記録媒体が使われています。
- ▶ 実は、ヒステリシスのもとになっているのは**磁気異方性**なのです。特に最近のハードディスクは垂直磁気記録方式なので、垂直磁気異方性をもつ媒体材料が求められます。
- ▶ 第1章で、磁性体の「かたさ（磁化反転のしにくさ）」を表すのが保磁力で、保磁力が大きいとハード磁性体、小さいとソフト磁性体になると述べました。保磁力には磁気異方性関わっているのですが、それだけでは説明できません。磁壁の核発生や、磁壁移動のピン止め（ピンング）などが関わっているのです。磁気記録媒体や永久磁石の開発では、磁気異方性の高い材料を探索するとともに核発生や磁壁移動を抑えるための技術的な工夫が行われています。

磁気記録とヒステリシス

- ▶ コンピュータのストレージやテレビの録画に用いられているハードディスクでは、磁気ディスクという円盤状の記録メディア上の磁性薄膜に情報が記録されます。
- ▶ 図4.1は磁気ディスクの円周に沿ってどのように記録されているかを磁気力顕微鏡(magnetic force microscope)によって画像化した映像です。図を見ると、白黒の縞模様が見られますが、これは記録メディアの表面にN、Sの磁極が配列している様子を表しています。
- ▶ 模式的に描くと図4.2のように、NSの向きが異なるたくさんの永久磁石が円周に沿ってならんで磁気のパターンを作っています。
- ▶ ハードディスクではどうやって、このような磁気のパターンを記録できるのでしょうか。それを説明するキーワードが磁気ヒステリシスです。

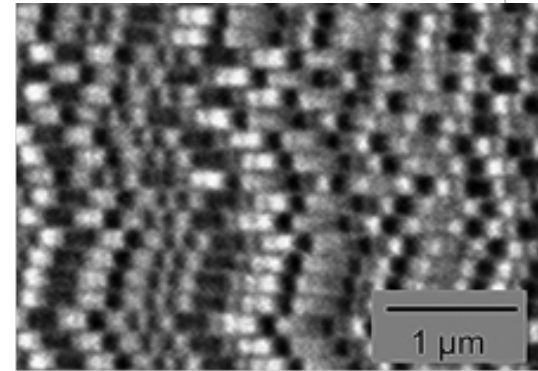


図 4.1 垂直磁気記録された記録磁区のMFM像(中央大学二本正昭先生のご厚意による)

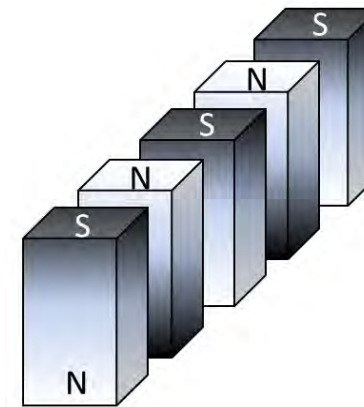


図4.2 垂直磁気記録の模式図

磁気ヒステリシス曲線

- ▶ 図4.3は、磁性体の磁化 M を磁場 H に対して描いた磁化曲線です。消磁状態($H=0, M=0$)に磁場 H を加え増加したときの磁化 M の変化を初磁化曲線と呼びます。4.4にくわしく述べるように、磁化はこの曲線に沿って増加し、ついには飽和します。いったん飽和したあと、磁場を減じるともとには戻らず、図の矢印で示すようなループを描きます。
- ▶ このように、外場をプラスからマイナスに変化させたときとマイナスからプラスに変化させたときで径路が異なりループが生じる現象をヒステリシスといいます。ヒステリシスループがあると、磁界が0の時に正負2つの磁化状態をもちますから、この2つの値を1と0に対応させれば不揮発性の磁気記録ができるのです。

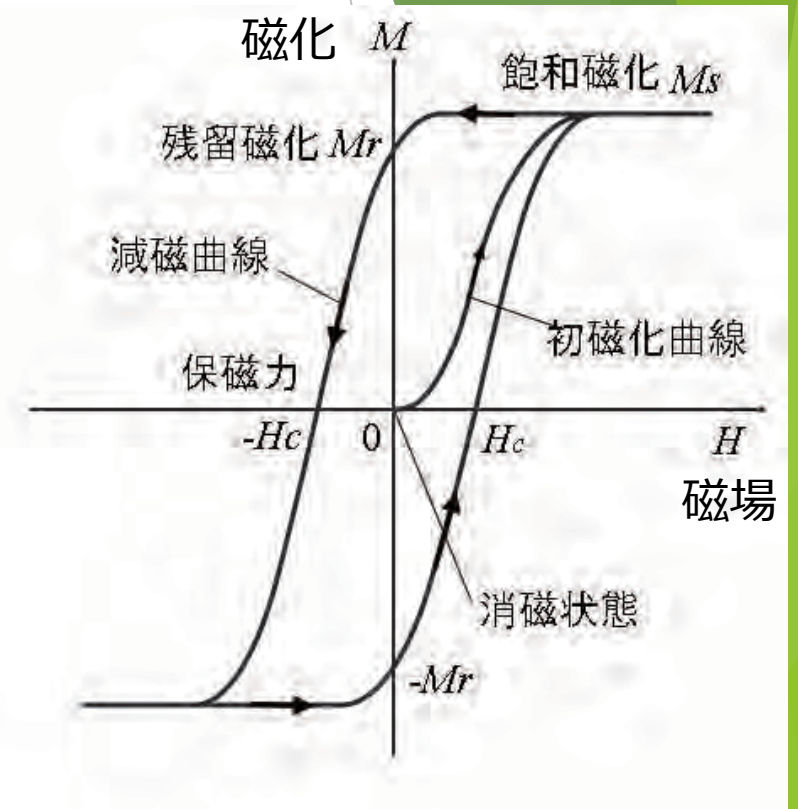


図4.3 強磁性体の典型的な磁化曲線

磁性以外にもあるヒステリシス

- ▶ ヒステリシスは強誘電体の電界 E と分極 P の間にも見られます。図4.4は硫酸グリシン(TGS)という強誘電体の誘電ヒステリシスループです。ここでは電束密度 $D=\epsilon_0 E+P$ を縦軸に、 E を横軸にとっています。
- ▶ 強誘電メモリ(FerRAM)は強誘電体の残留分極 P_r を用いて情報を記録しています。
- ▶ このように、安定な2つの状態があって、両者の間にはポテンシャルの障壁があり、閾（しきい）値を超えないと応答しない系を双安定系といいます。このような系ではヒステリシスを示します。

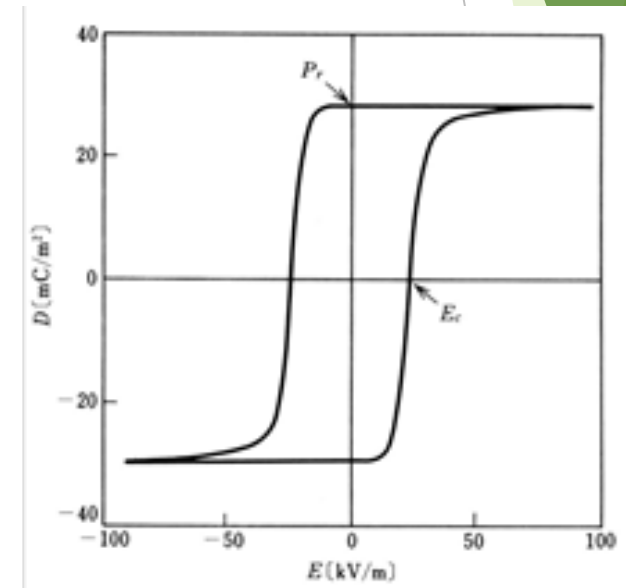


図 4.4 強誘電体硫酸グリシンのD-E ヒステリシス曲線
(佐藤勝昭編著：応用物性(オーム社1991)p.134による)

機械系のヒステリシス

- ▶ ヒステリシス現象は、機械系にも見られます。図4.5のように2つの歯車がかみ合っているとき、歯車1を左方向に回すときには歯車2はついてきますが、逆に右方向に回そうとすると、バックラッシュの角度だけ回転しないと、歯車2に回転が伝わりません。
- ▶ この場合も、歯車1が歯車2の右の壁にくっついた状態と、左の壁にくっついた状態という2つの安定状態があって、応答にバックラッシュという閾値動作があるためにヒステリシスが生じます。

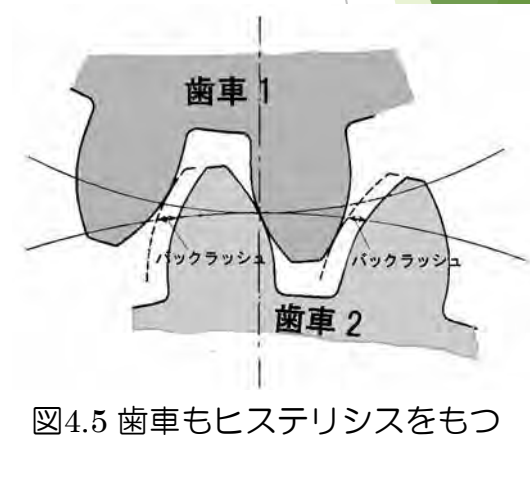


図4.5 歯車もヒステリシスをもつ

“hysteresis”の語源は、ギリシャ語で「遅れ」を表すことばで、外界の変化に対して応答が遅れることを意味しています。磁気ヒステリシスを磁気履歴ということがありますが、これは、hysteresisとhistoryを混同した誤訳に基づくものだといわれています。

初磁化曲線と磁区

- ▶ 図のAにおいては、第2章に紹介したように反磁場による静磁エネルギーを小さくしようとして磁区に分かれ全体の磁化がゼロになっています。
- ▶ いま、磁化容易方向に磁場を加える場合を考えます。図4.6の**初磁化曲線**のB点に相当する磁場 H_B より弱い磁場を加えた場合、磁化は磁場とともに緩やかに増加していきます。磁化曲線A→Bの変化（**初磁化範囲**）は可逆的で、磁場をゼロにすると磁化はゼロに戻ります。
- ▶ H_B より大きな磁場を加えると、磁化曲線は急に立ち上がります。この領域では、磁化は非可逆的に変化します。磁壁がポテンシャル障壁を越えて移動すると磁場を減しても元に戻れないのです。この領域（図4.6のB→C）を**不連続磁化範囲**といいます。
- ▶ 磁場が H_C を超えると、磁化の増加が緩やかになります。この領域では磁区内の磁化が回転しているので、**回転磁化範囲**といいます。

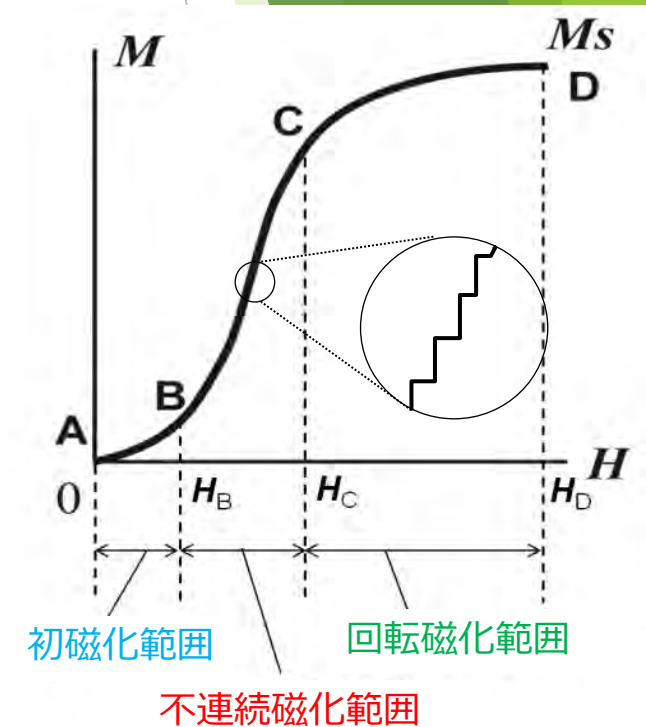


図4.6 初磁化曲線

カー効果で見る磁区の変化

- ▶ 初磁化状態では磁区に分かれ全体の磁化がゼロになっています。これを磁気光学効果による磁区イメージで表したのが図4.7(a)です。
- ▶ 磁化曲線A→Bの変化（初磁化範囲）は図4.7(b)に示すように磁壁が動いて、磁場の方向の磁区が広がるとして説明できます。
- ▶ B→Cの磁化曲線の急な立ち上がりの領域では、図4.7(c)に示すように磁壁は非可逆的に移動します。
- ▶ 磁場が H_C を超える領域では図4.7(d)に示すように磁区内の磁化が回転します。
- ▶ 磁化の飽和は、図4.7(e)に示すような単一磁区になったことに対応します。
- ▶ 初磁化曲線をたどっていったん飽和したあと、磁場を取り去っても、図4.3に示すように磁化は0に戻りません。磁化は有限の値をもちます。このときの磁化を残留磁化といい、 M_r と書きます。

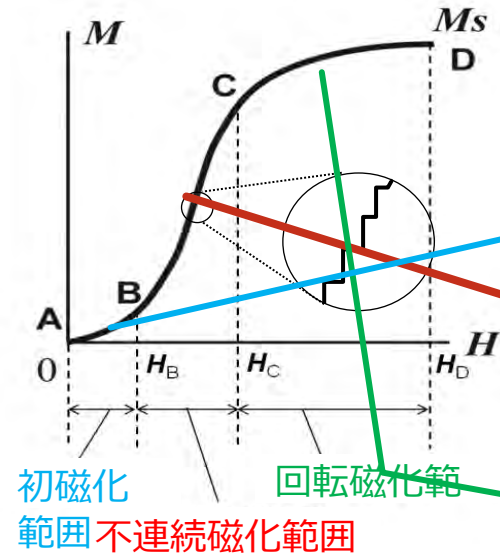


図4.6 初磁化曲線

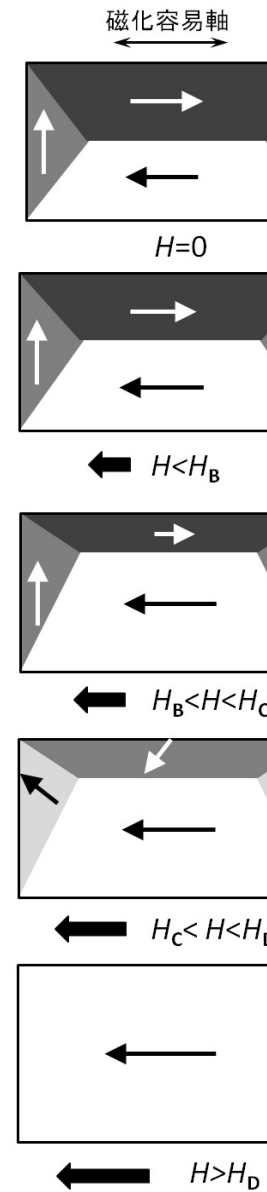


図4.7 初磁化曲線の磁壁回転による説明

磁気異方性

- ▶ 磁性体が初磁化曲線や磁気ヒステリシス曲線のような不可逆な磁化過程を示す原因のうち最も重要な原因は磁気異方性(magnetic anisotropy)です。
- ▶ 強磁性体は、その形状や結晶構造・原子配列に起因して、磁化されやすい方向（磁化容易方向）を持ちます。
- ▶ これを磁気異方性と呼びます。

形状磁気異方性

- ▶ 第2章で、形状によって反磁場の大きさが変わるということを示しました。
- ▶ 針状結晶は長軸方向と短軸方向で反磁場が異なることによって、長軸方向が磁化容易方向になります。
- ▶ 薄膜では面内方向には反磁場がありませんが、面直方向には大きな反磁場が働きます。このため、面内が磁化容易方向になります。

4.5.2 結晶磁気異方性

- ▶ 結晶において、特定結晶軸が磁化容易方向になる性質を結晶磁気異方性といいます。Coは六方晶なので、c軸が容易軸となる一軸異方性を示します。一方、Feは立方晶なので、誘電率や導電率については等方性ですが、磁化に関しては図4.9に示すように異方性をもち、 $\langle 001 \rangle$ が容易方向、 $\langle 111 \rangle$ が困難方向です。

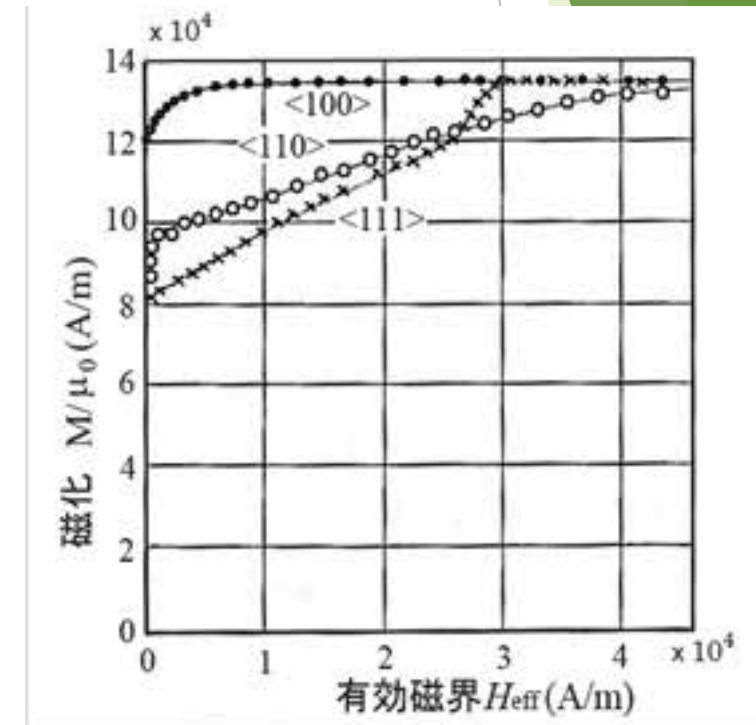


図 4.9 Fe の磁化曲線の結晶方位依存性 (Kaya による。佐藤勝昭編著 応用物性 p.209)

磁気異方性エネルギー

- ▶ 磁化容易方向を向いている磁気モーメントを磁化困難方向に向けるのに必要なエネルギーのことを異方性エネルギーとよびます。
- ▶ 一軸異方性の磁性体に磁化容易方向から角度 θ だけ傾けて外部磁界を加えたときの異方性エネルギー E_u は、

$$E_u = K_u \sin^2 \theta \quad (4.1)$$

- ▶ で与えられます。 K_u は異方性定数で、単位は $[J/m^3]$ です。異方性エネルギーを θ の関数として表したのがFig.10です。 $K_u > 0$ のとき異方性エネルギーは $\theta = 0^\circ$, $\pm 180^\circ$ ($[100]$ 方向)のとき極小値を取り、 90° , -90° ($[110]$ 方向)で極大値をとります。

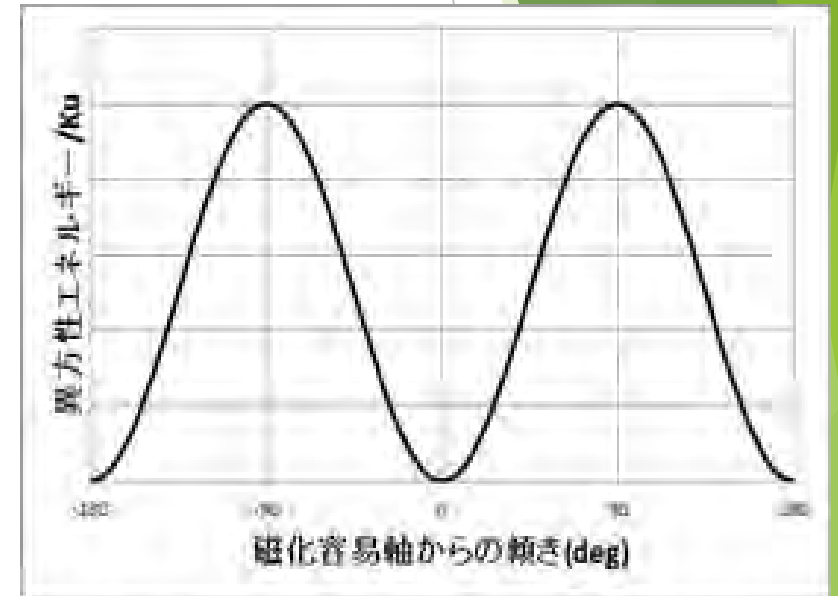


図 4.10 磁化容易軸からの傾きと磁気異方性エネルギーの関係

異方性磁場 H_K

いま、磁化容易軸から磁場を小角度 $\Delta\theta$ だけ傾けたときの復元力を求めると $F = \partial E_u / \partial \theta = Ku \sin 2\Delta\theta \sim 2Ku\Delta\theta$ となります。磁化 M_0 に対して磁化容易軸から $\Delta\theta$ だけ傾けた方向に磁場を印加して異方性と同じ復元力を与えるとき、この磁場 H_K を異方性磁場とといいます。このときの力は

$$F = \partial E / \partial \theta = -\partial M_0 H_K \cos \Delta\theta / \partial \theta = M_0 H_K \sin \Delta\theta \sim M_0 H_K \Delta\theta$$

となりますから両者を等しいと置いて、

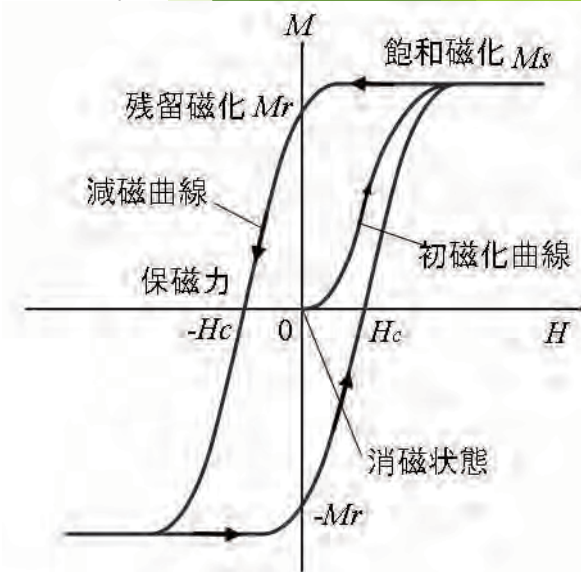
$$H_K = 2K_u / M_0 \quad (4.2)$$

が得られます。

異方性磁場の実際の値はどれくらいでしょう。六方晶のCoの単磁区微粒子では、磁化容易方向の磁気異方性エネルギーは $K_u = 4.53 \times 10^5 [\text{J}/\text{m}^3]$ 、磁化は $M_0 = 1.79 [\text{Wb}/\text{m}^2]$ なので、 $H_K = 5.06 \times 10^5 [\text{A}/\text{m}]$ となります。cgs-emu単位系では6.36 [kOe]です。

保磁力のなぞ

- ▶ 残留磁化状態から逆方向に磁場を加えると、図4.3の第2象限のように、磁化は急激に減少します。これを減磁曲線といいます。
- ▶ 減磁曲線が横軸と交わる（磁化が0になる）ときの磁場を保磁力といい、 H_c と書きます。添字cは保磁力を表す英語(coercivity)の頭文字です。Coerciveとは強制的なという意味で、磁化をゼロにするために無理矢理加えなければならない磁場という意味です。
- ▶ 単純に考えると、大きな磁気異方性をもつ磁性体では異方性磁場 H_K が大きいので、保磁力 H_c も大きいと考えられるのですが、実際に観測される保磁力は磁気異方性から期待されるものよりかなり小さいのです。
- ▶ 保磁力は作製法に依存する構造敏感な量で、その機構は現在に至るまで完全には解明されていないのです。ここでは保磁力についての考え方を紹介するにとどめます。



単磁区ナノ粒子集合体の保磁力

- ▶ 第2章で、ナノサイズの磁性微粒子では単磁区になっていると述べました。このような単磁区微粒子の集合体の系を考えます。
- ▶ 単磁区粒子では、磁壁移動がないので磁化過程は磁化回転のみによります。図4.13に示すように、材料内のすべての磁気モーメントが一斉に回転する場合の磁化過程を記述するのがストーナー・ウォルフアースのモデルです。
- ▶ この場合、磁化容易軸に反転磁場を加えたときの保磁力 H_c は4.5節の異方性磁場 H_k に等しいと考えられ、

$$H_c = \frac{2K_u}{M_0} \quad (4.3)$$

- ▶ で与えられます

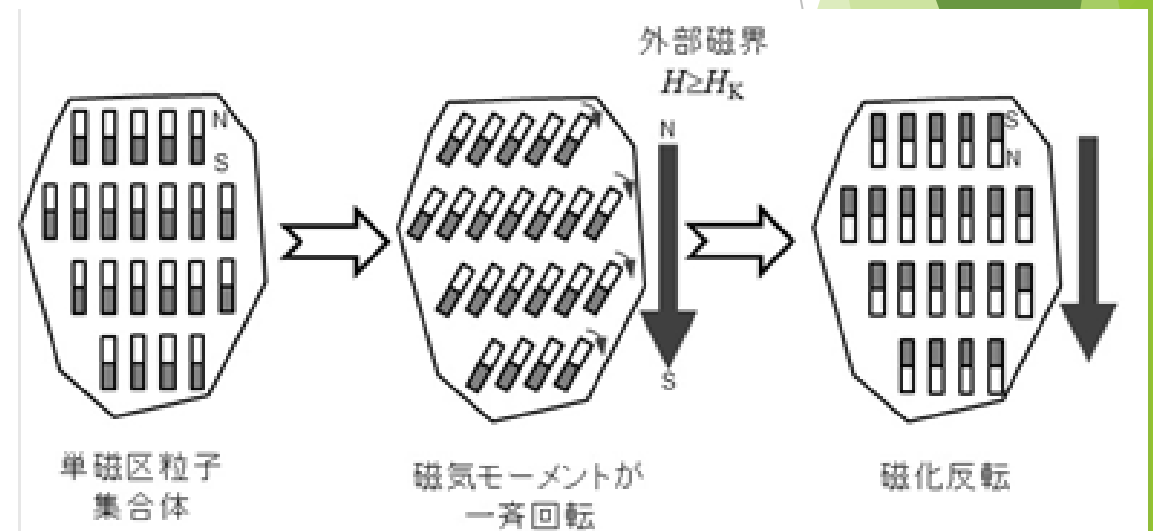


図 4.13 単磁区粒子集合体における反転機構の模式図

磁壁の核発生がある場合の保磁力

異方性の大きな磁性体でも、いったん磁壁が導入されると、外部磁場で容易に動くことができ、磁化反転が起きやすくなります。図4.14にこの場合の磁区の様子を示します。

反転核が発生する外部磁場は、理想的には異方性磁場 H_K に等しいはずですが、粒界の一部で異方性磁場が低下していたり、反磁界が局所的に大きくなっていたりすることで、 H_c は H_K よりも小さくなっています。

式で書くと、

$$H_c = \alpha H_K - NM_0 \quad (4.4)$$

ここに α は異方性磁場の局所的低下を表す因子($\alpha < 1$)、 N は第2章で述べた反磁場係数ですが、隣接する結晶粒からの影響も受けた値になっています。

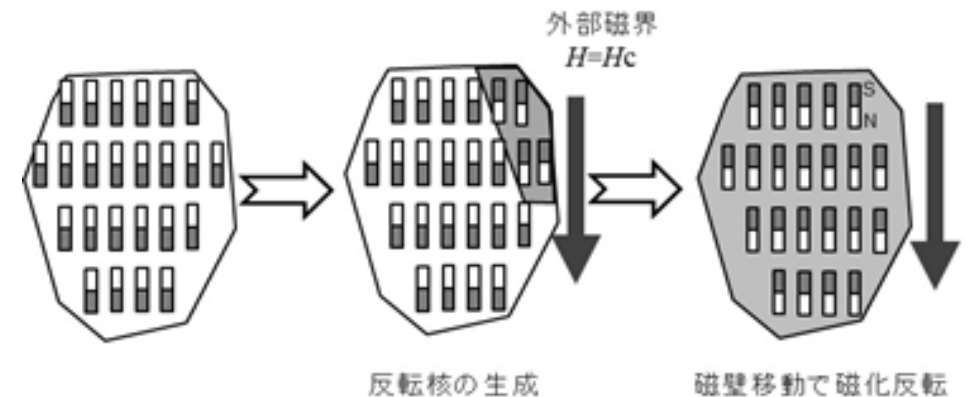


図 4.14 核生成型磁性体における反転機構の模式図

ハード磁性材料にとっては磁壁の核発生をいかに抑えるかがキーになります。ネオジム磁石(Nd-Fe-B)では、結晶粒界付近での反転核の発生を抑えるために結晶粒間に異方性磁場の大きなDyを拡散させて界面の異方性を高めて、核発生を抑えています。

磁壁移動を妨げるサイトがある場合の保磁力

- ▶ ピニングサイトがあると、図4.15に示すように、磁壁はそこにトラップされていますが、いったんそのサイトから脱出すると磁化反転が進行し、第2のピンニングサイトで磁壁がトラップされて止まります。ピンニングサイトと周りとの磁壁のエネルギーに差があることがトラップされる原因です。このエネルギーの差は異方性エネルギーの差であると考えられます。

- ▶ SmCo磁石はこのタイプであるとされています。
ピンニングサイトは結晶粒界、格子欠陥や不純物などによってもたらされるため、材料作製プロセスに依存します。

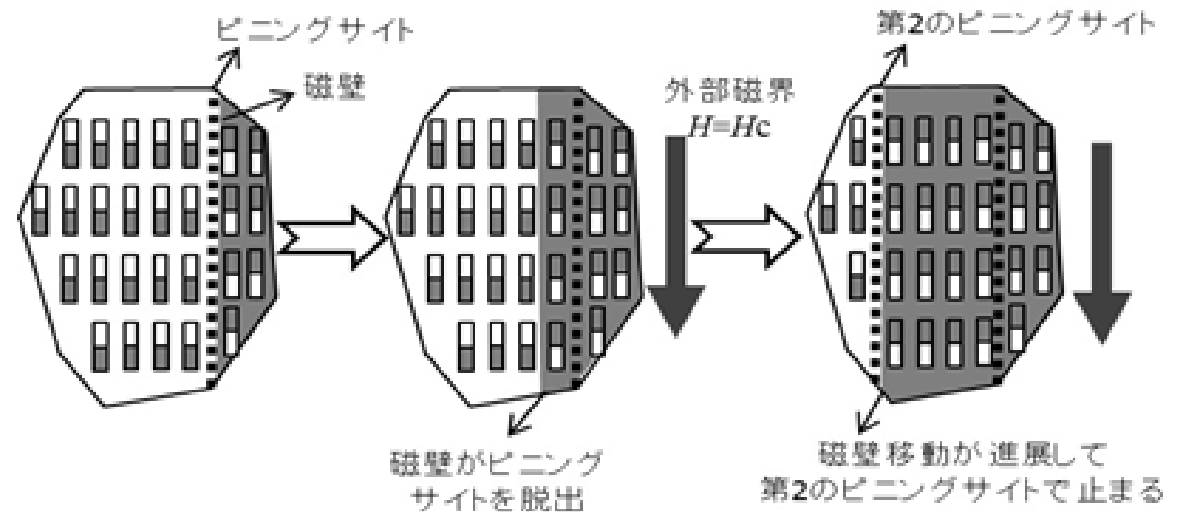


図 4.15 ピニング型磁性体の反転機構の模式図

第4章のまとめ

- ▶ 今回は、磁性体を特徴付けている磁気ヒステリシスのナゾに迫りました。ヒステリシス現象は強誘電体の自発分極にも見られ、双安定な状態間の遷移に障壁があると生じる一般的な現象であることも学びました。
- ▶ 磁化曲線には、初磁化曲線、ヒステリシスループという非線形で非可逆な現象をともなっており、最も重要な物理量は磁気異方性であるが、磁壁移動のピンニングも重要であるということも学びました。
- ▶ 磁性体を応用するには、磁気ヒステリシスにともなう保磁力、残留磁化などを制御しなければなりません。形状・サイズ・作製法・加工法などに依存する構造敏感な量であるため、現在に至るまで完全にはナゾが解けていないことも学びました。
- ▶ 磁区や磁壁の微視的な計測法がすすみ、理論的な解析法が開拓されれば、いつかこれらのナゾが完全に解明される日がくると信じています。この分野に参入された若い研究者たちに期待します。



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。

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)	ディスポシウム (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。

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、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。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 と表記します。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。

反強磁性体MnOのスピンの構造

- 図5.1に酸化マンガンMnOのスピンの構造($T=80\text{K}$)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なっていますが、 $[111]$ 面に平行で隣り合う面のスピンは逆向きにならなっています。
- 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。

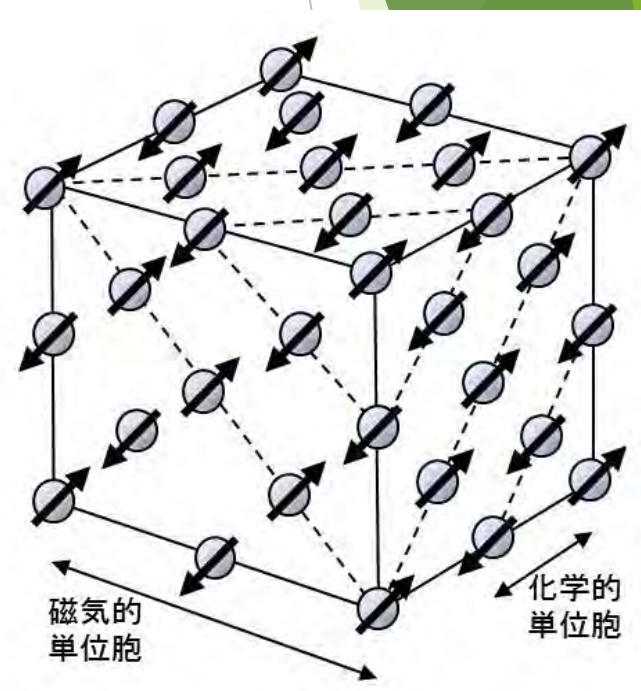


図5.1 中性子回折で決定されたMnOの低温におけるスピンの構造

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_2O_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_2O_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	αMnS	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
	αMn	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
	γFeMn	面心立方	550		1.7/average	金属
	γIrMn	面心立方	600-700		2.5/Mn	金属

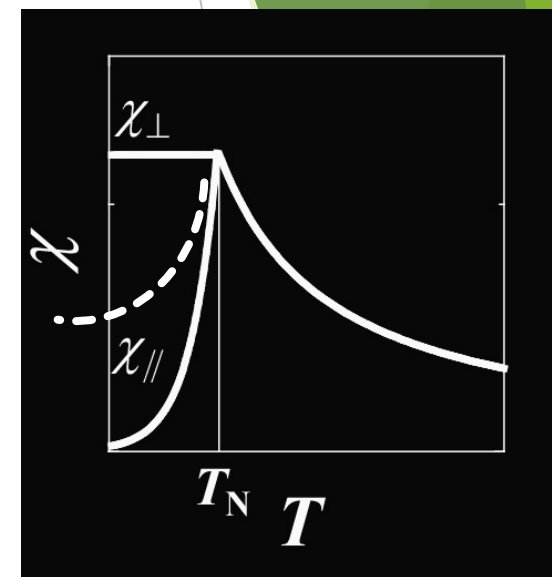
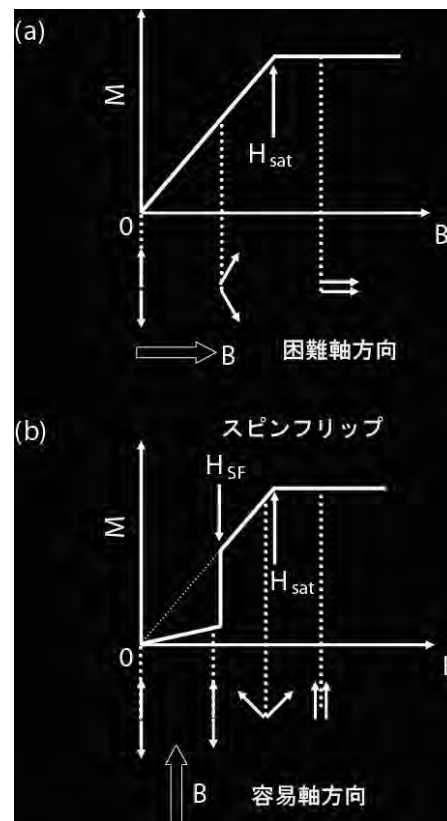
反強磁性はなぜ生じるか

- 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。

反強磁性の基礎

反強磁性体の磁化過程と磁化率

- ▶ 反強磁性体においてはスピンは反平行に並び、ネール温度 T_N 以下でも合成されたモーメントはゼロです。磁化率は発散せず、弱い角点を示す。
- ▶ スピンの向きに平行な磁場を加えたとき、はじめは小さな磁化しか示さないが、強磁場のもとでは、スピン系は磁場に平行な配置から垂直な配置にフリップする。



T_N 以下で磁場に垂直な χ_{\perp} は一定、
磁場に平行な χ_{\parallel} は $T \rightarrow 0$ で0に収束する。
 T_N 以上で χ はキュリーワイス則に従う
 $\chi = 1/(T + \theta)$

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。
- 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。
- つまり電子のスピンドensity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。

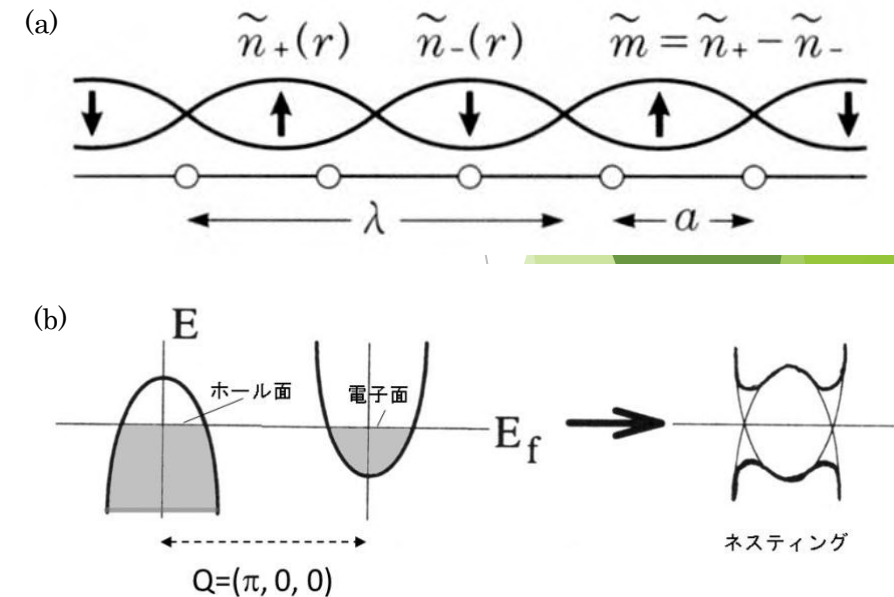
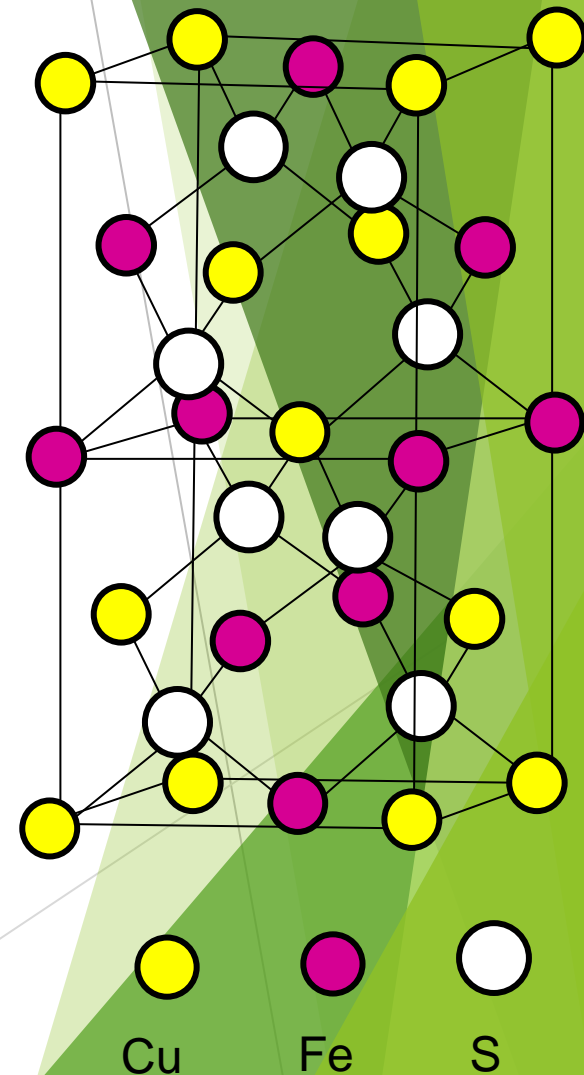


図5.2 (a) Crのスピンドensity波状態
(b) k空間でのネスティング



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5 μ_B よりはるかに小さい3.85 μ_B しかありません。
- 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3.88 μ_B しかないということが導かれました。
- 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。



応用の道はスピン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「スピンバルブ」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。

スピンバルブのキモは交換バイアス

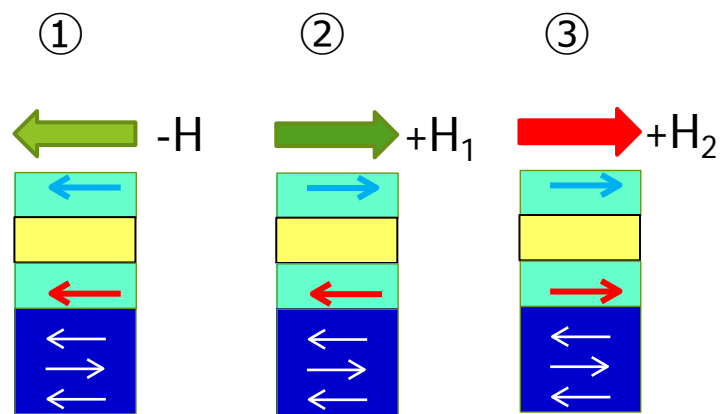
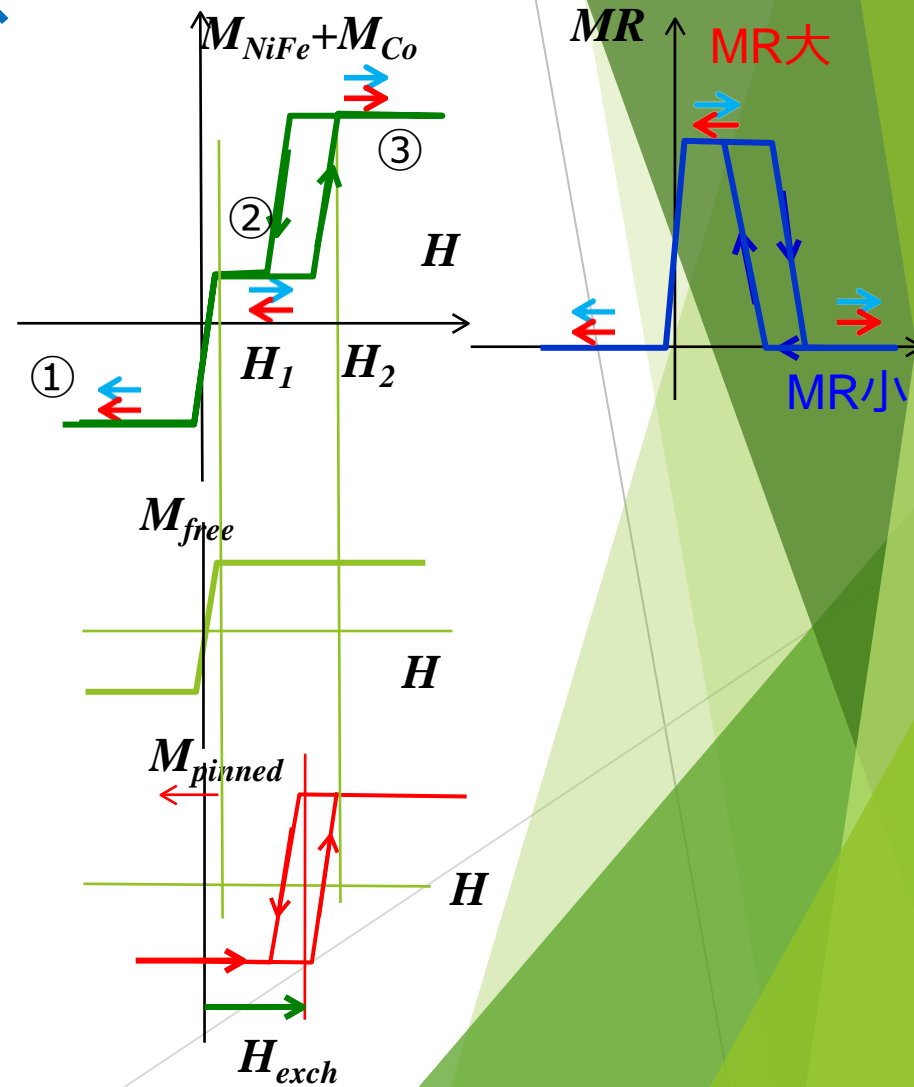


図5.3 交換バイアスとは、強磁性体が反強磁性体と界面で交換結合しているために見かけ上働く磁場 H_{exch} のこと。



交換バイアスは古くから知られていた

- 「強磁性体の物理」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。

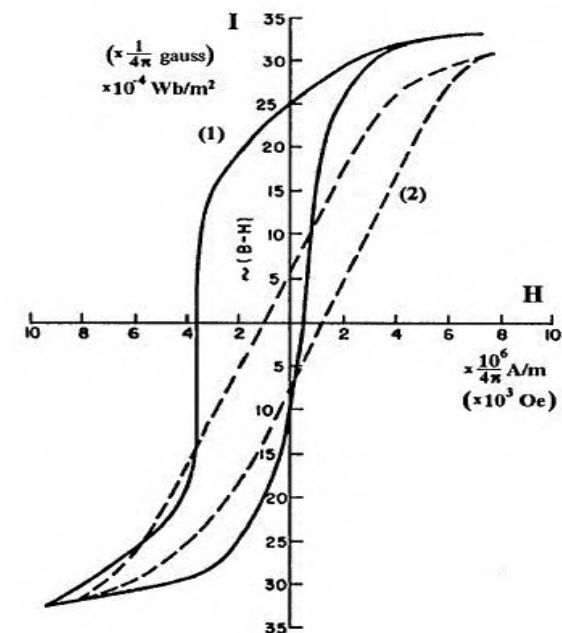


図5.4 部分的に酸化されたCo微粒子(10-100 nm)の77Kにおけるヒステリシスループ。曲線(1)は10kOeの磁界中で冷却後測定したもの、点線(2)は磁界を印加せずに冷却したもの⁷⁾

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ンの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。

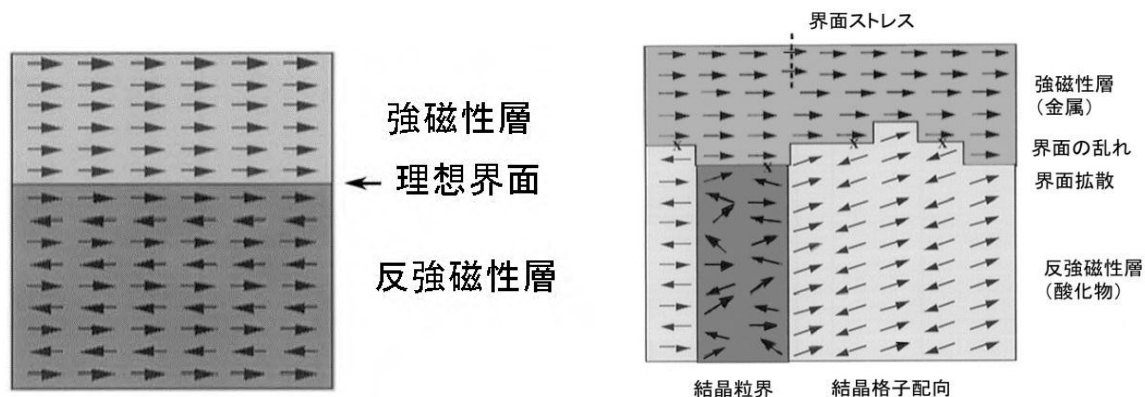



図5.5強磁性/反強磁性接合の理想的な界面

図5.6強磁性/反強磁性界面の実際

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。



第2章の 参考資料

参考：多電子原子の磁気モーメント

多電子原子の合成角運動量と磁気モーメント

- ▶ 原子の磁気モーメントには電子軌道による軌道量子数 l による寄与およびスピン量子数 s の寄与があることがわかりました。原子には、たくさんの電子があります。まず、原子に属する電子系の軌道角運動量量子数の総和 $L = \sum_i l_i$ およびスピン角運動量量子数の総和 $S = \sum_i s_i$ を求めます。この両者をベクトル的に足し合わせたものが原子の全角運動量量子数 $J = L + S$ です。

参考：多電子原子の磁気モーメント

全角運動量の合成

▶ しかしながら、原子磁石の磁気モーメントの大きさを全角運動量で表すのは簡単ではありません。全軌道角運動量による磁気モーメント μ_L は

$$\mu_L = -\mu_0(e\hbar/2m)L = -\mu_B L \quad (2.19)$$

であるのに対し、全スピンによる磁気モーメントには

$$\mu_S = -(e/m)\hbar S = -2\mu_B S \quad (2.20)$$

と2がつくからです。合成磁気モーメント μ は

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -\mu_B(L + 2S) \quad (2.21)$$

で表されますが、 J は運動の際に保存される量です。その方向を一定とすると、 L と S は図2.20のような関係を保ちながら、 J を軸としてそのまわりを回転しているものと考えられます。

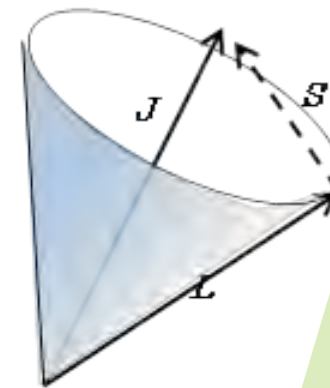


図2.20 L と S は三角形の関係を保ちながら、 J を軸としてそのまわりを回転している

参考：多電子原子の磁気モーメント

▶ 多電子原子の電子配置

- ▶ いままでは、原子のもつ電子数が少ないので単純でしたが、もっと多くの電子があるときに原子磁石の軌道、スピンの値、さらには全角運動量を求めるのは簡単ではありません。このためのガイドラインがフントによって示され、フントの規則と呼ばれています。
- ▶ 多電子原子において電子が基底状態にあるときの合成角運動量量子数 L 、 S を決める規則は、次の通りです。前提となるのは**パウリの排他律**です。
- ▶ 原子内の同一の状態(n, l, m_l, m_s で指定される状態)には1個の電子しか占有できない。

参考：多電子原子の磁気モーメント

▶ フントの規則

▶ フントの規則は次の2項目です。

1. フントの規則1 基底状態では、可能な限り大きな S と、可能な限り大きな L を作るように、 s と l を配置する。
2. フントの規則2 上の条件が満たされないときは、 S の値を大きくすることを優先する。

▶ さらに基底状態の全角運動量 J の決め方は、

less than half

$$J=|L-S|$$

more than half

$$J=L+S$$

となっています。

参考：多電子原子の磁気モーメント

▶ 多重項の表現

- ▶ 分光学では、多重項を記号で表します。記号は $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ に対応してS, P, D, F, G, H, I...で表し、左肩にスピン多重度 $2S+1$ を書きます。左肩の数値は、 $S=0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$ に対応して、1, 2, 3, 4, 5, 6となります。読み方singlet, doublet, triplet, quartet, quintet, sextetです。さらに J の値を右の添え字にします。
- ▶ この決まりによると、水素原子の基底状態は $^2S_{1/2}$ （ダブルットエス 2分の1）、ホウ素原子は $^2P_{1/2}$ （ダブルットピー 2分の1）となります。
- ▶ 3d遷移金属の場合、不完全内殻の電子軌道とスピンのみを考えればよく、たとえば、 $Mn^{2+}(3d^5)$ では、 $S=5/2$ ($2S+1=6$), $L=0$ (→記号S)、 $J=5/2$ なので、多重項の記号は $^6S_{5/2}$ （セクステットエス 2分の5）となります。

参考：多電子原子の磁気モーメント

3d遷移金属イオンの電子配置と磁気モーメント

- ▶ 図3.22は3d遷移金属イオンにおいて、フントの規則に従って3d電子の軌道にどのように電子が配置されるかを示しています。各準位は、 $l_z = -2, -1, 0, 1, 2$ に対応します。ただし、孤立した原子においては、これらの軌道のエネルギーは同じエネルギーをもっているのですが、図で分離して書いたのは、わかりやすさのためです。

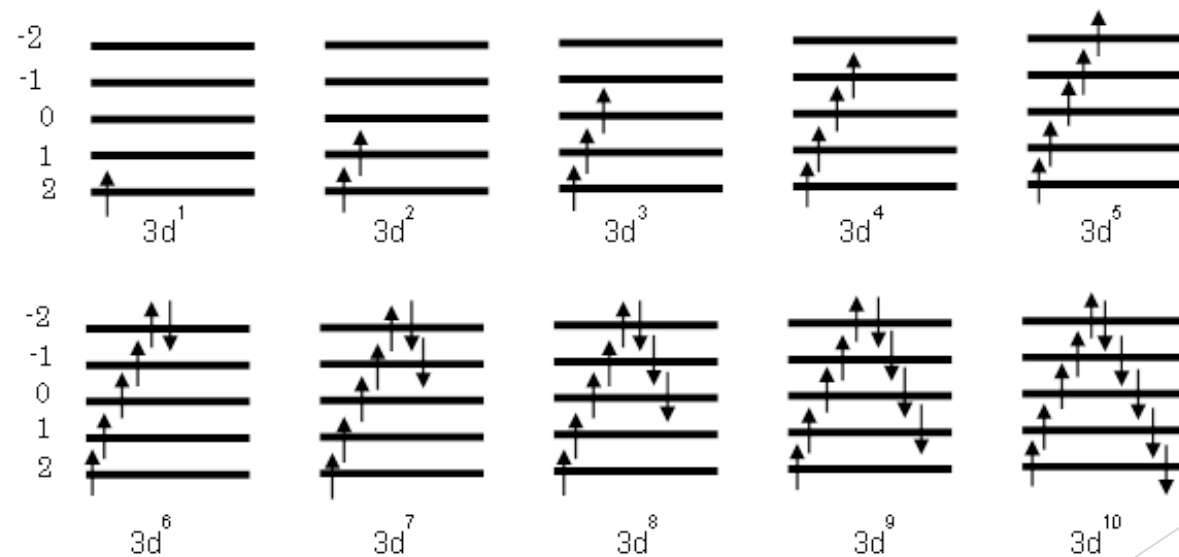


図 2.22 3価の3d遷移金属イオンにおけるフントの規則に従う電子の配置

参考：多電子原子の磁気モーメント

表2.2 3d遷移金属イオンのL, S, J, 多重項, 磁気モーメント

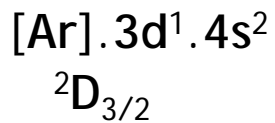
イオン	電子配置	L	S	J	μ_J	μ_S	exp	多重項
Ti ³⁺	[Ar]3d ¹	2	1/2	3/2	1.55	1.73	1.7	² D _{3/2}
V ³⁺	[Ar]3d ²	3	1	2	1.64	2.83	2.8	³ F ₂
Cr ³⁺	[Ar]3d ³	3	3/2	3/2	0.78	3.87	3.8	⁴ F _{3/2}
Mn ³⁺	[Ar]3d ⁴	2	2	0	0	4.90	4.8	⁵ D ₀
Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	0	5/2	5/2	5.92	5.92	5.9	⁶ S _{5/2}
Co ³⁺	[Ar]3d ⁶	2	2	4	6.71	4.90	5.5	⁵ D ₄
Ni ³⁺	[Ar]3d ⁷	3	3/2	9/2	6.63	3.87	5.2	⁴ F _{9/2}

表2.2には、図2.22に示す電子配置のときに各イオンがもつ量子数L, S, J、2.7.6節で計算される磁気モーメント（Jを使った場合とSを使った場合）、実験で得られた磁気モーメントの値を示します。

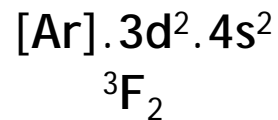
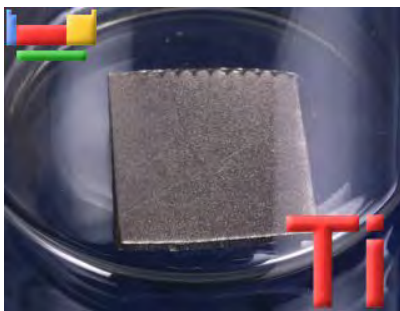
参考：多電子原子の磁気モーメント

3d 遷移金属

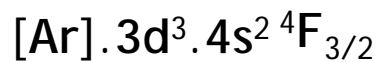
スカンジウム



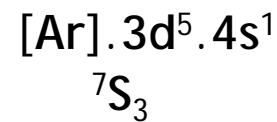
チタン



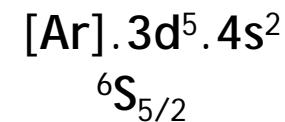
バナジウム



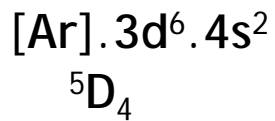
クロム



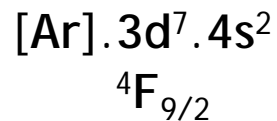
マンガン



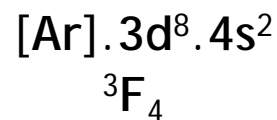
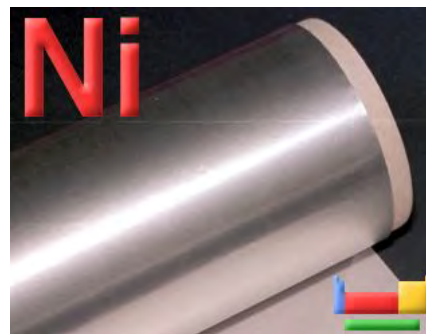
鉄



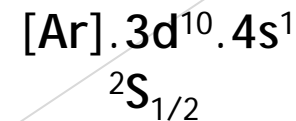
コバルト



ニッケル



銅



参考：多電子原子の磁気モーメント

軌道角運動量とスピン角運動量の寄与

- ▶ 常磁性体の磁化率 χ はキュリーの法則が成り立ち温度 T に反比例します。すなわち

$$\chi = C/T \quad (2.24)$$

- ▶ C はキュリー一定数と呼ばれ、全角運動量量子数 J を用いて

$$C = Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k \quad (2.25)$$

と表されます。 N はイオンの数、 k はボルツマン定数です。

- ▶ 磁化率がキュリーの法則に従う場合、(2.24)式において χ の逆数をとると、 T に比例します。
- ▶ この傾斜から C が求まり、有効磁気モーメント $\mu = g_J \sqrt{J(J+1)}$ が求められます。

参考：多電子原子の磁気モーメント

➤ 3d遷移金属と4f希土類の常磁性

- ▶ 3d遷移イオンの磁気モーメントの実験値と計算値は表2.2に掲げてあります。また実験値は図2.23(a)の白丸で示してあります。
- ▶ 一方、 μ の値は L, S, J がわかれば計算できます。例えばTable2の $V^{3+}(3d^2)$ の場合、 $L=3, S=1, J=2$ なので $g_J=2/3, \sqrt{J(J+1)} = \sqrt{6}$ なので $\mu=1.64$ となりますが3d電子数2の実験値2.8を説明できません。
- ▶ もし、 $L=0$ と仮定すると $g_S=2, \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{2}$ となり、 $\mu=2.83$ となり、実験結果を説明できます。
- ▶ これを「**軌道角運動量の消失**」といいます。

- ▶ これに対して4f希土類イオンの磁気モーメントの実験値は図2.23(b)の白丸です。
- ▶ この場合は、**全角運動量Jを使った計算値(実線)が実験結果をよく再現します**。このように希土類では、**原子の軌道が生き残っている**のです。(ただし、4f電子数6(Sm^{3+})のときはバンブレックの常磁性を考慮しないと実験とは一致しません。)

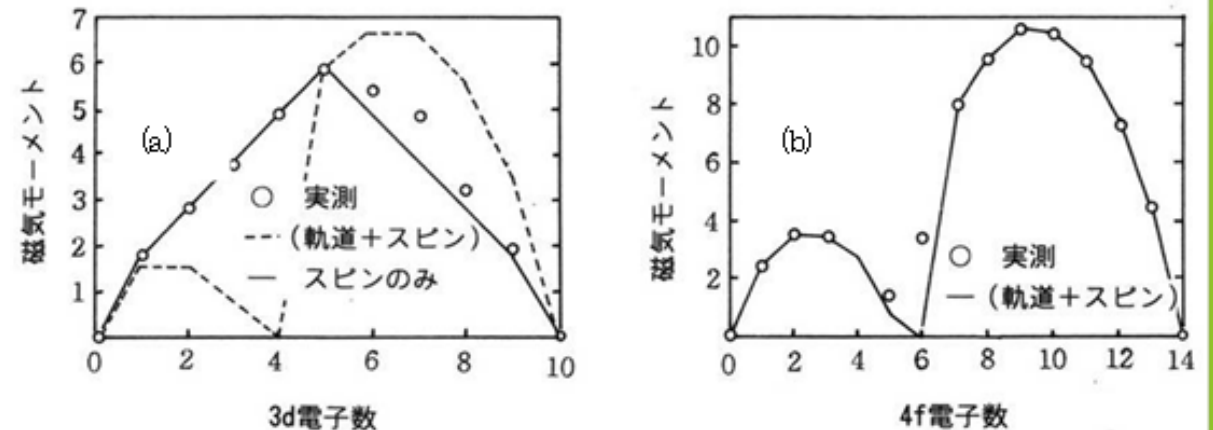


図2.23 磁性イオンの磁気モーメントの実測値と理論値
(a) 3d遷移金属イオンの場合 (b) 4f希土類イオンの場合



第3章の 参考資料

参考：バンド磁性の基礎

バンド分散曲線はなんの役に立つ？

- ▶ Feの Γ - Δ -Hに沿っての分散曲線は、(1) Fe/Au多層膜の磁気光学スペクトルを理解するときおよび、(2) Fe/MgO/Fe TMR素子进行設計するときたいそう役立ちます。
- ▶ 図3.6は、Fe/Au接合においてバンド構造がどのように接続するかを表したものです。Feのバンドで網をかけた範囲には、Auのバンド分散曲線がありませんから、この範囲に励起された電子は、Feの内部に閉じ込められ、Auに進むことができません。一方、Auのバンド構造で網をかけた範囲には、対応する下向きスピンのバンドの分散がないので、AuからFeに上向きスピンの電子は進むことができるけれども、下向きスピンの電子はFeに向かって進めず、Au内に閉じ込められ量子準位をつくります。

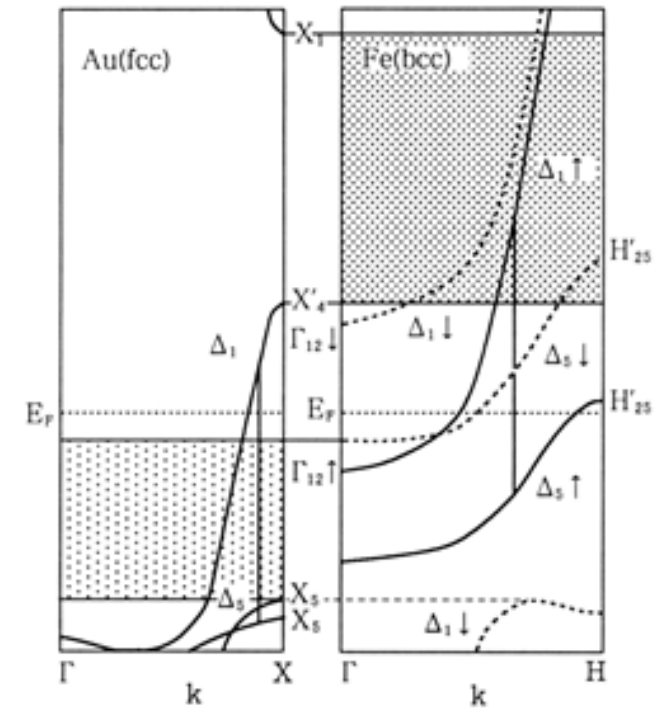


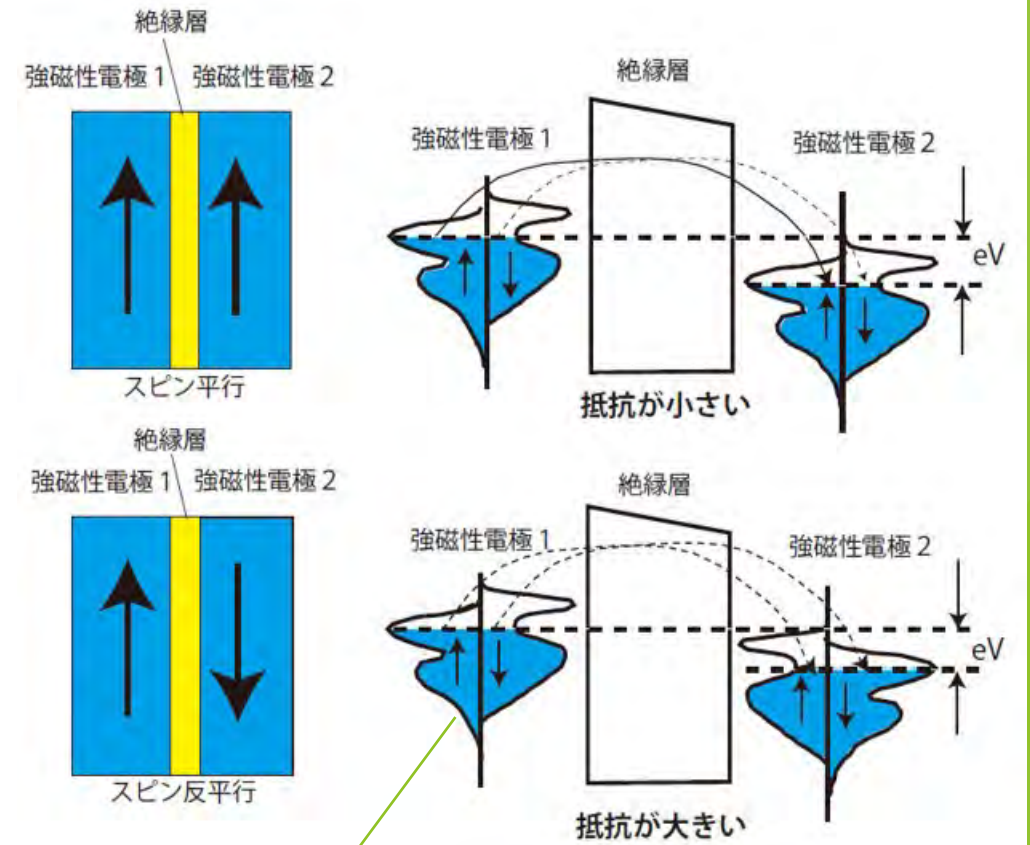
図 3.6 Fe/Au 接合におけるバンド構造の接続

参考：バンド磁性の基礎

スピン偏極状態密度はスピントロニクスに役に立つ？

トンネル磁気抵抗(TMR)を考えるとときに役に立ちます。

- ▶ TMRは磁性体のスピン偏極バンドの状態密度曲線を使って説明されます。
- ▶ フェルミ面における状態密度が上向き スピンと下向きスピンのとで異なります。
- ▶ 両電極のスピンの平行だと、状態密度の大きな状態間の電子移動により低抵抗 になります。
- ▶ 反平行だと、大きな状態と小さな状態の間の移動なので高抵抗になります



金属である鉄やニッケルの磁化の温度依存性が分子場理論で説明できるわけ

- ▶ 鉄やニッケルの3dバンドは、図3.5(a)に示すように波数に対してエネルギーが大きく変化する広い3dバンドと、波数を変えてもエネルギーがほとんど変化しない狭いバンドから成り立っています。幅の狭いバンドは、局在性の強いバンドです。つまり、3d遷移金属の電子密度は結晶全体に広がる成分と、原子位置付近に局在する成分から成り立っています。
- ▶ 原子付近に振幅をもつ成分に関しては、局在電子的に振る舞うと考えることができます。そのことは、実験で得られた磁化曲線が $S=1/2$ でよくフィットできることにも見られます。
- ▶ ちなみに、MB. Stearnsは、Feに不純物を添加したときのメスバウア効果の研究から、不純物の磁気モーメントが、Feからの距離に応じて振動的に変化していることを見出しました。これに基づいて、鉄には局在3d電子と遍歴3d電子とがあって、遍歴3d電子が間接交換(RKKY)相互作用を通じて局在3d電子のスピンをそろえるために強磁性になるという解釈をしました。遍歴電子磁性も物理的にはいろいろな解釈ができるようです。

参考：バンドモデルと局在電子モデル

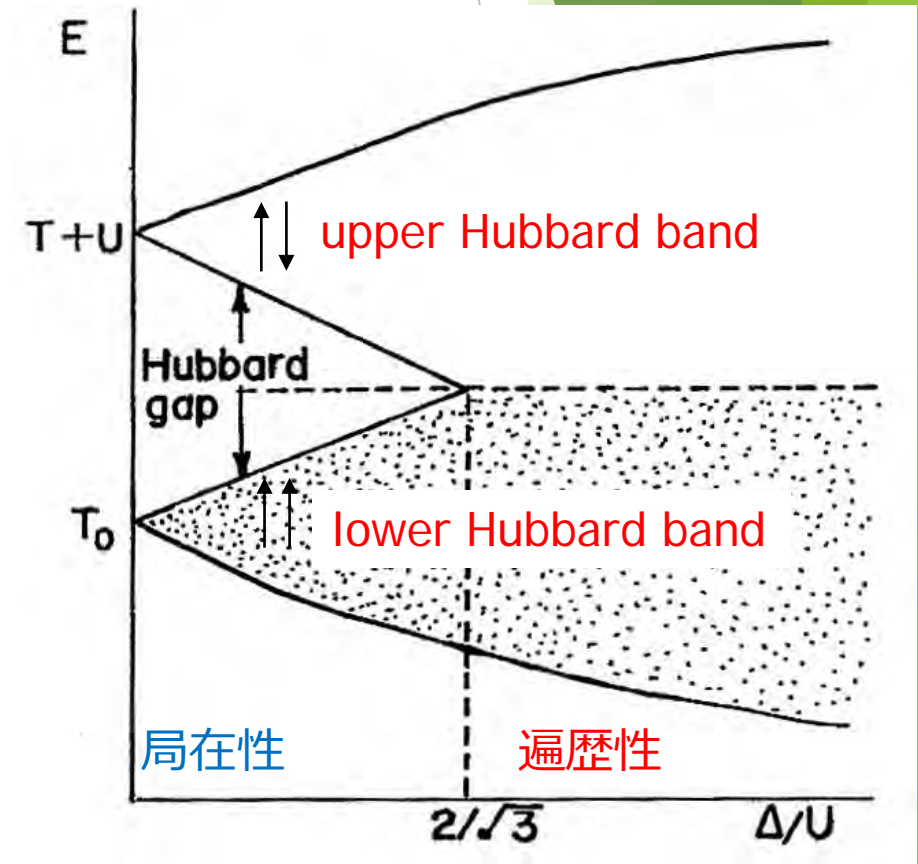
鉄は遍歴電子、鉄の酸化物は局在電子 何が両者を分けているか？

- ▶ 遍歴電子で考えるか、局在電子で考えるかの分かれ目は、バンドの幅 W 、すなわち電子の動きやすさと、**電子相関 U** すなわちクーロン相互作用の強さのどちらが優勢かで決まります。これをハバードモデルといいます。
- ▶ 3d電子系は不完全内殻をもっているなので、単純に考えれば3dバンドは部分的にしか満ちておらず、金属的な電気伝導を示すはずですが、しかし、電子が隣の原子のある軌道に移ろうとすると、すでにその軌道に電子が1個占有しているなら、同じスピンの電子が移ってきて同じ軌道に入れないので、別の空いた軌道を占めるのでエネルギーの増加はないのですが、逆向きスピンの電子が移ってくると、同じ軌道に入ることができるためクーロン相互作用が強くなり、**電子相関 U だけ高いエネルギーが必要になります。**
- ▶ もし**バンド幅 W が U より十分大きいならば、電子が移動したほうがエネルギーを得るので金属的**になりますが、 W が U より小さいと、電子の移動が妨げられ、電子は原子位置に局在するのです。これをモット局在と言います。ワイドギャップの酸化物などでは、金属に比べバンド幅が狭いので、局在しやすいのです。

参考：バンドモデルと局在電子モデル

ハバードモデル

- ▶ バンドモデルに電子相関 U を導入する手法がハバードモデルである。
Fig. 3は、横軸を Δ/U にとったとき、電子のエネルギー準位が Δ/U に対しどのように変わるかを示した図である。
ここに Δ は**バンド幅**で電子の移動のしやすさの尺度である。 T_0 は満ちたバンドの平均エネルギーである。
- ▶ バンド幅が電子相関エネルギーに比べ十分小さなとき、すなわち、 $\Delta/U \ll 2/\sqrt{3}$ のときは**禁制帯**が現れ、系は絶縁体となる。 $\Delta/U \rightarrow 0$ は**局在性**の強い極限で、電子移動が起きるには U だけ余分のエネルギーが必要である。このため、電子は原子付近に束縛され、局在電子系として振る舞う。





第4章の 参考資料

Q&A

いったん飽和させた磁性体をどうすれば元の状態に戻せるか？

- ▶ 交流消磁法によって戻すことができます。交流磁場を加え、その振幅を徐々に小さくしていくと図4.8のように、ヒステリシスループがスパイラル状に小さくなり、ついには初磁化状態に戻るのです。
- ▶ ブラウン管式のカラーモニターでは、電子ビームのガイドであるシャドウマスクが地磁気の影響を受けて磁化し色むらが生じるので、これを防ぐために、スイッチオンの際に画面の周辺に巻いたコイルに数msで漸減する交流電流を流し消磁していました。

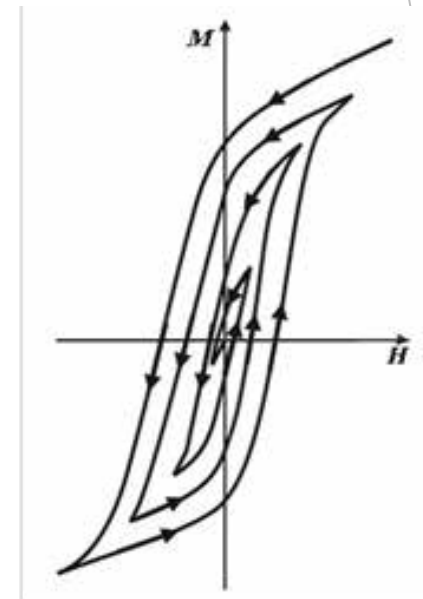


図 4.8 交流消磁の消磁過程

誘導磁気異方性

- ▶ 磁性体の成長時に誘導される磁気異方性です。磁場中で成膜する場合、基板結晶と格子不整合のある薄膜を成膜する場合、スパッタ成膜の際に特定の原子対が形成される場合などがあります。
- ▶ たとえば、光磁気記録に用いるアモルファス希土類遷移金属合金薄膜(たとえばTbFeCo)は、垂直磁気異方性を示します。アモルファスは本来等方的なのに異方性が生じるのは、スパッタ時に面直方向に希土類の原子対が生じることが原因とされます。さらに、希土類を系統的に変えると軌道角運動量に対応して磁気異方性に変化が見られることから単一原子の磁気異方性も重要な働きをしていると考えられます。

結晶磁気異方性の起源

- ▶ **スピン軌道相互作用**があるためです。結晶磁気異方性があるということは、スピンの結晶の対称性を感じているということを意味します。そのメカニズムには、古典的な磁気双極子間に働く**静磁的な相互作用**と、スピン角運動量と軌道角運動量の間で働く量子的な**スピン軌道相互作用**のいずれかが考えられますが、多くの研究の結果、磁気双極子相互作用は実測値の1/100以下の大きさであり、磁気異方性発現の原因にはなり得ないことが明らかになっています。
- ▶ 遷移金属の軌道磁気モーメントは消失しているとされていますが、実際にはわずかながら生きています。hcp構造のCoについて、XMCD(X線磁気円二色性)を使って求めた軌道磁気モーメントの実験値はおよそ $0.15\mu_B$ です。第1原理(近似や経験的なパラメータ等を含まない)バンド計算から求めた理論値はおよそ $0.08\mu_B$ で実験値の約半分となっていますが、軌道が生き残っていることを示しています。
- ▶ 第1原理計算で磁気異方性を求めることは大変むずかしいとされます。Ry(リドベリ=13.6eV)単位のエネルギー固有値の差をとって μeV の異方性を求めなければならないからです。

Feは立方晶で等方的なのに、図4.9の磁化曲線が結晶方位によって折れ曲がりかたが違うわけ

- ▶ 磁壁移動のしかたが方位によって異なるのです。[100]方向に磁界を加えると、図4.11に示すように磁場方向に磁化を向けている磁区の体積が増加するように180°磁壁や90°磁壁が移動して、ついに単磁区になって飽和磁化状態になります。磁壁移動を妨げるエネルギー障壁がなければ、この磁壁移動は極めて弱い磁場で終了します。これが図4.9の[100]方向の磁化曲線に対応します。
- ▶ 一方、磁場を[100]方位から45°に傾いた[110]に加えた場合、図4.12のように[100]およびそれに垂直な[010]方向の磁化をもつ磁区は等価ですから、両磁区の体積を増加するよう磁壁が移動し、極めて弱い磁場によってこの2種類の磁区のみで埋められます。このときのH方向の磁化成分は飽和磁化 M_s の $1/\sqrt{2}=0.71$ です。磁場を増加すると磁化は縦軸から離れ磁化回転しながら飽和に向かいます。

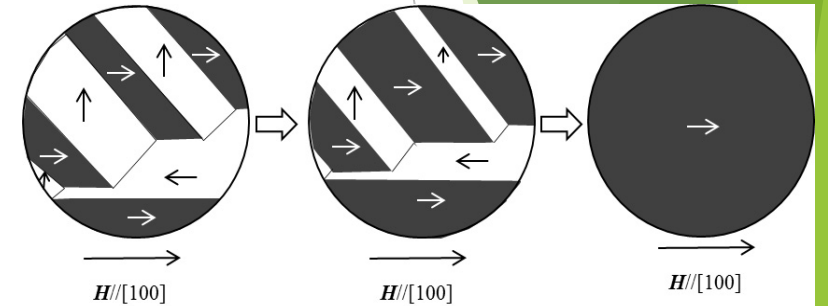


図4.11 Fe[100]方向に磁界を印加した時の磁壁移動と磁気飽和。弱い磁界で飽和磁化に達する

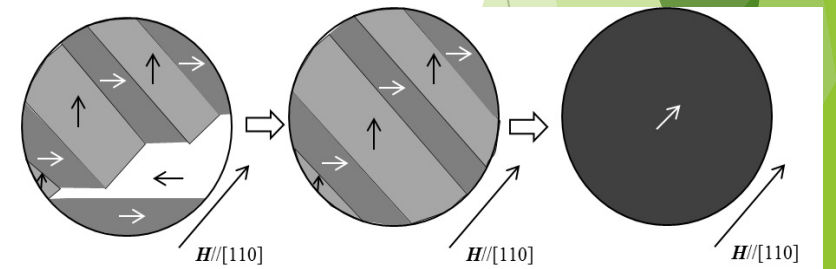


図4.12 Fe[110]方向に磁界を印加した時は、磁壁移動によって[100]磁区と[010]磁区が埋め尽くし磁化が $M_s/\sqrt{2}$ をとった後、磁化回転が起きて飽和磁化状態に達する。

残留磁化のなぞ

- ▶ 磁気ヒステリシスにおいて飽和に達したのち磁場をゼロにしても残っている磁化を残留磁化ということは前に述べました。飽和磁化に対する残留磁化の比を角形比と呼び、磁気記録においても永久磁石においてもこれが1に近いほどよいとされます。残留磁化状態とはどんな状態なのでしょう。
- ▶ 磁氣的に飽和した単磁区の状態から磁界を減じるときの磁区の様子を模式的に表したのが図4.16です。図4.16(a)の単磁区状態は磁極が生じ反磁場によって静磁エネルギーが高く不安定なのですが、外部磁界によって無理やり単磁区にされているのです。

従って、外部磁場を減じると、反磁場を減じるさまざまな磁化方向の磁区が核発生しようとしませんが、4.6に述べたように磁気異方性が強いと核発生が抑制されます。いったん核ができると磁壁移動と磁化回転によって図4.16(b)のような状態になります。ここで、磁壁のピンニングサイトがあると逆方向の磁区は十分に成長できず、磁場をゼロにしても図4.16(c)のような磁化は打ち消されないで残ると考えられます。これが残留磁化です。

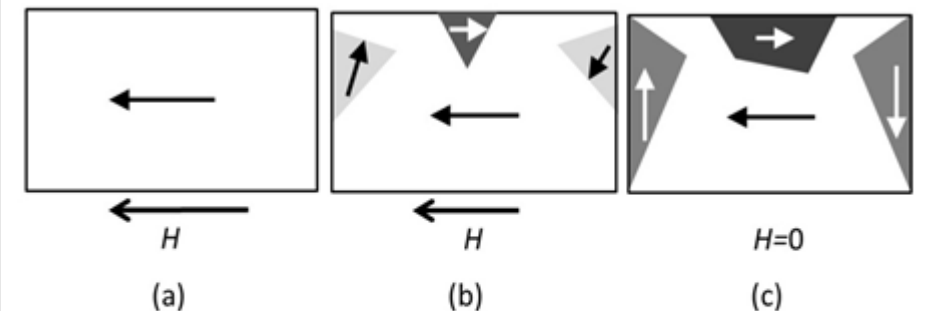


図 4.16 磁気飽和状態から磁界を減らしていくと、さまざまな磁化方向の磁区が核発生し、成長するが、もとの状態には戻れない。

磁化反転の臨界磁場はどうやって導くことができるのですか

- ▶ 磁気異方性エネルギーと磁場中の磁化のエネルギーの和が不安定になるときの磁場の値を計算します。
- ▶ 図4.19に示すように、x軸が磁化容易方向であるような磁性体を考え、磁化容易軸から α だけ傾いた方向に磁場を印加します。このとき、磁化 M_s は磁化容易軸から β だけ傾いているとします。磁性体の持つエネルギー E_u は次式で表されます。

$$\begin{aligned} E_u &= K_u \sin^2 \theta + M_s H \cos(\alpha - \theta) \\ &= K_u \sin^2 \theta + M_s H_{\parallel} \cos \theta - M_s H_{\perp} \sin \theta \end{aligned} \quad (4.6)$$

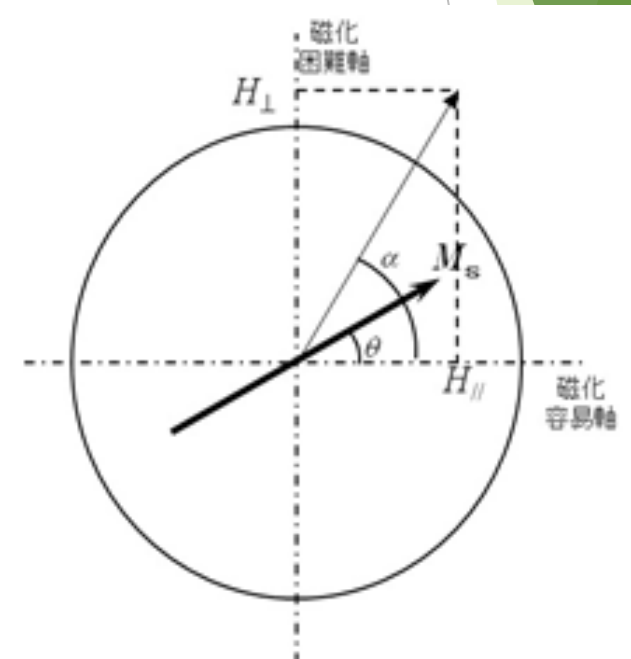


図 4.19 単磁区磁性体の磁化回転メカニズムを理解するための模式図

アステロイド曲線

(4.6)が極小になる条件および不安定になる条件は

$$\frac{\partial Eu}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial^2 Eu}{\partial \theta^2} = 0$$

これより $(2K_u/Ms)\sin\theta\cos\theta - H_{\parallel}\sin\theta - H_{\perp}\cos\theta = 0$

および $(2K_u/Ms)(-\sin^2\theta + \cos^2\theta) - H_{\parallel}\cos\theta + H_{\perp}\sin\theta = 0$ を得ます。

ここで $H_K = 2K_u/Ms$ と置き、連立して解くことによって

$$H_{\parallel} = -H_K\cos^3\theta, \quad H_{\perp} = H_K\sin^3\theta \quad (4.7)$$

が得られます。 $\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$ を用いると、式(4.5)が導かれました。これをプロットしたのが図4.17です。

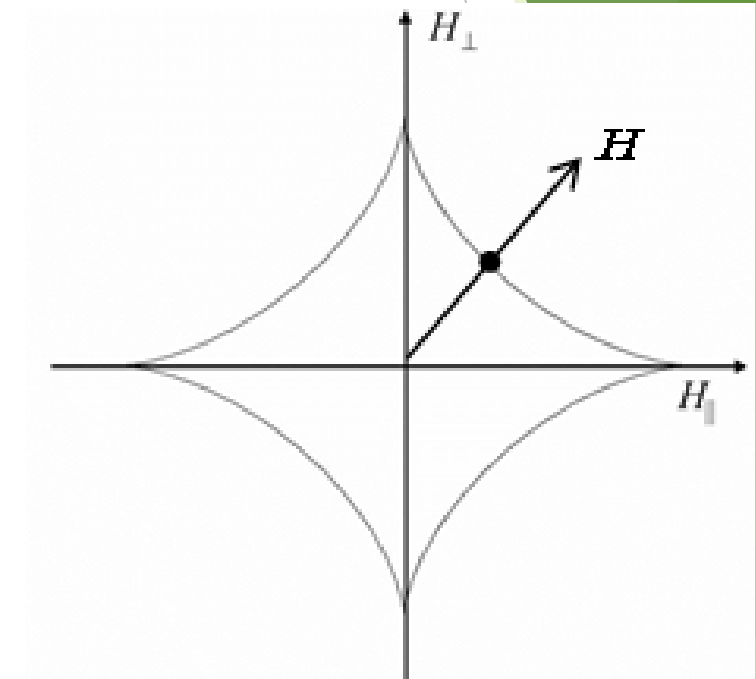


図 4.17 磁化反転の臨界磁界曲線

超常磁性限界

- ▶ 室温の熱擾乱 $kT \sim 25\text{meV}$ があると、強磁性磁化があたかも常磁性体の磁気モーメントのように揺らいで減磁します。これが超常磁性状態です。図の黒いモザイクのピースが、歯が抜けるように1つずつ反転していき記録は保持できないのです。これを超常磁性限界とび、記録密度向上に立ちはだかる大きな障壁になっています。
- ▶ 磁気記録が10年間安定であるためには、 $K_u V/kT$ が60以上ほしいといわれています。 K_u の大きなCoでも $K_u V/kT \sim 6.4$ ですから記録の保持には不十分であり、もっと異方性の大きなFePtなどの開発が進められているのです。

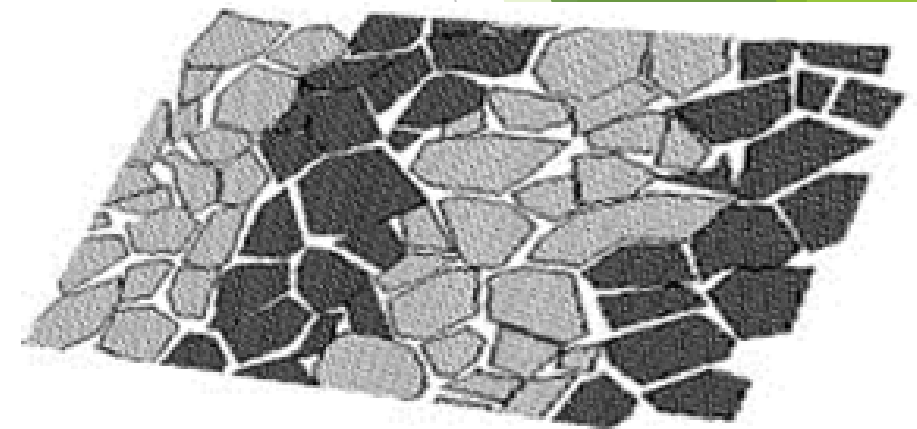


図 4.20 ハードディスクの媒体は多数の磁性ナノ粒子からできている。



第5章の 参考資料

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。

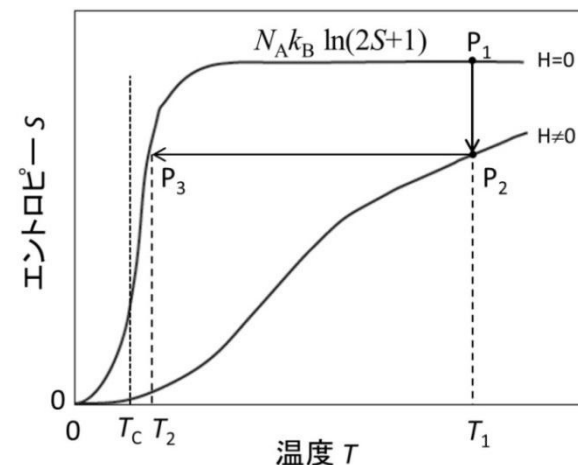


図5.7 常磁性体のエントロピー曲線と断熱消磁

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。

参考：常磁性体と光

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。

参考：常磁性体と光

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。

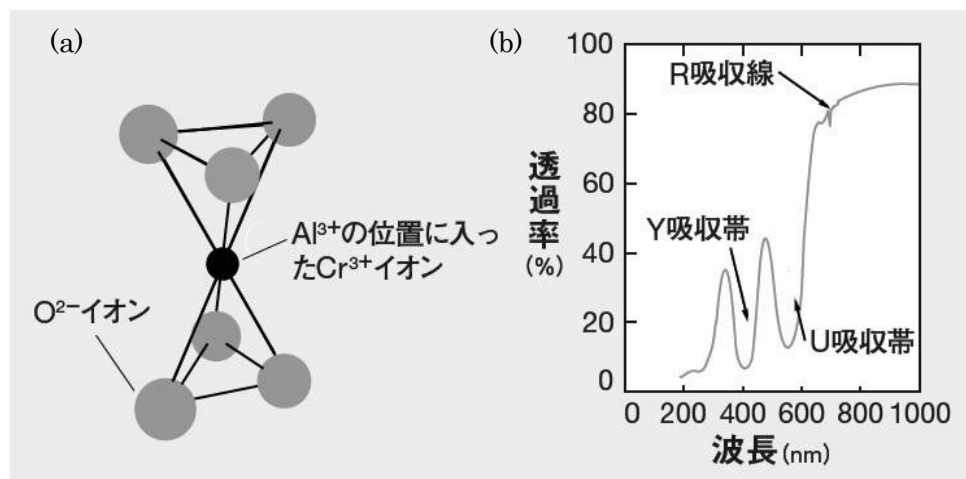


図5.8 (a)ルビーにおける Cr^{3+} イオンを囲む O^{2-} イオンの配位と、(b)ルビーの透過率スペクトル

磁気共鳴

- 磁気共鳴とは、磁場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・ミュオンのスピが使われ、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) と核磁気共鳴 (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	13.554M Hz	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、

$$d^2M_x/dt^2 = -\gamma^2 H_0^2 M_x, \quad d^2M_y/dt^2 = -\gamma^2 H_0^2 M_y$$

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。

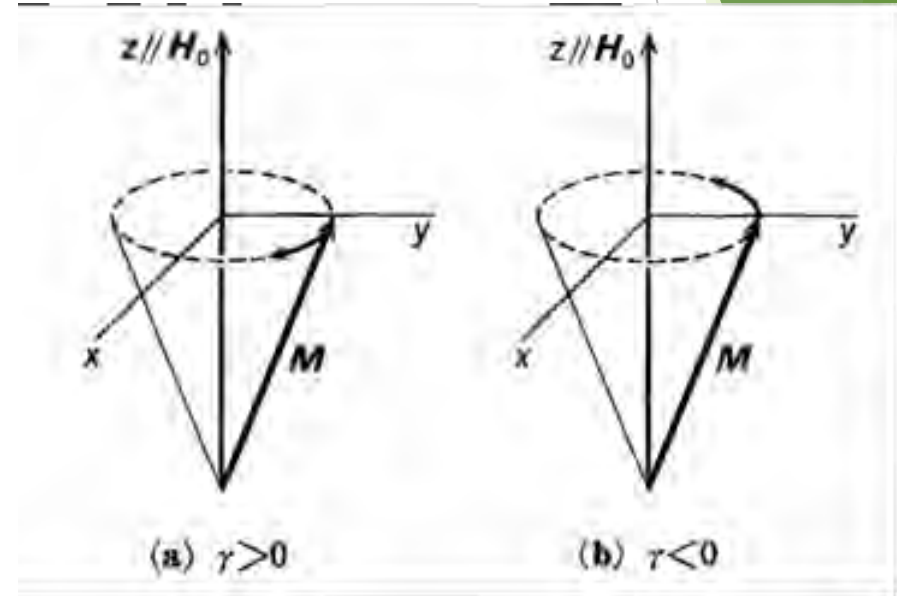


図 5.14 磁界中に置かれた磁気モーメントの運動 (ラーモア歳差運動)

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

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

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。

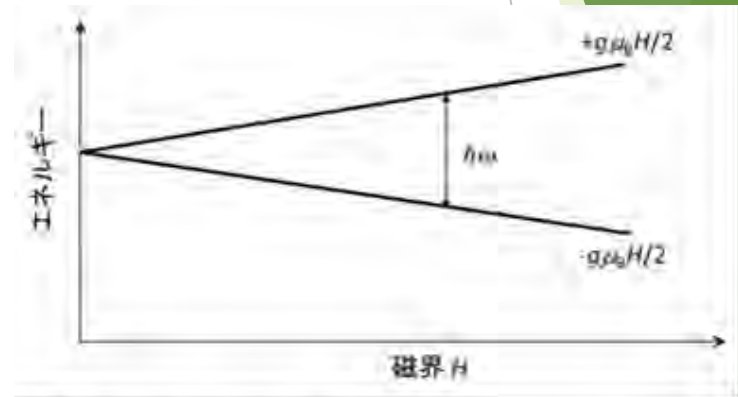
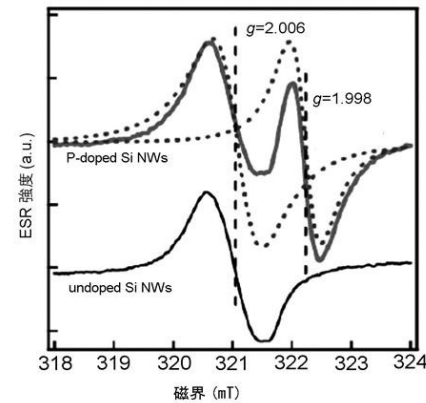
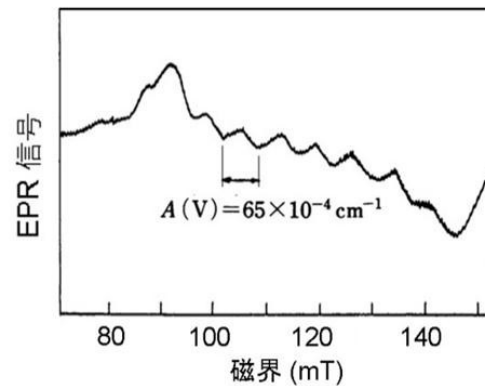
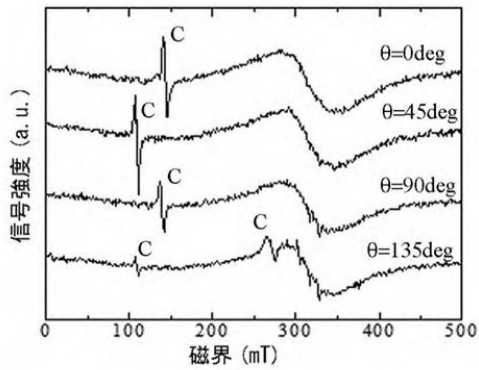
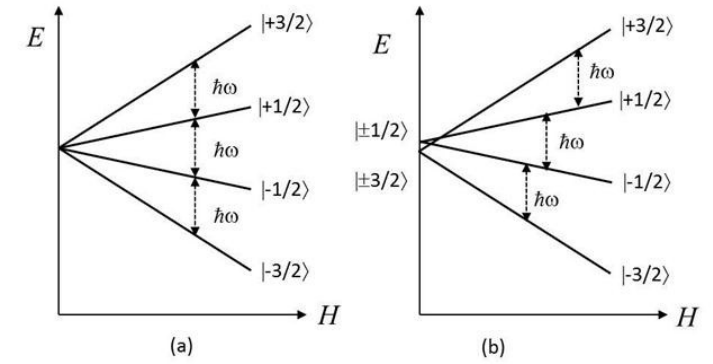


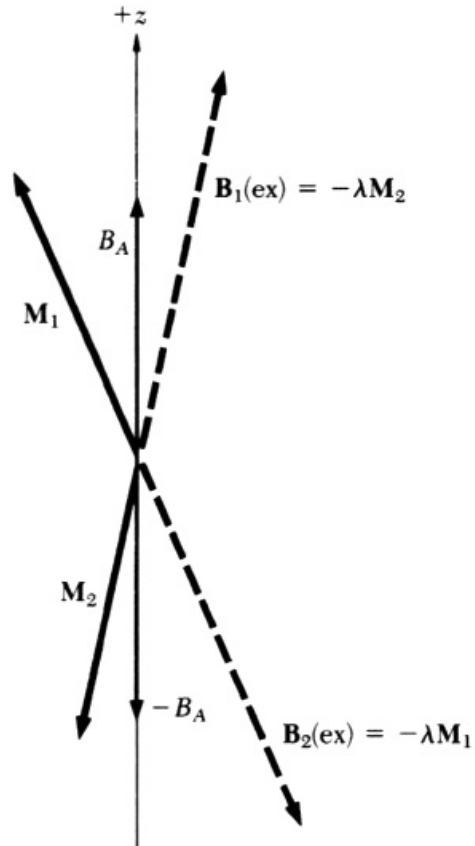
図5.15 ゼーマン分裂とEPR

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る



反強磁性共鳴



- ▶ 反強磁性共鳴における有効磁場
部分格子の磁化 M_1 は磁場 $-\lambda M_2 + B_A z$ を受ける。磁化 M_2 は $-\lambda M_1 - B_A z$ を受ける
- ▶ M_1 と M_2 の間の交換相互作用を分子場近似で扱うと交換磁場は
 $B_1(\text{ex}) = -\lambda M_2$; $B_2(\text{ex}) = -\lambda M_1$
で与えられる。ここに $\lambda > 0$ である。

- ▶ 運動方程式を立て、解の存在する永年方程式は

$$\begin{vmatrix} \gamma(B_A + B_E) - \omega & \gamma B_E \\ \gamma B_E & \gamma(B_A + B_E) + \omega \end{vmatrix} = 0$$

ここに $B_E \equiv \lambda M$

- ▶ 反強磁性共鳴周波数は

$$\omega_0^2 = \gamma^2 B_A (B_A + 2B_E)$$

結晶 周波数		CoF ₂	NiF ₂	MnF ₂	FeF ₂	MnO	NiO
GHz		855	933	260	1580	828	1090

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単位で表します。

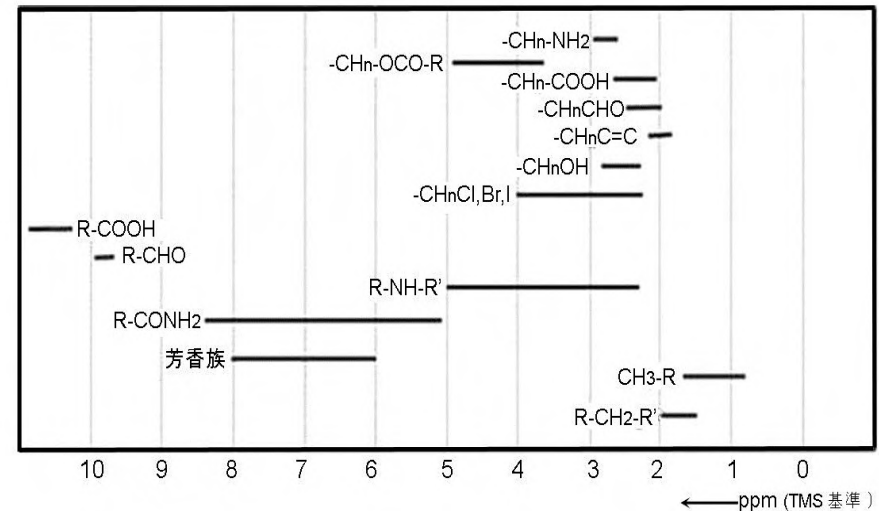


図5.20 さまざまな化学種における¹Hの化学シフト (TMSを基準として、ずれの割合をppm単位で表示)

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、試料を磁場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が、測定に時間がかかりました。
- ▶ いまでは、磁場の中に試料を置き、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となり、NMRの有用性が高まりました。

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 T_1 ）と位相の緩和（緩和時間 T_2 ）を測定しています。観測したい対象の性質に応じて、 T_1 強調画像、 T_2 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、傾斜磁場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場のもとでは、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方向に傾斜した磁場を使い、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。

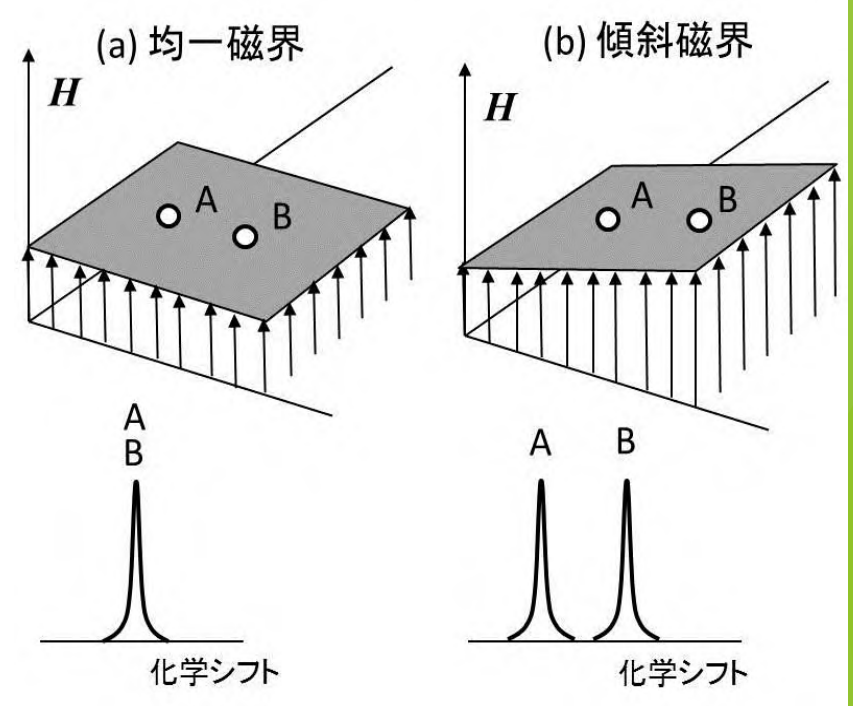


図5.21 傾斜磁界による位置情報への変換

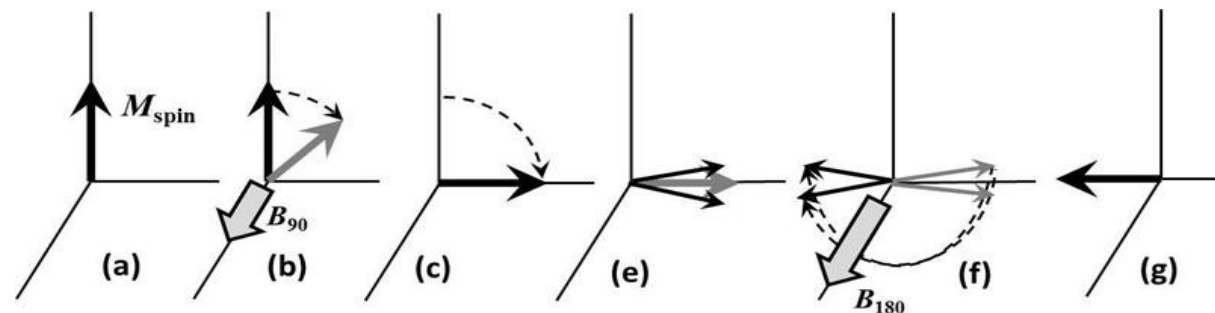
合成反強磁性(SAF)

- 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。

参考：磁気共鳴

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場（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場がばらつくため、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。



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。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[kOe]の磁場を加えたときの磁化は、8.61[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ZrZn₂という金属間化合物をつくと、 $T_c=21.3\text{K}$ 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。