

磁性工学特論050519

第5回 弱い磁性：常磁性と反磁性

佐藤勝昭

復習コーナー(第4回の問題)

磁性体において初磁化状態で磁化が0である理由と、磁場により飽和する理由を述べよ。

- 初磁化状態で磁化がないのは、静磁エネルギーを下げるため全体がさまざまな方向の磁化をもつ磁区に分かれ、全体の磁化が打ち消されているからである。(正解者:二村、山根、湯舟、堀越、石田、藤井宏、藤原、小山、山本)
- 磁界を印加すると、磁壁移動が起きて、磁界と平行な磁化をもつ磁区が広がる。ある程度磁壁移動が進むと、磁化回転が起きて、全体が単磁区になり、これ以上磁化は増大しない。これが飽和である。(正解者:二村、湯舟、石田、藤原、小山、山本)

本日の学習

弱い磁性

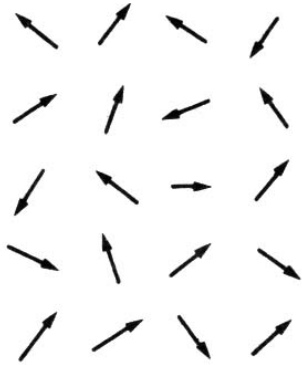
- 常磁性
 - ランジェバンの常磁性
 - パウリの常磁性
 - バンブレックの常磁性
- 反磁性
 - ランダウの反磁性

常磁性の説明

- 常磁性というのは英語のparamagnetismの和訳*である。
- ランジェバンの常磁性
磁界を加えないと、原子磁気モーメントはバラバラな向きを向いているが、磁界を加えると、磁気モーメントの向きが磁界に平行(parallel)になろうとして回転し、全体として正味の磁化を生じる現象である。
- パウリの常磁性
スピン常磁性は、非磁性金属において↑スピンのバンドと↓スピンバンドが分裂することによって生じる磁性で、フェルミ縮退のある系では磁化率の温度変化がほとんどないような常磁性を示す。

*磁界を加えて初めて磁化が生じるので、この和訳はmisleading

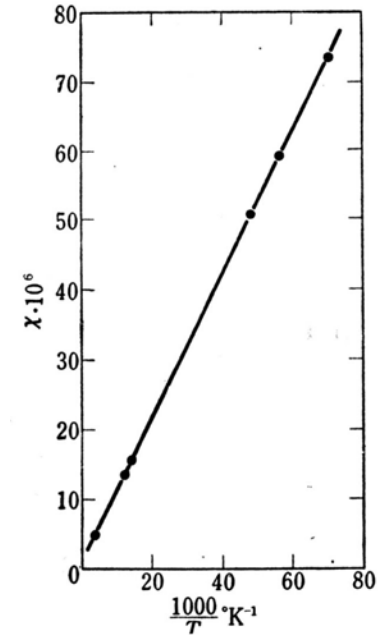
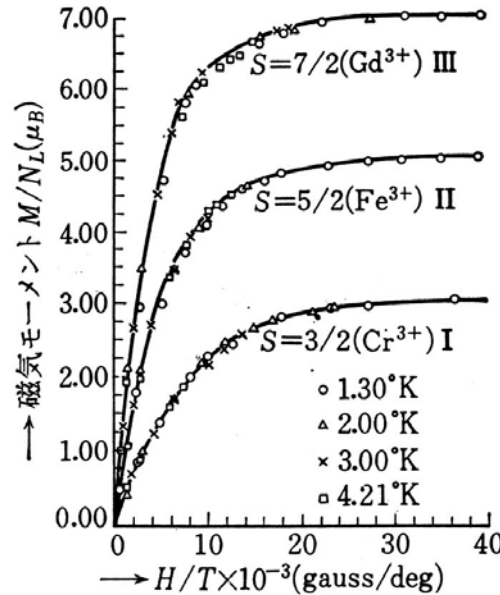
ランジェバンの常磁性



(a) 磁界のない場合
磁気モーメントは完全にランダムな向きを向く



(b) 磁界のある場合
磁気モーメントが少しずつ磁界方向に向き、全体として磁化をもつ



(佐藤・越田: 応用電子物性工学)

$$M(y) = NJg\mu_B B_J(y)$$

$$y = Jg\mu_B\mu_0 H / kT$$

Brillouin関数:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right)$$

常磁性塩の磁気モーメントのH/T依存性
(Henry: PR 88 ('52) 559)

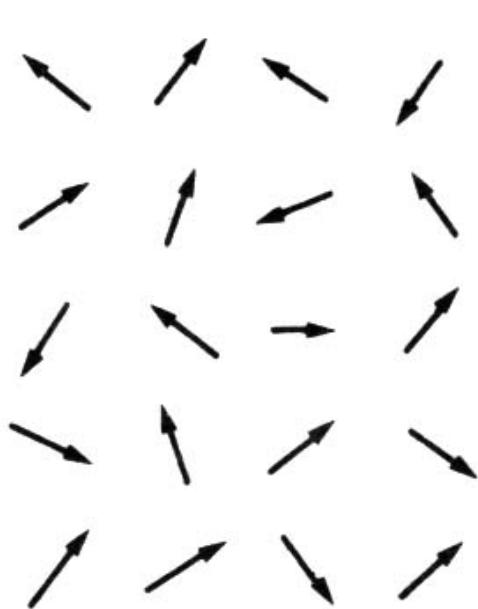
強磁界、低温では常磁性磁化は飽和する

キュリーの法則 $\chi = C/T$ の例
CuSO4.K2SO4.6H2O

(中村伝: 磁性より)

戻る

ランジェバンの常磁性



(a) 磁界のない場合
磁気モーメントは
完全にランダムな
向きを向く

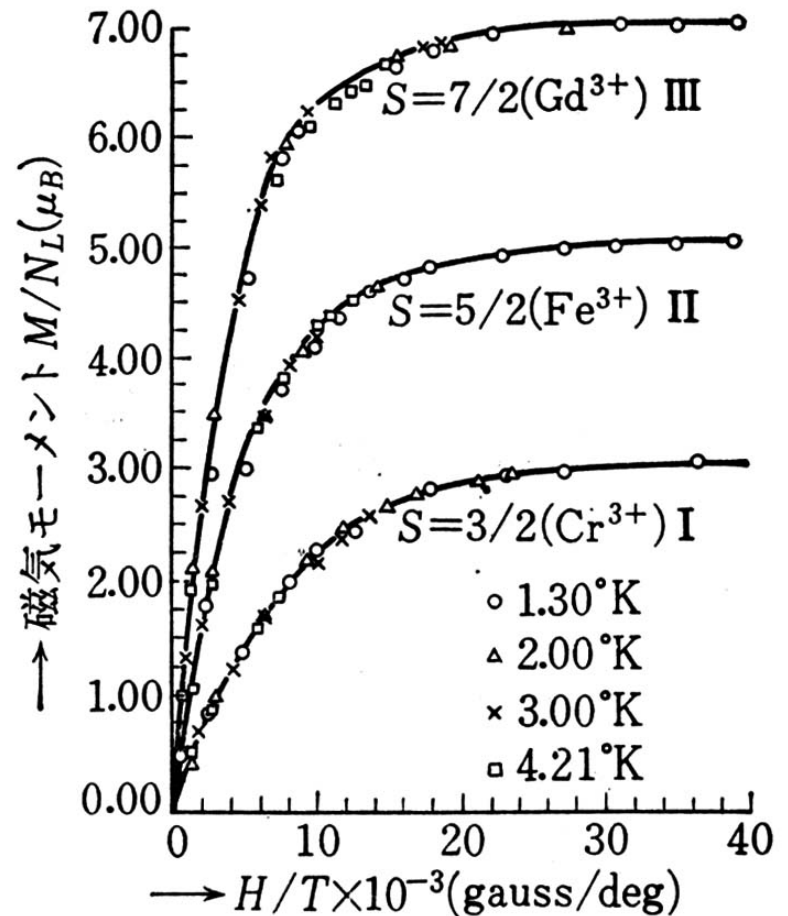


(b) 磁界のある場合
磁気モーメントが少し
ずつ磁界方向に向き、
全体として磁化をもつ

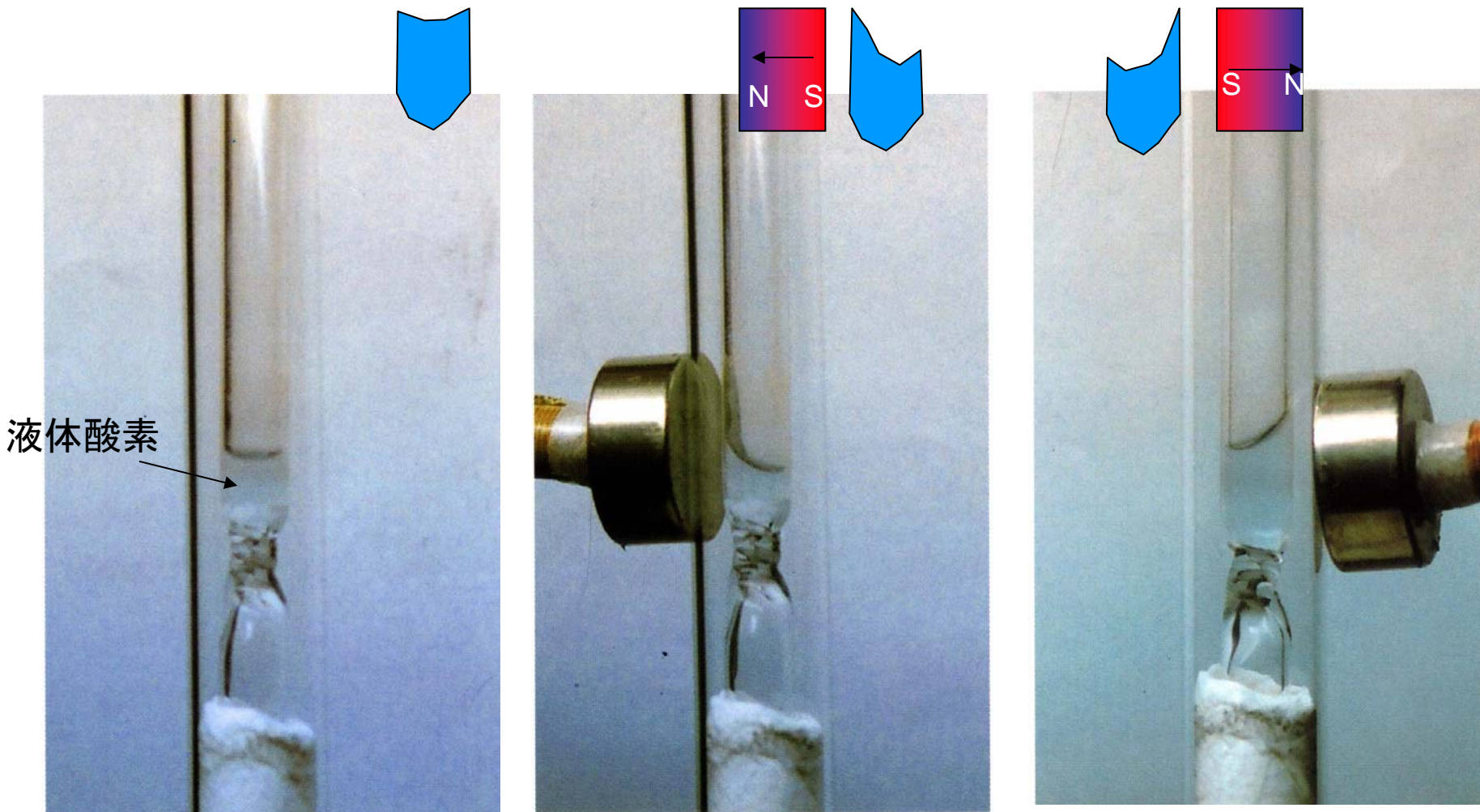
参考

ブリルアン関数に従う常磁性磁化曲線

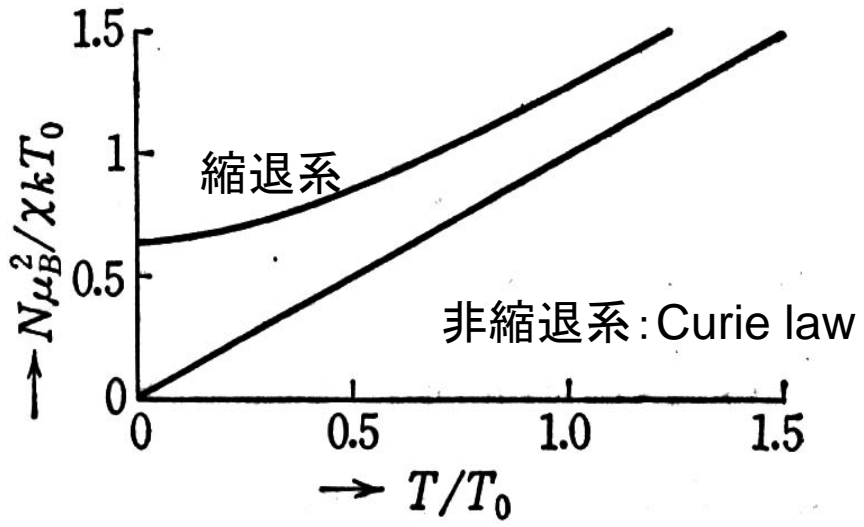
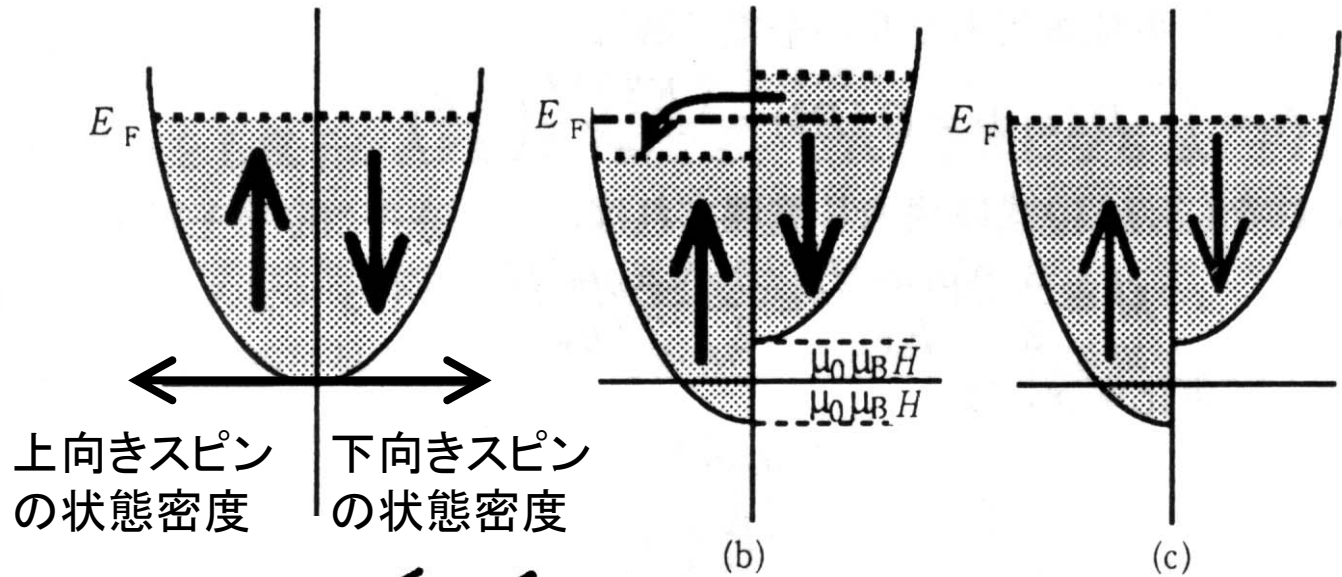
- 常磁性塩の磁気モーメントの H/T 依存性
(Henry:PR 88 ('52) 559)
- 強磁界、低温では常磁性磁化は飽和する



低温で常磁性体は磁石にくっつく <液体酸素の常磁性>



パウリのスピン常磁性の説明図



山田、佐藤、伊藤、佐宗、沢田著
機能材料のための量子工学

(永宮・久保「固体物理学」より)

常磁性の応用

- 常磁性共鳴
ESR(電子スピン共鳴)
レーザー(マイクロ波のレーザー)
NMR(核スピン共鳴)
- 断熱消磁による冷却
- 固体レーザー(常磁性イオンの光学現象)

磁気共鳴

- 磁気共鳴法：微量の点欠陥のキャラクタリゼーションに力を発揮する。
- 磁気共鳴：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。
- 電子・原子核・ミュオンのスピンがあり、それに対応して、磁気共鳴には電子スピン共鳴（ESR）、核磁気共鳴（NMR）、ミュオンスピン共鳴（ μ SR）がある。

スピン共鳴

- 1945年BlochのグループがNMRの理論と実験に成功 (Stanford大)
- 1945年Purcellがスピン共鳴緩和の古典論を、Bloembergenがスピン緩和の量子論を確立 (Harvard大)
- 1945年Zavoisky(ソ)が電子常磁性共鳴を発見

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

EPRとNMR

- EPR : 感度= 10^{14} spin/cm³; FT-ESRは更に高感度
 - 共鳴位置、線幅、緩和時間(T1, T2)
- NMR: 感度低い→最近のFTNMRにより同程度
- 二重共鳴法
 - ENDOR: ESRを用いてNMRを見る
 - ODMR: 光吸収・発光をモニタとしてESRを見る
 - ODENDOR: 光吸収をモニタとしてENDORを見る

EPR

Larmor回転

- $dM/dt = \gamma[M \times H_0]$

- $H_0 // z$ とすると

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

- 固有振動数

$$\omega = |\gamma| H_0$$

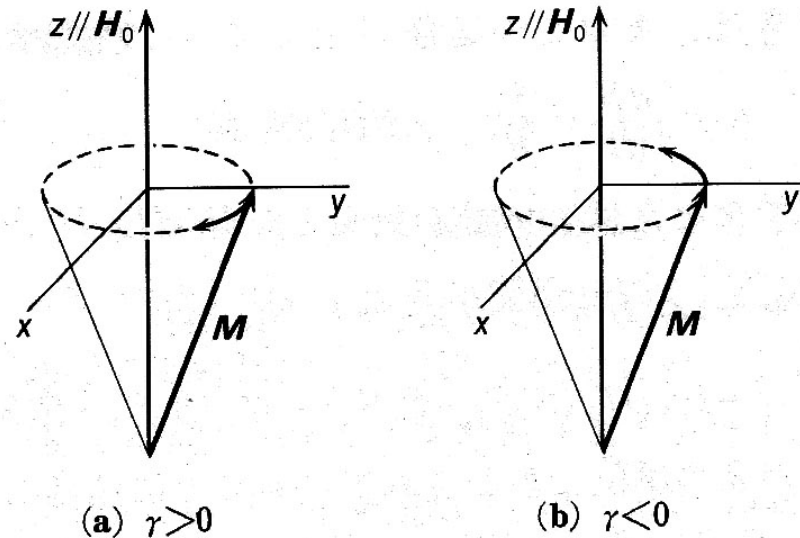
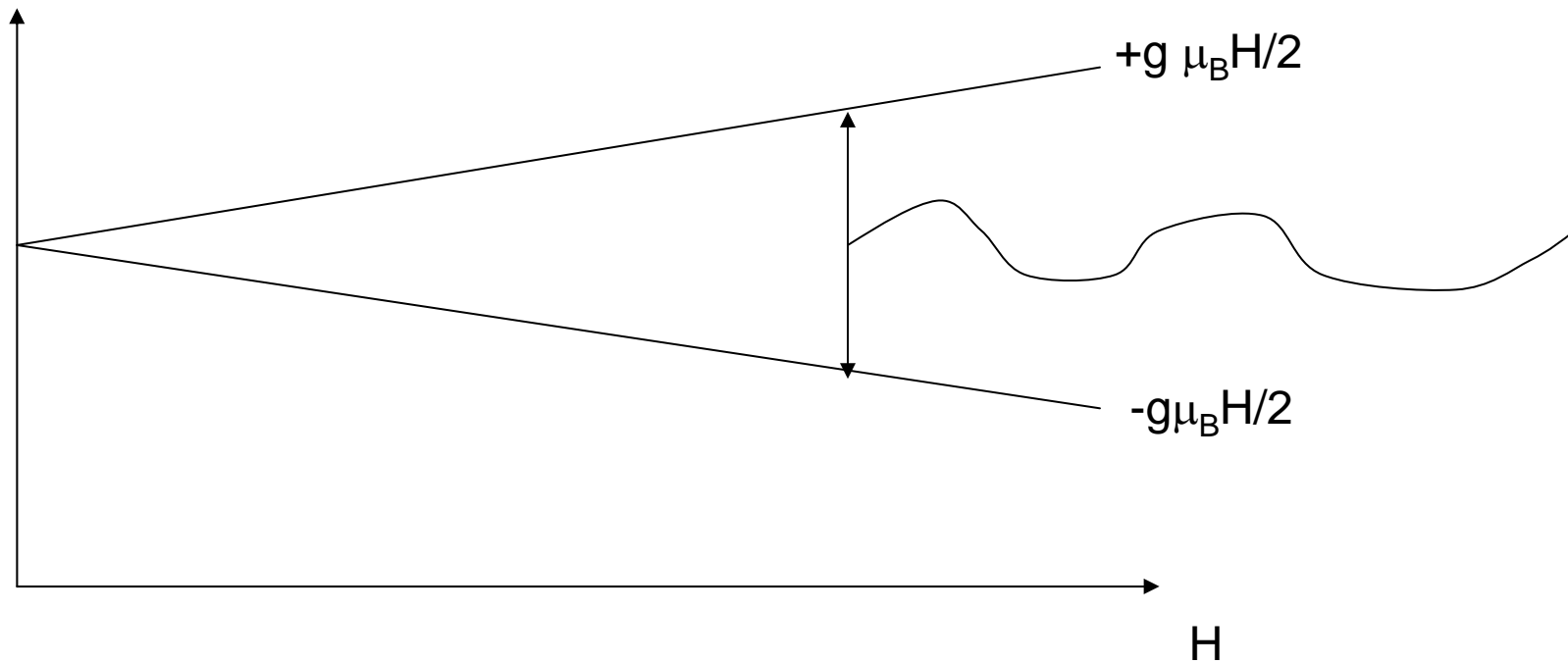


図 1・2 Larmor 回転のモデル図。電子スピンは(b)のように動く。

EPR

電子スピンの場合

- $\gamma_e = (\text{電子磁気モーメント}) / (\text{電子のスピン角運動量}) = -g_e e \mu_B \mathbf{S} / \hbar \mathbf{S} = -g_e e / 2mc$
- ゼーマン分裂



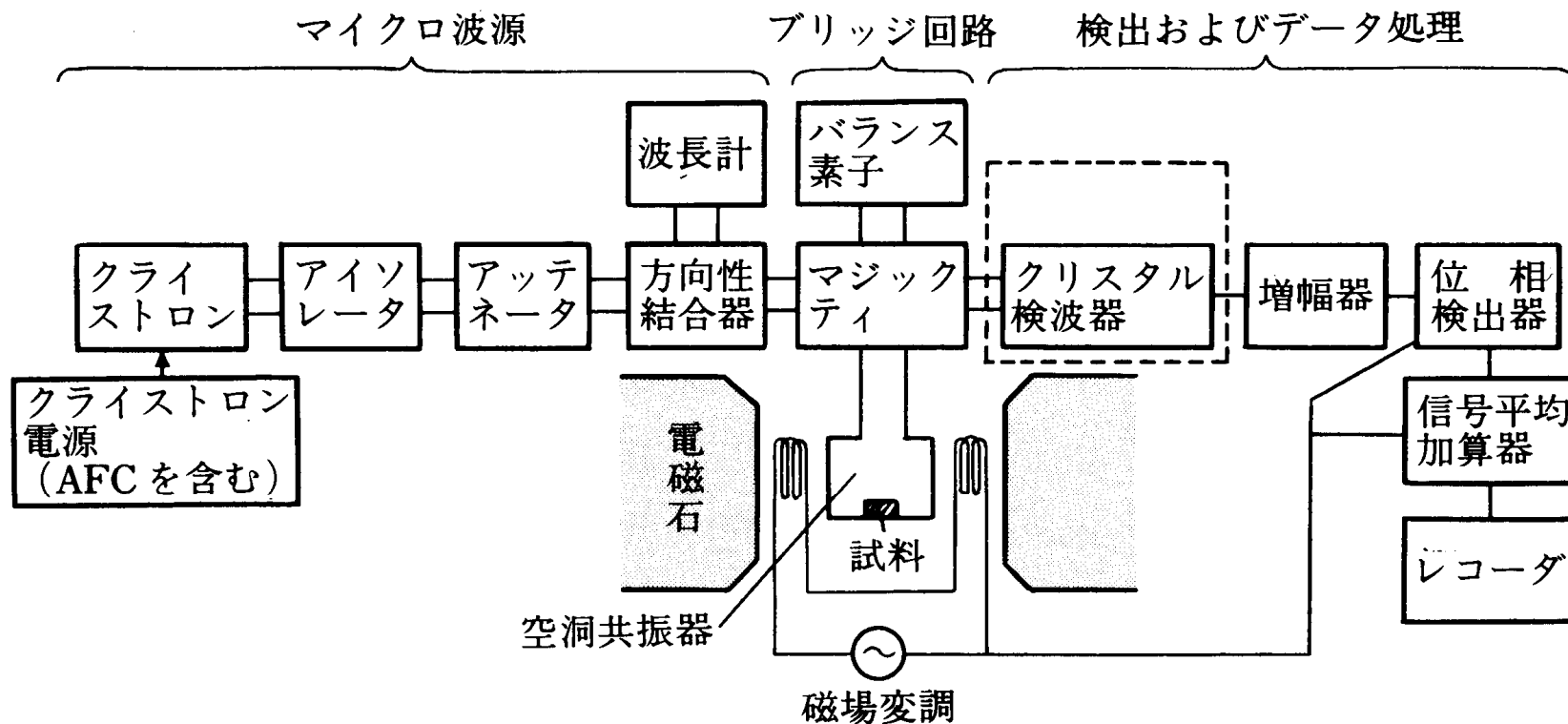
EPR

結晶のEPR

- 結晶中に**不純物原子**や**空孔**などの**点欠陥**が**不對スピン電子**を束縛している場合ESRが観測される。また、結晶界面や非晶質において**ダングリングボンド**がある場合にもESRが観測される。
- 特に、不純物として遷移金属原子を含むときは、**d電子**や**f電子**が**不完全殻**を作るため**不對スピン**が生じ、EPRセンターとなる。

EPR

EPR測定装置



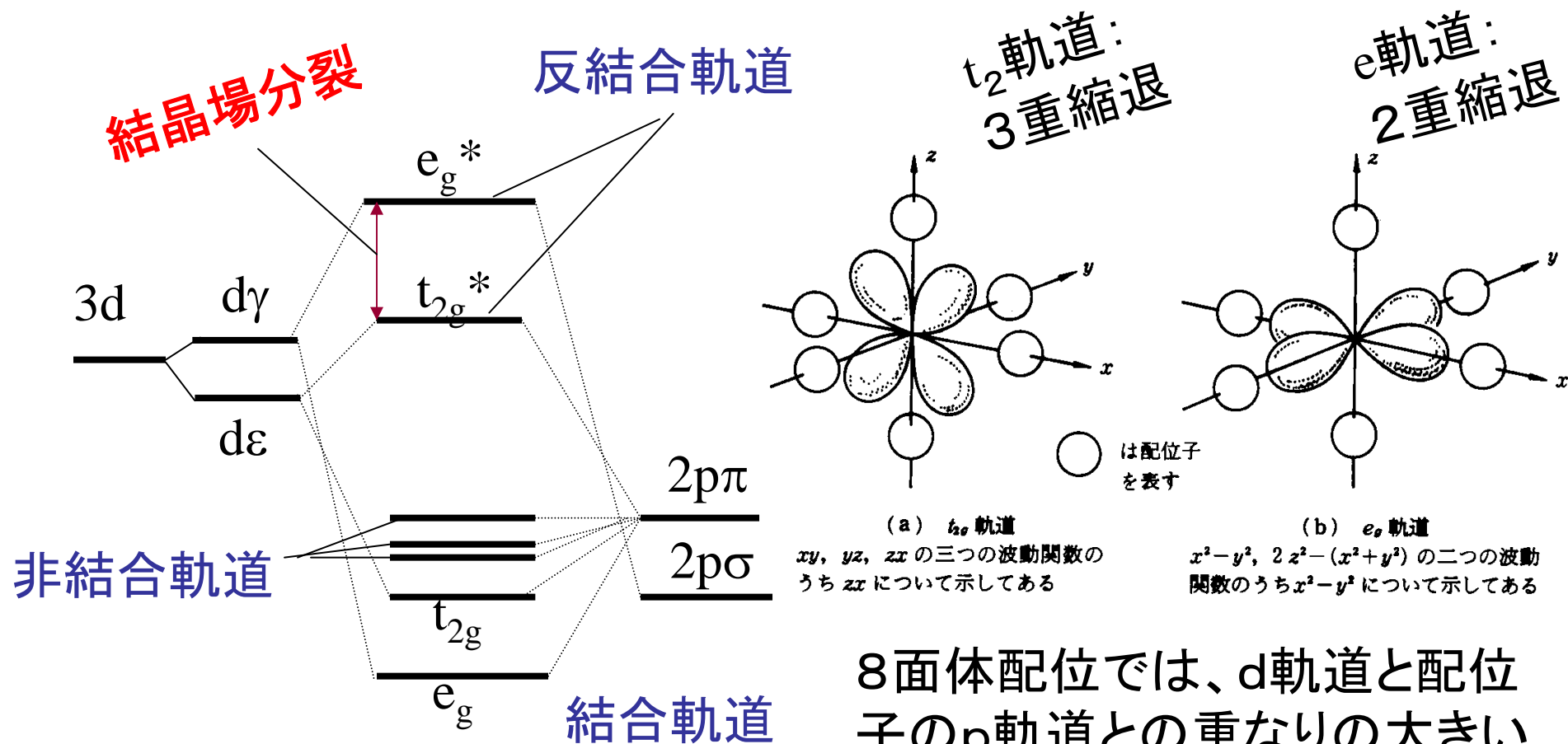
EPR

遷移金属イオンの3d系の結晶場分裂

- 自由原子・イオンのd電子は原子核の近くに局在しており**多電子系**のエネルギー状態（**多重項**として記述される）をもつが、結晶中におかれると、d電子は母体原子と共有結合を作り、これによってエネルギー状態は分裂する（あたかも結晶中のイオンのつくる電界によって分裂するように振る舞うので**結晶場分裂**と呼ぶ）。

EPR

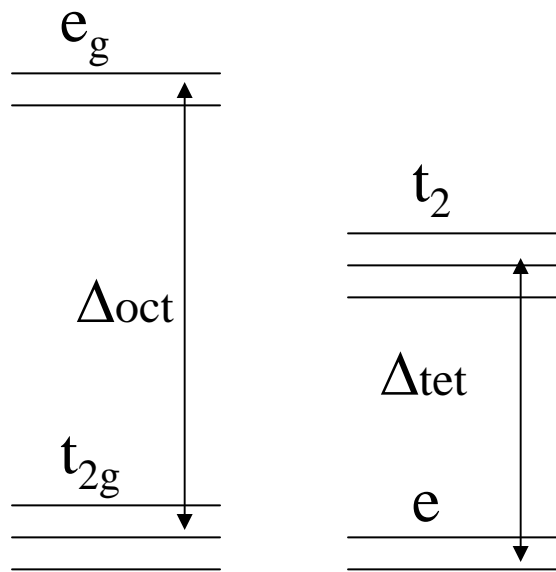
d軌道と結晶場分裂



8面体配位では、d軌道と配位子のp軌道との重なりのおかげで、 e_g が t_{2g} よりエネルギーが高い。

EPR

8面体配位と4面体配位の比較



8面体配位 4面体配位

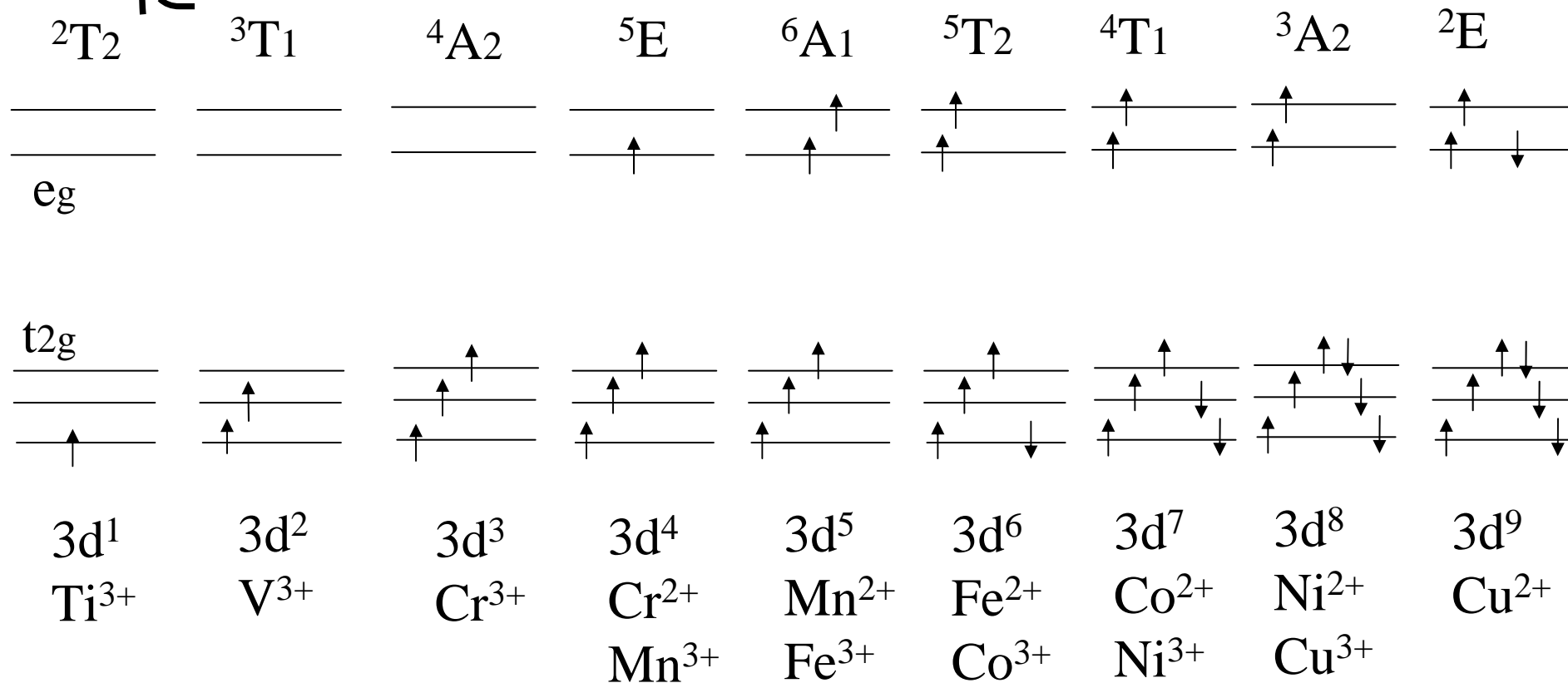
- 8面体配位: イオン結合性強い
 - 反転対称性をもつ
 - t_{2g} 軌道は e_g 軌道より低エネルギー
- 4面体配位: 共有結合性強い
 - 反転対称性なし
 - e 軌道は t_2 軌道より低エネルギー
- $\Delta_{tet} = (4/9)\Delta_{oct}$

EPR

1電子準位と多電子準位

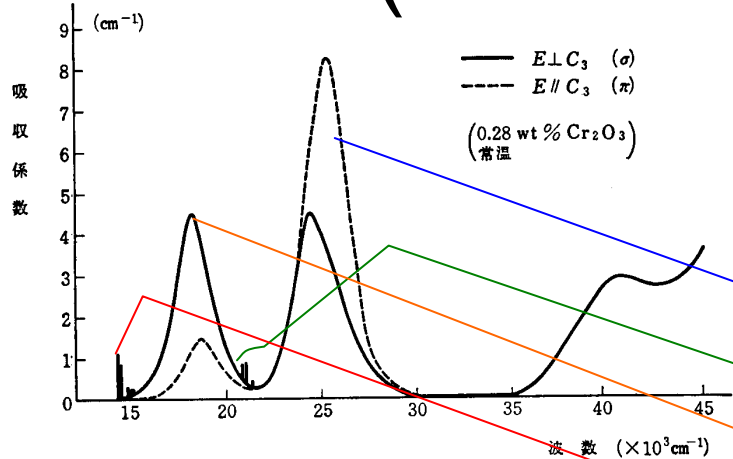
- 8面体配位 high spin: d^n 系を例

に

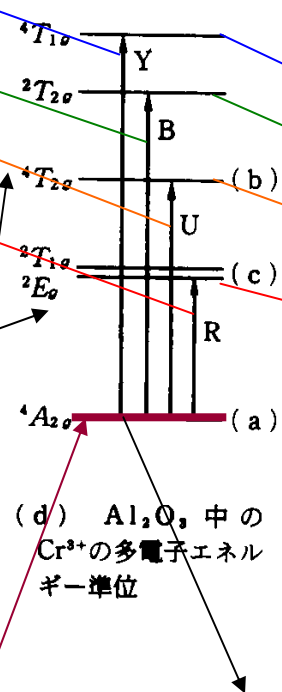
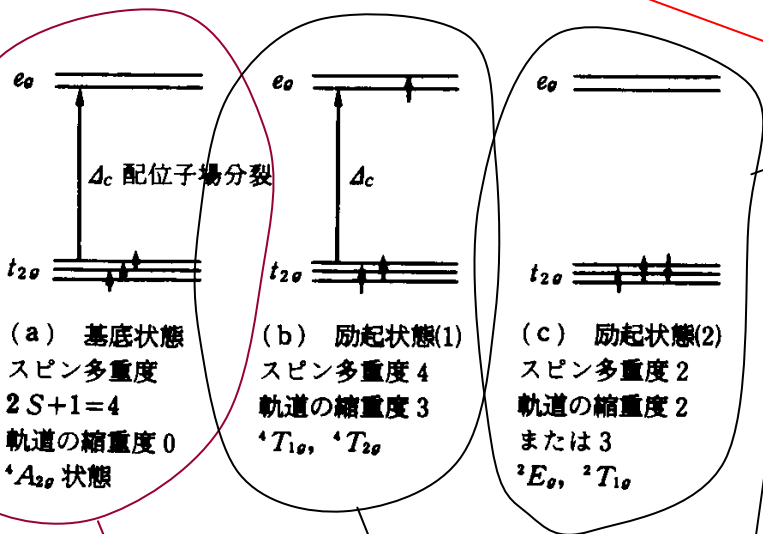
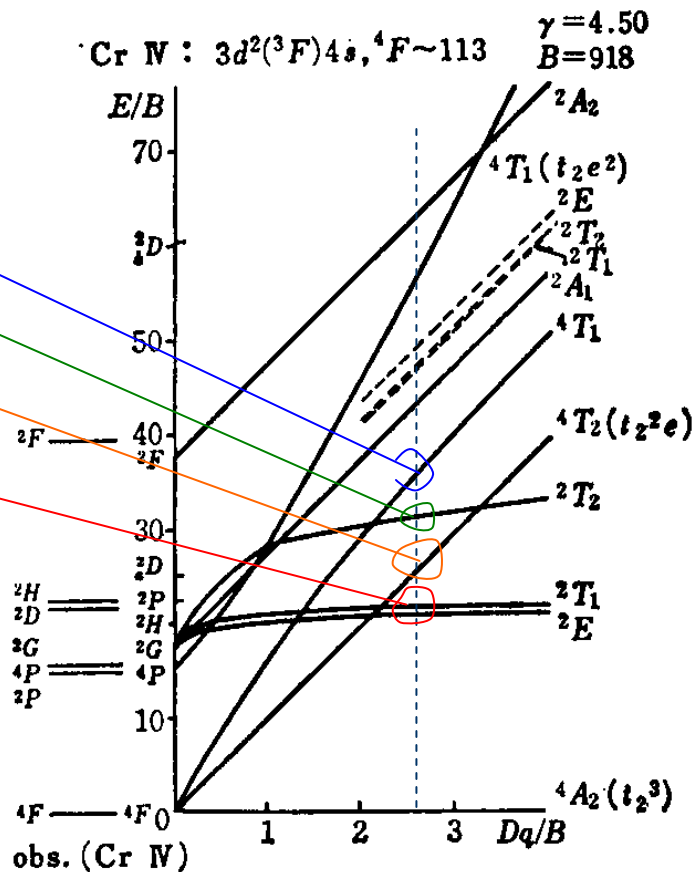


EPR

ルビー($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$)の結晶場遷移



多電子の準位

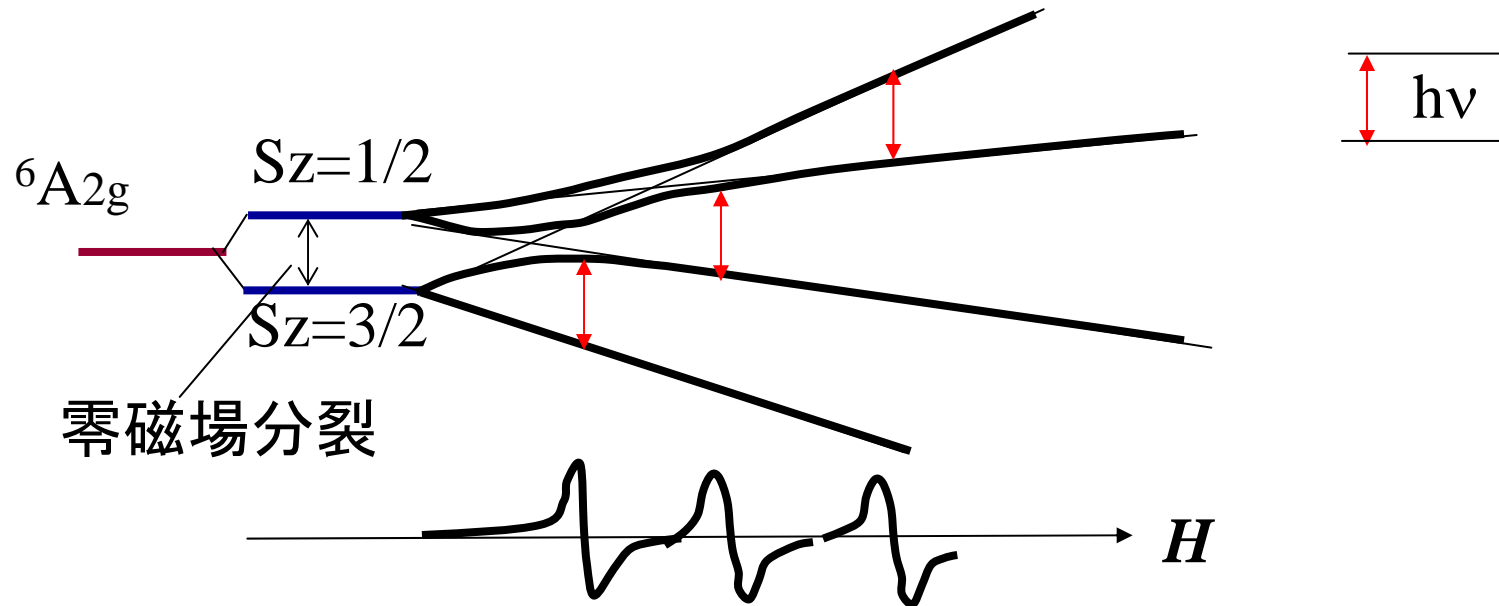


EPR

結晶場の強さ

EPR

基底状態のZeeman分裂とESR



- 零磁場分裂ないとき：等間隔に分裂→1本の共鳴線
- 零磁場分裂あるとき：3本の共鳴線

EPR

スピンハミルトニアン

- $\mathcal{H} = \mu_B S g H_0 + D \{ S_z^2 - S(S+1)/3 \} + E(S_x^2 - S_y^2)$
- 第1項: Zeeman項
- 第2項: 1軸異方性
- 第3項: 2軸異方性
 - D, E: 単イオン異方性係数

EPR

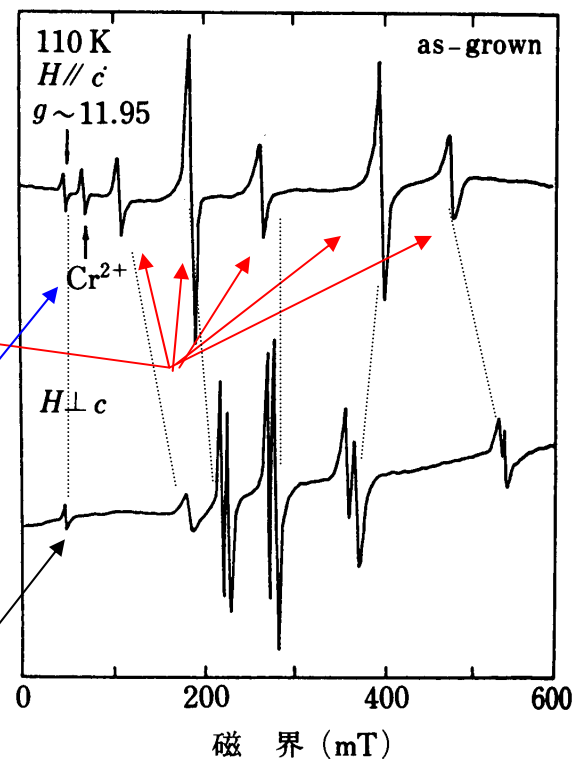
クラマース2重項 と非クラマース2重項

- Kramersの定理：奇数個の局在電子を含む系(Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Eu^{2+} など)では結晶場分裂によって完全に縮退が解けることはなく、常に**スピン2重項**（ $\pm 1/2$ のスピンをもつエネルギー状態が縮退している状態）が残る。、偶数個の電子を含む系(Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Tb^{3+} など)では、**偶然縮退がない限り** 2重項とはならない。

EPR

CuAlS₂単結晶における微量遷移金属イオンの検出

- 共鳴磁界の角度変化をとともなう5本の微細構造をもつ共鳴線：**Fe³⁺(3d⁵)**
- H//cにのみ現れる異方性の $g_{//}=8.15$ の共鳴線：**Cr²⁺(3d⁴)**
- 等方的な $g=11.95$ の共鳴線：I族あるいはIII族の関与する真性欠陥？



CuAlS₂単結晶のEPRスペクトル(温度100K)

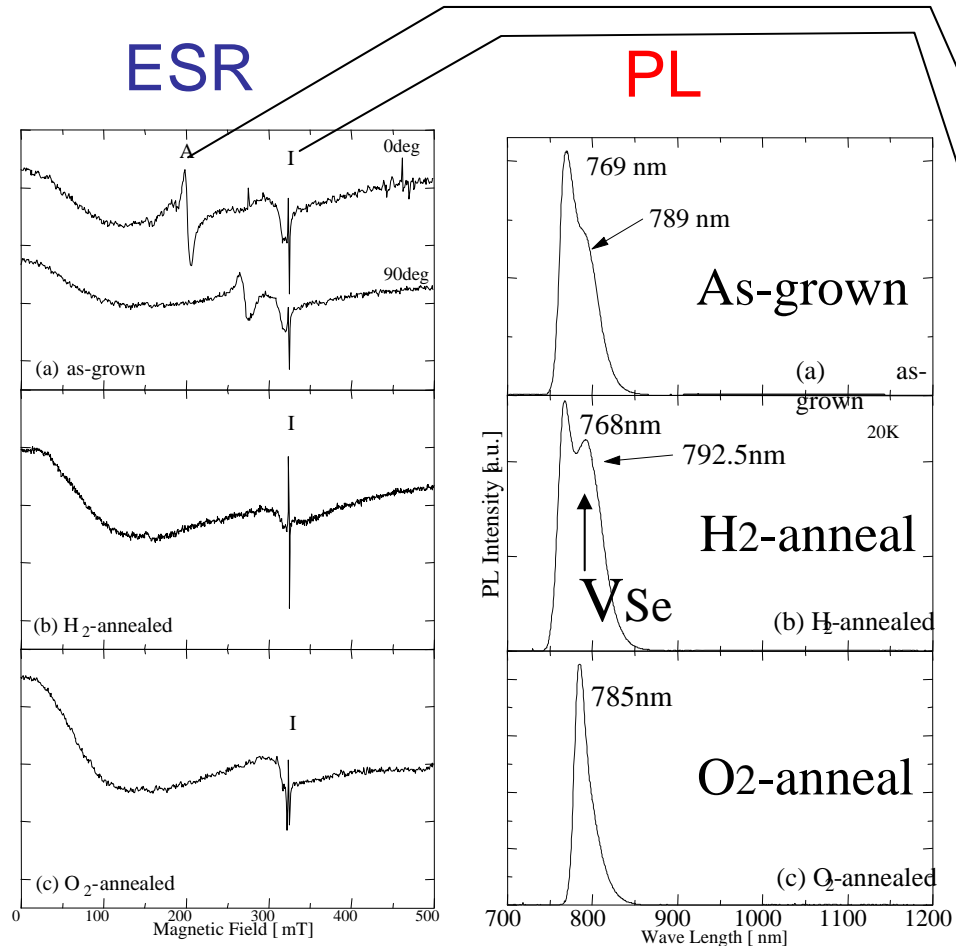
EPR

ドナー・アクセプタのEPR

- ドナーのEPR: $g < g_e = 2.0023$
- Siのドナー
 - $g - g_c = -2.5 \times 10^{-4}$ (P donor), -3.8×10^{-4} (As donor)
 - ここに $g_c = 1.99845$;
 - $g_{//} - g_{\perp} = 1.03 \times 10^{-3}$ (P donor), 1.10×10^{-3} (As donor)
- アクセプタのEPR: $g \gg g_e$
 - 価電子帯はスピン軌道相互作用を受けておりSはよい量子数ではなく通常はEPRが観測されない。
 - 低対称場があれば、スピン成分が分離 → EPR観測
 - CuAlS₂のV_{Cu}アクセプタ: $g = 2.019$ (光誘起A信号)

EPR

CuGaSe₂単結晶のEPRとPL



- THM-grown crystal
- A信号: 異方的
– Fe-X複合欠陥
- I信号: 等方的
– Se空孔(V_{Se})
H₂-annealで増大
O₂-annealで減少
- 792nmの発光: CB-V_{Se}遷移

EPR

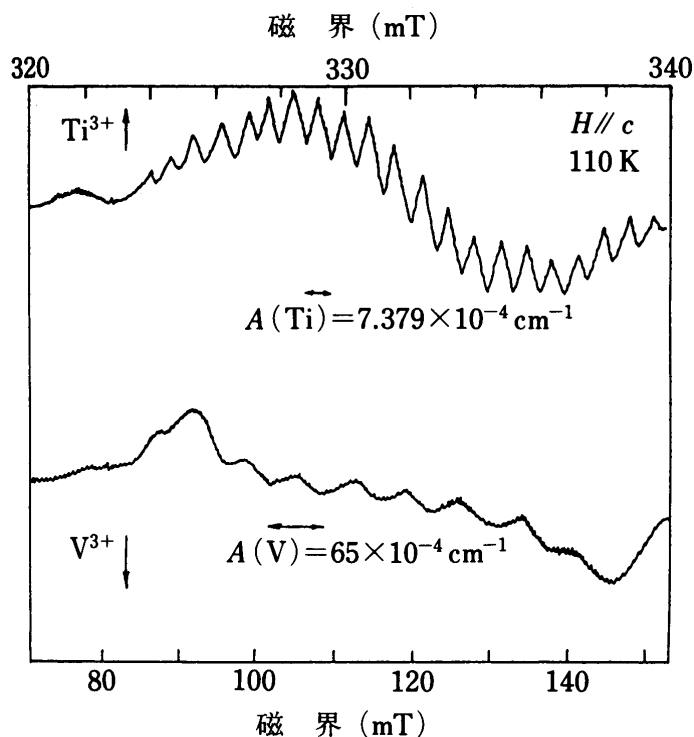
超微細相互作用 (電子スピン・核スピン間の相互作用)

$$H = I_0 \tilde{A}_0 S + \sum I_k \tilde{A}_k S$$

- 第1項: hyperfine interaction; その電子が束縛されている原子核の核スピン I_0 からの有効磁界による相互作用エネルギー
- 第2項: super hyperfine interaction; 周りの原子核の核スピン I_k からの有効磁界によるエネルギー

EPR

超微細相互作用を用いた置換サイトの同定

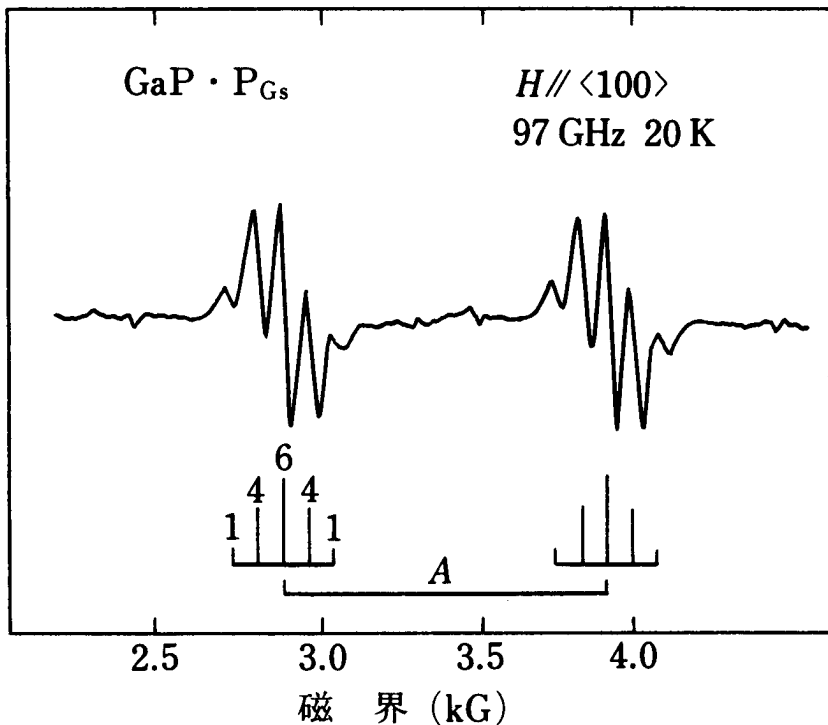


CuAlS₂単結晶中の(a) Ti^{3+} および (b) V^{3+} のESRスペクトル (温度110K)

- CuAlS₂ : Vの信号には8本の超微細構造 : Vの同位元素の $^{51}V(I=7/2)$ による超微細分裂。
- Ti^{3+} の共鳴線には超微細分裂因子 $A=7.379 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ をもって等間隔に並んだ21本の超微細構造 ; Tiの第2隣接の ^{27}Al 核($I=5/2$)からの超微細相互作用: 第2隣接のAlの数が4個→Alサイトを置換

EPR

超微細構造による真性欠陥の同定

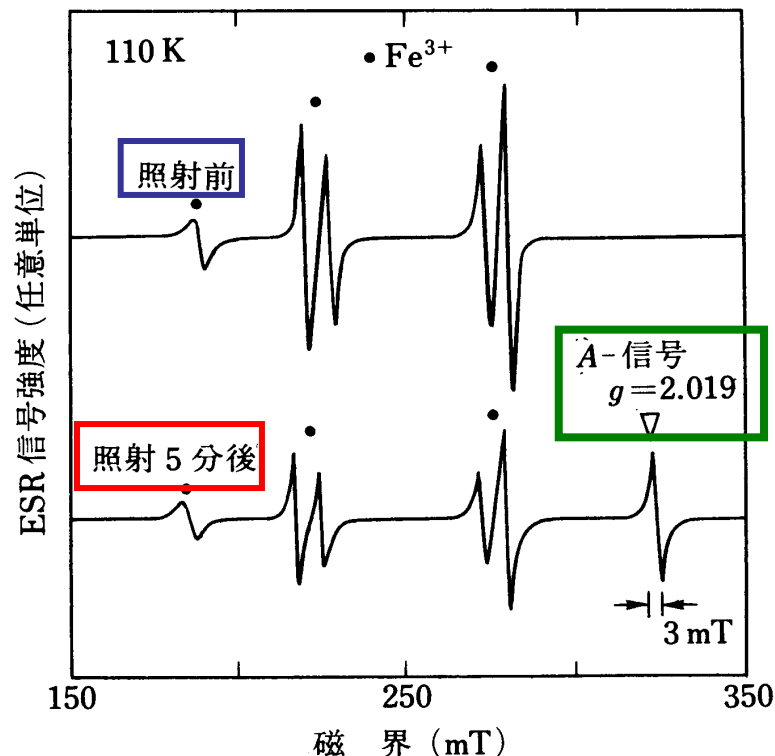


GaPにおけるPアンチサイトのESRスペクトル

- 2本の共鳴線のそれぞれが配位子による5本の超微細構造（強度比1:4:6:4:1）を示す。
 - 2本の吸収線 → 中心原子核の $I=1/2$
 - 5本の超微細構造 → $I_{\max}=2$ → 配位子の $I=1/2$ が導かれる。
- このESRはP_{Ga}(4個のP原子で囲まれたP)に同定

EPR

光ESRによる真性欠陥準位の同定

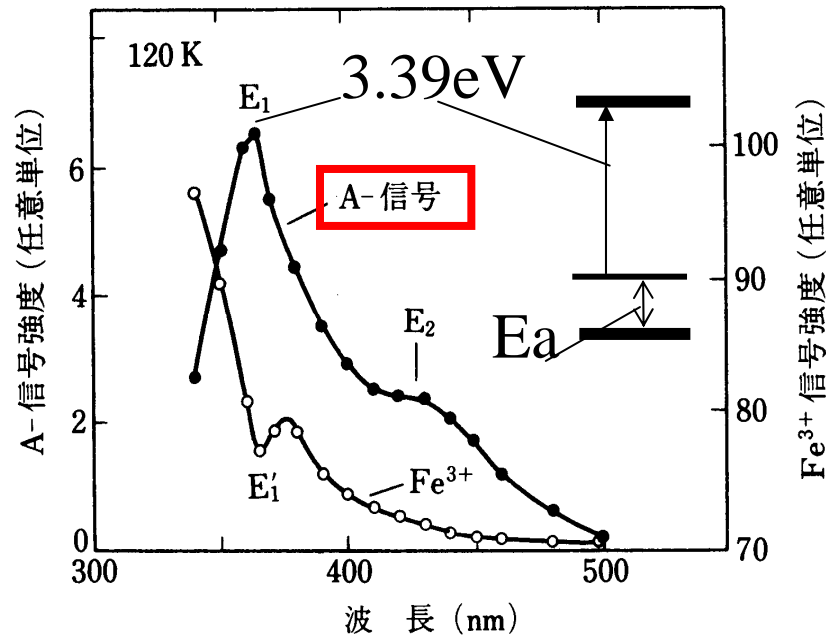


CuAlS₂単結晶において観測された光誘起ESR信号

- CuAlS₂単結晶をキャビティに入れて光を断った状態で温度を低下し、キセノンランプの白色光を照射→照射前に見られた残存Fe不純物のESR信号が減少し正孔によるESR($g=2.019$)が現れる。

EPR

光誘起ESR信号の励起スペクトル



CuAlS₂単結晶において観測された光誘起ESR信号Aの励起スペクトル

- A信号: 365nm(3.39eV)の光の照射で励起。
- A信号の温度変化のアレニウスプロットから $E_a=190\text{meV}$ 。
- この E_a を励起スペクトルのピーク位置3.39eVに加えると3.58eVとなりCuAlS₂の $E_g=3.55\text{eV}$ に一致。

常磁性の応用

断熱消磁

- 低温で等温状態で強い磁界をかけてスピンを整列させると、 $P_1 \rightarrow P_2$ のようにエントロピーが低下する。(このとき発生する磁化熱は液体ヘリウムなどで除去。) 次に断熱的に磁化を取り除くと温度が低下($P_2 \rightarrow P_3$)する。

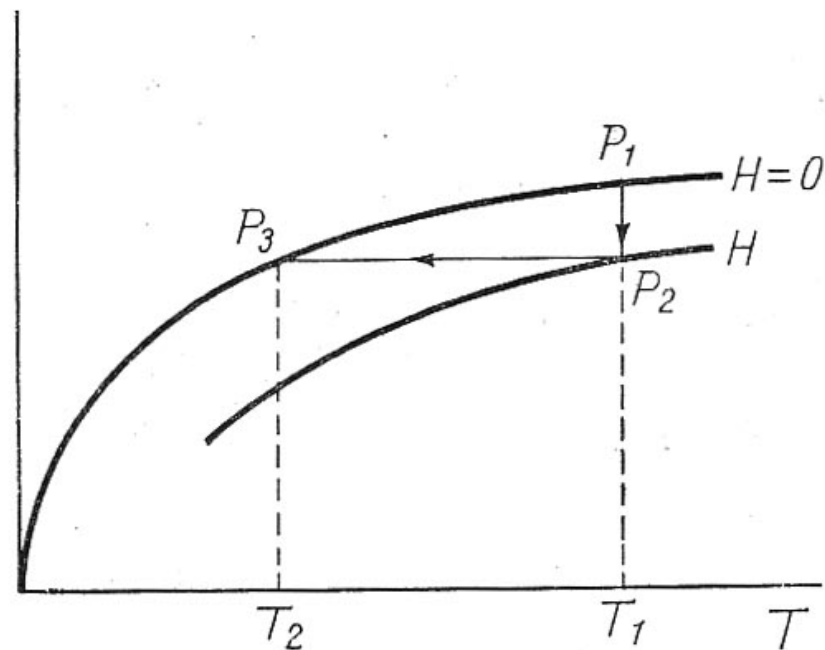


図 2.28 断熱消磁 $S-T$ 表示

反磁性とは

- 大多数の非磁性物質は軌道磁気モーメント、スピン磁気モーメントともに持たない。
- しかしこれらの物質に外部から磁界を加えると逆向きの磁化が発生する。このような性質を反磁性という。

反磁性の古典論

- 磁界中での自由電子のローレンツ力による運動を考える。
- 磁界を中心軸とする螺旋運動がおきる。この螺旋運動は、磁界と逆向きの磁気モーメントをともな
- しかし、境界のある媒体中では、境界での螺旋運動が壁と衝突しながら起こるため打ち消してしまう。

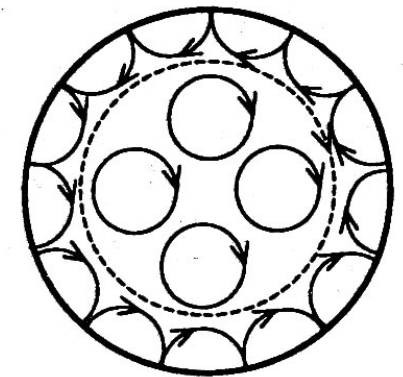


図 3.16 自由電子のサイクロトロン運動

反磁性の量子的起源

- 角周波数 ω で電子が周回しているとする。軌道の磁気モーメント m をもつ。
- 磁界 H を加えると m が歳差運動をする。
- 電子は外部磁界に対して逆向きの磁化 Δm を生じるような周回運動をし環状電流が生じる。

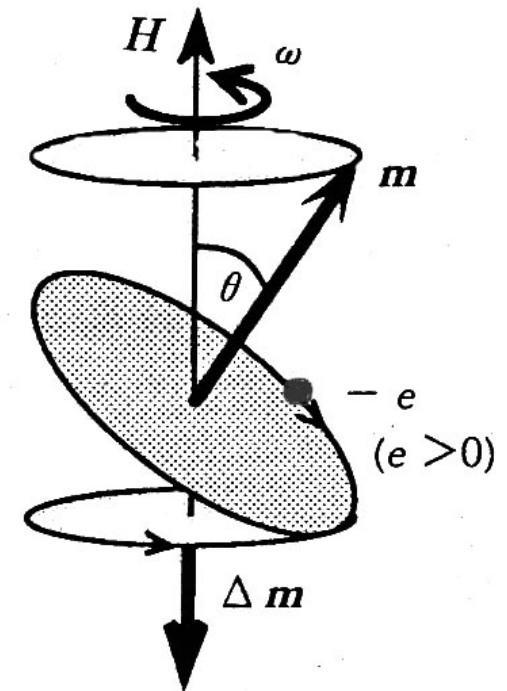


図 3.17 反磁性の起源

反磁性と反強磁性とはどう違うのですか。

- 反磁性は、非磁性物質において、磁界によって電子軌道の螺旋運動が生じて、Landau準位に量子化されることによって磁界と逆向きの磁化が生じる効果である。
- 日本語では紛らわしいのですが英語では反磁性はdiamagnetism、反強磁性はantiferromagnetismでまったく違った現象である。

反磁性の応用

- 積算電力計：アルミ板の反磁性を利用
- 強磁場による磁気浮上：壁に触れずに融解などができる



反磁性物質の磁場浮上

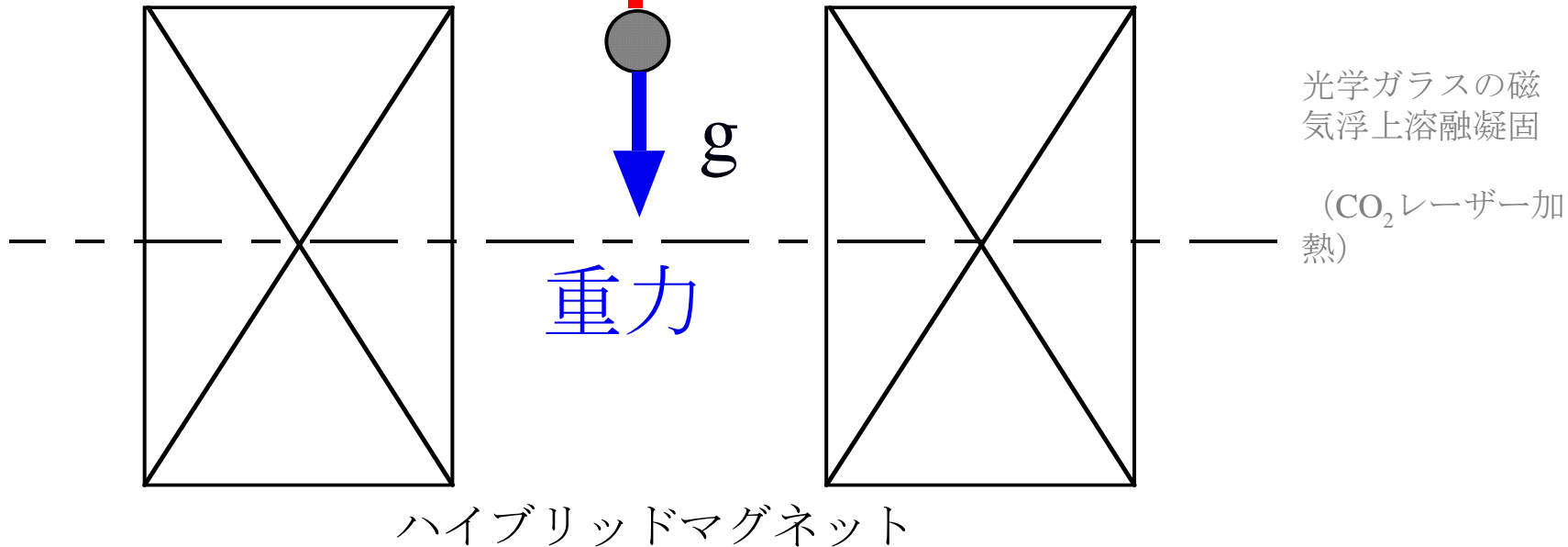
磁気浮上とは

リンゴの磁気浮上

磁気浮上状態の基礎物性も重要

磁気力

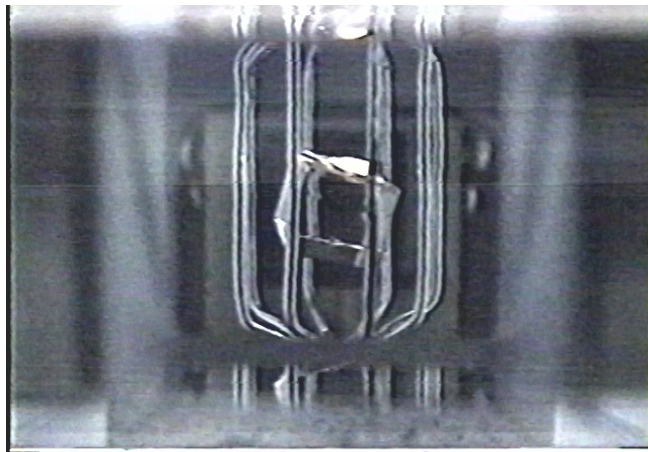
$$(1/\mu_0)\chi B(dB/dz)$$



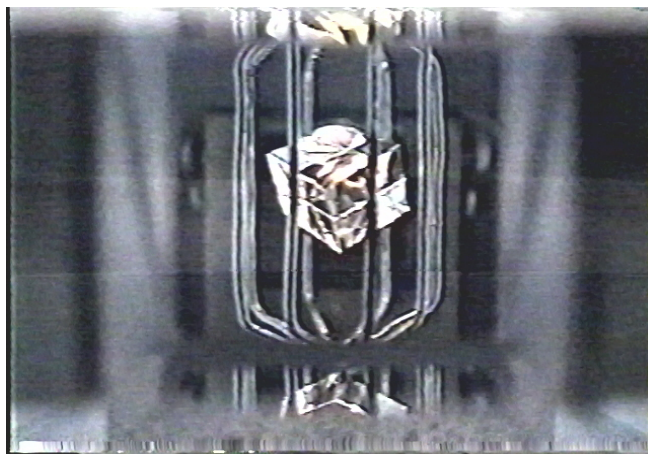
反磁性物質に働く磁気力が重力と釣り合うほど大きくなると物質は浮上する

光学ガラスの磁気浮上

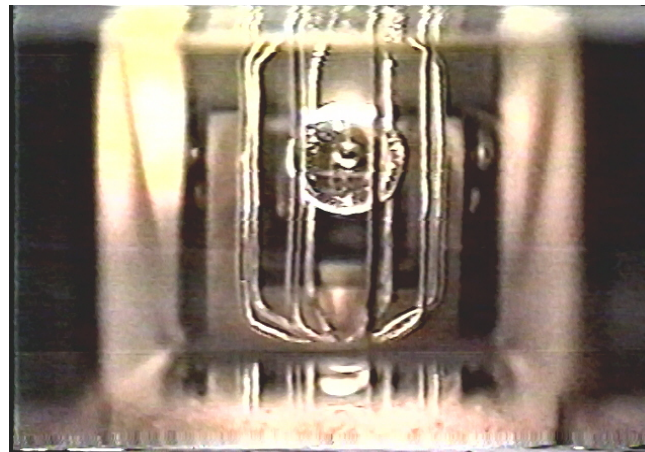
a
22.8 T
A levitating
glass cube



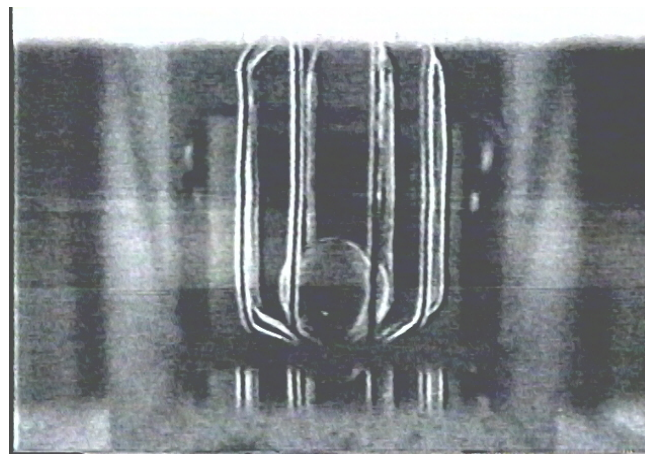
b
Beginning
of laser
irradiation



c
Melting
 $T > 600^{\circ}\text{C}$



d
0T, room temp.
The solidified
sphere



(東北大金研 茂木)

りんごの磁気浮上

0 T



マグネットの上方か
ら見ている

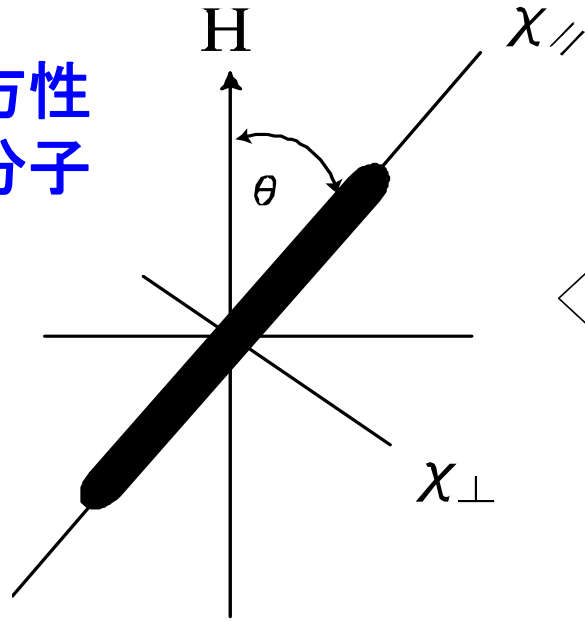
18 T



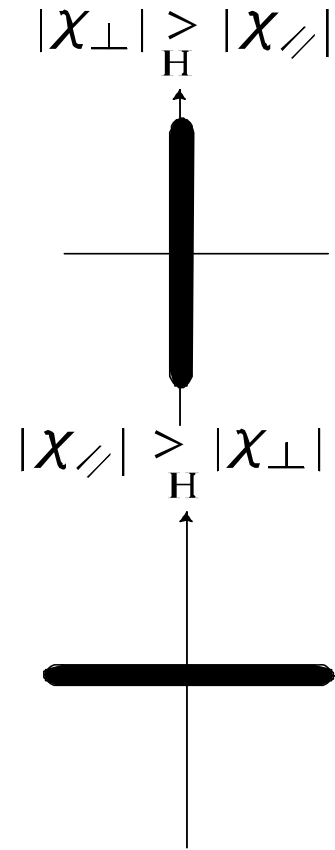
(東北大金研 茂木)

反磁性体の磁場配向

磁気異方性
反磁性分子



高分子鎖



単位体積当りの自由エネルギー

$$\begin{aligned}
 F &= -\frac{1}{2} \mu_0 \chi_{//} H^2 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_{\perp} H^2 \sin^2 \theta \\
 &= -\frac{1}{2} \mu_0 \Delta \chi H^2 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_{\perp} H^2
 \end{aligned}$$

高分子繊維の磁場配向



PBO繊維



Carbon Fiber

(都立大 木村)

問題

- 反磁性体は磁界の変化を妨げるように逆向きの磁化を生じる。それではなぜ強い静磁界のもとで反磁性体を浮かせることができるのか