

連載講座

超入門 ようこそ、まぐねの国に  
第5回 弱い磁性も使いよう

Ultra-Primer: Welcome to Land of Magnetism  
Chapter 5. How to make use of the weak magnetism

佐藤勝昭 (独)科学技術振興機構

K. Sato, Japan Science and Technology Agency

Tel: +81-3-3512-3547, Fax: +81-3-3512-3548, E-mail: katsuki.sato@nifty.com

The fifth chapter is dedicated to learn utilization of materials showing only a weak magnetism, such as antiferromagnetic and paramagnetic materials, which are commonly treated as non-magnetic materials. Such materials often show excellent properties by themselves or by combination with ferromagnetic materials.

はじめに

まぐねの国の探索。この回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。

第5章 弱い磁性も使いよう

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、室温で自発磁化をも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1に示すようにFe, Co, NiとGdのたった四つしかありません。表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

表1 室温付近で強磁性を示す元素

元素名 (記号)	$\alpha$ 鉄 (Fe)	コバルト (Co)	ニッケル (Ni)	ガドリニウム (Gd)
$T_c$ (K)	1,043	1,388	627	292

表2 室温以下で強磁性を示す元素

元素名 (記号)	テルビウム (Tb)	ディスプレイシウム (Dy)	ホロミウム (Ho)	エルビウム (Er)	ツリウム (Tm)
$T_c$ (K)	224	85	20	19.6	25

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。

しかし、その弱い磁性が役に立つことがあります。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集めています。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。

5.2.1 反強磁性体とは

図1に酸化マンガンのMnOのスピ構造 ( $T = 80$  K) を掲げます。Mnは面心立方格子を作っており、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並んでいますが、[111]面に平行で隣り合う面のスピンは逆向きに並んでいます。この結果、自発磁化はゼロになります。磁氣的単位胞は化学的単位胞の8倍の体積があります。

このように、局所的に磁気モーメントが存在するが、全

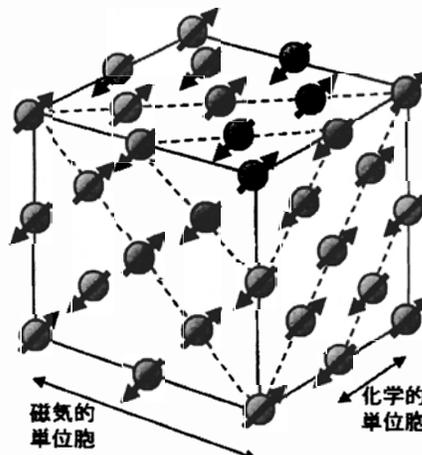


図1 中性子回折で決定されたMnOの低温におけるスピ構造

表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 $\theta$ (K)	磁性原子あたり $\mu_B$	導電性
酸化物	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	三方	318	1070	3.0/Cr	絶縁性
	MnO	面心立方	116	610	5.0/Mn	絶縁性
	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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	$\alpha$ MnS	面心立方	165	528	5.0/Mn	半導体
	CuFeS <sub>2</sub>	体心正方	823		3.85/Fe	半導体
フッ化物	MnF <sub>2</sub>	体心立方	67.3	115	5.0/Mn	絶縁性
	FeF <sub>2</sub>	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
	$\alpha$ 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
	$\gamma$ FeMn	面心立方	550		1.7/average	金属
	$\gamma$ IrMn	面心立方	600-700		2.5/Mn	金属

注1:ワイス温度:局在電子系反強磁性体の  $T > T_N$  における常磁性磁化率はキュリー-ワイスの式  $\chi = C/(T + \theta)$  で表すことができ、 $\theta$  をワイス温度といいます。常磁性領域で  $1/\chi$  を  $T$  に対してプロットしたとき直線になりますが、この直線を  $T_N$  以下まで外挿すると、 $T = -\theta$  で  $T$  軸を横切ります。

注2:合金の反強磁性体のネール温度、原子あたりボーア磁子の数値は文献値にばらつきがあり、代表的なものを掲げています。

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<sup>1)</sup>。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呼び  $T_N$  と標記します。MnOでは、 $T_N = 116$  Kです。この温度以下では反強磁性ですが、116 K以上では磁気秩序は消滅して常磁性になります。

#### Q&A

Q1: 反強磁性にはどんなものがあるのですか

表1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。

Q2: 反強磁性はなぜ生じるのですか

A2: 絶縁性の反強磁性体と金属伝導性の反強磁性体とはメカニズムが異なります。表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、金属的導電性の磁性体では、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回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、第3回の付録Bに紹介した超交換相互作用で説明されます。

遍歴電子反強磁性はちょっと複雑です。特にCrの磁性はスピン密度波 (SDW) 状態といって、図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。スピン密度の波の周期は、結晶格子の周期と一致していません。これをインコメンシュレートといいます。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イングという現象を考えて初めて説明されます<sup>2)</sup>。Crのフェルミ面には、図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  $\lambda$  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。

反強磁性半導体である黄鉄鉱  $\text{CuFeS}_2$  のFe原子あたりの磁気モーメントは組成式  $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2^{2-}$  から期待される  $5\mu_B$  よりもはるかに小さい  $3.85\mu_B$  しかありません<sup>3)</sup>。  $\text{CuFeS}_2$  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

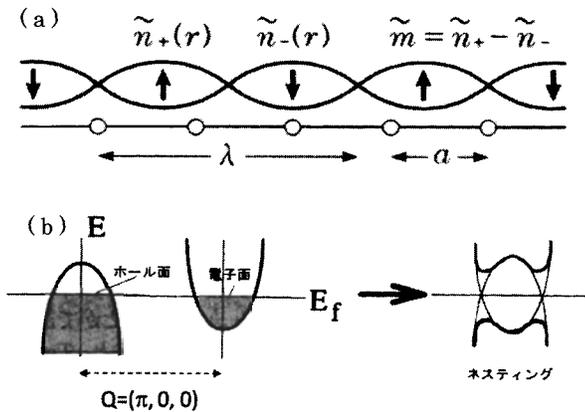


図2 (a) Crのスピ密度波状態と (b)  $k$ 空間でのネスティング。

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  $3.88\mu_B$  しかないということが導かれました<sup>4)</sup>。  $\text{CuFeS}_2$  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<sup>5)</sup>。

スピバルブでは、図3(a)に示すように非磁性体を二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。

スピバルブになじみのない方のために、その動作を図3(b)を使って説明しましょう。図の左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が、固定層の磁化曲線は  $H_{\text{exch}}$  (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、図(a)で黒く描いた反強磁性体の働きなのです。

二つの層の磁化を合わせた磁化曲線は、図(b)の左上の

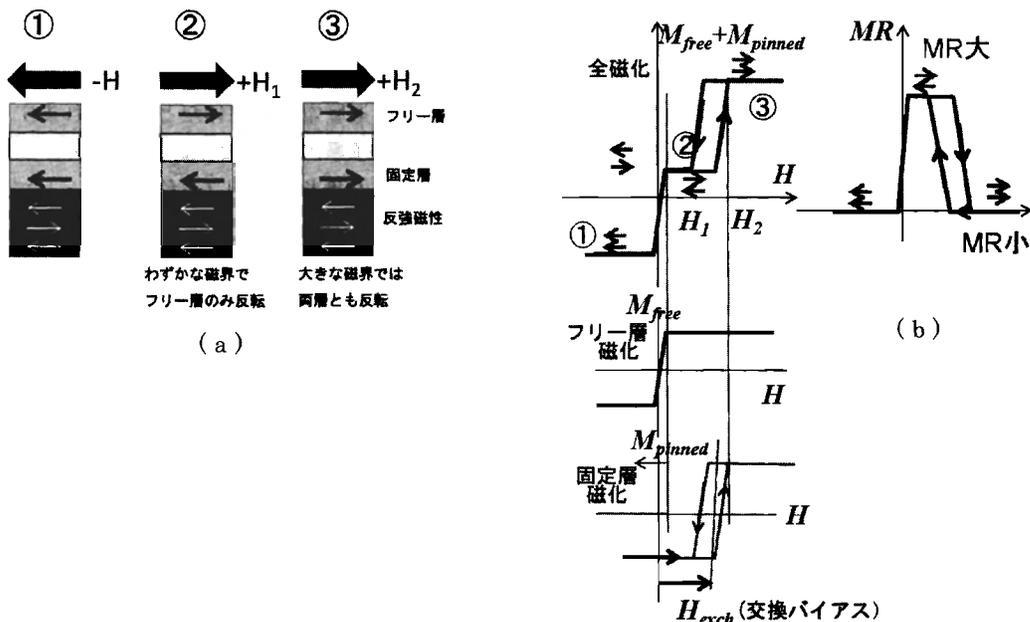


図3 (a) スピバルブ構造と (b) 磁化曲線・MR曲線。固定層のヒステリシスの中心が  $H_{\text{exch}}$  だけシフトしているため、弱い磁界でフリー層のみ反転しMRの大きな変化をもたらす。

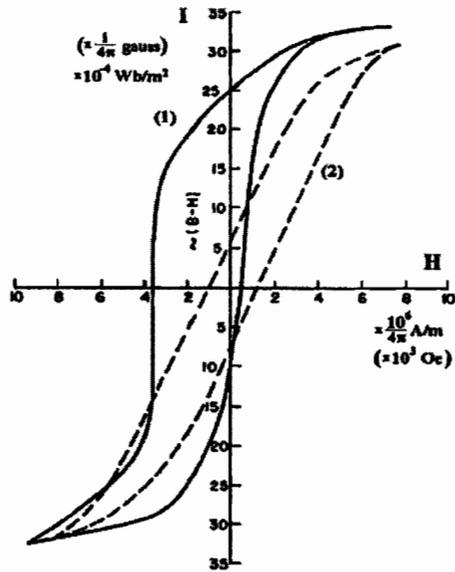


図4 部分的に酸化されたCo微粒子 (10~100 nm) の77 Kにおけるヒステリシスループ。曲線(1)は10 kOeの磁界中で冷却後測定したもの、点線(2)は磁界を印加せずに冷却したもの<sup>7)</sup>。

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。これがスピンバルブの原理です。

「強磁性体の物理」<sup>6)</sup>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<sup>7)</sup>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、今さら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。

#### 5.2.4 交換バイアスの仕組み<sup>8)</sup>

図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

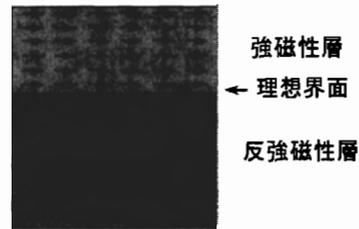


図5 強磁性/反強磁性接合の理想的な界面。

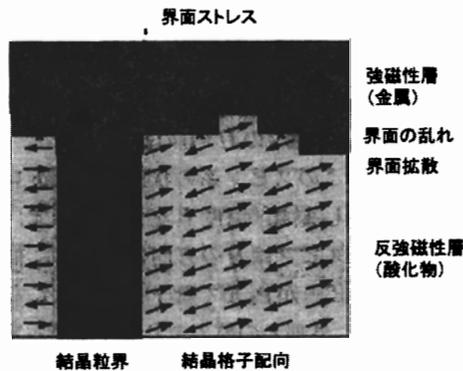


図6 強磁性/反強磁性界面の実際。

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。

### 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。

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  $\text{Cr}^{3+}$  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使われます。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ると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。

### 5.3.1 断熱消磁<sup>9)</sup>

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7の $H=0$ の曲線です<sup>10)</sup>。

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ます。このような操作を断熱消磁(adiabatic demagnetization)といいます。

実際の常磁性体では、スピン間に何らかの相互作用が働く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。

### 5.3.2 宝石の色と固体レーザー：常磁性体と光<sup>11),12)</sup>

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、

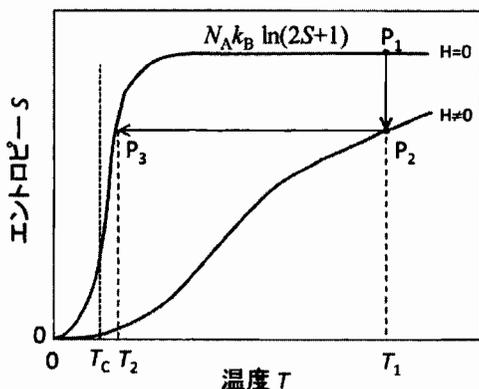


図7 常磁性体のエントロピー曲線と断熱消磁<sup>10)</sup>

マンガンニ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。

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。

このような光吸収は $Cr^{3+}$ がもっている3個の3d電子の作るエネルギー準位を考え、光を吸収して基底状態から励起状態に電子が移ることによって生じると考えます。

この連載の第2回において、自由空間に置かれた遷移金属イオンの3d<sup>n</sup>電子状態は、フントの規則で決められる $L, S, J$ によって特徴づけられる多重項で表されるはずであること、結晶中の遷移金属イオンの常磁性磁化率の実験からは、軌道角運動量が0であると仮定しなければならないことも学びました。結晶や錯体の中に置かれた遷移金属イオンの電子状態は、もはや自由イオンと同じではなく配位子との結合を考えなければなりません。ここで登場するのが配位子場理論です。

ルビー中の $Cr^{3+}$ は、図8(a)で表されるように6個の $O^{2-}$ 配位子で囲まれています。 $Cr$ の3d電子には図9(a)に示すような $d_e$ 軌道(波動関数が $xy, yz, zx$ で表される)と(b)に示す $d_f$ 軌道( $x^2-y^2, 2z^2-(x^2+y^2)$ で表される)があります。二つの軌道のうち、 $d_e$ 軌道の波動関数は軸方向を向いていないため配位子のp軌道との重なりが弱いに対し、 $d_f$ 軌道は、軸方向に広がりをもつため、配位子のp軌道と強い重なりをもちます。

図10は、遷移金属イオンの3d軌道と配位子のp軌道との混成でできた分子軌道のエネルギー準位図です。

$d_f$ 軌道はp軌道のうち軸方向に伸びる $p_\sigma$ 軌道と混成し

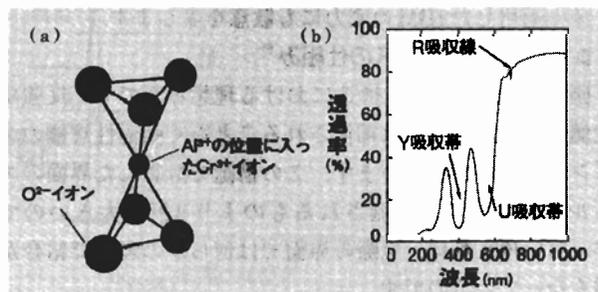


図8 (a) ルビーにおける $Cr^{3+}$ イオンを囲む $O^{2-}$ イオンの配位と (b) ルビーの透過率スペクトル。

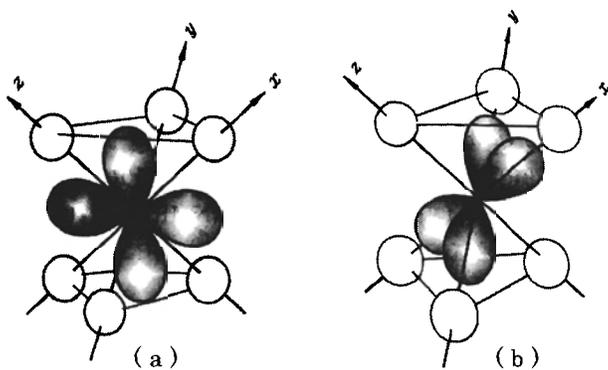


図9 (a)  $d\epsilon$ 軌道 ( $xy, yz, zx$ の三つの波動関数のうち、 $zx$ についてのみ図示). (b)  $dy$ 軌道 ( $x^2-y^2, 2z^2-(x^2+y^2)$ の二つの波動関数のうち $x^2-y^2$ についてのみ図示).

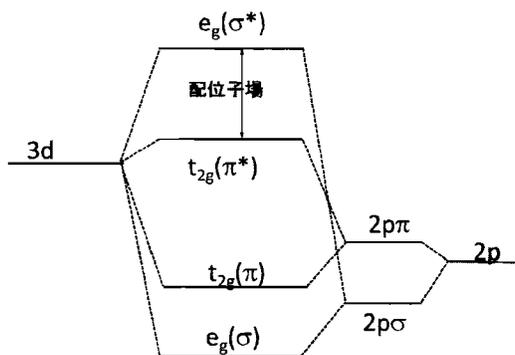


図10 遷移金属イオンの3d軌道と配位子の2p軌道の混成による分子軌道. \*印のないのは結合軌道, \*印は反結合軌道.

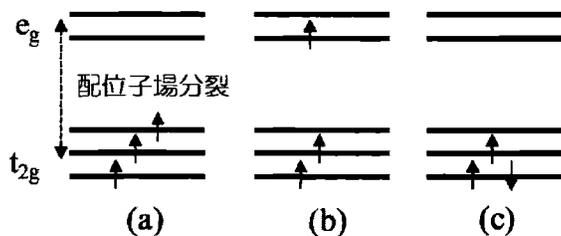


図11 配位子場分裂した  $t_{2g}$  軌道および  $e_g$  軌道に3個の電子を配置する方法.

て、結合分子軌道  $e_g(\sigma)$  と反結合分子軌道  $e_g(\sigma^*)$  になります。  $e_g$  軌道は二重縮退 (スピンまで入れると四重縮退) です。一方、  $d\epsilon$  軌道は、  $p$  軌道のうち軸に垂直方向に広がる  $p\pi$  軌道と混成し、結合分子軌道  $t_{2g}(\pi)$  と反結合分子軌道  $t_{2g}(\pi^*)$  になります。  $t_{2g}$  軌道は3重縮退 (スピンを考慮すると6重縮退) です。  $t_{2g}(\pi^*)$  と  $e_g(\sigma^*)$  のエネルギー差を配位子場といい、自由イオンでは縮退していた二つの軌道が配位子場によって異なるエネルギーをもつことを配位子場分裂といいます。

以上は、1電子の範囲で考えてきましたが、実際には多電子の扱いをしなければなりません。

図11には配位子場分裂した二つの軌道に  $Cr^{3+}$  の三つの

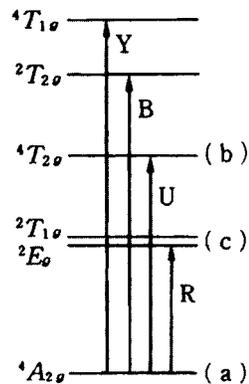


図12 ルビーの多電子エネルギー準位と光学遷移.

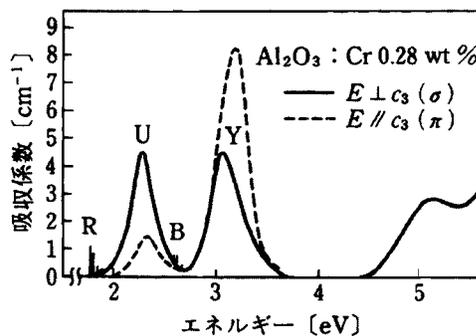


図13 典型的なルビーの光吸収スペクトル.

電子を配置する方法が複数あることを示しています。(a)は、エネルギーの低い  $t_{2g}$  軌道に3個の電子がフントの規則に従ってスピンをそろえて占有するようすを示します。これは八面体配位における  $Cr^{3+}(3d^3)$  の最も安定な状態 (基底状態) となります。この多電子状態の全スピンは  $S=3/2$  で、点群の言葉で  $^4A_{2g}$  と表現されます。

(b)では  $t_{2g}$  軌道から電子が1個  $e_g$  軌道に移っているの、エネルギーは配位子場分裂の分だけ基底状態より高くなります。この多電子状態の全スピンは  $S=3/2$  で、点群の言葉では  $^4T_{2g}$  および  $^4T_{1g}$  と表現されます。

(c)では、(a)と同じく3個の電子とも  $t_{2g}$  に入っているのですが、違うのはそのうちの1個のスピンのひっくり返って2個の電子が同じ軌道に入っていることです。このため、電子間に働くクーロン相互作用が強くなり、エネルギーが高くなります。全スピンは  $S=1/2$  で、点群の表現では  $^2E_g, ^2T_{2g}$  がこの状態に対応します。

詳細は群論を使った理論解析が必要なので専門書に譲るとして、結果的にルビーの  $Cr^{3+}$  の電子状態について図12のような多電子エネルギー準位図が得られます。図には、基底状態と励起状態の準位間に起きる光学遷移も書き込んであります。

図13には、ルビーの典型的な光スペクトルを示します。この図は、図8(b)の透過スペクトルと同じ現象を別の形で表しているものです。この図の横軸は光子エネルギーになっており、縦軸は光吸収の強さを表しています。R, U,

B, Yと記された吸収は、図12の遷移に対応しています。R線とB線の光吸収が弱いのは、対応する励起状態のスピンの $S=1/2$ で、基底状態 $S=3/2$ からの光学遷移がスピン禁止となっているためです。これに対し、U帯やY帯では、基底状態と励起状態のスピンの $S=3/2$ と等しいためスピン許容遷移となり強い光吸収が見られます。これらの光学遷移は配位子場理論で説明される準位間の遷移ということで、配位子場遷移と呼ばれています。

ルビーを光励起すると、いちばん低い励起状態である ${}^2E, {}^2T_{1g}$ から基底状態 ${}^4A_{2g}$ への配位子場遷移によって、R発光線が観測されます。1960年、Theodore Maimanは、ルビーにおいて ${}^4T_{2g}$ など高いエネルギー準位を光学的に励起することによって、 ${}^2E$ 状態に反転分布を作り、最初の固体レーザーを実現したことは有名です<sup>12)</sup>。

### Q&A

Q3: 結晶場理論と配位子場理論とは同じものですか？

A3: 結晶場理論では、d電子の分裂が配位子の電荷からの電場によると考えていました。配位子場理論では、d電子の分裂は遷移金属イオンと配位子との分子軌道の形成によって生じると考えます。その意味で、筆者は「配位子場」という言葉を用いました。

### 5.3.3 電子の常磁性磁気共鳴

#### (a) 磁気共鳴の概略

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。

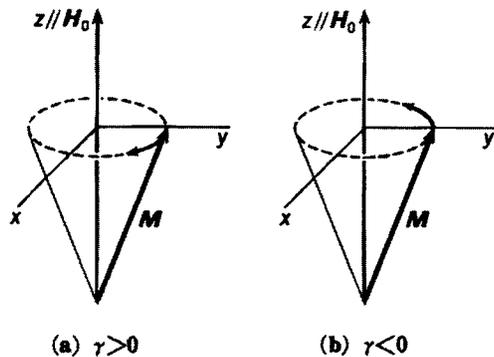


図14 磁界中に置かれた磁気モーメントの運動(ラーモア歳差運動)。

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( $\mu$ SR)があります。

5.3.3項では、このうち電子常磁性共鳴(EPR)について述べます。5.3.4項では、核磁気共鳴(NMR)に触れます。

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、 $\gamma$ を磁気回転比として式(1)のように表されます。

$$dM/dt = \gamma[M \times H_0] \quad (1)$$

$H_0/z$ 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、

$$M_x = M_{0x} \exp(i\gamma H_0 t) \quad (2)$$

となり、図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。したがって、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。

#### (b) 電子常磁性共鳴

電子スピンの磁気回転比は $\gamma_e$ 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

$$\gamma_e = -g_e \mu_B S / \hbar S = -g_e e / 2mc$$

で与えられます。これを周波数で表すと、

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

となります。ESR装置では通常Xバンド(9 GHz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。

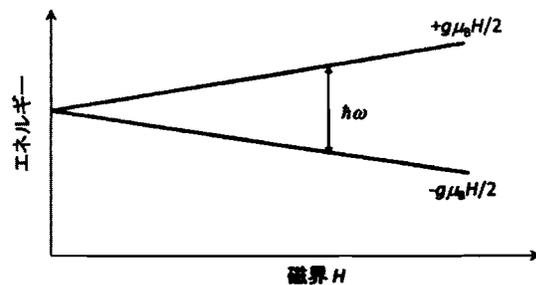


図15 ゼーマン分裂とEPR。

表4 スピン共鳴の分類

種類	共鳴素子	スピン	g値	1 kOe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
$\mu$ SR	ミュオン	1/2	2.002	13.554 MHz	$\mu^+$ SR $\mu^-$ SR	格子間位置 水素1s状態

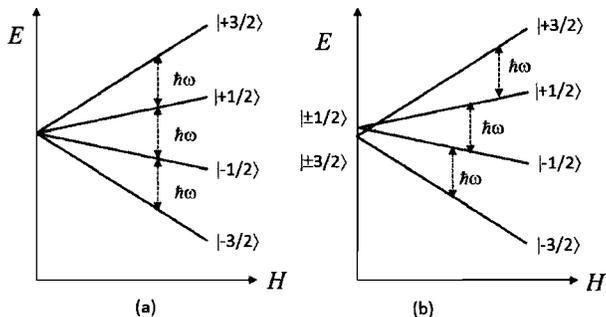


図16 Cr<sup>3+</sup>(3d<sup>3</sup>)の基底状態のゼーマン分裂。(a) 零磁場分裂のない場合と (b) 零磁場分裂のある場合。

エネルギーで表すと、共鳴条件は

$$\hbar\omega = \hbar |\gamma| H_0 = g\mu_B H_0$$

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15のように $\pm\gamma\mu_B H_0/2$ の二つの状態にゼーマン分裂し、電磁波のエネルギー $\hbar\omega$ が二つの準位間に等しい磁界で共鳴すると考えるのです。

### (c) ルビーのEPRスペクトルと零磁場分裂

5.3.2に述べたようにルビーはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl<sup>3+</sup>の一部がCr<sup>3+</sup>で置換されたものです。図12に示したようにCr<sup>3+</sup>イオンの基底状態は<sup>4</sup>A<sub>2g</sub>でS=3/2です。磁界によってS<sub>z</sub>=+3/2, +1/2, -1/2, -3/2の4状態にゼーマン分裂します。

図16(a)は基底状態が磁界によってゼーマン分裂する様子と、 $\Delta S_z = \pm 1$ の準位間での共鳴位置を描いています。

この図によれば、 $\Delta S_z = \pm 1$ の三つの遷移は同じ磁界で生じ共鳴線は1本しか観測されないはずですが、しかし、実験では、ルビーのEPRスペクトルには3本の共鳴線が見られます。図16(b)に示すように基底状態の四つのスピン状態が $|\pm 3/2\rangle$ と $|\pm 1/2\rangle$ の二つの状態に零磁場分裂していると仮定すると、 $\Delta S_z = \pm 1$ の遷移が三つの異なる磁界で起きることが説明されます。この分裂は、コランダム構造のもつ低対称性とスピン軌道相互作用の関連する高次の摂動によって説明されています<sup>14)</sup>。

### (d) 結晶中の微量の遷移金属不純物を同定できる

結晶が微量の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対スピンが生じ、不純物原子に特有のEPRスペクトルを示します。しかし遷移金属原子を含むからといってもEPRが観測されるとは限りません。クラマース(Kramers)の定理によれば、「奇数個の電子からなる系では、時間反転対称性が破れていない限り、スピン自由度に伴う、偶数重(少なくとも二重)の縮退がある」とされ、奇数個の局在電子を含む系例えば、Cr<sup>3+</sup>(3d<sup>3</sup>)、Fe<sup>3+</sup>(3d<sup>5</sup>)、Eu<sup>2+</sup>(4f<sup>7</sup>)などでは、結晶中であっても常にスピン二重項(S=±1/2の状態が縮退した状態)が残りますから、磁界によって±1/2のスピン状態が分裂し、必ずEPRが観測されます。一方、Cr<sup>2+</sup>(3d<sup>4</sup>)、Fe<sup>2+</sup>(3d<sup>6</sup>)、Tb<sup>3+</sup>(4f<sup>8</sup>)など偶数個の電子を含む系では、ほとんど共鳴線が観測されません。EPRが観測されるのは、偶然に他

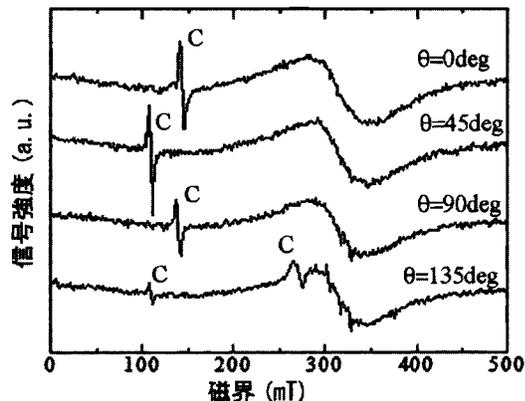


図17 CuGaSe<sub>2</sub>中の微量Fe不純物のEPRスペクトル。

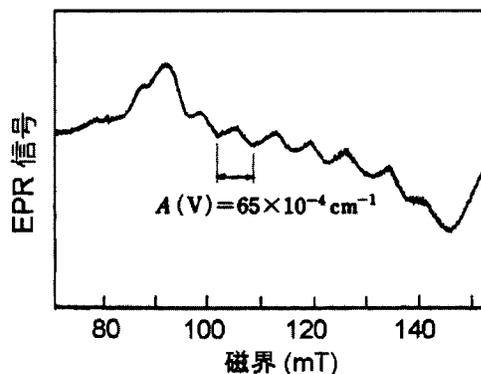


図18 CuAlS<sub>2</sub>:Vの超微細構造。

の状態と縮退している場合のみです。これを非クラマース2重項といいます。この場合、磁界の方位を変えたときに共鳴位置が大幅に変化する特徴があります。

図17は故意に添加しないCuGaSe<sub>2</sub>単結晶のEPRスペクトルです。C共鳴線の位置は大きな角度依存性があり、偶数個の電子をもつ不純物によると推測されました。6個のd電子をもつFe<sup>2+</sup>と考えると、共鳴線の角度シフトの実験結果がよく説明できました<sup>15)</sup>。電子線励起X線回折法(EDX)などでは見つからない微量不純物でも、EPRはとらえることができます。

### (e) 超微細構造は元素の指紋

図18は、CuAlS<sub>2</sub>に1 mol%のV<sup>3+</sup>を添加した単結晶のEPRスペクトルです。共鳴線には8本の構造が見られますが、これはVの同位元素の<sup>51</sup>V(I=7/2)による2I+1=8本の超微細分裂と考えられ、この共鳴線がVからの信号であると確認されます<sup>16)</sup>。

このように、核スピンとの相互作用による微細構造を指紋として、不純物の特定ができるのです。

### (f) Siナノワイヤ中の微量ドナーの活性化を知る

Siナノワイヤは縦型トランジスタ材料として期待されていますが、直径40 nm、長さ200 nmのナノワイヤの体積はたったの $2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$ しかありません。ドナー密度を $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と仮定すると、このナノワイヤには25個のド

ナー原子しかありません。こんな微量のドナーが伝導帯に電子を供給しているのかを判断するのにEPRを用いることができます。図19は無添加およびP添加Siナノワイヤの集合体のEPR信号です<sup>17)</sup>。P添加試料には、無添加には見られない伝導電子による $g=1.998$ の共鳴線が見られ、添加したドナーが活性化（伝導帯に電子を供給）していることが確認されました。なお、両スペクトルに見られる $g=2.006$ の共鳴線はナノワイヤ表面付近のSi/SiO<sub>2</sub>界面にある未結合手によるとされています。

**Q&A**

**Q4:** ふつうスペクトルの横軸は波長や周波数なのにEPRのスペクトルの横軸はなぜ磁界なのですか？

**A4:** EPRの標準的な装置では、キャビティ（空洞共振器）を用いるために、マイクロ波の周波数を変えて磁気共鳴の実験をするのは難しく、マイクロ波周波数は固定して、磁界のほうを変化させるのが普通です。常磁性共鳴（EPR）は信号が弱いのでキャビティが必要ですが、強磁性共鳴（FMR）では信号が強いので試料をマイクロストリップライン上に置き、磁界は固定してマイクロ波の周波数を変化させネットワークアナライザで検出することができますから横軸を周波数にしたスペクトルも見られます。

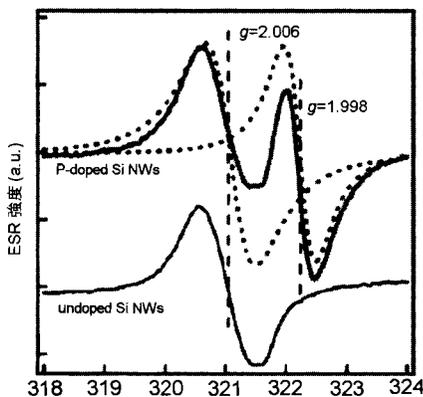


図19 無添加およびP添加SiナノワイヤのEPRスペクトル。

**Q5:** EPRは微量不純物でも検出できるようですが、感度はどれくらいあるのですか？

**A5:** 感度は $10^{14}$  spin/cm<sup>3</sup>といわれています。フーリエ変換ESRだともっと微量のスピンを検出できます。この高い感度を使って、水素化アモルファスシリコンに含まれる密度 $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>のオーダーの未結合手の密度をとらえることもできるのです<sup>18)</sup>。

**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 $\mu_N$ 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1,840倍であるため、核磁子はボーア磁子の約1/1,840となります。NMRの磁気回転比 $\gamma_n$ 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。

**(a) NMRスペクトルで化学種を同定する<sup>19)</sup>**

核スピンの共鳴周波数は、図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)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 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。

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

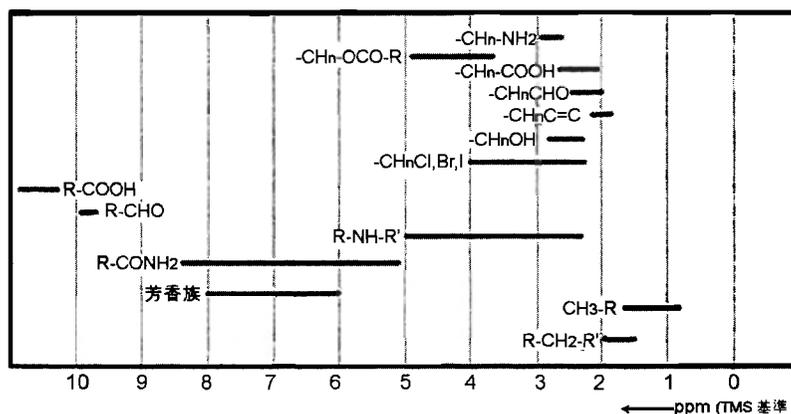


図20 さまざまな化学種における<sup>1</sup>Hの化学シフト。(TMSを基準として、ずれの割合をppm単位で表示。)

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S/N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。

### (b) 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

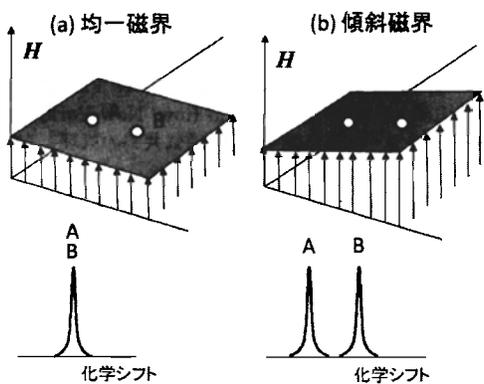


図21 傾斜磁界による位置情報への変換<sup>20)</sup>。

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<sup>20)</sup>。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。詳細は、解説書<sup>21)</sup>をお読みください。

### Q&A

**Q6:** 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。

**A6:** 正確にはスピン・エコーです。いま図22(a)のように、はじめすべ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回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そろい横磁化が回復します。この現象をスピン・エコーと呼び、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。詳しくは専門書をお読みください<sup>22)</sup>。

### 5.3.5 常磁性元素と非磁性元素で強磁性を作る

自発磁化をもたない常磁性元素をほかの非磁性金属と組み合わせると弱い自発磁化をもつようになる場合があります。

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、Cr(SDW状態)、Mn(らせん磁性)、Fe(強磁性)、Co(強磁性)、Ni(強磁性)を除くすべての元素は、パウ

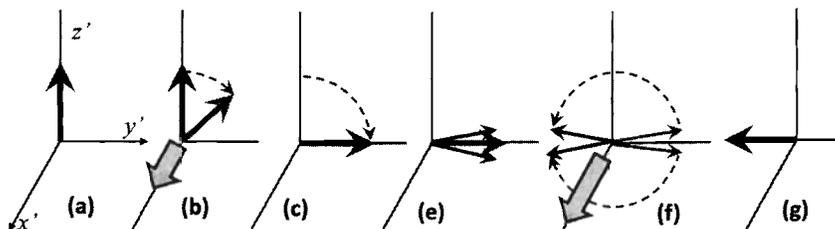


図22 スピン・エコーの原理を説明する図。

り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 $\chi_{\text{mol}}$ はcgs単位系で $+120 \times 10^{-6}$  [cm<sup>3</sup>/mol]となっています<sup>23)</sup>。Zrの原子量91.224, 密度6.52 [g/cm<sup>3</sup>]を考慮すると、磁化率は $\chi = 8.61 \times 10^{-6}$  [cgs無名数]となり、1 [kOe]の磁界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ZrZn<sub>2</sub>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原子あたり0.13  $\mu_B$ と小さく、「弱い遍歴電子強磁性体(weak itinerant ferromagnet)」と呼ばれています。このほかSc<sub>3</sub>In, 規則相のAu<sub>4</sub>V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(self-consistent renormalization theory)によって説明されています<sup>24)</sup>。

この磁性は、 $T_c$ が低く磁化も弱いので実用性はありませんが、人工格子などで、磁性を示さない元素を組み合わせることで強磁性を作り出すことに応用できるかもしれません。

このほか、合成反強磁性(SAF)といて、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、連載第3回で紹介した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<sup>25)</sup>。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。

## おわりに

この回は、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ほか、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。

## References and Notes

- 1) L. Néel: *Ann. Phys.*, **5**, 232 (1936).
- 2) 井上順一郎: 日本磁気学会第99回研究会資料 (2007.3), p. 1.
- 3) G. Donnay, L. M. Corliss, J. D. H. Donnay, N. Elliot, and J. M. Hastings: *Phys. Rev.*, **112**, 1917 (1958).
- 4) T. Hamajima, T. Kambara, K. Gondaira, and T. Oguchi:

*Phys. Rev. B*, **24**, 3349 (1981).

- 5) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri: *Phys. Rev. B*, **43**, 1297 (1991).
- 6) 近角聰信: 「強磁性体の物理 (上) (下)」 裳華房, (1984).
- 7) W. H. Meiklejohn and C. P. Bean: *Phys. Rev.*, **102**, 1413 (1956); *ibid.*, **105**, 904 (1957).
- 8) A. E. Berkowitz and K. Takano: *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 552 (1999).
- 9) 近角聰信ほか編: 「磁性体ハンドブック」 (朝倉書店, 1975), II 物質編, 11節, p. 755.
- 10) 萩原宏康編 「低温工学概論」 (東京電機大学出版会, 1999), p. 54.
- 11) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人: 配位子場理論とその応用 (裳華房, 1969).
- 12) 田辺行人監修, 菅野 暁, 三須 明, 品田正樹, 山口 豪編: 新しい配位子場の科学 (講談社サイエンティフィック, 1998).
- 13) T. H. Maiman: U.S. Patent 3,353,115.
- 14) S. Sugano and Y. Tanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**, 880 (1958).
- 15) K. Sato, Y. Katsumata, and T. Nishi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (Suppl. 1), (2000).
- 16) I. Aksenov and K. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L527 (1992).
- 17) N. Fukata: *Adv. Mater.*, **21**, 2829 (2009).
- 18) M. Stutzmann: "Metastability in Amorphous and Microcrystalline Semiconductors," in *Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices: Materials and Device Physics*, ed. by J. Kanicki (Artech House, Norwood, 1992), pp. 129-187.
- 19) (社)日本分析機械工業会 (JAIMA) のホームページを参考にしました。 <http://www.jaima.or.jp/jp/basic/magneticresonance/>
- 20) 中田宗隆: 「なっとくする機器分析」 (講談社サイエンティフィック, 2007), 図5.20 (p.180)を参考に作図。
- 21) 例えば, 日本磁気共鳴医学会教育委員会編 「基礎から学ぶMRI—MRIレクチャー」 (日本磁気共鳴医学会, 2004).
- 22) A. Abragam: *The Principle of Nuclear Magnetism* (Oxford Univ. Press, 1961), 邦訳: 富田和久・田中基之 共訳 「核の磁性」 (吉岡書店, 1975). P. C. Slichter: "Principle of Magnetic Resonance" (Harper and Row, New York, 1963). 邦訳: 益田義賀・雑賀亜規 共訳 「磁気共鳴の原理」 (岩波書店, 1966).
- 23) *Magnetic Susceptibility of the Elements and Inorganic Compounds*. [http://www-d0.fnal.gov/hardware/cal/lvps\\_info/engineering/elementmagn.pdf](http://www-d0.fnal.gov/hardware/cal/lvps_info/engineering/elementmagn.pdf)
- 24) 安達健五: 「化合物磁性 遍歴電子系」 (裳華房, 1996), 第3章, pp. 260-227.
- 25) S.S.P. Parkin: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3598 (1991).

(2012年9月18日受理)

佐藤勝昭 さとう かつあき

1966 京都大学大学院工学研究科修士課程修了工学博士, 1966 日本放送協会, 1984 東京農工大学助教授, 1989 同教授, 2005 同理事・副学長, 2007 同退職・名誉教授, 2007 科学技術振興機構 現在に至る。

主な著書 光と磁気, 応用物性, 金色の石に魅せられて, 理科力をきたえる Q & A, 太陽電池のキホン