

強磁性体・反強磁性体(ferromagnet, anti-)

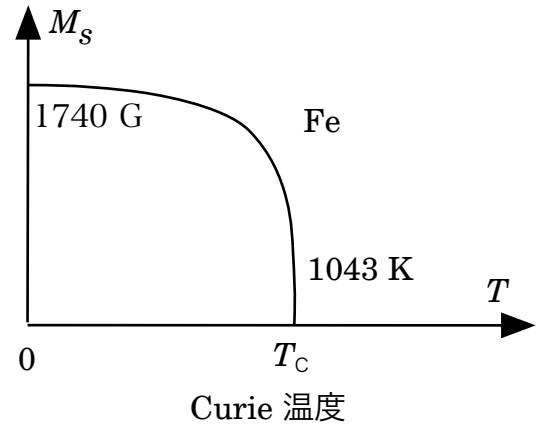
常磁性体中の各原子や分子上のスピンの向きは、熱揺動によってランダムである。しかし、スピンの間に互いの向きを平行にしようとする相互作用（強磁性的交換相互作用）が働いている場合には、その相互作用エネルギーよりも温度が下がると、スピンは互いに自由な方向を向くよりも平行に揃った方が磁気的エネルギーを得するようになる。このような状態の変化は、協力的にある温度で急激に起こり、強磁性秩序転移と呼ばれ、その温度をキュリー温度 T_C と呼ぶ。

強磁性体に磁場を掛けていくと、全磁化が増加するが、外部磁場を受けた履歴が無い時、磁化ゼロから始まる初磁化曲線を示す。十分に磁化が飽和（磁場に依存せず一定値を示す状態）後、磁場を減らしていくと、磁場がゼロになっても全磁化が有限に残り、それを「残留磁化」と呼ぶ。更に磁場を負に増大していくと、抗磁力 B_{CM} でようやく全磁化がゼロになる。全磁化を負の方向に飽和させた後、また磁場をゼロを通して増大させると、正の飽和磁化に戻る。その後はこの過程を繰り返すと同じ曲線上を変化する。磁場を掛ける前にどのような履歴を経てきたかに依存して曲線が変わるため、これらの一連の磁化－減磁曲線を履歴曲線と呼ぶ。

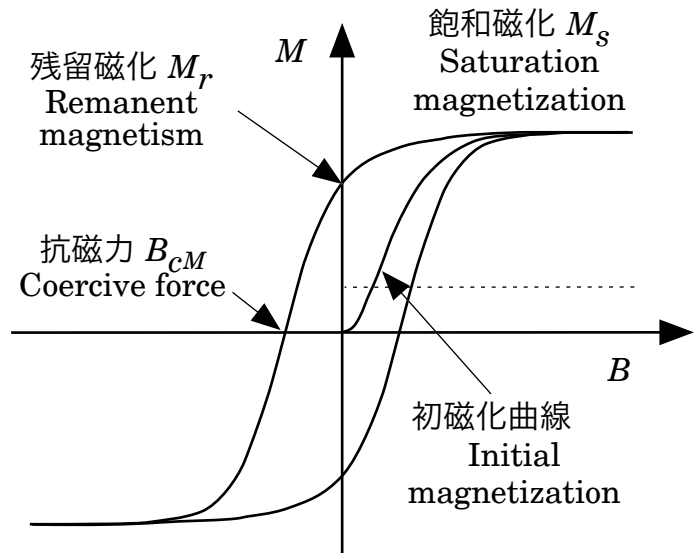
この履歴曲線で描かれる閉曲線内の面積は、1履歴ループを回る間に強磁性体内で消費されて熱に変わったエネルギーに相当する（ヒステリシス損）。強磁性体の鉄板で作られた変圧器（トランス）を使っていると徐々に熱くなってくるのは、このヒステリシス損が原因である。

各種の強磁性体の飽和磁化、各スピンが持つ磁気モーメントの大きさを Bohr 磁子で測った量、キュリー温度を右の図にまとめた。

次に、このような履歴曲線が生じる原因について考えてみる。



強磁性金属鉄の飽和磁化の温度依存性。転移温度1043 K以下で急激に飽和磁化が増大する。



強磁性体の磁化の履歴曲線（Hysteresis curve）。

	M_s [G]		μ [μ_B] 0 K	T_C [K]
	室温	0 K		
Fe	1714	1744	2.22	1043
Co	1422	1435	1.72	1404
Ni	484	512	0.616	631
Gd	—	1980	7.55	293
Dy	—	2920	10.1	85

履歴曲線(hysteresis curve)

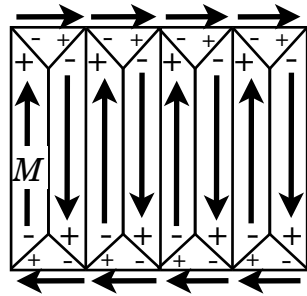
磁区構造 (Magnetic domain structure)

強磁性体は、ゼロ磁場中においても自発磁化による有限の磁化を持つ。しかし、平衡状態では、マクロな磁化は通常観測されない。その理由は、全体が1つの磁区（中のスピンの全て同じ方向を向いている領域を磁区と呼ぶ）になると、表面に現れた磁化による、磁化とは反対向きの内部磁場「反磁場 B_d 」によるスピン系の磁気エネルギーの損失により、単一磁区状態が安定ではなくなるためである。

反磁場によるエネルギーの損失（上昇）は、

$$E_d = -\int B_d dM = N\mu_0 \int M dM = N\mu_0 M^2 / 2$$

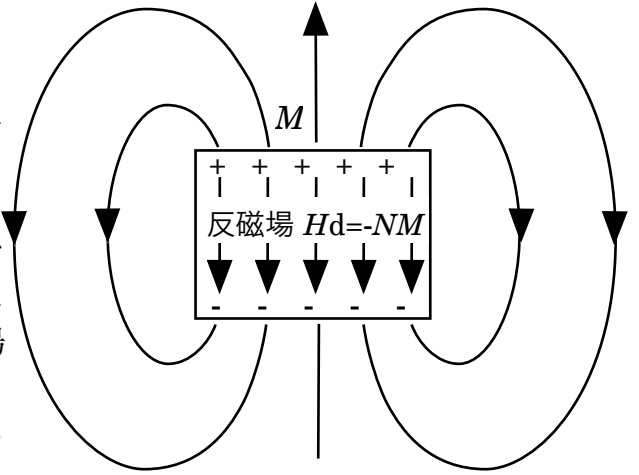
と、磁化の2乗に比例する。この損失を減らすためには、磁区の見かけ上の表面磁化を無くしてやればよい。その方法の一例を図に示した。このような磁区構造は、実際に観測されている。この例では、4つの磁区で一つの磁気回路を構成し、表面磁化を打ち消して、反磁場によるエネルギーの上昇を避けている。



さて、この磁区

構造はどのようにして作られているのだろうか？磁区の境界をなす磁壁（Bloch 壁と呼ばれる）内で、最隣接スピン間の交換相互作用エネルギーが最も大きいので、隣り合うスピンの向きはほぼ並行に保ったまま、徐々にスピンの向きが変わっている（鉄の場合約300原子程度）。

磁壁の幅は、交換相互作用と異方性エネルギー（特定の結晶軸方向に向くとエネルギーが下がるが、別の方向を向くスピン数が増大する分エネルギーが上昇）との兼ね合いで決まる。交換相互作用は、隣接スピンをなるべく平行にし、異方性エネルギーは、エネルギーの低い本来の方向からずれた、途中の角度のスピン数をなるべく減らす働きをする。反磁場によるエネルギー損失、 10^5 J/m^3 (10^6 erg/cm^3)を、1/10程度の磁壁によるエネルギー上昇に減らすことが出来る。履歴曲線は、磁壁の動きやすさと不純物などによる固定化に強く影響される。



反磁場の強さは、全磁化 M に比例し、その比例係数を「反磁場係数 N 」と呼ぶ：

$$B_d = -\mu_0 \{N_x M_x, N_y M_y, N_z M_z\}.$$

反磁場係数の値は、物質の形状に依存し、上図のような矩形の場合には、試料内に一様な反磁場は出来ず、場所に依存する。電磁気学で知られているように、試料の形状が回転楕円体の場合には、内部に一様な反磁場が生ずる。反磁場係数には、

$$N_x + N_y + N_z = 1, [4\pi, \text{cgs}]$$

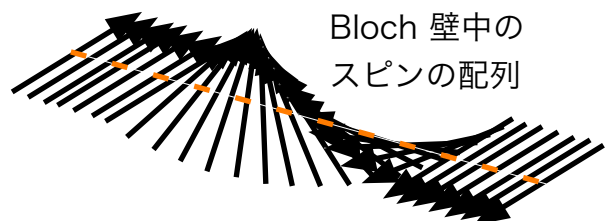
の関係があり、対称性から、

球の場合には、

$$\text{無限長の針の場合には } N_z = 0, N_x = N_y = 1,$$

$$\text{平面では } N_z = 1, N_x = N_y = 0 \text{ になる。}$$

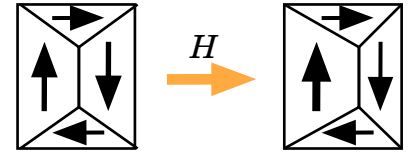
矩形の場合には一様な反磁場は生じないが、近似的に形状の近い回転楕円体の値が通常使われる。



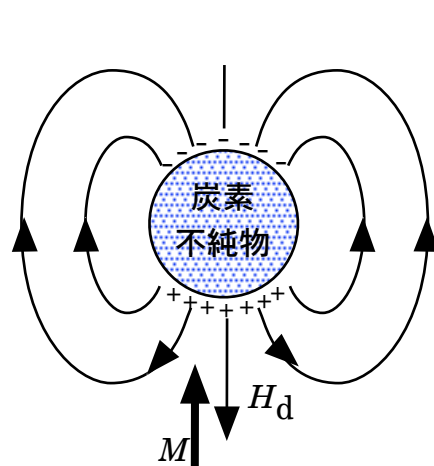
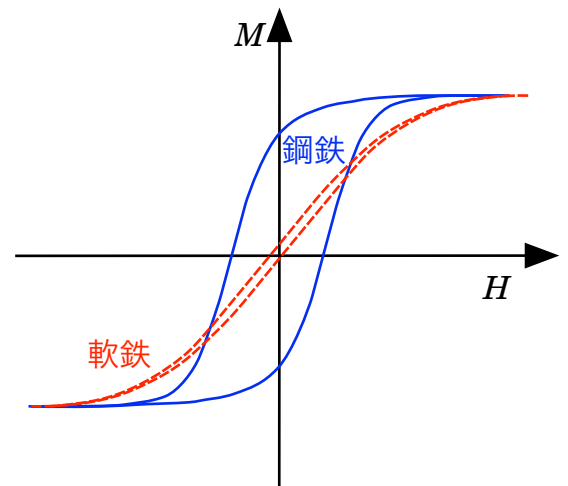
履歴が生ずる理由

磁場がない時に、小さな磁区に分かれて消えていた全磁化率が、磁場の印可に伴い現れてくる機構は、磁場に平行な磁化を持つ磁区の面積が増大し、反対に、逆平行を向く磁化を持つ磁区面積の減少によって起こる。従って、履歴曲線の形は、磁壁の動きやすさに関係してくる。

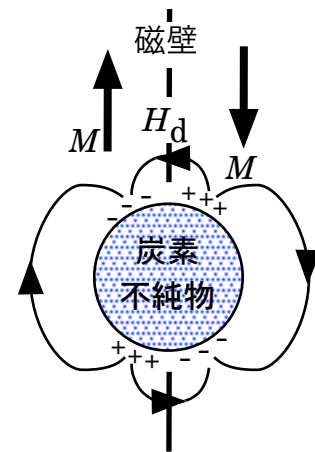
鉄から不純物を十分に除いて作られた軟らかい軟鉄の磁化曲線は、履歴が小さく、比較的常磁性の Brillouin 関数に似ているが、硬度を上げるために炭素不純物濃度を上げてある鋼鉄の履歴曲線は、強い履歴を示すことが知られている。



炭素不純物は、反磁性体であるため、磁気的には空洞がある場合と変わらず、その表面に正負の磁化が現れる。それが、近くの強磁性スピンの実質的に反磁場を与えるため、スピン系のエネルギーの上昇を招く。しかし、その上に磁壁が来ると、やはり、磁壁が反磁性空洞の表面磁化を打ち消すためにエネルギーが下がる。そうすると、磁壁を移動するためには余分なエネルギーが必要になるため、磁壁が反磁性不純物にトラップされて履歴を強めることになる。これが、残留磁化や抗磁力が生じる原因になっている。



反磁性不純物表面に生ずる表面磁化のために、反磁場が生じエネルギーが上昇する。



磁壁が反磁性不純物上に来ると磁化の方向がそれぞれの磁区で反転し、表面磁化が消える。

強磁性の現象論的説明

Weiss (ワイス) の分子場理論

強磁性状態は、スピン間に強磁性的な交換相互作用が働いており、温度が下がり、交換相互作用よりも熱揺らぎが弱くなれば外部磁場 $B = 0$ でも実現すると考えられる。ここでは、ワイスが提出した分子場（平均場）近似を用いて、統計的なスケールの系では、ある明確な温度（キュリー温度）以下で急激に自発磁化が生ずることを見てみよう。

ここで、ある特定のスピンの注目した時に、他の全てのスピンの注目するスピンの位置に作る局所磁場 B_E （この有効磁場を**分子場**と呼ぶ）が、全磁化率 M に比例し、その平均的な比例係数が λ で与えられる、と仮定する；

$$B_E = \lambda M. \quad ([\lambda] = \{\text{SI: } EB \text{ では } \mu_0 \text{ の次元、cgs では無次元} : M \text{ は体積磁化}\}) \quad (1)$$

どのスピンも等価なので、この分子場によって生じる全磁化は全スピンの和を考えて、

$$M = Ng\mu_B S B_S(\mu B_E / k_B T) \quad (2)$$

で与えられる。この磁化が (1) 式の分子場 B_E を与えるように、矛盾無く M を決めてやればスピン系の磁化の温度変化を求めることが出来る。そこで、整理のために

$$x = \mu B_E / k_B T = g\mu_B S B_S / k_B T$$

とおくと、(1)、(2) 式は

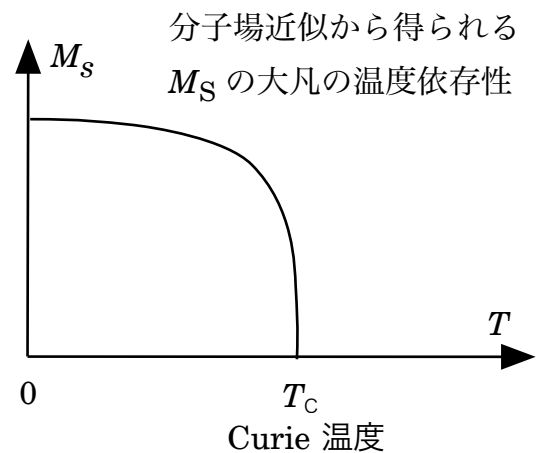
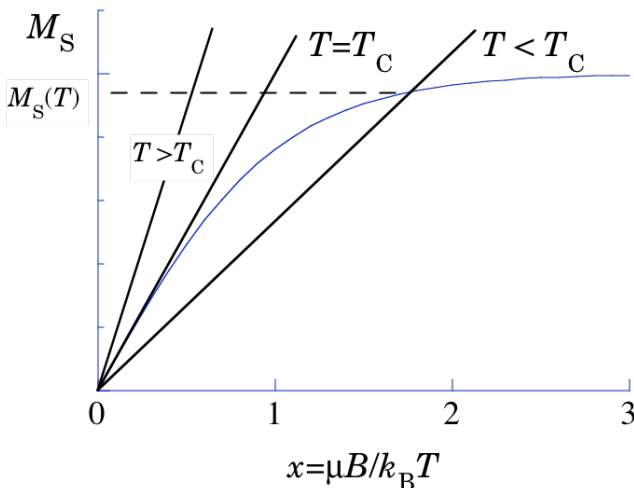
$$M = \frac{B_E}{\lambda} = \frac{k_B T}{\lambda g\mu_B S} x \quad (1')$$

$$M = Ng\mu_B S B_S(x) \approx Ng\mu_B \frac{S+1}{3} x, \quad (k_B T \gg \mu_B B_E) \quad (2')$$

と整理される。(2') の第 3 辺は Brillouin 関数の高温近似である。従って、温度を下げていった時に、(2') 式第 2 辺で表される磁化が、(1') の分子場を生み出すに十分な大きさになる最高温度が強磁性転移温度 T_C を与える。最高温度では、高温近似が成り立っているので、(1') と (2') を連立させ、転移温度が

$$T_C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1) \lambda}{3k_B} \quad (3)$$

と求まる。 T_C 以下の自発磁化 M_S の温度依存性は、(1') と (2') 第 2 辺とを連立させることで下図のように得られる。



分子場理論によるキュリー温度以上の磁化率

分子場理論を用いてキュリー温度以上の磁化率も議論が可能である。ここでは簡単のために、 $S=1/2$ の場合を考える。キュリー温度以上では、自発磁化は無いため、外部から磁場を加えて磁化率を測定する。従って、注目するスピンの感じる分子場は、

$$B' = B + B_E = B + \lambda M$$

と与えられる。この分子場によって生ずる磁化 M は、

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)B'}{3k_B T} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} (B + \lambda M)$$

で与えられる。磁化 M について整理して、

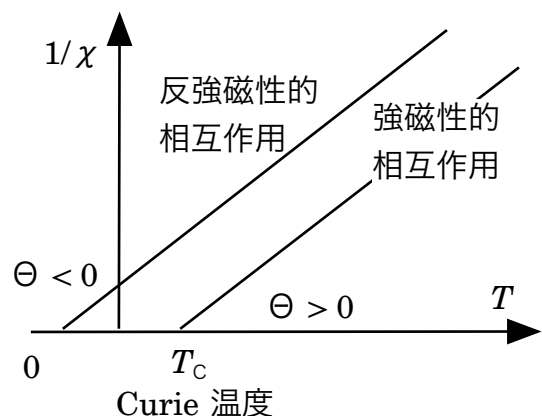
$$\begin{aligned} M &= \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1) / 3k_B T}{1 - Ng^2\mu_B^2 S(S+1)\lambda / 3k_B T} B = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1) / k_B T}{1 - T_C / T} B \\ &= \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T - T_C)} B, \quad T_C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)\lambda}{3k_B} \end{aligned} \quad (4)$$

が得られる。従って、磁化率は、

$$\chi = M / B = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T - T_C)} = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (5)$$

$$\text{ここで、} C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}, \quad \Theta = T_C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)\lambda}{3k_B}$$

である。この関係式をキュリーワイス則 (Curie-Weiss law) と呼ぶ。第3辺は、一般的な形で表現しており、 C をキュリーコンスタント、 Θ をキュリーワイス温度と呼ぶ。この形は、反強磁性転移においても現れ、その場合には、 $\Theta < 0$ になる。



交換相互作用ハミルトニアン

さて、分子場の原因はなんであるだろうか？まず、電子スピン間の双極子相互作用が考えられるが、例えば、鉄の強磁性転移温度の 1000 K (約700 °C) を、双極子相互作用では 0.1 K 程度にしかならず説明できない。現実の磁気秩序は、電子スピン間の交換相互作用

$$H = -2J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2NzJ \langle S_i \times S_j \rangle \quad (6)$$

によって起こることが分かっている。第2辺は、等方的な交換相互作用を仮定して、最近接間の和を全格子点について取った。 z は最近接スピン数である。 J が正の場合は、 S_i と S_j が同じ符号、すなわち平行 (強磁性的) である時に相互作用エネルギーが負になり安定化する。一方、 $J < 0$ の時は、反平行 (反強磁性的) で安定になる。この交換相互作用ハミルトニアンを使って、分子場係数 λ を求めてみよう。磁場中のスピン系のエネルギーの期待値は、

$$E = -NB_E \cdot \mu_j$$

と書くことが出来る。 $\mu_j = g\mu_B \langle S_j \rangle$ なので、両式の等号関係、

$$E = -NB_E \cdot \mu_j = -N \frac{2zJ \langle S_i \rangle}{g\mu_B} \cdot \mu_j$$

より、有効磁場 B_E が

$$B_E = \frac{2zJ \langle S_i \rangle}{g\mu_B} \quad (7)$$

と求まる。全磁化 $M = Ng\mu_B \langle S_i \rangle$ を使って、有効磁場が

$$B_E = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2} M = \lambda M$$

より、分子場係数として

$$\lambda = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2} \quad (8)$$

が得られる。転移温度 (3) に代入して、

$$T_C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)\lambda}{3k_B} = \frac{2zS(S+1)J}{3k_B}$$

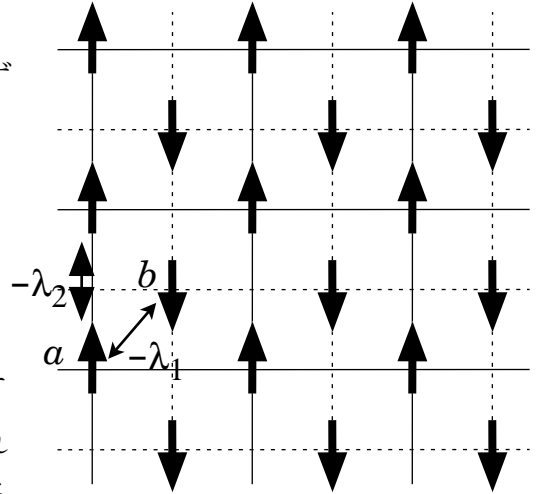
となる。

課題：

- 1) $\lambda = \mu_0/3$ (cgs 単位系では、 $4\pi/3$)、 $S=1/2$ として、双極子相互作用による強磁性転移温度を求めよ。
- 2) Feの強磁性転移温度 1000 K を用い、必要な交換相互作用エネルギー J を求めよ。この時、 $z=8$ 、 $S=1/2$ とせよ。
- 3) この時、 $\langle S_z \rangle = 1/2$ として、磁気モーメントが受ける分子場 (局所磁場) B_E を求めよ。

反強磁性体

最隣接スピン同士が反平行に揃った反強磁性体が生ずる様子も、2つの副格子をもつWeissの分子場理論により上手く理解できる。右の図において、実線で格子 a を、破線で b を表す。それぞれの格子内のスピン間には、反強磁性的な分子場 ($-\lambda_2, \lambda_2 > 0$) が、また、2つの副格子間のスピンの間には、反強磁性的な分子場 ($-\lambda_1, \lambda_1 > 0$) が働くと仮定する。それぞれの副格子に属するスピン数は、 $N/2$ ずつである。反強磁性なので、それぞれの格子の磁化は、 $M_a = -M_b$ だとしよう。そうすると、それぞれの格子内のスピンが受ける分子場を



$$B_e^a = -\lambda_2 M_a - \lambda_1 M_b = (\lambda_1 - \lambda_2) M_a \quad (10)$$

$$B_e^b = -\lambda_2 M_b - \lambda_1 M_a = (\lambda_1 - \lambda_2) M_b \quad (11)$$

と書き表せる。一方、磁化 M_α は、Brillouin関数で

$$M_\alpha = \frac{N}{2} g \mu_B S B_S(x_\alpha) \approx \frac{N}{2} g \mu_B \frac{S+1}{3} x_\alpha, \quad (x_\alpha \ll 1, \alpha = a, b), \quad (12)$$

ここで、

$$x_\alpha = \frac{g \mu_B S B_e^\alpha}{k_B T} \quad \text{より、} \quad B_e^\alpha = \frac{k_B T}{g \mu_B S} x_\alpha \quad (13)$$

である。また、(10), (11) 式より、

$$M_\alpha = \frac{B_e^\alpha}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{k_B T}{g \mu_B S (\lambda_1 - \lambda_2)} x_\alpha \quad (14)$$

が得られる。(12) 式と組み合わせて、Brillouin関数の $x_\alpha = 0$ における接線に等しくなる温度がNéel 温度になるので、

$$M_\alpha = \frac{k_B T}{g \mu_B S (\lambda_1 - \lambda_2)} x_\alpha = \frac{N}{2} g \mu_B \frac{S+1}{3} x_\alpha,$$

結局、反強磁性転移温度 T_N は、

$$T_N = \frac{N}{2} \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)(\lambda_1 - \lambda_2)}{3k_B}, \quad T_N = \frac{N}{2} \frac{g^2 \mu_B^2 (\lambda_1 - \lambda_2)}{4k_B}, \quad (S=1/2)$$

で与えられる。

T_N 以上の常磁性状態では、それぞれの磁化は

$$M_a = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{2 \cdot 3k_B T} (B - \lambda_2 M_a - \lambda_1 M_b)$$

$$M_b = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{2 \cdot 3k_B T} (B - \lambda_2 M_b - \lambda_1 M_a)$$

と書かれる。常磁性状態では、 M_a と M_b には差は無く等価なので、

$$M = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} (B - (\lambda_1 + \lambda_2) M)$$

となり、 M で整理すると、

$$M = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \frac{1}{1 + \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)(\lambda_1 + \lambda_2)}{3k_B T}} B = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T - \Theta)} B = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T + |\Theta|)} B = \frac{C}{T + |\Theta|} B$$

$$\chi = \frac{C}{T + |\Theta|}, \quad \Theta = -\frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)(\lambda_1 + \lambda_2)}{3k_B}$$

である。

$$\lambda_1 > \lambda_2 > 0$$

なので、 Θ は負の値を取る。

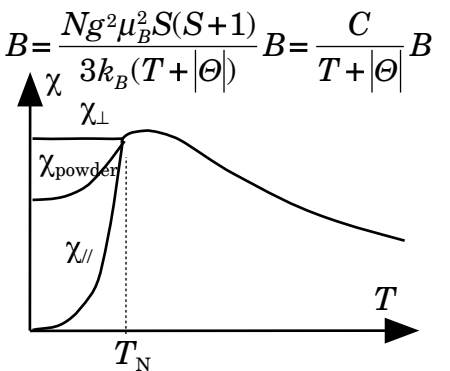
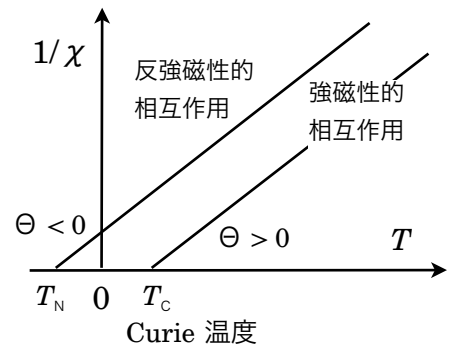
ネール温度 T_N 以下では、外部磁場がスピンの方向に平行な時の磁化率 $\chi_{//}$ は、磁場と反平行を向いているスピンの磁場方向に反転しない限り磁化が発生しないことを反映し、指数関数的に低温では消えていく。磁気異方性エネルギーよりもゼーマンエネルギーの損失が大きくなると、自発磁化の方向が外部磁場に垂直に回転する（その時の磁場を**スピンロップ磁場**と呼ぶ）。一方、スピンの向きと垂直に磁場を加えた時は、右下の図に示す様に、スピンの向きが磁場に比例して傾くため、温度によらない一定値 $\chi_{\perp} = 1/\lambda$ ($= \chi(T = |\Theta|)$)、 $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$ を取る。何故なら、 $\sin\theta = (B/2)/(\lambda M_i)$ なので、 $M_{\perp} = 2M_i \sin\theta = B/\lambda$ 。

キュリーワイス温度 Θ とネール温度 T_N

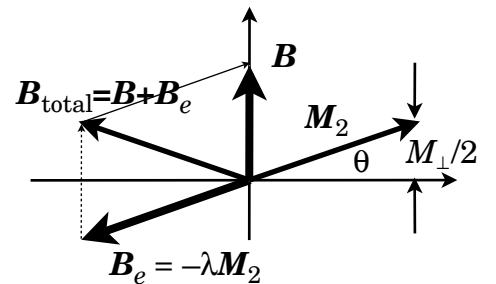
これらの大きさの比を取ると、

$$\left| \frac{\Theta}{T_N} \right| = \frac{\frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)(\lambda_1 + \lambda_2)}{3k_B}}{\frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)(\lambda_1 - \lambda_2)}{3k_B}} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

と整理できる。この比の意味するところは、第2近接スピン間の相互作用、 λ_2 がどの程度重要かを表す指標になる。 λ_2 がゼロの時に、これらの比は1になる。 λ_1 に対して無視できなくなれば、この比は1より増大する。



反強磁性体の磁化率の温度依存性。ネール温度 T_N 以上では、等方的でキュリーワイス則に従い、 T_N 以下では異方的になる。



M_i による分子場 $B_e = -\lambda M_i$ と、外部磁場 B の合成磁場の方向に M_j が向く。 M_1 と M_2 の外部磁場 B 方向成分の和が M_{\perp} を与える。