

講義ノート 磁性 第9回

2022年6月8日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

前回、話としては反強磁性ハイゼンベルクモデルの平均場近似の途中まで、ノートはフェリ磁性の途中になっていた。多少 notation なども変更したいので、フェリ磁性の項は最初から書き直しとする。また、反強磁性については、外部の一樣磁場が内部自発磁化に垂直な場合のみを扱っていたので、平行な場合の扱いも付け加えたい。ちょうど話が切れたところであるので、ノートも反強磁性の途中から再開する。

5.5.1 平行帯磁率

次に、外部磁場が内部の部分格子自発磁化に平行および反平行 (一方に平行だと他方に反平行) の場合の帯磁率を考える。Heisenberg モデルには方向性がなく、外部磁場に対して常に最低エネルギー状態を維持すると考えると、必ず垂直状態に回転してしまうことになるが、実際の物質には結晶方位に伴って磁気異方性が存在し、平行方向の外部磁場状態もあり得る。そこで、外部磁場が平行方向の場合を考える。A, B それぞれの部分格子での有効磁場を

$$B_{\text{eff}}(A) = B + B_{\text{sub}}(A), \quad (5.37a)$$

$$B_{\text{eff}}(B) = B + B_{\text{sub}}(B) \quad (5.37b)$$

と書く。ベクトルは平行ないし反平行であることからベクトル記号を略している。これまでと全く同様に、

$$\begin{aligned} \langle M_A \rangle &= \mu S \mathcal{B}_S \left[\frac{\mu S}{k_B T} \left(B + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \langle M_B \rangle \right) \right], \\ \langle M_B \rangle &= \mu S \mathcal{B}_S \left[\frac{\mu S}{k_B T} \left(B + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \langle M_A \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (5.38)$$

という連立方程式を解いて*1,

$$\chi_{\parallel} = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{M_A + M_B}{B} \quad (5.39)$$

より平行帯磁率が得られる。

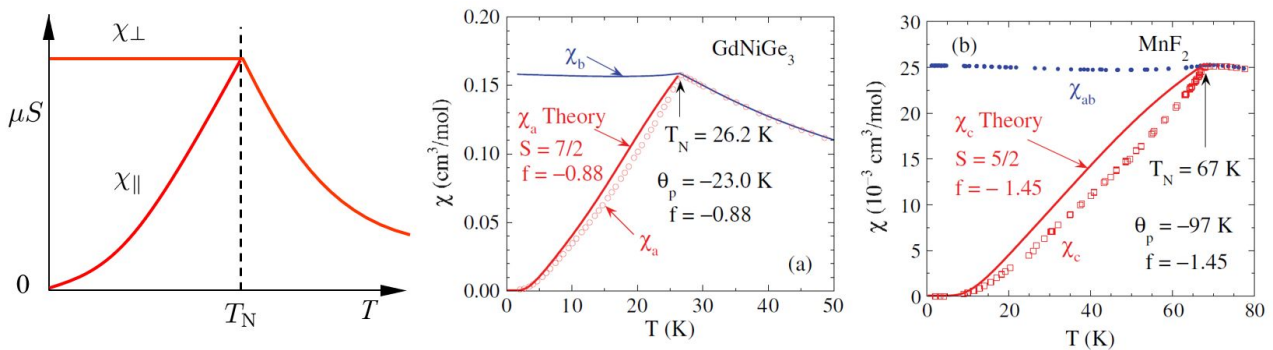


図 5.1 左: 反強磁性ハイゼンベルクモデルの分子場近似で得られた、帯磁率の温度依存性概形図。スピン配向に対して垂直な磁場に対する帯磁率 χ_{\perp} と平行な磁場に対する帯磁率 χ_{\parallel} 。(a) GdNiGe_3 の帯磁率実測データ。(b) MnF_2 。[1] より。

*1 強磁性自発磁化も同様であるが、超越方程式であるため、数値計算で値が得られる。

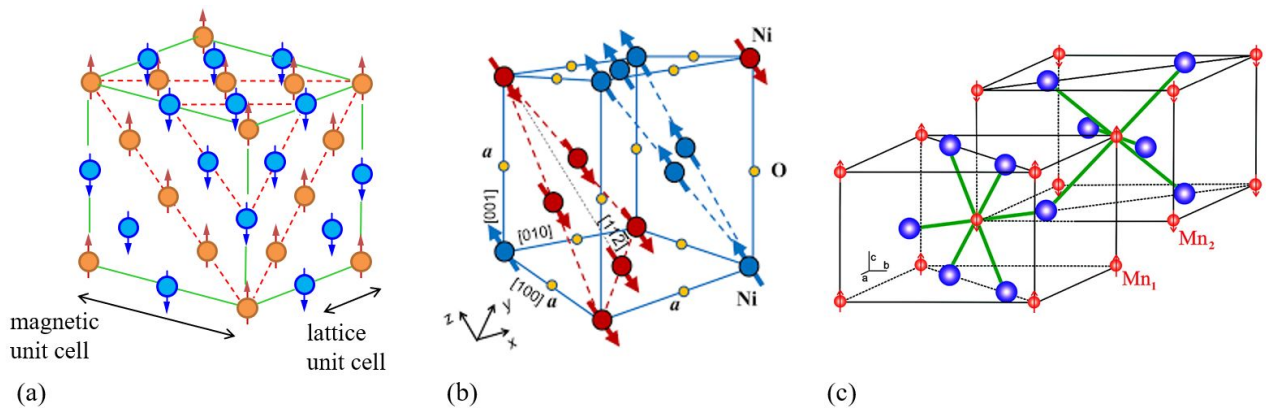


図 5.2 金属酸化物、フッ化物反強磁性体のスピンの配置の様子。(a)、(b) は磁性イオンの位置とスピン配向の様子、(c) は F 原子まで含めて描いている。(a) MnO. [2] より。赤い点線で示したのは、部分格子スピン整列シート。(b) NiO. [3] より。(c) MnF₂. [4] より。

$T \rightarrow 0$ では、(5.38) より、強磁性の場合同様、 $M_A = -M_B = \mu S$ であるから、 $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$ となる。一方、 $T = T_N$ では $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$ である。従って、全体の概形を描くと図 5.1 左図のように、 T_N 以下で大きな異方性が現れることになる。これはもちろん、元来の Heisenberg 模型では物理的に存在しなかった特性で、微小であっても異方性を考慮し、副格子自発磁化に垂直な外部磁場という概念を考えたためである。実際の反強磁性体でも実際にこのような特性が測定されており、図 5.1(a), (b) は、反強磁性 Heisenberg 模型に近い状態が実現していると言われている GdNiGe₃ と、MnF₂ の例である。

5.5.2 実際の反強磁性絶縁体

以上、2次元の Heisenberg 模型という非常に簡単な模型で反強磁性体の帯磁率などを議論してきた。超交換相互作用のところでも述べたように、磁性金属の酸化物やフッ化物など、絶縁体の多くは磁性を持ち、反強磁性体となるものが多い。図 5.2 に反強磁性絶縁体のスピンの配置の例を示した。現実の 3次元系の場合でも、陰イオンを挟んではいるが、磁性イオンとしては隣接サイト同士でスピンが反転している。図にも示したように、スピンの向きが揃った 2次元的なシートを考えることができることが多く、この場合は、スピンが反転したシートを積層したものとして、捉えることもできる。

反強磁性秩序状態では、格子が離散的空間並進対称性を持つことによる格子の単位胞 (unit cell) に対して、これよりも長い単位でのスピン秩序周期構造が生じている。スピン超格子構造と呼ぶ場合もある。これに対して、格子単位胞よりも大きなスピンまで含めた繰り返しの単位として**磁気単位胞 (magnetic unit cell)** を考えることもある。図 5.2(a) には、これら 2種類の単位胞の一辺の長さを示している。

(5.31a) の χ_u は、 $J < 0$ のために発散しなかったが、Curie 則とは異なる

$$\chi_u \propto \frac{1}{T + \theta} \quad (5.40)$$

という温度依存性を示している。この θ を**ワイス温度 (Weiss temperature)** と呼ぶことがある。

表 5.1 に代表的な反強磁性体のネール温度とワイス温度をまとめた。(5.31,32) からは 0 K に対して両温度は対称に出るはずであるが、もちろん、異方性のない簡単な模型と現実では大きく異なる結果となっている。しかし、両者の大小傾向を見るとある程度の相関があることはわかる。

Material	Lattice-type of magnetic ions	Néel temperature (K)	Weiss temperature (K)
MnO	fcc	116	610
MnS	fcc	160	528
MnTe	hexagonal	307	690
MnF ₂	bct	67	82
FeF ₂	bct	79	117
FeCl ₂	hexagonal	24	48
FeO	fcc	198	570
CoCl ₂	hexagonal	25	38
CoO	fcc	291	330
NiCl ₂	hexagonal	50	62
NiO	fcc	525	~ 2000
Cr	fcc	308	

表 5.1 代表的反強磁性体のネール温度とワイス温度.

5.5.3 スピントロップ転移とメタ磁性

帯磁率 χ の磁性体に磁場を印可して行った時、磁化による磁性体のエネルギーは

$$E_m = - \int_0^B \frac{M(B')}{\mu_0} dB' - \chi \int_0^B \frac{B'}{\mu_0} dB' = - \frac{\chi}{2\mu_0^2} B^2 \quad (5.41)$$

である。 $T < T_N$ では、図 5.1 に示したように、 $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ であるから、副格子磁化が磁場と垂直になった方がエネルギーは低くなる。「平行帯磁率」の冒頭で述べたように、最初に磁場を副格子磁化方向に印可して増大させていくと、上記エネルギー差が磁気異方性エネルギー K より大きくなると、副格子磁化は磁場と垂直方向に回転する転移が起こる。これを**スピントロップ転移** (spin flop transition) と呼ぶ。この時の臨界磁場は

$$\frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{2\mu_0^2} B_c^2 = K \quad (5.42)$$

より、

$$B_c = \mu_0 \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}} \quad (5.43)$$

である。この転移が生じると、図 5.3(a) に示したように、磁場に対して傾いたスピン状態が実現する。この傾きが磁場方向に倒れる過程では磁化は外部磁場に比例して増加し、磁場方向に完全に倒れると飽和が生じる。

通常の系では、この臨界磁場は大きく、通常の実験室ではなかなか到達できないが、近年ナノ磁性体や分子磁性体などで、それほど高くない磁場でもスピントロップ転移が生じる例が報告されている。図 5.3(b) はそのような例で、高分子 $\{[\text{Mn}_2(\text{bpdo})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ が整列した結晶で、 $T_N=15$ K と低い温度に Néel 点を持ち、1.8 K では 0.6 T 程度で明瞭なスピントロップ転移を示している。

以上の反強磁性 Heisenberg 模型に関する考察では、交換相互作用は最近接スピン間のみを考慮していた。すなわち、副格子間相互作用のみ考慮し、副格子内ではスピン間の直接の相互作用はない、とした。しかし、実際には超交換相互作用によって副格子スピン間に強磁性的相互作用が生じている可能性もある。反強磁性的副格子「間」相互作用が、強磁性的副格子「内」相互作用よりもやや強く反強磁性が生じているような場合、磁場を印可していくと、ある磁場で全体が強磁性的に整列した方がエネルギーが低くなるため、強磁性となり、磁化がゼロから急激に大きな値を示し、飽和磁化に到達する現象が生じる。これを**メタ磁性** (meta magnetism) と呼ぶ [6]。例を図 5.3(c) に示した。メタ磁性転移磁場が、温度に対して変化する物質の場合、転移磁場近くに磁場を固定しておく、温度に対して

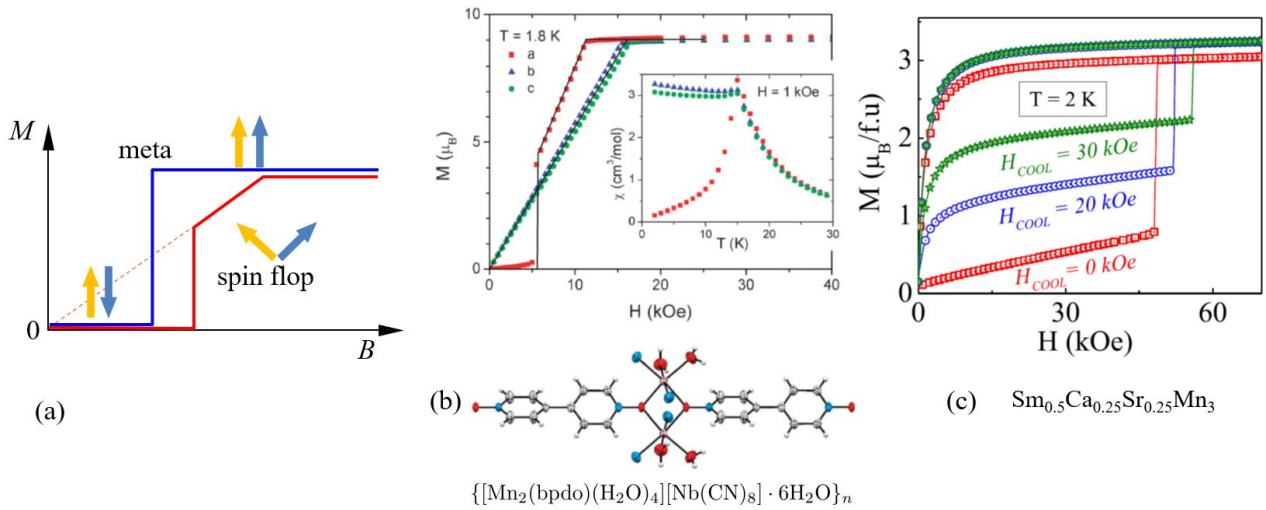
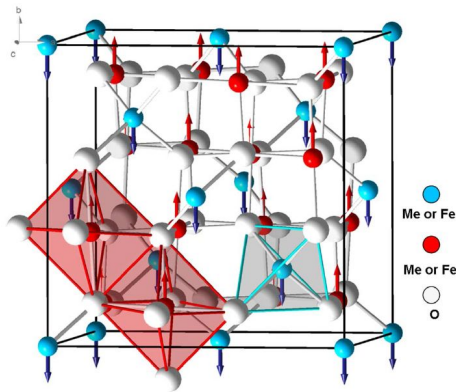


図 5.3 (a) スピントップ転移 (赤線), メタ磁性 (青線) の概念図. (b) 分子反強磁性体 $\{[\text{Mn}_2(\text{bpdo})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ に生じたスピントップ転移. 挿入図は低磁場 (0.1 T) での帯磁率測定結果. $T_N=15$ K 程度の反強磁性体で, a 軸方向がスピン容易軸方向であることがわかる. [5] より. 下の図は, 分子構造図で, 向かって上方が b , 左方が c , 紙面手前向きが a の各軸. (c) メタ磁性転移の例. モット絶縁体 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ [6] より.

もメタ磁性転移を生じ, この場合, $(\partial M/\partial T)_B$ は大変大きくなる. これは, (2.114) より, 磁気冷凍にとっては大変有利な状況である. これを利用しての高効率磁気冷凍の研究開発が行われている ([7] はらせん磁性からの例).

5.6 フェリ磁性

本章の主題である磁性絶縁体の中で「強磁性」を示す物質の代表は, 冒頭で述べたフェライトである.



5.6.1 フェライトの磁性

フェライトの強磁性は, 強磁性ハイゼンベルク模型のようにすべてのスピンの方向を揃えて揃うようなものではなく, 反強磁性のスピンの打ち消しあいに不平衡があり, 結果として磁性体外部から見て有限な自発磁化が生じているもので, **フェリ磁性** (ferrimagnetism) とフェライト (ferrite, AFe_2O_4 , $\text{A}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \dots$) の名前を取って呼ばれている.

スピネル型と呼ばれる結晶形のフェライトでは, 単位胞に Fe^{3+} が 16 個, M^{2+} が 8 個, O^{2-} が 32 個存在する. 磁気構造は多くの場合は, Fe のスピンは反強磁性的な相互作用のために相殺し, M^{2+} のスピンが生き残ってフェリ磁性を示していると考えられている. これに基づいての各フェライトの磁気モーメントの期待値と実験値を示す. かなり良い一致を示していることがわかる.

Materials	MnFe_2O_4	FeFe_2O_4	CoFe_2O_4	NiFe_2O_4	CuFe_2O_4
Moment (Theory)	$5\mu_B$	$4\mu_B$	$3\mu_B$	$2\mu_B$	$1\mu_B$
Moment (Exp.)	5.0	4.2	3.3	2.3	1.3
T_N (K)	783	848	793	863	728

フェライトの磁性のやや詳細な議論は、日本語であれば [8] に、英語では [9, 10] などを、また、フェライト磁性の応用については、[11, 12] などを参照のこと。フェライトは応用上極めて重要で、M の種類や結晶形、試料形状などにより多彩な磁性を示すことから、現在でも研究は極めて盛んであり、ここ数年に限っても各個別フェライトのレビュー論文を沢山見つけることができる。

5.6.2 フェリ磁性の分子場近似

ここでも、ハイゼンベルク模型を基礎に、反強磁性と同様に 2 つの副格子 A, B を考え、これらに不均等を与えた分子場近似を適用する。

$$B_A = \alpha M_A + (-\gamma)(-M_B) = \alpha M_A + \gamma M_B, \quad (5.44a)$$

$$B_B = \gamma M_A + \beta M_B. \quad (5.44b)$$

ここでは、副格子間の交換相互作用だけでなく、副格子内の相互作用も考慮し、 α, β を変えることで不均等を考慮している。副格子間相互作用は γ で共通である。

5.6.3 ネール温度以下の磁化

分子場近似 (5.44) より、各副格子の磁化 M_A, M_B についての無撞着方程式を連立方程式の形で、

$$M_A = \mu S_A \mathcal{B}_{S_A} \left[\frac{\mu S_A}{k_B T} (\alpha M_A + \gamma M_B) \right], \quad (5.45a)$$

$$M_B = \mu S_B \mathcal{B}_{S_B} \left[\frac{\mu S_B}{k_B T} (\gamma M_A + \beta M_B) \right]. \quad (5.45b)$$

と書く。ブリュアン関数を $\mathcal{B}_S(x)$ のように書いた。また、 $\mu = g\mu_B$ は、 g 因子が副格子で異なることを考えると区別する必要があるが、簡単のため共通とした。

M_A, M_B を計算し、トータルの磁化 $M = M_A - M_B$ を求めるには、式 (5.45) を反復法などにより数値計算することが行われる。

この時、 S_A, S_B および α, β の違いによってネール温度以下の磁化が複雑な様相を呈することがある。図 5.4 にその例として、補償型フェリ磁性を挙げてある。図 5.4(a) では、A 副格子の方が最低温磁化が大きい ($S_A > S_B$) 一方、B 副格子の方が副格子内相互作用が強く ($\beta < \alpha$)、ネール温度 T_N 以下での磁化 M_B の温度低下に対する立ち上がり早い。このため、 T_N より下の一定の温度領域では、 $M_B > M_A$ で、破線で示したように $M_A - M_B$ は負になるが、 M が有限であれば磁場に対してスピン平行配置の方が安定であるから、緑線で描いたような磁化が測定される。

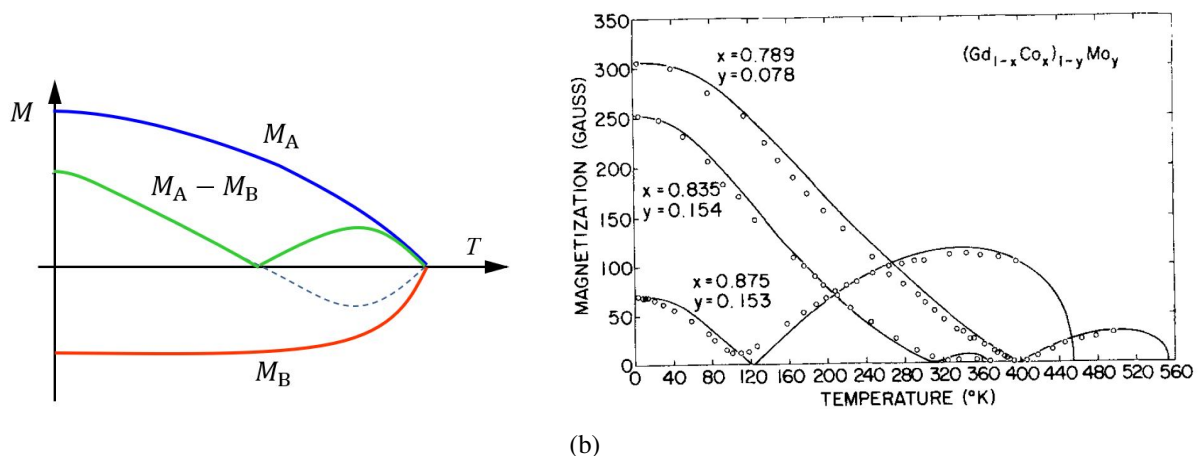


図 5.4 (a) 補償型フェリ磁性の概念図。(b) Gd-Co-Mn アモルファス合金薄膜の磁化に現れた補償型フェリ磁性。[13] より。

る。温度低下と共に M_A は増大し、 $M_A = M_B$ となる点で磁化は一旦消失するが、更に温度が低下して $M_A > M_B$ となると再度現れる。全体として緑線で表したような変わった温度依存性になる。図 5.4(b) に Gd-Co-Mo のアモルファス合金薄膜に現れたそのような温度依存性の例を示した [13]。「完全補償型」と呼ばれる例では、相互作用の強さには差があるものの、最低温での副格子磁気モーメントが同じであるため、最低温では反強磁性となり磁化が消失する [14]。

5.7 らせん磁性

反強磁性的相互作用をするスピン系は必ずしも少数の磁気副格子に分離可能ではない。また、前節でも少し考えたように最近接相互作用以外の遠隔相互作用も実際の系では働いている。そのような相互作用が特徴的に現れた磁性として、**らせん磁性** (helimagnetism) を、Heisenberg 模型で考えてみる。これは、安定配置スピン方向が回転しており、これまで見てきた平行/反平行 (collinear) 配列とはかなり様相が異なる。反強磁性の時は反強磁性基底状態 (Néel 秩序場外) を与えて、そこから分子場近似を行った。今度は、基底秩序状態探しも少し見てみよう [15]。

5.7.1 古典 Heisenberg 模型

今度は、交換相互作用ポテンシャル J はサイトの組み合わせ (i, j) によるものとし、各サイトのスピンには、サイトに依存する磁場 \mathbf{B}_i が働いているとする。

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu \sum_i \mathbf{B}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad (5.46)$$

ただし、当面は、 $\mathbf{B}_i = \mathbf{0}$ とする。また、最初は、スピンの安定配置としてヘリカル配置があることを見るために、スピンを古典的に扱う、古典 Heisenberg モデルで考える。

秩序状態を探すため、秩序状態で、

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (5.47)$$

と Fourier 展開する。

$$|\langle \mathbf{S}_i \rangle|^2 = S^2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \rangle \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i) \quad (5.48)$$

である。更に、Hamiltonian の期待値は

$$\langle \mathcal{H} \rangle = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle = - \sum_{\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \rangle \quad (5.49)$$

と書くことができる。ここで、

$$J_{\mathbf{q}} = \sum_j J_{ij} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \quad (5.50)$$

は相互作用の Fourier 展開である。

式 (5.48) の両辺の添え字 i についての和を取ると、右辺は

$$\frac{1}{N} \sum_i \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \rangle \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \rangle \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}$$

であるから、

$$NS^2 = \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \rangle \quad (5.51)$$

である。これは、以下で古典解状態を探す際に満たすべき条件である。

Heisenberg 模型では, $J_{ij} = J_{ji}$ がかつ実数であるから J_q は \mathbf{q} に対して偶関数である. J_q が有限値で最大値を取る (有限距離での繰り返し構造を持っている) と仮定し, 最大値を与える波数ベクトルを $\pm\mathbf{Q}$ とする. 逆格子ベクトルを \mathbf{K} とし, $\mathbf{Q} = \mathbf{K} - \mathbf{Q}$ となっているような場合は反強磁性の古典的スピン配向を表しており, 現在の考慮対象外である. そこで, 大胆ではあるが, 条件 (5.51) の下で,

$$\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \neq 0, \quad \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle \neq 0, \quad (\text{others}) = 0 \quad (5.52)$$

とする.

この時, (5.48) を書き下ろすと次のようになる.

$$NS^2 = \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \exp(2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) + \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle \exp(-2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) + 2 \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle. \quad (5.53)$$

条件 (5.51) の右辺和は $\mathbf{q} = \pm\mathbf{Q}$ について取るので, 今の場合 $2 \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle$ であり, 上記 (5.53) の丁度第 3 項にあたっている. これより,

$$\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle = \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle = 0 \quad (5.54)$$

となる. この条件は, 例えば, $\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle$ については,

$$\text{Re}[\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle] = \mathbf{a}, \quad \text{Im}[\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle] = \mathbf{b} \mapsto |\mathbf{a}|^2 - |\mathbf{b}|^2 = 0, \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (5.55)$$

すなわち, 実部, 虚部ベクトルの大きさが同じで互いに直交していることが条件である. そこで, \mathbf{u}, \mathbf{v} を直交する単位ベクトルとして,

$$\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle = \frac{\sqrt{N}}{2} S(\mathbf{u} - i\mathbf{v}) \quad (5.56)$$

と書け, これより基底状態のスピン期待値

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = S[\mathbf{u} \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{v} \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)] \quad (5.57)$$

が得られる.

このスピン配置は, 左図のように, \mathbf{Q} の方向に進むにつれ, スピンが (\mathbf{u}, \mathbf{v}) で張られる面内で回転していく構造になっており, ヘリカルスピン構造 (helical spin structure) と呼ばれている. 実際の物質では結晶異方性の影響を受けるが, 理論的な Heisenberg 模型は等方的なので, (\mathbf{u}, \mathbf{v}) 面は任意に取ることができる.

5.7.2 分子場近似

ここで, 分子場近似のために, 式 (5.46) で, 各サイトに磁場

$$\mathbf{B}_i = B_q[\mathbf{u} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{v} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)] \quad (5.58)$$

を考え, スピンの期待値も同様に,

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = m_q[\mathbf{u} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{v} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)] \quad (5.59)$$

であるとする.

以上から, 分子場近似に従って, サイト i の有効 Hamiltonian を

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(i) = -(2m_q J_q + \mu B_q)[\mathbf{u} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{v} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)] \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.60)$$

と書くことができる. 自己無撞着方程式が,

$$m_q = SB_S \left[\frac{S}{k_B T} (2m_q J_q + \mu B_q) \right] \quad (5.61)$$

と得られる。これは、形式的に強磁性の場合と同じである。「ヘリカル磁化」を μm_q のように定義すると、常磁性状態での「ヘリカル帯磁率」が

$$\chi_q = \lim_{B_q \rightarrow 0} \frac{\mu m_q}{B_q} = \chi_0 \left(1 - \frac{2J_q}{\mu^2} \chi_0 \right)^{-1} \quad (5.62)$$

と得られる。また、ヘリカル秩序が現れる温度 T_Q は次で与えられる。

$$k_B T_Q = \frac{2}{3} S(S+1) J_Q. \quad (5.63)$$

5.7.3 らせん磁性の観察，スキルミオン励起

以上は、Heisenberg 模型に基づき、らせん磁性を考えた。現実の物質では、 NiBr_2 や $\beta\text{-MnO}_2$ などがこれに近い状況であると考えられている。その他、多くの材料でらせん磁性が発見されているが、 Ho などでは、RKKY 相互作用がらせん磁性発現の原因と考えられ、更には Dzyaloshinsky-守谷 (DM) 相互作用など、強磁性同様秩序発現に関しては様々な要因が考えられている。

ここでは Lorentz 顕微鏡を使ったらせん磁性関係の実空間観察について、すこし見てみよう。スピン配向構造を調べるのに強力な手法として、中性子回折実験がある。実際、らせん磁性が考えられた動機の一つが $\beta\text{-MnO}_2$ などの中性子スペクトルの異常であった。中性子は回折が主であり周期構造の検出には強力である一方、局所的な実空間像を得ることは困難である。これに対して、局所構造を捉えることが可能な手法の一つが Lorentz 透過顕微鏡法である^{*2}。

図 5.5 に Lorentz 顕微鏡の原理を示している。電子線が試料を通過する際に、散乱ではなく Lorentz 力で軌道が変化するを使用する。通過後に通過した電子をスクリーン上に結像させるが、その際、フォーカスを完全に取ると、軌道変化を補償して Lorentz 力によるコントラストが出なくなってしまう。そこで、図 5.5 の右の 2 つのように、焦点位置とスクリーン位置をややずらせることで、電子線が曲げられたことによるコントラストを出す。

図 5.6 に、Lorentz 顕微鏡を使って観察したらせん磁性の例を示した。試料は、反転対称性のない $\epsilon\text{-FeSi}$ (B20 型) 構造を持つ $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ である。反転対称性がないため、バンド構造からスピン軌道相互作用のための電場と類似の

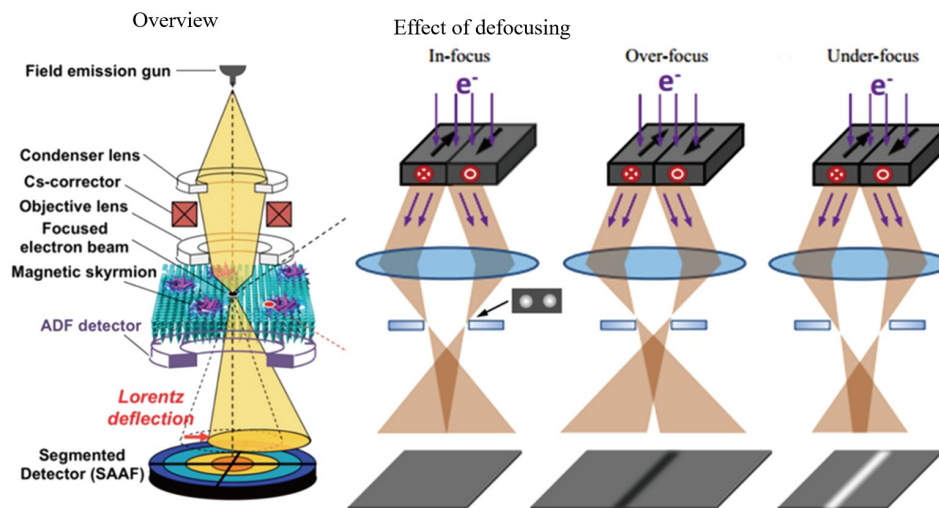


図 5.5 左: Lorentz 顕微鏡の全体像。加速した電子線を電子線レンズで絞って試料に照射、透過させる。透過後に広がったものを電子線レンズでスクリーン上に結像する。右の 3 枚: 試料が内部磁場を持っている場合。Lorentz 力で電子線が曲げられる。右左: 焦点が取れている場合。曲げられた効果は巻き戻ってコントラストを生じない。右中: スクリーンを焦点より遠くすると、「戻しすぎ」による Lorentz 力のコントラストが出る。右右: (右中) の逆でやはりコントラストが出る。Li-cong et al. Ch. Phys. B **27**, 066802 ('18) より

^{*2} この他、磁性体粉を使う伝統的な方法、Kerr 回転を使う micro MOKE、原子間力顕微鏡と同様に力を検出する磁気力顕微鏡など多数の手法が存在する。

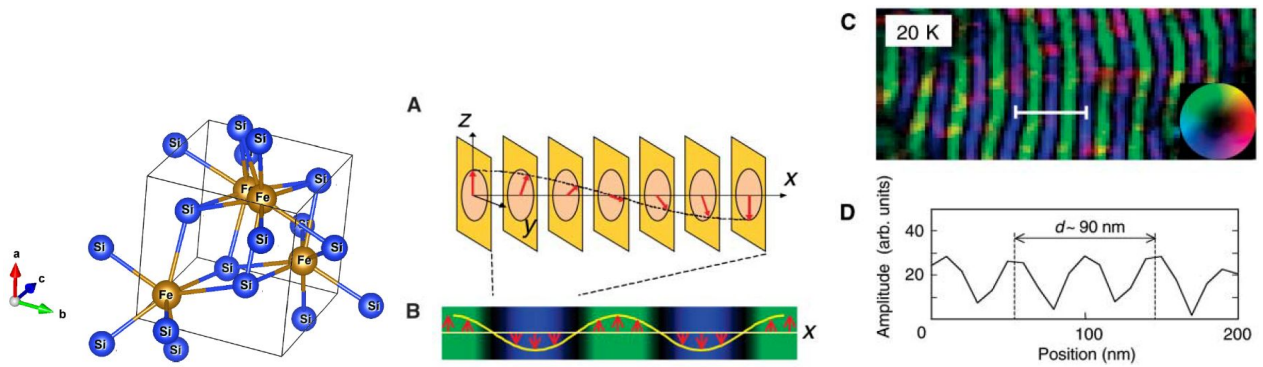


図 5.6 左：立方晶系で反転対称性がない ϵ -FeSi (B20 型) 構造. A: ヘリカルスピン整列の模式図. B: A のスピン整列を横から見て、Lorentz 顕微鏡で観察した場合に期待されるコントラストの模式図. C: $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, 20 K の状態で現れているらせん磁性の実空間像 (断面像) を Lorentz 顕微鏡で捉えたもの. D: C のデータからスピン回転を単純プロットに直したもの. [16] より.

項が生じており、このためスピン軌道相互作用が実際に強くなって Dzyaloshinsky-守谷 (DM) 相互作用によりらせん磁性が生じる。

らせんスピン秩序構造を横から見ると、図 5.6A, B に見るように、磁化が横向きに空間的に波打っているように見えるため、実際に Lorentz 顕微鏡で Fresnel 配置でコントラストを出してみると、図 5.6C のように筋状のコントラストが現れる。

更に、スキルミオン励起を Lorentz 顕微鏡で捉えた結果を図 5.7 に示した。これは、 Cu_2OSeO_3 という物質で得られたもので、図 5.7A に示すように、やはり結晶に反転対称性がなく、DM 相互作用により、低温低磁場では図 5.7 左の相図に示すように、らせん磁性相が存在する。このらせん磁性相も C, F に示すように、Lorentz 顕微鏡によりストライプ像として検出されている。磁場を増大させていくと、D, G, E に示すようなスキルミオン励起が現れ、周

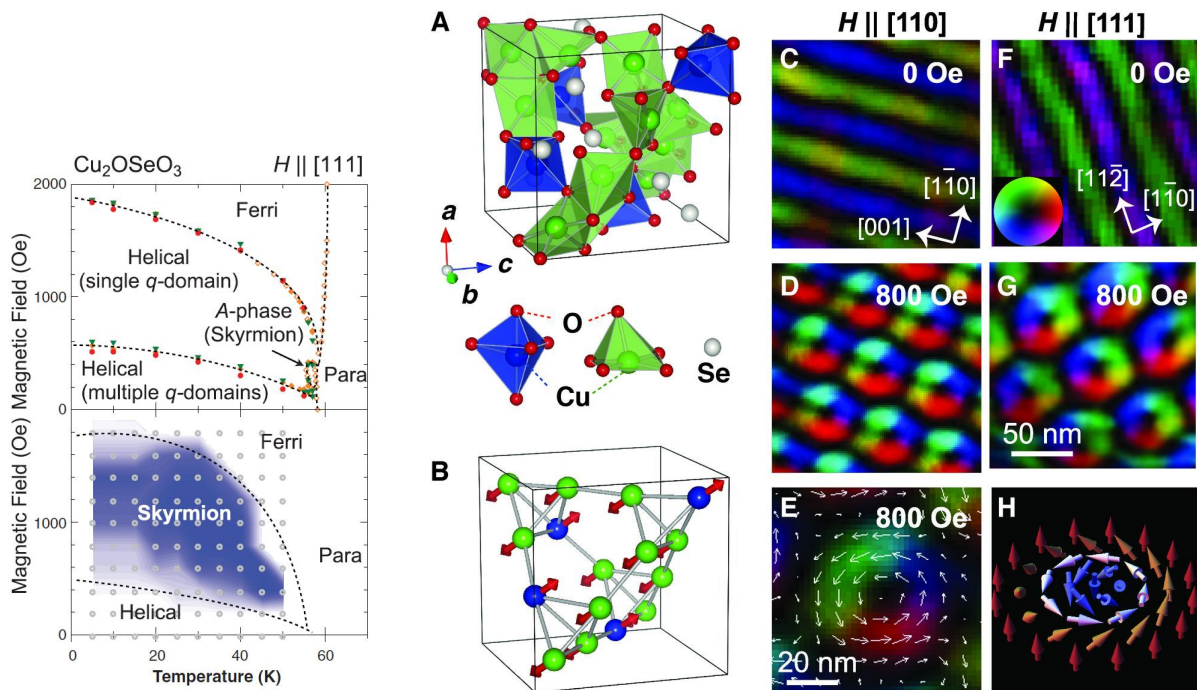


図 5.7 左： Cu_2OSeO_3 について実験で得られた相図。低磁場低温ではヘリ磁性であるが磁場と共にスキルミオンが励起された相が現れ、最後はフェリ磁性に転移する。右：A： Cu_2OSeO_3 の単位胞構造. B：フェリ磁性相での Cu のスピン配置を示したもの. C～G Lorentz 顕微鏡像。低磁場ではらせん磁性によるストライプ、やや高磁場でスキルミオン像が現れている。H はスキルミオンの模式図. [17] より.

期的に並んでいる様子が観察された。更に磁場を増大させると、 \mathbf{B} にスピン配向図で示したようなフェリ磁性相に転移する。

5.8 スピン波

強磁性転移その他の自発磁化の発生を伴う相転移は、自発的対称性の破れの一例であると述べたが、これらの転移は同時にスピン波と呼ばれる励起状態の発生を伴っている。これについて見ておくことにしよう。

5.8.1 強磁性スピン波

強磁性 Heisenberg 模型 (5.1) において、演算子 \mathbf{S}_i の時間変化に Heisenberg 運動方程式を適用すると、

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_i}{dt} = \frac{1}{i} [\mathbf{S}_i, \mathcal{H}] = -2J \sum_{\delta} \mathbf{S}_{i+\delta} \times \mathbf{S}_i - \mu\mathbf{B} \times \mathbf{S}_i \quad (5.64)$$

である。 δ は i の最近接で取る。この計算は、交換関係 $[S^\alpha, S^\beta] = iS^\gamma$, $(\alpha, \beta, \gamma) = (x, y, z; \text{cyclic})$ を使って、例えば、

$$[S_i^x, S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z] = [S_i^x, S_i^y S_j^y] + [S_i^x, S_i^z S_j^z] = i(S_i^z S_j^y - S_i^y S_j^z) = i(\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i)_x$$

などから確認することができる。

式 (5.64) は、ちょうど隣接サイトからの相互作用を有効磁場に加えて、磁場の周囲に歳差運動を起させる運動方程式の形をしている。そこで、何らかの歳差運動のようなものが隣接サイトで生じれば、交換相互作用を通してこれが歳差運動の連鎖として伝播する波動になることが予想される。しかし、もちろん、波動を考えるためには「平均」場よりは近似を上げる必要がある。

そこで、Fourier 変換

$$\mathbf{S}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \mathbf{S}_i \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i), \quad J_q = \sum_{\delta} J \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+\delta})] \quad (5.65)$$

を考え、逆 Fourier 変換を (5.64) へ代入することで、(5.64) を

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_q}{dt} = -\frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{q'} J_{q'} \mathbf{S}_{q'} \times \mathbf{S}_{q-q'} - \mu\mathbf{B} \times \mathbf{S}_q \quad (5.66)$$

と Fourier 変換する。すなわち、それぞれが歳差運動をしている状態を、「波動」という形で取り扱おう、ということである。磁場 \mathbf{B} の方向を z 軸に取ると、強磁性状態では、 $\langle \mathbf{S}_0 \rangle = \sqrt{N} S \mathbf{e}_z$ が圧倒的に大きな期待値を持っている。そこで、(5.66) の右辺第 1 項で $\langle \mathbf{S}_0 \rangle$ の項のみを残して後を無視すると、

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_q}{dt} = -[2(J_0 - J_q)S + \mu B] \mathbf{e}_z \times \mathbf{S}_q \quad (5.67)$$

である。各成分は

$$\begin{cases} \hbar \frac{dS_{qx}}{dt} = [2(J_0 - J_q)S + \mu B] S_{qy}, \\ \hbar \frac{dS_{qy}}{dt} = -[2(J_0 - J_q)S + \mu B] S_{qx}, \\ \hbar \frac{dS_{qz}}{dt} = 0 \end{cases} \quad (5.68)$$

である。この方程式の形からやはり歳差運動が波動として伝わっていくものであることが、この近似でも保たれていることがわかる。

$$S_{qx} + iS_{qy} \propto \exp[-i\epsilon_q t / \hbar] \quad (5.69)$$

と置くと、(5.68) と比較して、この歳差運動のエネルギー ϵ_q は

$$\epsilon_q = 2(J_0 - J_q)S + \mu B \quad (5.70)$$

である。

5.8.2 Holstein-Primakoff 変換

次に、この波動を量子化することを考える。スピン演算子 S について、 S_z の固有値 m で指定される固有関数を $|m\rangle$ と書く。 $m = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ である。この時、昇降演算子 $S_{\pm} = S_x \pm S_y$ について

$$\left. \begin{aligned} S_+ |m\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m(m+1)} |m+1\rangle \\ S_- |m\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m(m-1)} |m-1\rangle \end{aligned} \right\} \quad (5.71)$$

である。

スピン演算子をボソンの生成消滅演算子 a^\dagger , a で表すことを考える。 $S_z = S$ の状態 $|S\rangle$ がこのボソンの真空状態、 S_z がここから n だけ小さい $|S-n\rangle$ がボソン n 個の状態と考える。すなわち、

$$a |S\rangle = 0, \quad |S-n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |S\rangle. \quad (5.72)$$

以上から、 $\hat{n} = a^\dagger a$ と書いて、

$$\left. \begin{aligned} S_z &= S - \hat{n}, \\ S_+ &= \sqrt{2S - \hat{n}} a, \\ S_- &= a^\dagger \sqrt{2S - \hat{n}} \end{aligned} \right\} \quad (5.73)$$

とすることができる。これを Holstein-Primakoff 変換と呼ぶ。

付録 9A：磁性の種類

〇〇磁性のような名前は色々あるが、余り「磁性の種類」というのが問題になることはない。例えばマクロな現象として「強磁性」があるのは確かであるが、スピン配置で見るとすべてが同じ方向を向こうとする強磁性ばかりではなく、フェリ磁性や傾角反強磁性など、様々なものがあり、準安定配置まで考慮すると無数と言って良く、分類することに重要な意味があるわけでもない。ここでは、例えば磁性の専門家と話をする上で「〇〇磁性って何？」のように聞き返さなくても済む程度のつもりで各磁性を簡単に紹介する。

9A.1 常磁性

これまで、局在スピンによる常磁性と遍歴電子スピンによる常磁性(パウリ常磁性)を見てきた。パウリ常磁性は、局在スピンによる常磁性に比べて一般に帯磁率が小さく、他の効果で見えなくなってしまうことが多いため、単なる帯磁率測定だけでなく様々な他の方法を組み合わせて測定されることがほとんどである。

有限個のスピンが秩序状態を形成(スピנקラスタ、磁気ポーラロンなどと呼ばれる場合もある)するものの、物質全体にわたって秩序を形成するには至らず、モーメントの非常に大きな常磁性を示す場合があり、超常磁性(superparamagnetism)と呼ばれる。帯磁率の振舞いは、反強磁性やスピングラスと類似していて区別が難しい場合もある。

9A.2 反磁性

金属のランダウ反磁性で見たように、反磁性は通常電子の軌道運動から生じる。特異なバンド構造などに起因して、大きな反磁性が生じることは、グラファイトの例で紹介した。水も大きな反磁性を持っているため、非常に大きな磁場の中では水を含む様々なものが磁気浮遊を生じる。やや特殊な例としては、超伝導体の完全反磁性 (マイスナー効果) がある。

9A.3 強磁性

本節冒頭で述べたように「強磁性」と言っても色々な定義があり得る。金属のように遍歴電子が存在し、そのスピンの不均衡になって自発磁化を生ずる場合を指すことが多い。また、フェリ磁性についても「強磁性」と呼ぶ場合を多く見かける。

9A.4 反強磁性

すでに見たように、磁気副格子内でスピンの向きが揃っているが、副格子のモーメントが互いに反転しているために全体としては自発磁化を持たないように見える (帯磁率が発散しない) ものを反強磁性と呼ぶ。

9A.5 フェリ磁性

反強磁性同様、隣接モーメントは反転する構造であるものの、モーメントの大きさや同じ向きを持つ磁性副格子の数が異なるため、正味のモーメントを生じ、全体として自発磁化が生じる時、フェリ磁性と呼ぶ。フェライトやガーネットなど、酸化物強磁性体と呼ばれるものの多くはこのタイプである。

9A.6 傾角反強磁性

反強磁性的ではあるが、磁気副格子のモーメントが完全に反転しておらず、傾いて (canted) いるために自発磁化が生じる。やはりフェライトの一部など。一般に磁石としては弱い (弱強磁性)。

9A.7 らせん磁性

磁気モーメントが空間的にらせん状に並んでおり、全体としては自発磁化が生じていない。一方、らせんの巻く向きに応じて「カイラリティ」が生じており、様々な現象を引き起こす。「スキルミオン」と呼ばれるトポロジカル励起構造が生まれたり、スキルミオンが格子を組むことが見いだされるなど、この十数年において、急に注目度が上がっている磁性である。

9A.8 スピン密度波

スピン密度と向きが空間的に波状に分布する状態をスピン密度波状態。全体として反強磁性的になって磁化が生じない場合、フェリ磁性的になって磁化を生じる場合がある。

9A.9 スピングラス

局在磁気モーメントが空間的にランダムに存在し、モーメント間の相互作用もランダムであったとすると、原子がランダムに凝集したガラス状態 (アモルファス状態) と同様に、モーメントの空間回転自由度がランダムな向きに凍結された状態が生じ得る。これをスピングラス状態と呼んでいる。磁性原子を不純物として混入した希薄磁性合金などで見られる。強磁性、反強磁性などでは自由エネルギーの安定な状態が少数しか存在しないが、スピングラスでは、非常に多くの準安定点が存在する。これらの準安定点から、「量子アニーリング」によって真の基底状態へ緩和する現象と、一種の最適化問題との数学的な類似に着目して構築されたのが西森量子アニーリング理論であり、現在の量子アニーリングコンピューティングの基礎となっている [18]。

帯磁率の振舞いは、反強磁性体と似ている点が多く、磁場中冷却を行うとスピングラス転移点より低温側で温度依存性が弱くなり、ゼロ磁場冷却では零度近傍では帯磁率がなくなり、温度上昇と共に帯磁率も上昇し転移点で磁場中冷却の値に合流する。

参考文献

- [1] D. C. Johnston. Magnetic susceptibility of collinear and noncollinear heisenberg antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 109, p. 077201, Aug 2012.
- [2] W. L. Roth. Magnetic structures of mno, feo, coo, and nio. *Phys. Rev.*, Vol. 110, pp. 1333–1341, Jun 1958.
- [3] Sergio M. Rezende, Antonio Azevedo, and Roberto L. Rodríguez-Suárez. Introduction to antiferromagnetic magnons. *Journal of Applied Physics*, Vol. 126, No. 15, p. 151101, October 2019.
- [4] Z. Yamani, Z. Tun, and D. H. Ryan. Neutron scattering study of the classical antiferromagnet MnF_2 : a perfect hands-on neutron scattering teaching course. Special issue on neutron scattering in canada. *Canadian Journal of Physics*, Vol. 88, No. 10, pp. 771–797, October 2010.
- [5] Dawid Pinkowicz, Michał Rams, Wojciech Nitek, Bernard Czarnecki, and Barbara Sieklucka. Evidence for magnetic anisotropy of $[\text{NbIV}(\text{CN})_8]^{4-}$ in a pillared-layered mn_2nb framework showing spin-flop transition. *Chemical Communications*, Vol. 48, No. 67, p. 8323, 2012.
- [6] Sanjib Banik, Kalipada Das, Tapas Paramanik, Niranjana Prasad Lalla, Biswarup Satpati, Kalpataru Pradhan, and Indranil Das. Huge magnetoresistance and ultrasharp metamagnetic transition in polycrystalline $\text{sm}_{0.5}\text{ca}_{0.25}\text{sr}_{0.25}\text{mno}_3$. *NPG Asia Materials*, Vol. 10, No. 9, pp. 923–930, September 2018.
- [7] Noriki Terada and Hiroaki Mamiya. High-efficiency magnetic refrigeration using holmium. *Nature Communications*, Vol. 12, No. 1, February 2021.
- [8] 近角聡信. 強磁性体の物理 (上): 物質の磁性 (物理学選書 4). 裳華房, 単行本, 10 1978.
- [9] A Broese van Groenou, P.F Bongers, and A.L Stuyts. Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites. *Materials Science and Engineering*, Vol. 3, No. 6, pp. 317–392, February 1969.
- [10] Chemistry310 at Penn State University. Chemistry libretxts; 8.7: Spinel, perovskite, and rutile structures, 2021. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry_%28Wikibook%29/08%3A_Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures/8.07%3A_Spinel_Perovskite_and_Rutile_Structures also https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures#_8.6_Spinel,_perovskite,_and_rutile_structures.
- [11] 電気学会マグネティックス技術委員会 (編). 磁気工学の基礎と応用. コロナ社, 10 2013.
- [12] Alex Goldman. *Modern Ferrite Technology*. Van Nostrand Reinhold, 12 1990.

- [13] R. Hasegawa, B. E. Argyle, and L-J. Tao. Temperature dependence of magnetization in amorphous gd-co-mo films. In *AIP Conference Proceedings*, Vol. 24, p. 110. AIP, 1975.
- [14] Rolf Stinshoff, Ajaya K. Nayak, Gerhard H. Fecher, Benjamin Balke, Siham Ouardi, Yurii Skourski, Tetsuya Nakamura, and Claudia Felser. Completely compensated ferrimagnetism and sublattice spin crossing in the half-metallic heusler compound $\text{mn}_{1.5}\text{fe}_{0.5}\text{Al}$. *Phys. Rev. B*, Vol. 95, p. 060410, Feb 2017.
- [15] Akio Yoshimori. A new type of antiferromagnetic structure in the rutile type crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 14, No. 6, pp. 807–821, June 1959.
- [16] Masaya Uchida, Yoshinori Onose, Yoshio Matsui, and Yoshinori Tokura. Real-space observation of helical spin order. *Science*, Vol. 311, No. 5759, pp. 359–361, January 2006.
- [17] S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata, and Y. Tokura. Observation of skyrmions in a multiferroic material. *Science*, Vol. 336, No. 6078, pp. 198–201, April 2012.
- [18] 西森秀稔, 大関真之. 量子アニーリングの基礎 (基本法則から読み解く物理学最前線 18). 共立出版, 5 2018.