

磁性体の準巨視的量子現象

大阪大学 理学部
都 福仁

§1. はじめに

磁石を適当な向きに置くとN極とS極は長い間、その向きを変えることはない。もしS極とN極が入れ替わっておれば、誰かが、こっそり向きを変えたに違いない。しかし、この磁石をだんだん小さくすると、どうなるだろうか。原子1個の磁気モーメントは、量子的なゆらぎのためにその向きは定まらない。一般にN個の磁性原子からなる強磁性体を考える。結晶場あるいは磁気的双極子相互作用による一軸性の磁気異方性があるとすると、強磁性体の磁気モーメントがその向きを変えるには磁気異方性によるエネルギーの山を越えないと、その向きを変えることは出来ない。磁気異方性を、 $K\sin^2\theta$ と書くと図1に示すように上向きと下向きの磁気モーメントは同じエネルギーを持ち、その向きはKのポテンシャルの山を越えて変わる。この確率は $P \propto e^{-\frac{K}{kT}}$ とArrheniusの法則に従う。しかし強磁性体の磁気エネルギーは、 10^6 erg/cm^3 程度があるので磁石のような体積の大きいものでは、磁石の向きを変えるほど高温にすると、強磁性が消失してしまう。

磁化の向きが熱励起でなく、トンネル効果により変わるNの大きさはどの程度かを調べることは面白そうである。つまり何個ぐらゐのスピンの塊から量子効果（1つの波動関数で表されるようになる）が見えるようになるかという問題である。

最近の実験では5.000個程度のスピンの反強磁性体粒子（反強磁性体の場合も強磁性体と同様に考えることが出来る）は、トンネル効果を示しているようである〔1〕。このようなトンネル効果の存在が推測されたのは超常磁性体の緩和の実験からであり、35年前のことである〔2〕。

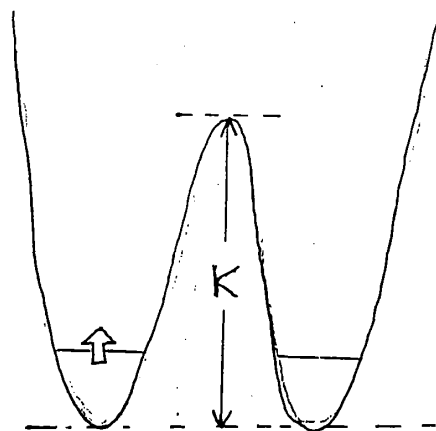


図1 2つの井戸型ポテンシャル

§ 2. 磁性体のトンネル効果 (回転運動)

直交座標系の z 軸方向の静磁場 H_0 と H_0 に垂直でその周りに角速度 ω で回転している磁場 H_1 とからなる合成磁場と磁気モーメント $\vec{M} = \gamma \hbar \vec{S}$ の Zeeman エネルギー $-\vec{M} \cdot \vec{H}$ は

$$\begin{aligned} -\vec{M} \cdot \vec{H} &= -\gamma \hbar [H_0 S_z + H_1 (S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t)] \\ &= -\gamma \hbar [H_0 S_z + H_1 e^{-i\omega t S_z} S_x e^{i\omega t S_z}] \quad \dots (1) \end{aligned}$$

と書ける。(後の議論のために $S=1/2$ としておく。)

Schrodinger 方程式は

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\vec{M} \cdot \vec{H} \psi \quad \dots (2)$$

であるから $\psi' = e^{i\omega t S_z} \psi$ と置き ψ' 系で書き直すと

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi'}{\partial t} = -[\hbar(\gamma H_0 + \omega) S_z + \gamma \hbar H_1 S_x] \psi' \quad \dots (3)$$

となる。磁気共鳴の条件の下では $\gamma H_0 + \omega = 0$ となるので、静止系での波動関数の時間変化は、

$$\psi(t) = e^{-i\omega t S_z} e^{-i\gamma H_1 t S_x} \psi(0) \quad \dots (4)$$

と得られる。但し $\psi'(0) = \psi(0)$ なので、 S_z の時間変化は

$$\begin{aligned} \langle S_z(t) \rangle &= \int \psi^*(t) S_z \psi(t) dt \\ &= \langle S_z(0) \rangle \cos \omega_1 t \quad \dots (5) \end{aligned}$$

と求められる。

但し、 $\omega_1 = \gamma H_1$ であり、

$$\langle S_z(0) \rangle = \int \psi^*(0) S_z \psi(0) dt, \quad \langle S_y(0) \rangle = 0$$

とした。つまり磁気共鳴の条件の下では外場 H_0 の垂直な面内での回転系でみると H_0 は反対向きの ω/γ で、cancel され、回転系の x 軸方向に H_1 の外場のみがのこる。この H_1 の周りを、 $\langle S_z(0) \rangle$ はゆっくりと ω_1 の角速度で回転する。

つまり $\langle S_z(t) \rangle = \langle S_z(0) \rangle \cos \omega_1 t$ は、 $S_z = \pm 1/2$ の状態を外場 H_0 によって強制的に分裂させ、その状態間の時間変化を表している。

次に、磁気異方性により上向きと下向きの磁気モーメントの向きが隔てられている強磁性微粒子の運動を考える。強磁性微粒子の交換相互作用は強く、2準位として考えられると仮定すると、 $S_z = \pm 1/2$ の場合と同様に取り扱える。この基底状態は図2(a)の様に上向き下向きの磁化の状態を同じ確率で占め、 $\langle M_z \rangle = 0$ 、 $\langle M_z^2 \rangle = M_0^2$ になっている。これを $kT \ll K$ の温度まで高温から磁場中冷却すると(図2(b))、上向きの磁化 $\langle M_z \rangle = M_0$ が下向きになるにはトンネル効果でポテンシャルの壁を通り抜ける必要がある。

上向き ($S_z = +1/2$ に相当) と下向き ($S_z = -1/2$ に相当) の状態を表す波動関数を ψ_+ 、 ψ_- とし、

その間のHamiltonianの行列要素を

$$h_p = \langle \psi_{\uparrow} | H | \psi_{\downarrow} \rangle \cdots (6)$$

とすると、この時間変化は磁気共鳴の時と同様に

$$\langle e^{iH/\hbar} M_z e^{-iH/\hbar} \rangle = M_0 \cos 2\pi t \cdots (7)$$

となるので

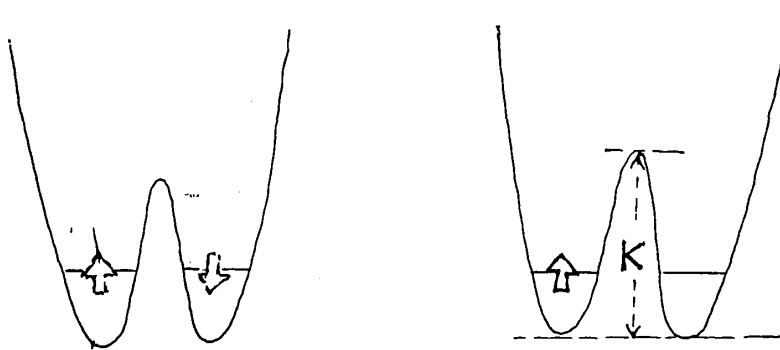


図2 2つの井戸型ポテンシャルと磁化の向き

$$\langle M_z(0) M_z(t) \rangle = M_0^2 \cos 2\pi t \cdots (8)$$

と置ける。一般には $\langle M_z(0) M_z(t) \rangle$ は時間相関関数で熱統計平均であるが、ここでは上向き下向きの大きさを M_0 とした2準位の量子力学での期待値と考えてよい。

磁化は $1/2 p$ の周期で上向き下向きの間を回転しているので、丁度この周期に合った外場を z 方向に加えると、共鳴を生ずる。磁化 MV (V = 強磁性微粒子の体積) を $10^6 \mu_B$ とすると周波数は1ガウス程度の磁場で 10^{13} Hz にもなる。このためトンネル効果に影響を与えないためには、非常に微少な振幅の交流磁場でなければならず、難しい実験である。これを観測したのがIBMのAwschalon達である。彼らは最初 10^6 スピンを含む強磁性微粒子について帯磁率 $\chi''(\omega)$ の吸収を観測した [3]。共鳴周波数の体積効果等満足な結果が得られなかったため、次に馬の脾臓に含まれる反強磁性のタンパク質を薄めて、 5×10^3 個のスピン含む系について実験 (図3参照) 理論的予測と比較的よく合う結果を得ている [1]。(反強磁性 sub lattice の磁化 M_1, M_2 により、オーダーパラメータ $\bar{l} = M_1 - M_2 / 2M_0$ を定義して、反強磁性体の場合も強磁性体の場合と同様に取り扱える [4]、[5]。)

単に2準位間のトンネル効果を観測するだけでは実験技術は難しくとも、物性としての多様性に乏しい。しかし、強磁性体の磁壁の運動もトンネル効果で生じる可能性があるとする、話は別である [6]、[7]。

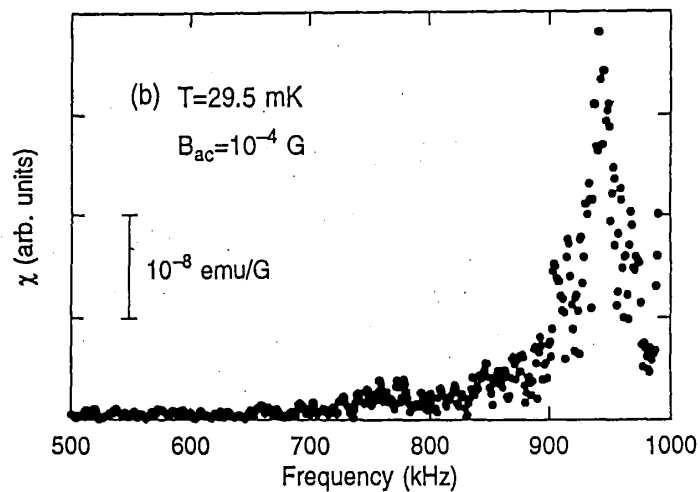
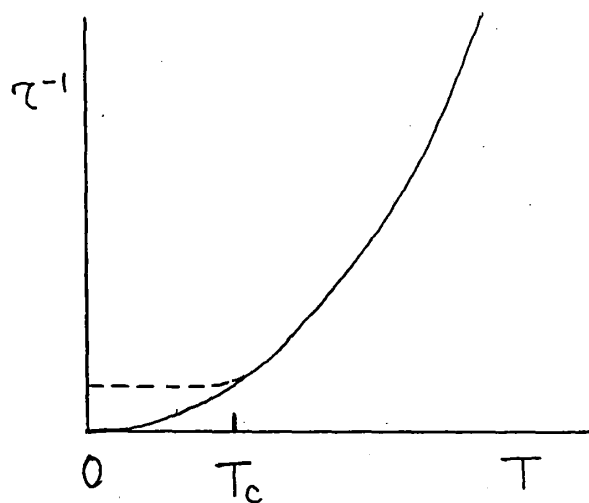


図3 脾臓の交流帯磁率

§3. 磁化の緩和

強磁性クラスターあるいは超常磁性体の緩和は、2準位系の問題として取り扱うことができる。スピングラスの緩和でもずいぶん研究されたが、高温ではArrhenius系の緩和になる。図4に示すように τ^{-1} (τ =緩和時間)は温度と共に減少し、実線で示した如く、 $T=0$ Kではゼロになる。トンネル効果による緩和が存在する場合には図4の T_c 付近の温度より低温側で、点線で示す如く、一定になる[8]。 T_c 付近で高温の熱励起型の緩和から低温のトンネル型へのクロスオーバーが生ずる。 T_c が1 K程度であれば、トンネル効果は十分観測可能である。

図4 緩和時間 τ の逆数の温度変化

強磁性体のM-H曲線は、図5で示すように、 H_c 以上の磁場で磁化は $-M_0$ から $+M_0$ へ反転する。

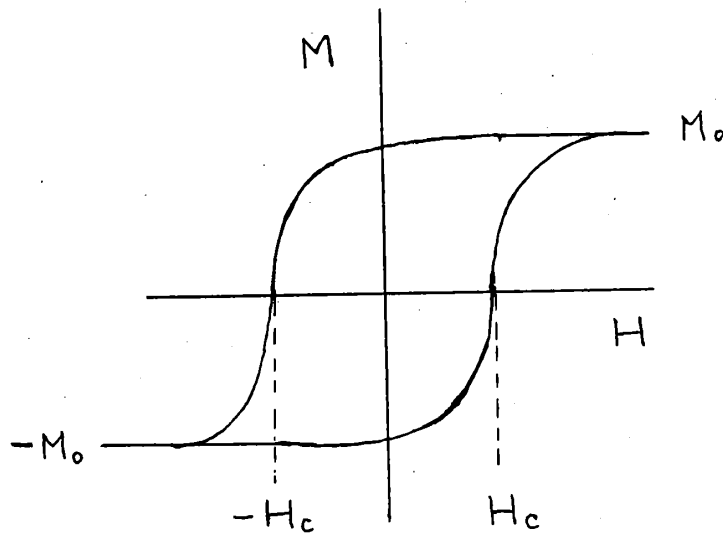


図5 強磁性体の磁化曲線

外場 $H \approx H_c$ 付近で磁化の大きさが急に変化する。この変化は強磁性体の磁壁の運動により H 方向に磁気モーメントの揃った磁区の大きさが拡大することにより、飽和して M_0 になるためである。この時の磁気モーメントの変化に必要な励起エネルギー E は $1/H$ に比例している。このことは理論的にも簡単に示せる [9]。緩和時間は、 $E(H) \propto 1/H - 1/H_0$ と表すことができる。Umehara と Barbara は、一軸性の強い異方性のある強磁性体（直径3mm） $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ について緩和の実験を行い、 $1/\tau_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 、 $H_0 = 41.7 \text{ kOe}$ の値を得ている。磁壁のゼロ点振動のエネルギーは、 $10 \text{ K} (=T^*)$ と評価している。この物質を低温にすると階段状の磁化の反転が生じる [6]（図6参照）。

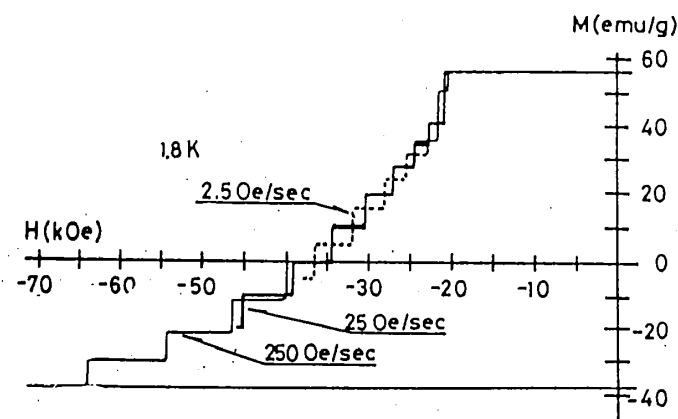


図6 $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ (3 mm ϕ) 単結晶の1.8Kでの磁化の階段状の反転。
2500 Oe/sec 、250 Oe/sec 及び2.5 Oe/sec は磁場の変化の速さを示す。

この実験は T_c ($T_c \geq 50 \text{ K}$) より十分低い温度で行っているため、磁化の反転はトンネル効果により生ずる。まず小さい磁区の磁化 m がトンネル効果により反転する。外場 H が逆向きに印加されているので、 $+m \cdot H$ だけ磁気エネルギーが減少し、それに相当する熱エネルギーを局所的に発生する。この熱を吸収した局所的な磁化が反転し、放熱、吸熱をなだらかに繰り返して1つの階段的磁化の反転を生ずる (Avalanches) と主張する。単に格子欠陥等に *trap* されて階段状の磁化過程が生じているようにも思われ、この現象がトンネル効果に誘導されたAvalanche現象であると説明するのは難しいかもしれない。

Villain 達 [10] が緩和を議論し、Paulsen 達 [11] が実験している物質に $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ がある。

この物質は 8Mn^{3+} と 4Mn^{4+} イオンで1つの Mn クラスタができており、 8Mn^{3+} と 4Mn^{4+} とが反強磁性的に結合して合計 $S = 10$ のスピン状態になっている系で、非常に大きな一軸性の異方性 $-AS_z^2$ がある ($10^2 \text{ A} \cdot 9^2 \text{ A} = 12 \text{ K}$)。磁気モーメントは $20 \mu_B$ の大きさである。 $T \ll 60 \text{ K}$ ($=10^2 \text{ A}$) で $S_z = +S$ から $S_z = -S$ への反転は、トンネル効果が期待できそうであるが、 AS_y^2 の項がないのでトンネル効果は生じないだろうというのが Villain 達の主張である。緩和は Mn_{12} クラスタ間の磁気双極子間相互作用か結晶場の変調により生ずる可能性を指摘している。

図7は Paulsen 達によって観測された Mn_{12} 磁化の反転である。一般に低温になると H_c でステップ関数状の磁化の反転になる。これは交換相互作用によりスピン間の結合が強く、全体が同位相で変化するようになるからであるが、 Mn_{12} の系は磁気相転移がない (少なくとも 100 mK までではない) ので、一度に全体の磁化が反転するには別の理由があると思われる。Paulsen 達は図の磁化の H_c での反転はAvalanche効果であると主張している。磁化が反転することにより試料温度は 1 K 以上も上昇している。このことから 2 K の heat pulse を加えると磁化の反転を誘導することができると考えている。

これまで特別な例を紹介してきたが、 H_c ($|H_c| > |H|$) 近くで図8の如く、磁化の緩和を測定するのがより一般的である。

この緩和時間の解析からトンネル効果の研究ができるが、紙数の関係もあるので今回はここまでにする。

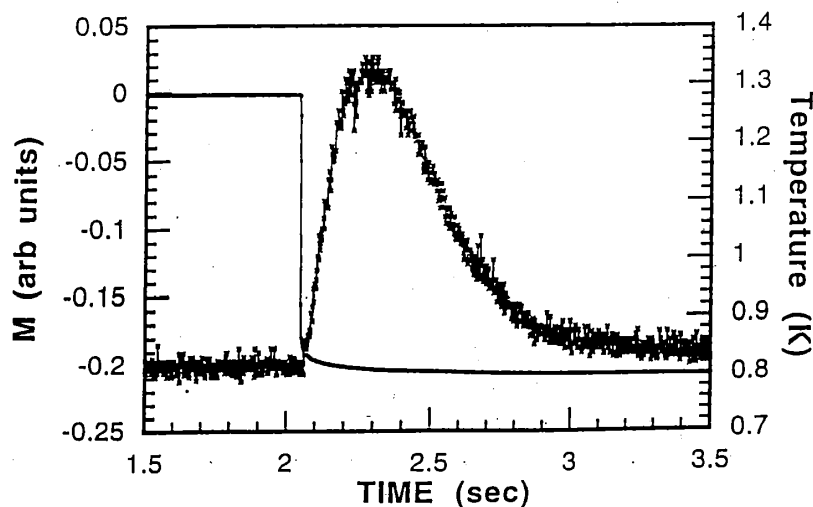


図7 1.108Tの磁場の反転に伴う飽和磁化の反転 ($T=850 \text{ mK}$)

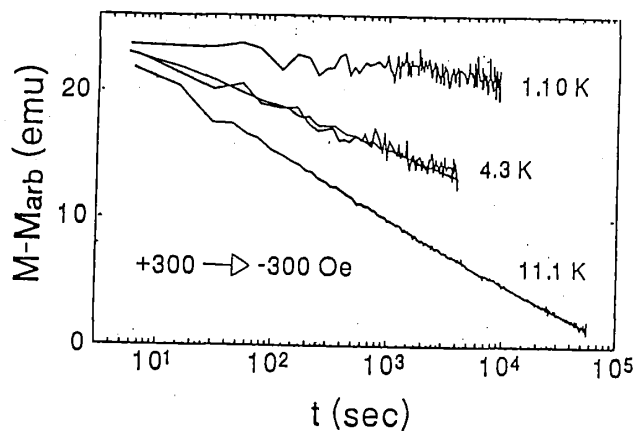


図8 $T=50\text{K}$ から $H=+300\text{Oe}$ の磁場中冷却を行い
 11.1K , 4.3K と 1.10K で $H=-300\text{Oe}$ に反転し
 たときの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($\sim 40\text{nm}$ ϕ) の緩和

§4. おわりに

磁性体のトンネル効果の理論的研究も盛んになってきている。日本でも東大の福山氏 [12] や京大の宮下氏が研究を行っている。

量子損失の問題等、今後実験的にも研究されると思われるが、実験装置の開発を伴うのでなかなか手強い。実際、 4nm の強磁性微粒子の緩和にポテンシャル壁の分布の温度変化を注意深く取り入れると、トンネル効果は観測されないとの報告もあり [13]、信頼できるデータを得るのは非常に難しいように思える。最後に磁性体のトンネル効果について宮下氏に色々御教示いただいたこと感謝いたします。

文献

- [1] D.D. Awschalon, J.F. Smyth, G. Grinstein, D.P. DiCincenzo and D. Loss, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3092
- [2] C.P. Bean and J.D. Livingston, J. Appl. Phys. 30 (1959) 120S
- [3] D.D. Awschalon, M.A. McCord and G. Geinsein, Phys. Rev. Lett. 65 (1992) 783
- [4] B. Barbara and E.M. Chudnovsky, Phys. Lett. A. 145 (1990) 205
- [5] I.V. Krive and O.B. Zaslavskii, J. Phys. Condens. Matter., 2 (1990) 9457
- [6] M. Uehara and B. Barbara, J. Phys. (Paris), 47 (1986) 235
- [7] C. Paulsen, L.C. Sampaio, B. Barbara, R. Tucoulou-Tachoueres, D. Fruchart, A. Marchand, J.L. Tholence and M. Uehara, Europhys. Lett., 19 (1992) 643
- [8] L. Gunther, Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science, P.213 ed. by J.L. Dormann and D. Fiorani (1992) Elsevier Science Pub.
- [9] T. Egami, Phys. stat. sol. (a) 19 (1973) 747
- [10] J. Villain, F. Hartmann, R. Sessoli and A. Rettori, preprint
- [11] C. Paulsen, J.G. Park, R. Sessoli and B. Barbara, preprint
- [12] G. Tatara and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 772
- [13] E. Vincent, J. Hammam, P. Prene and E. Tronc, J. Phys. I. France 4 (1994) 273