

教育用高温磁気天秤 (II)

— 物質科学教育教材開発のための基礎的研究 —

徳永俊彦・笠置映寛・前原俊信・葛岡孝則
(2004年9月30日受理)

High temperature magnetic balance for education:
A basic investigation of the teaching materials for the material science education

Toshihiko Tokunaga, Teruhiro Kasagi,
Toshinobu Maehara and Takanori Tsutaoka

Magnetic properties of the several magnetic alloys and compounds were studied for the development of the teaching materials in the material science education by using a hand made high temperature magnetic balance. Magnetism treated were ferro-, para- and antiferromagnetism and magnetic phase transitions among them. Together with the data of resistivity, the possibility of the teaching materials concerning the material science education will be discussed.

Key words : magnetic balance, magnetic phase transition, magnetization, magnetic susceptibility, electrical resistivity

キーワード：磁気天秤，磁気相転移，磁化，帯磁率，電気抵抗率

1. はじめに

前論文では，教育用高温磁気天秤の製作と性能テストの結果について報告した。本稿では，その磁気天秤を活用して行った大学および大学院における物質科学教育教材開発のための基礎的研究結果について報告する。なお，磁性と深い関係を持つ電気的性質の一つである電気抵抗率の測定結果もあわせて報告する。測定は，強磁性，常磁性，反強磁性，およびそれらの間の磁気相転移に焦点をあて，試料は主に磁性体ハンドブック¹⁾に掲載されている代表的物質を取り上げた。

2. 強磁性

強磁性体においては，磁性原子に加わる有効磁界 H_e は印加された磁界 H_a よりもかなり小さくなる ($H_e = H_a - NM$)。ここで， N は反磁界係数， M は単位体積あたりの磁気モーメントである。本質的な磁化曲線は M vs H_e である。図1はFeの室温における測定された磁化曲線 M vs H_a と反磁界 $H_d = NM$ を補正した

真の磁化曲線 M vs H_e である。 M vs H_e においては M は弱磁界において飽和することがわかる。

図2は，Niのキュリー点 T_C を含む広い温度領域にわたる磁化 M の温度依存，及び T_C 以上での逆帯磁 χ^{-1} ($\chi = dM/dH$) の温度依存である。磁性原子が有する磁気モーメントが温度に依存しなければ，いわゆるキュリー-ワイス則， $\chi = n\mu_{\text{eff}}^2/3k(T - \theta_p)$ ，が成り立つ。ここで， n は磁性原子数， μ_{eff} は原子の有効磁

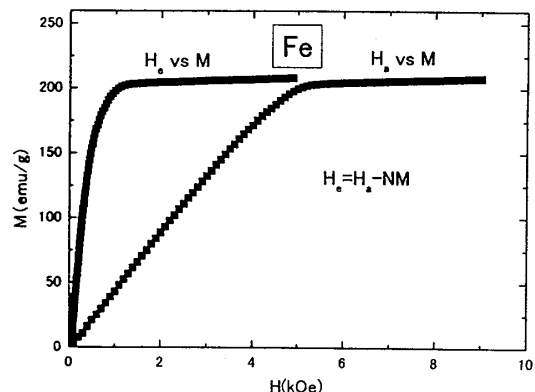


図1. Feの磁化曲線， H_a vs M と H_e vs M

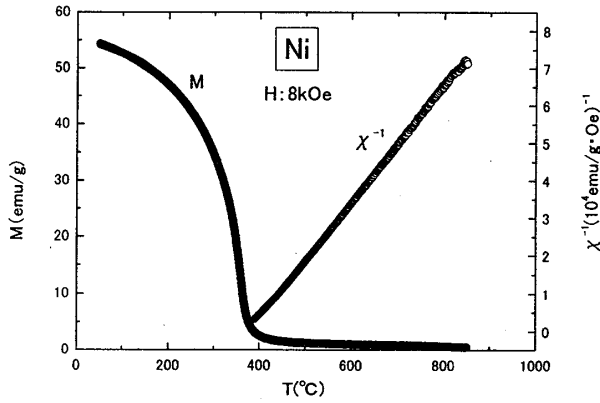


図2. Niの磁化 M と逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存

気モーメント, k はボルツマン定数, θ_p は漸近キュリー点である。Niではキュリー-ワイス則が良く成り立っており, $\theta_p = 350^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{eff}} = 1.5 \mu_B$ となり, 文献値²⁾ とほぼ一致している。

図3はNiの電気抵抗率 ρ の温度依存である。温度低下につれて ρ は単調に減少するが, T_c 以下では磁気モーメントの規則配列により ρ は更に減少する。

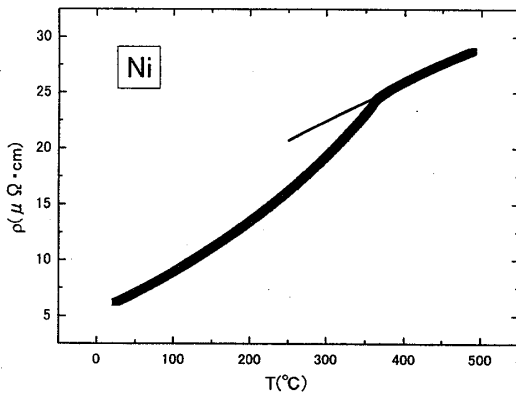


図3. Niの電気抵抗率の温度依存
(細線は仮想的な常磁性状態での推定値)

3. 常磁性

希土類およびその合金や化合物においては, 希土類原子の 4 f 電子が低温において種々の規則配列をして, 興味ある多様な磁性を示すことが知られている。いくつかの希土類酸化物の磁化 M の温度依存を図4に示した。

温度上昇につれて M は Nd_2O_3 と Gd_2O_3 では単調に減少しているが, Sm_2O_3 では非常に小さく, しかもほとんど温度に対して一定である。

図5は図4から求めた逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存である。 Nd_2O_3 及び Gd_2O_3 ではキュリー-ワイス則が成り立っており, μ_{eff} は Nd_2O_3 及び Gd_2O_3 でそれぞれ $3.3 \mu_B/\text{Nd}$ と $8.0 \mu_B/\text{Gd}$ となった。これらの値は, 3 価の

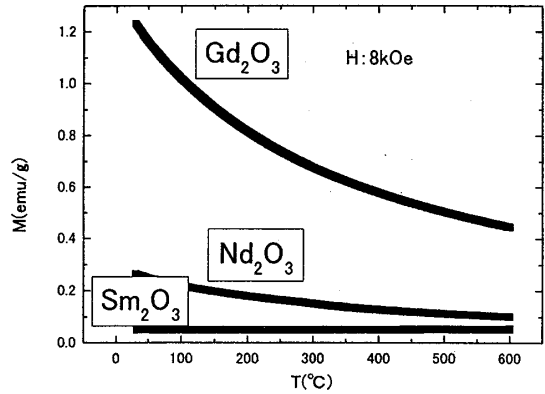


図4. Nd_2O_3 , Gd_2O_3 及び Sm_2O_3 の磁化 M の温度依存

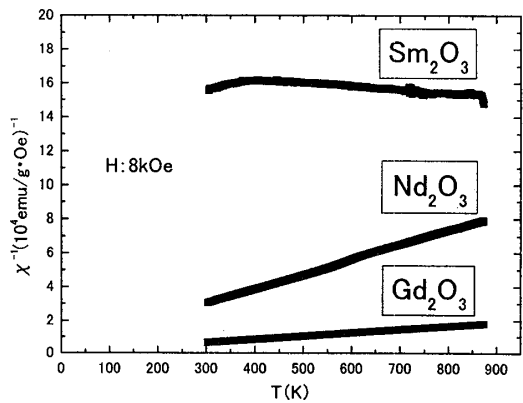


図5. Nd_2O_3 , Gd_2O_3 及び Sm_2O_3 の逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存

イオンの理論値とよく一致している。また, 漸近キュリー温度 θ_p は両化合物とも非常に小さいがマイナスであり, 極低温で反強磁性となることを示唆している。他方, Sm_2O_3 はキュリー-ワイス則に全く従っていない。Smの 4 f 電子構造は複雑であり, 温度上昇につれてその電子構造も変化しているものと推測される。この現象は多くのSm化合物でも観測されている。

4. 反強磁性

Mnは代表的な 3 d 反強磁性元素であり, その合金や化合物は多様な興味ある磁性を示す。 YMn_2Ge_2 は比較的高温にネール点 T_N をもつ反強磁性体である³⁾。図6に YMn_2Ge_2 の磁化 M と χ^{-1} の温度依存を示した。温度上昇につれて M は 100°C および 170°C 近傍の2点でピークを示している。しかしMnとYは溶解時の蒸発が激しいため, この2つの温度が YMn_2Ge_2 自身の2種類の反強磁性転移を示すネール点か, あるいは1点は試料に含まれている可能性のある不純物のネール点であるかは検討が必要である (X-線解析によると, 回折スペクトルに少し不純物ラインが検出された)。高温領域の χ はキュリー-ワイス則に従ってい

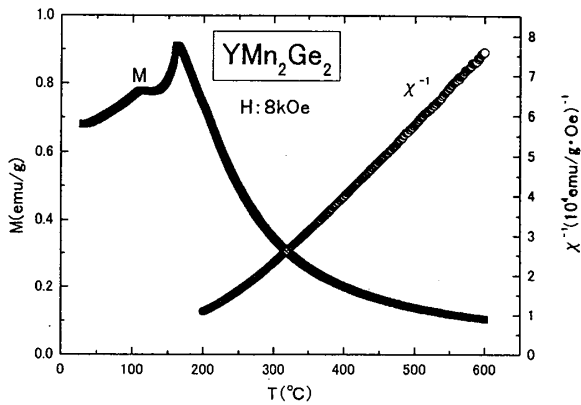


図6. YMn_2Ge_2 の磁化 M と逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存

るが、 T_N 近くでは湾曲している。この湾曲の原因は結晶電場効果 (CEF) であろう。

5. 熱処理の磁性への効果

種々の磁性合金は熱処理の違いにより原子配列の規則性が変化し、その磁性も変化することが知られている。その典型的な一例⁴⁾として Ni_3Mn の熱処理効果の実験を行った。

図7は室温での磁化曲線の測定結果である。なお、規則合金は徐冷により作成し、不規則合金は1000°Cから水中に急冷することにより作成した。X-線回折スペクトルにより、規則合金では挿入図に示した規則格子の回折ラインが検出された。図から、規則状態では強磁性、不規則状態では常磁性であることがわかる。

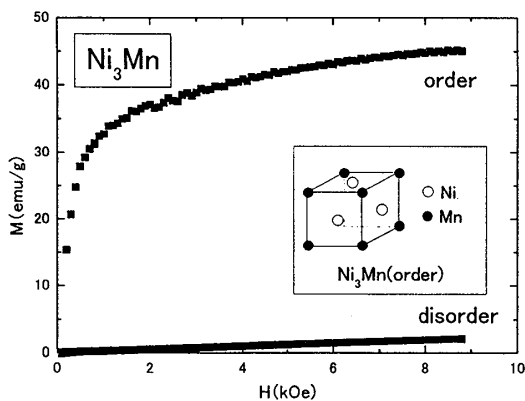


図7. Ni_3Mn の規則状態と不規則状態での磁化曲線。
(挿入図は規則状態の結晶構造)

図8は規則状態の Ni_3Mn の磁化 M の温度依存を示したものである。昇温過程では、450°C近傍が T_c とされるが、降温過程では M は顕著に減少している。測定中に試料がかなり不規則化したものと思われる。

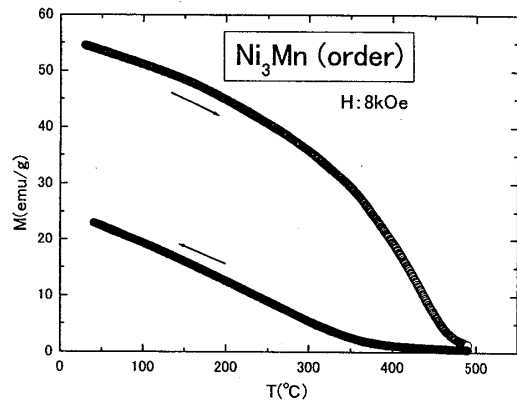


図8. Ni_3Mn (規則状態)の磁化 M の温度依存

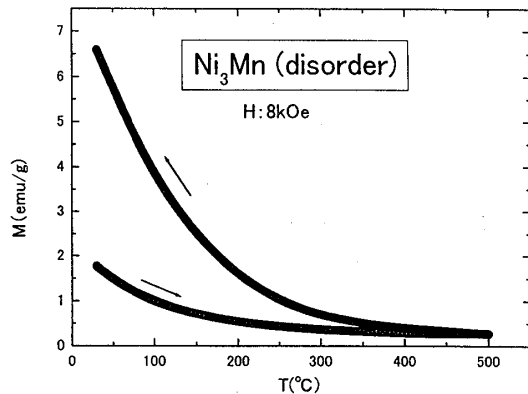


図9. Ni_3Mn (不規則状態)の磁化 M の温度依存

図9は不規則状態の Ni_3Mn の磁化 M の温度依存を示したものである。降温過程では M は顕著に増加しており、測定中に規則化したものと思われる。

図7-9から Ni_3Mn の磁性は原子配列の規則度に強く依存することが分かる。また、規則状態の試料のキュリー温度は不規則温度領域内にあると思われる。

図10は規則状態の Ni_3Mn の電気抵抗率 ρ の温度依存を示したものである。温度が T_c 以下に低下すると、原子磁気モーメントの整列により、 ρ は減少することが分かる。

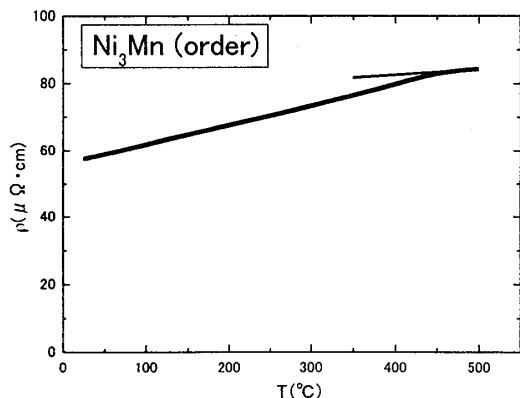


図10. Ni_3Mn (規則状態)の電気抵抗率 ρ の温度依存
(細線は仮想的な常磁性状態での推定値)

6. 反強磁性—強磁性磁気相転移

3d遷移元素および4f希土類元素を含む多くの合金・化合物において温度や磁界の変化によりその磁性が相転移することが知られている。反強磁性—強磁性相転移の代表例の一つとしてFeRh化合物⁵⁾について実験を行った。

図11はFeRhの磁化 M の温度依存を示したものである。100°C近傍でヒステリシスを伴った反強磁性—強磁性磁気相転移が起こっている。

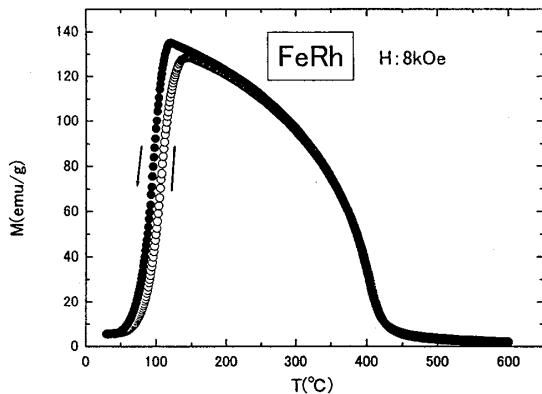


図11. FeRhの磁化 M の温度依存

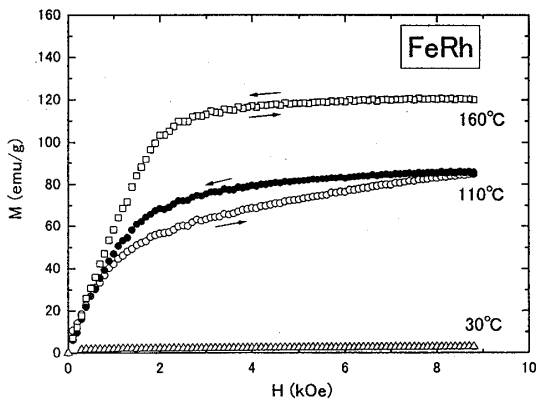


図12. FeRhの反強磁性領域 (30°C), 強磁性領域 (160°C), 及び境界領域 (110°C) での磁化曲線

図12はFeRhの反強磁性領域 (30°C), 強磁性領域 (160°C), および境界領域 (110°C) における磁化曲線である。境界領域 (110°C) の磁化曲線は顕著なヒステリシスを示し、その磁化曲線には不連続ながたつきが見られる。強磁性領域と反強磁性領域との境界面

が磁界により不連続に移動していることを示唆している。

図13はFeRhの電気抵抗率 ρ の温度依存を示したものである。反強磁性—強磁性相転移に伴って第一種相

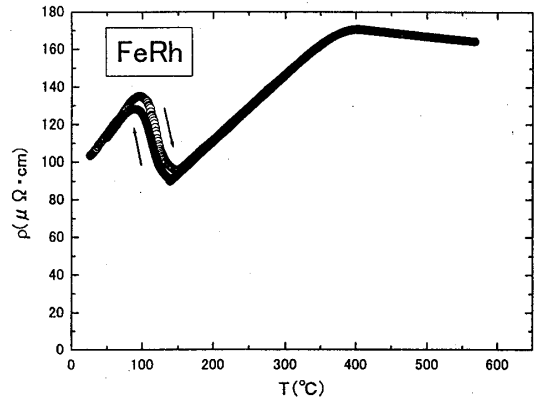


図13. FeRhの電気抵抗率 ρ の温度依存

転移に特有なヒステリシスと不連続な飛びが認められる。さらに、常磁性温度領域 ($T > 400^\circ\text{C}$) での ρ は温度上昇につれて減少しており、半金属的であり、バンド構造にも関心が持たれる。

以上、種々の磁性について文献から代表的な物質を取り上げて、自作した高温磁気天秤での測定結果と電気抵抗の測定結果を併せて述べた。これらに結晶の構造解析や比熱等の実験も併せ、総合的に検討を進めれば大学及び大学院における自然科学系学生の物質科学に関する有用な教材となると考える。

本研究の一部は文部科学省の科学研究費基盤研究 (c) (16500553) の補助で行われた。

【参考文献】

- 1) 近角聡信他編集：磁性体ハンドブック (朝倉書店, 1975).
- 2) 文献1) : P.298.
- 3) A.Szytuta and J.Leciejewicz : Handbook of Crystal Structure and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics (CRC Press, 1994) p.160.
- 4) 文献1) p.313.
- 5) 文献1) p.370.