

SQUID磁束計 初歩講習会

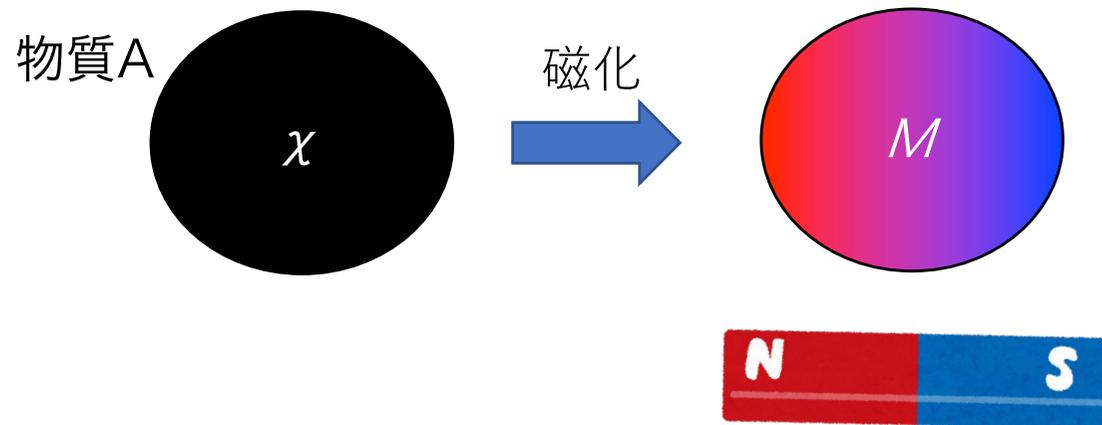
分子研機器センター 宮島瑞樹

講習会の内容

- 磁性について（イメージ的内容）
- 磁化の測定方法について
- SQUID磁束計について
- SQUID磁束計の使用方法
- 他の測定方法との関係

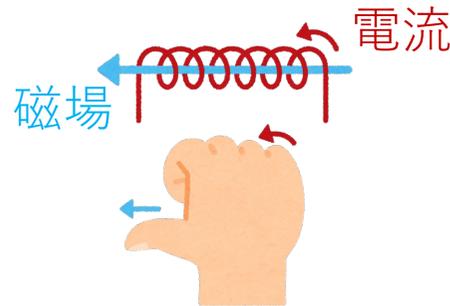
そもそも磁化, 磁性って何?

- 磁化 (現象) : 物質が磁性 (=磁石としての性質) を持つようになること. 物質に磁性を持たせること. 例: 磁化する.
- 磁化 (物理量) : 物質がどれくらい磁化 (現象) したかを表す物理量.

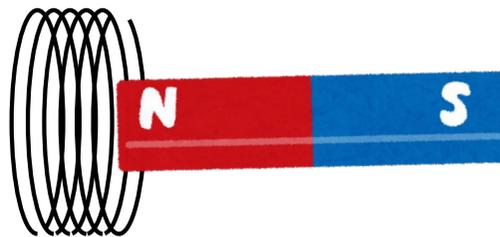


基礎知識 電磁誘導

- コイル（ループ）に電流を流すと，コイルの中に磁場が生じる．



- コイル（ループ）の中で磁石を動かすと，コイルに電流が流れる（起電力 V が発生して，コイルの電子が流れる→電流 I ）．



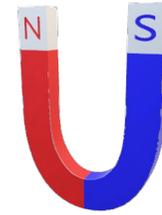
大きさ，正負の違いはあるものの
実は全ての物質に磁性がある

電子が磁性の源であり，全ての物質は電子を持っているため

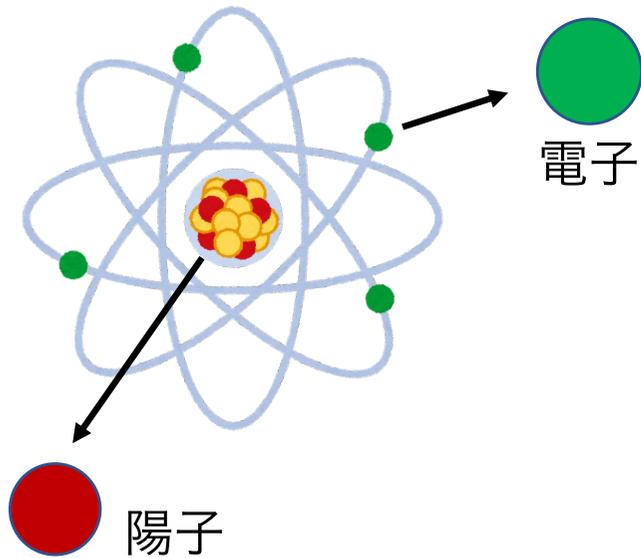
電子の性質



電気



磁気

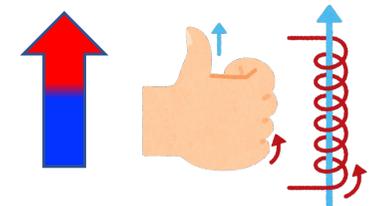


物理量	値
質量 m_e	9.109×10^{-31} kg
電荷 e	-1.602×10^{-19} C
スピン S	1/2
磁気モーメント μ_B	9.27×10^{-24} J/T

物理量	値
m_p	1.672×10^{-27} kg
e	$+1.602 \times 10^{-19}$ C
S	1/2
μ_N	5.05×10^{-27} J/T

核磁気共鳴 (NMR) が測定できるように、原子核もスピンを持つ。しかし、磁気モーメントの大きさ (μ_N) が電子 (μ_B) の約1/1840と小さいため、通常の磁化測定では原子核の磁性は、ほぼ無視できる。

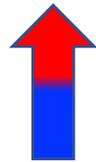
スピン：電子の持つ磁氣的性質
電子の自転による誘導磁場



磁性の種類について

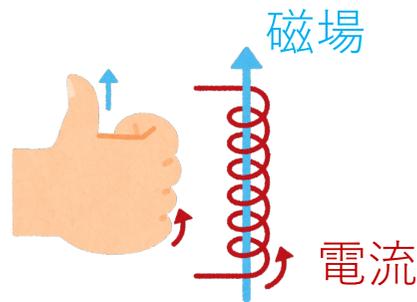
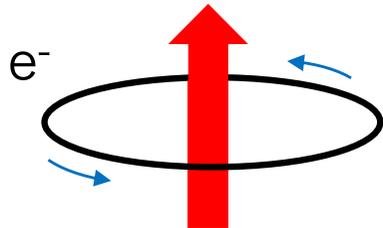
- 磁性の種類

スピン磁気モーメントによる磁性

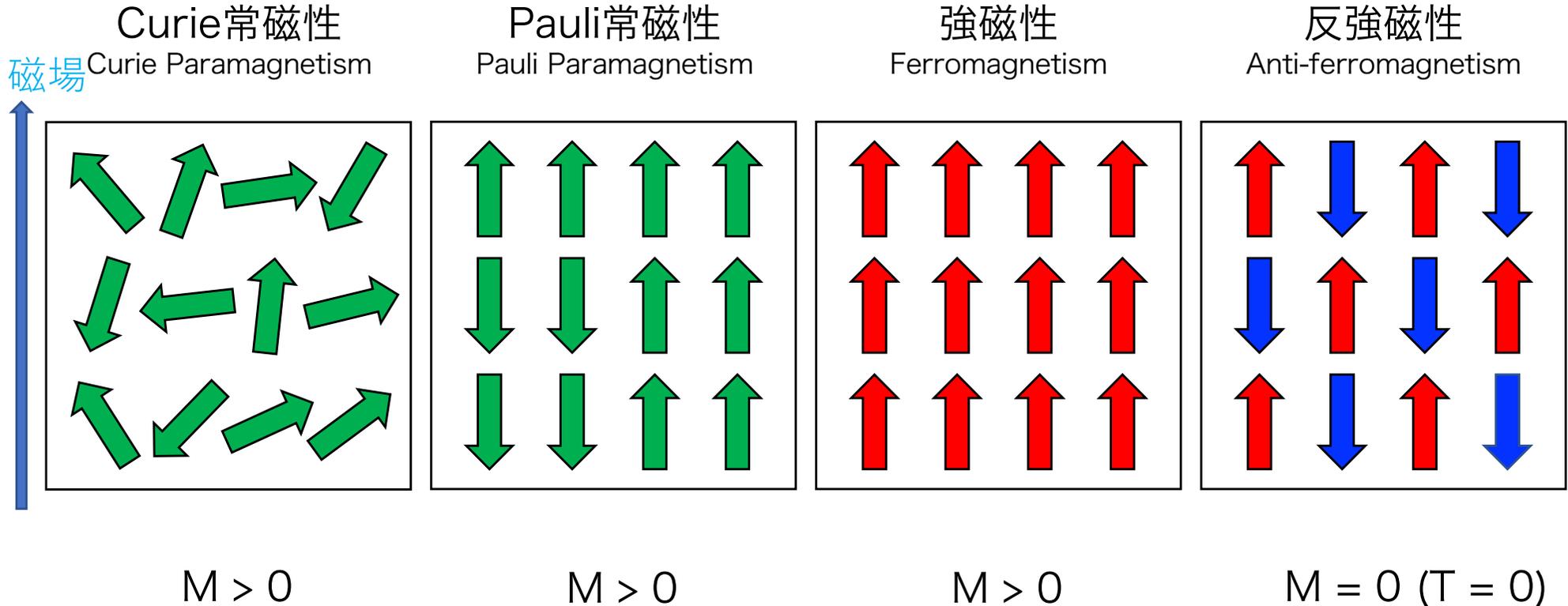


スピン磁気モーメントの揃い方, 並び方

軌道磁気モーメントによる磁性
(電荷の円運動による磁性)



磁性の種類 スピンによる磁性



スピン磁気モーメントによる磁性

磁気モーメントの揃い方によって、試料の全体の磁化が変わる。
磁石を同じ方向に並べると強い磁化になり、磁石をバラバラに向けると弱い磁化になる。強磁性は全て同じ方向を向いている（永久磁石は強磁性の一種）。

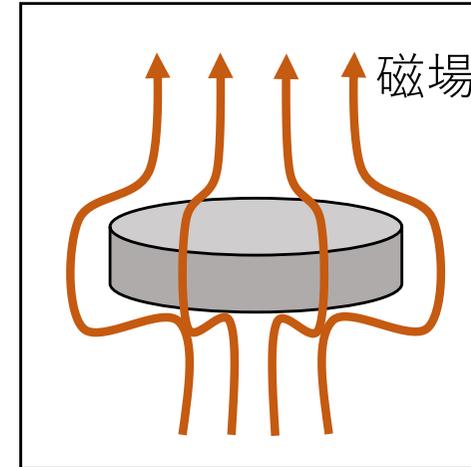
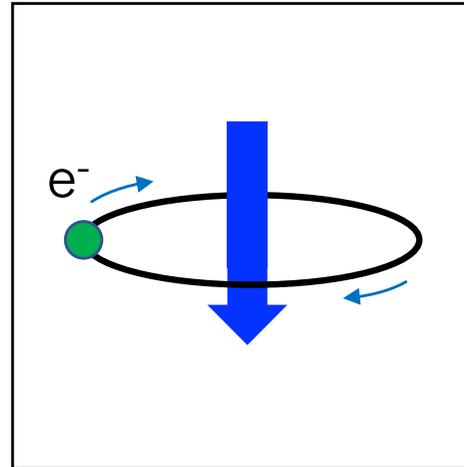
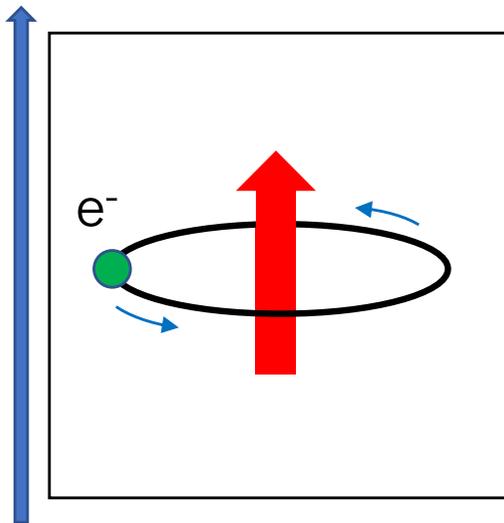
磁性の種類 軌道による磁性

番外編

Van Vleck常磁性
Van Vleck Paramagnetism

反磁性
Diamagnetism

超伝導
Superconductivity



$M > 0$

$M < 0$

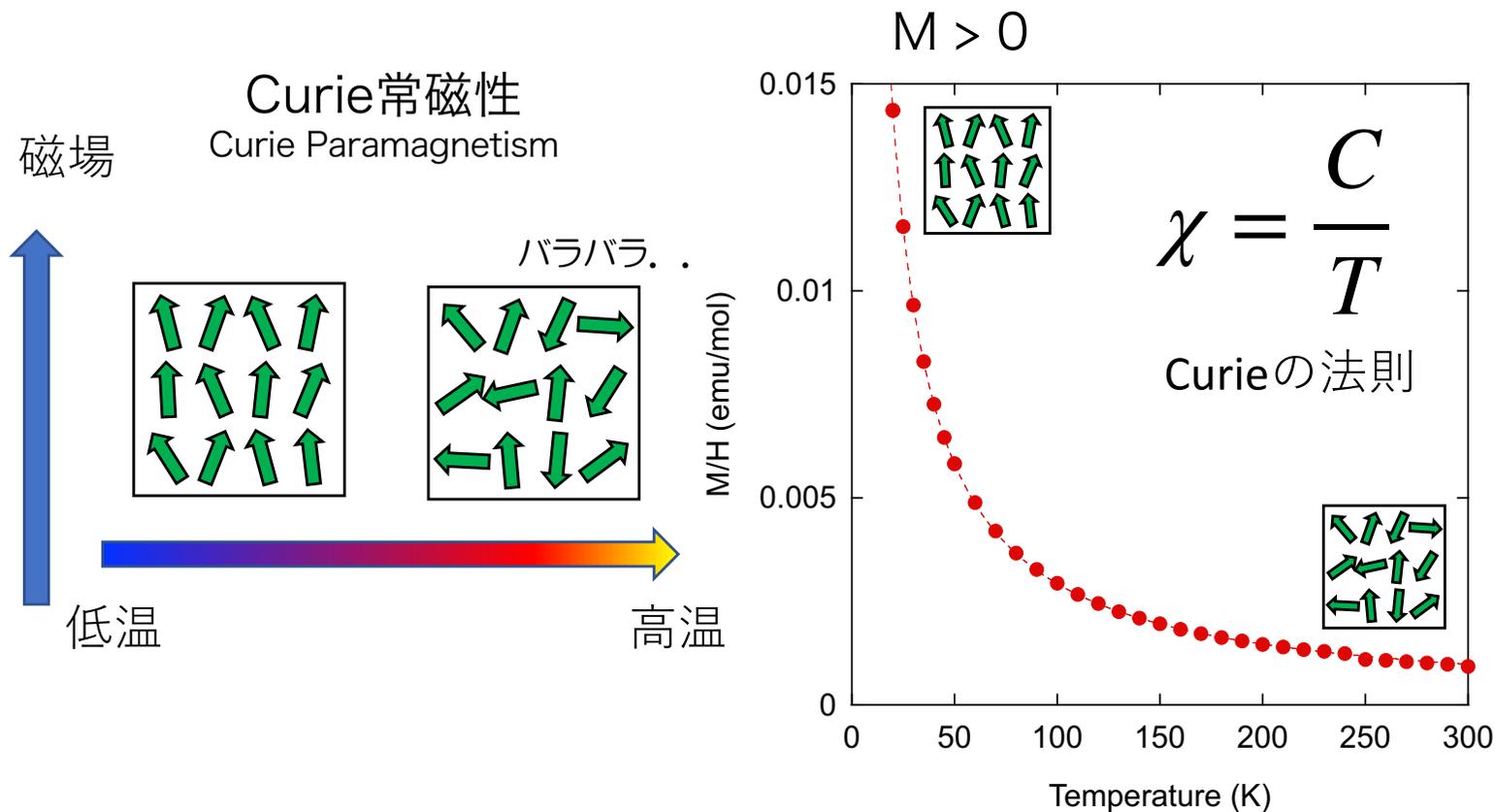
完全反磁性
 $M < 0$ マイスナー効果

軌道磁気モーメントによる磁性

電荷が円運動することによって、円の中に磁場が磁気モーメントが生じる。
(コイルに電流が流れて磁場が発生する)

マイスナー効果：超伝導体内部の磁場を排除する効果。

常磁性 (Paramagnetism)



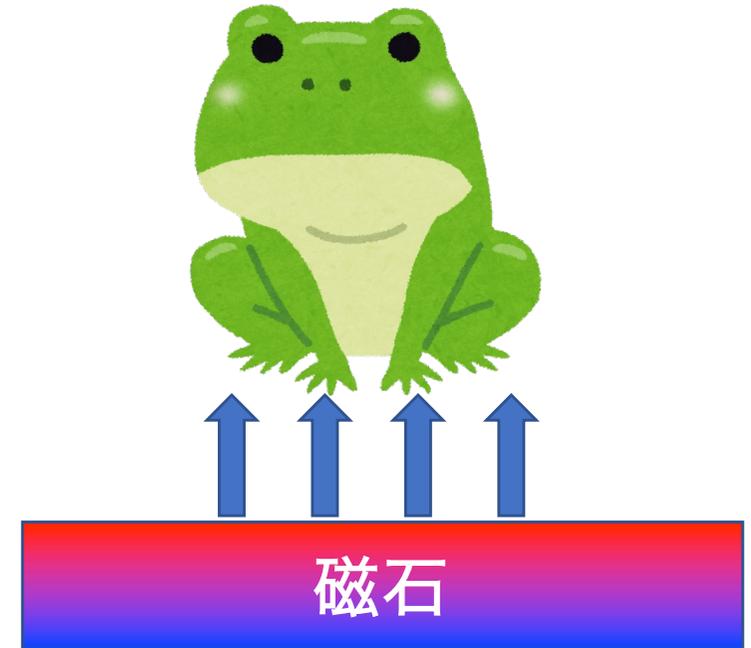
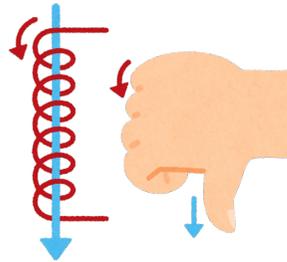
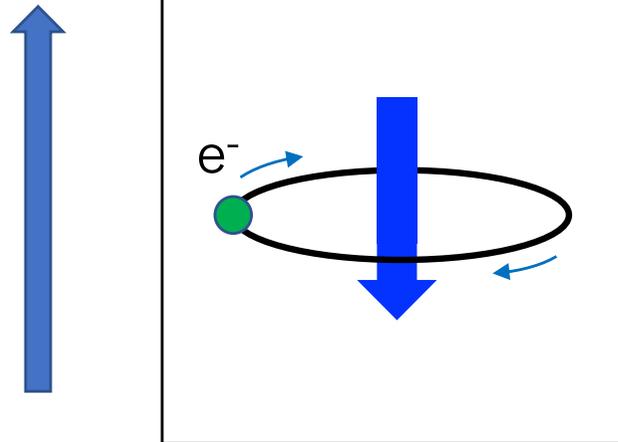
Curieの法則
ピエール・キュリー
キュリー夫人の夫が
気体酸素の磁化測定
から発見した。

常磁性は磁場が無い状態 ($H=0$) では、ほぼ磁化がない ($M \sim 0$) 。
磁場をかけると正の磁化 ($M > 0$) をもつが、温度が高いと熱ゆらぎを
受けているため、磁気モーメントが揃いにくく、磁化は小さくなる。

Curieの法則：磁化率 χ が温度 T に対して反比例する。
物質：アルミニウム、硫酸銅、酸素（気体、液体）など

反磁性 (diamagnetism)

磁場



$$M < 0$$

16 Tの磁場でカエルが浮く
カエル中の水の反磁性の効果.

全ての物質が持っている磁性.

常磁性, 強磁性などの反磁性よりも強い磁性があると見えないが,
他の磁性がない物質では, 反磁性のみが観測される.

水, ラップ, ストロー, ガラスなど

「カエルの磁気浮上」 2000年イグノーベル賞

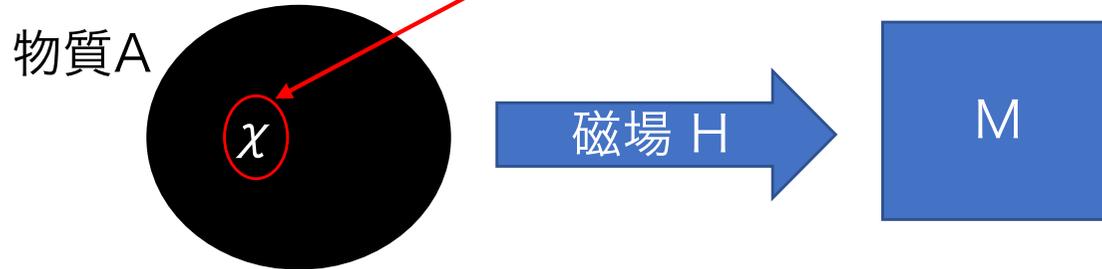
磁化測定から何がわかる？

- 磁化の温度変化 M-T測定
磁化率からスピンの大きさの評価
強磁性体の転移温度→磁石が何°Cまで使える
超伝導転移温度 マイスナー効果
- 磁化の磁場変化 M-H測定
強磁性体のヒステリシス曲線

磁化率 χ

これを知りたい

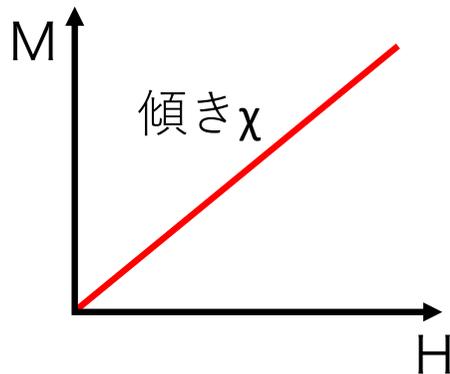
... 直接知るの難しい



- 全ての物質は磁化率 χ を持っている.
- 磁場Hを与えると磁化Mとして測定できる.
- χ はMとHの比例定数 (関数の傾き \rightarrow 微分)

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

$$M = \chi H$$



代表的な物質の磁化率は化学便覧に載っています。

スピンの大きさの評価

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Curie常磁性の場合、磁化率が温度に反比例する。
 ←式を使って磁化率をフィッティングして、その比例係数
 C : Curie定数を求める。

S : スピンの大きさ

$$\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$$

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$$

$$N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

$$g = 2.0023 \dots$$

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

スピンS以外は定数なので、
 CからSがわかる。

有効磁気モーメント μ_{eff} で評価することも

スピン	Curie定数	有効磁気モーメント
1/2	0.375	$1.73\mu_B$
1	1.00	$2.83\mu_B$
3/2	1.875	$3.87\mu_B$
2	3.00	$4.90\mu_B$

$$\begin{aligned} \mu_{eff} &= g\mu_B\sqrt{S(S+1)} \\ &= \sqrt{\frac{3k_B C}{N}} \end{aligned}$$

※g = 2で計算

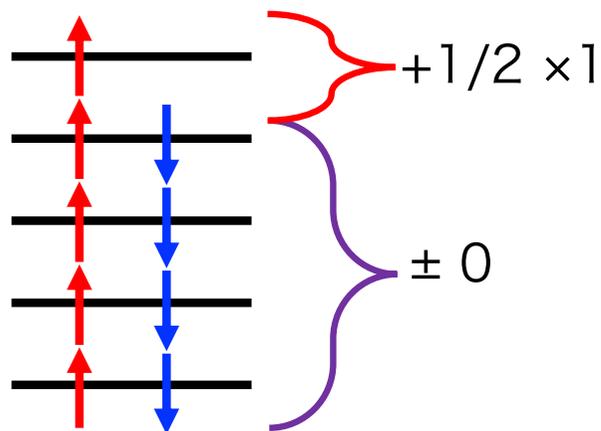
イオンの価数

Cu^{2+}

$S = 1/2$

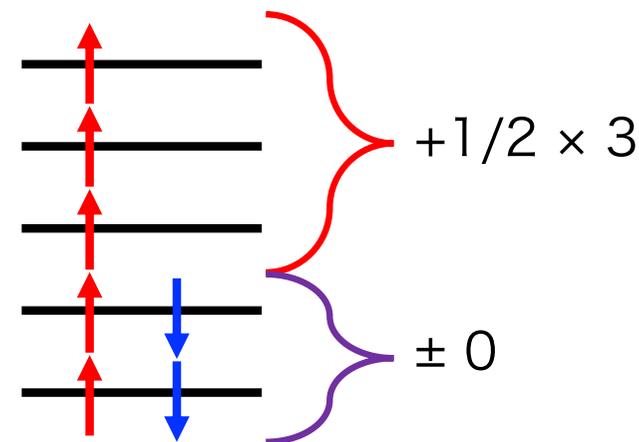
↑ $S = +1/2$
↓ $S = -1/2$

3d軌道



Co^{2+}

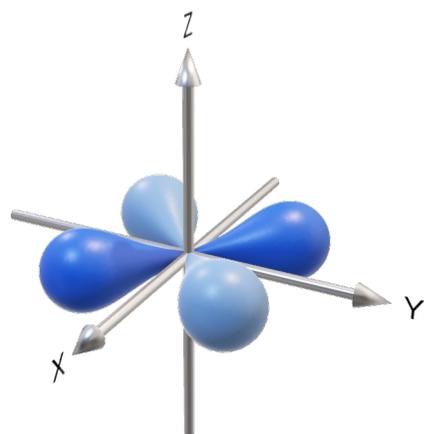
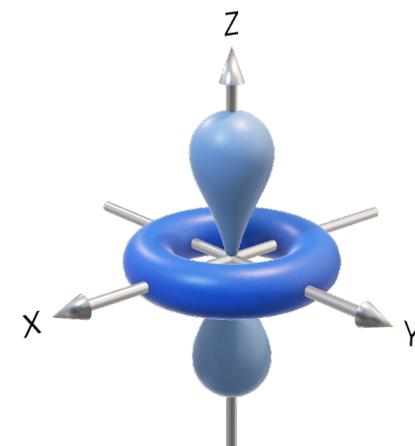
$S = 3/2$



フントの規則 (Hund's rule)

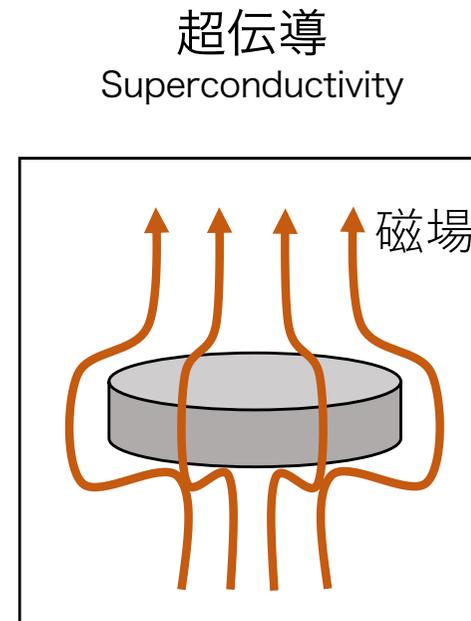
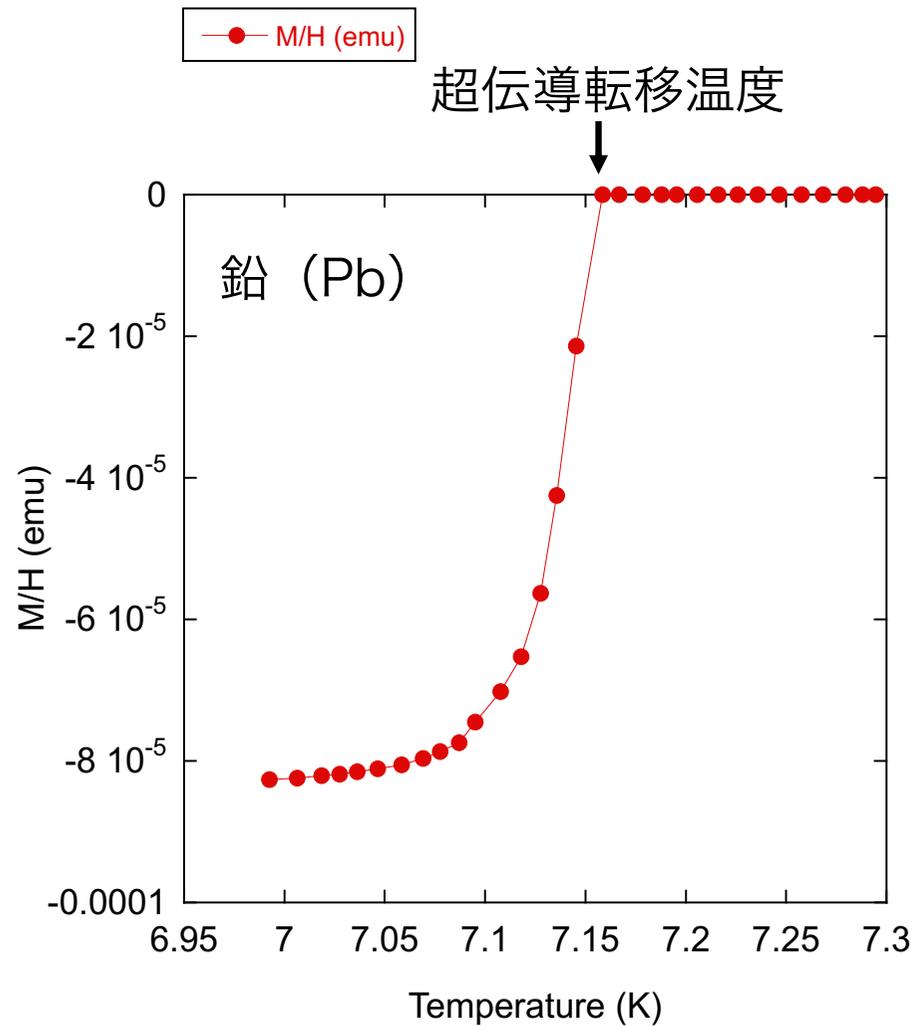
硫酸銅 CuSO_4

コバルトブルー Al_2CoO_4



イオンの価数によって、スピンの大きさは決まっているので、逆にスピンの大きさがわかれば、イオンの価数を評価できる。

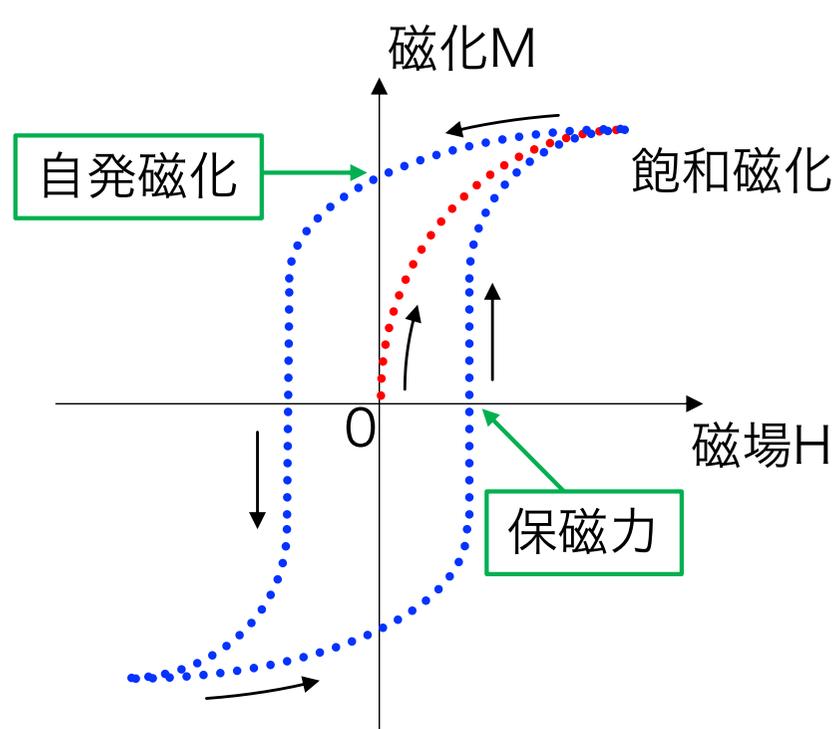
超伝導体の転移温度



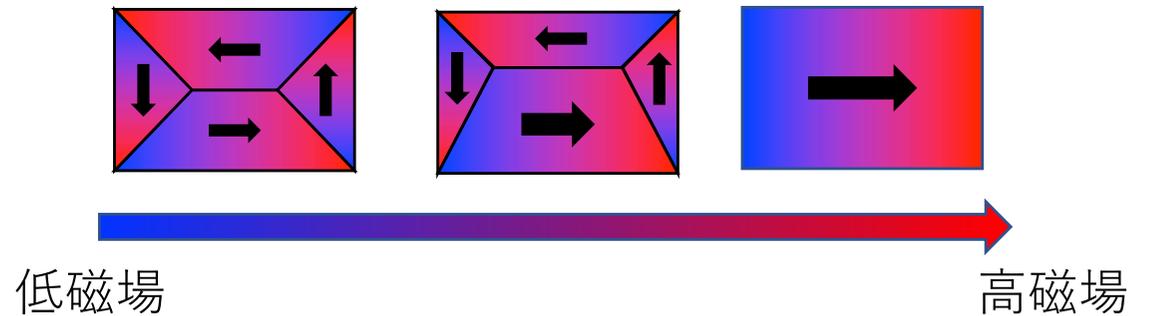
$$M < 0$$

超伝導体は電気抵抗が0になるという特徴の他に、マイスナー効果という超伝導体内から磁場を排除する効果があります。それを調べることで超伝導転移温度を知ることができます。

強磁性体のヒステリシス曲線



磁区構造



磁場をかけると、磁区の境界がなくなり磁場の方向に磁気モーメントの方向が揃う。磁場を0にしただけでは、元の磁区構造には戻らない。ヒステリシス曲線（履歴曲線）

自発磁化：磁場が0の時の磁化。

飽和磁化：その物質の磁化の最大値。磁場をいくらかけてもこれ以上にはならない。

保磁力：一旦磁化したものを、取り除くのに必要な磁場

鉄、ニッケルなど

磁性のまとめ

- 磁化率からイオンの価数を見積もるなど電子の情報を得ることができる.
- 反磁性は全ての物質が持っている.
- 超伝導体は磁場を超伝導体内から排除する完全反磁性を示す.
- 強磁性体は永久磁石や鉄などの磁石にくっつくもの、磁化曲線はヒステリシスを持つ.

磁化, 磁場の面倒な単位

CGS単位系だと, M (emu), M/H (emu)
SI単位系だと, M (A · m²), M/H (m³)

物理量	CGS (EMU)	SI (MKSA)
磁化 M	emu (イーエムユー)	A · m ²
磁場 H	Oe (エルステッド)	A/m
磁束 ϕ	Mx (マクスウェル)	Wb (ウェーバー)
磁束密度 B	G (ガウス) = Mx/m ²	T (テスラ) = Wb/m ²
磁化率 χ	emu/mol	m ³ /mol

$$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$$

$$1 \text{ G} = 1 \text{ Oe}$$

磁束密度Bを磁場と呼んでいることもある。

最近はT (テスラ) の使用が多い. . 気がします

SQUID磁束計MPMSではCGS単位系を使用している, 磁場の単位はOe. なお, ESRはGを使っている. 正直私自身も考えすぎるとこんがらがるので, あまり意識しないで使用していることの方が多い.

一般的な磁化の測定方法

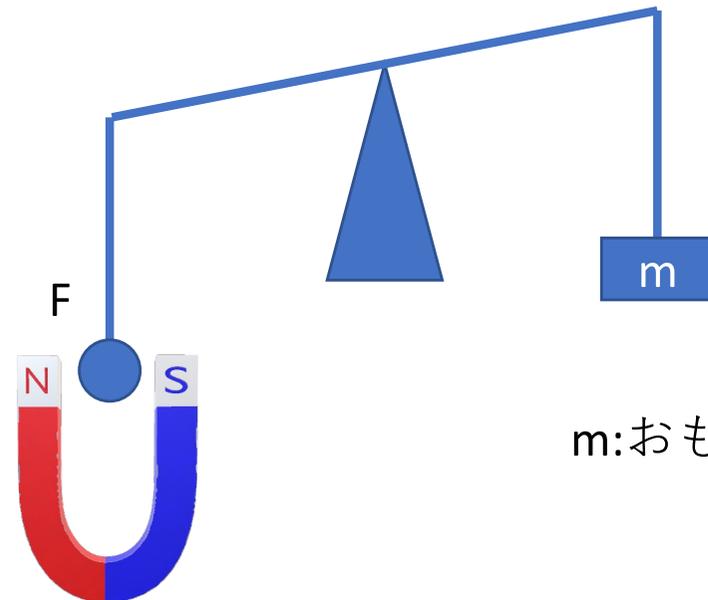
- 力学的方法
- 電磁誘導法
 - 引き抜き法
 - 試料振動法 VSM

磁化の測定法 力学的方法

- ファラデー法, グイ法 (磁気天秤)

物質を磁石に近づけた時の, 引力・斥力 F を測定して, その力の大きさから, 磁化を求める.

力をおもりを使って測るため, 磁気天秤ともいう.



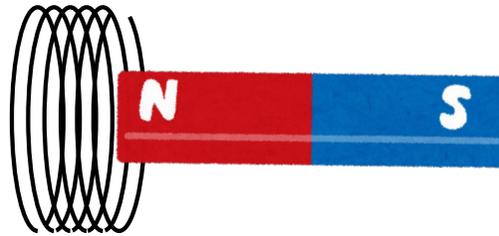
m:おもりの質量

磁化の測定法 電磁誘導法

- レンツの法則

誘導起電力. コイルの中に磁石を入れて動かすと起電力 V が発生して, 電流が流れる.

$$V = -d\phi / dt$$



ϕ : 磁束
 t : 時間

磁束の移動 → 磁束の時間変化

磁石でなくても, コイル内の磁場 (磁束) が時間変化すると起電力が生じて, それによってコイルの電子が流れる (電流が発生) .

引き抜き法

- 引き抜き法

コイルを巻いて，その中の磁束密度Bを変化させると起電力Vを測定する方法．起電力から逆算して，磁化を求める．

$$V = -d\phi / dt.$$



ゆっくりとコイル内を一往復

試料振動型磁束計

- 試料振動型磁束計 VSM (RSO)

試料をコイルの中で、早く回数を多く振動させることで、精度を上げた測定が可能.

ロックイン検出（振動させた周波数に一致する成分だけ取り出すこと）するので、振動させた事によるノイズも除去されている.



高速に何回もコイル内を往復（振動）

磁化の測定法のまとめ

- 磁化の測定方法には大きく分けて、力学的方法の磁気天秤、コイルを使った電磁誘導法がある。
- 電磁誘導法ではコイル内の磁束の変化によって生じる起電力を測定する。
- 電磁誘導法では、引き抜き法とVSM法がある。

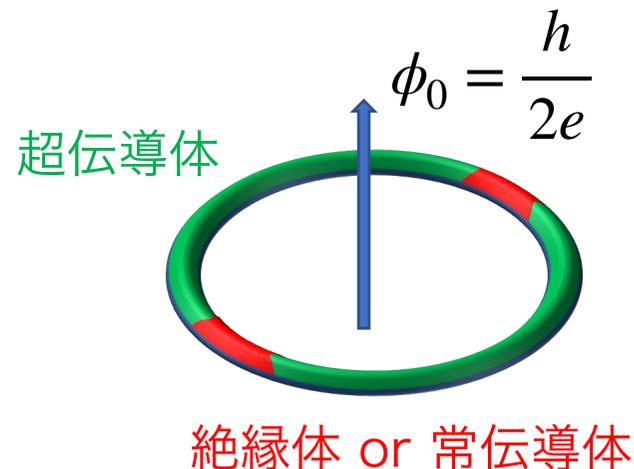
SQUID磁束計

- そもそもSQUIDとは
- SQUID磁束計 MPMSの特徴
- 実際の利用方法
- 測定例

そもそも

SQUIDとは？

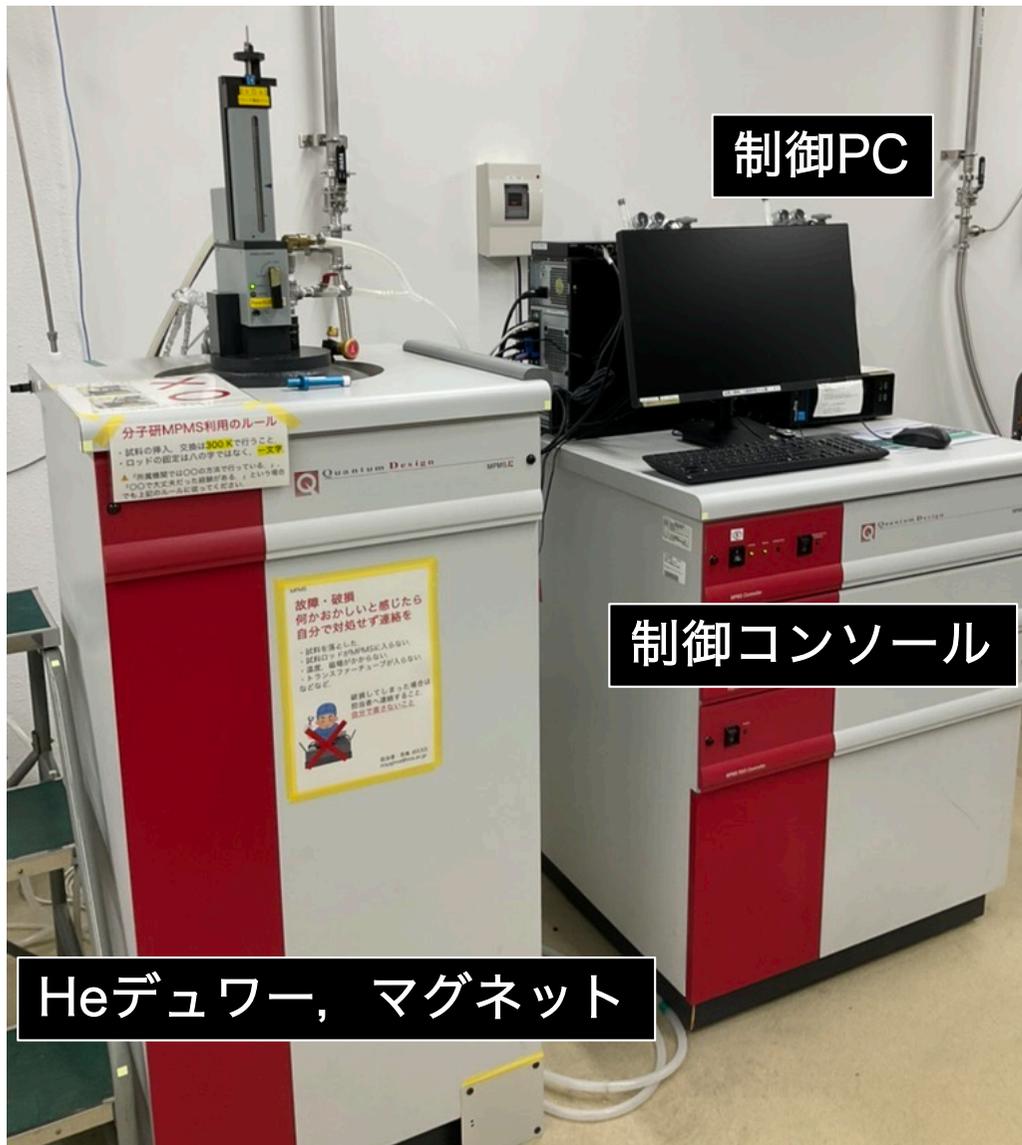
Superconducting
QUantum
Interference
Device の略
超伝導量子干渉素子



- 超伝導体と絶縁体（or 常伝導体）を接合した素子
- ジョセフソン効果を利用している.
- 磁束量子 $\phi_0 = h/2e = 2.058 \times 10^{-15}$ Wb単位で
検知可能.

要は通常の磁化測定よりも，感度良く測定できる.

SQUID磁束計 MPMSの特徴



Heデュワー, マグネット側と制御側とで分かれている。
SQUIDを用いているので 10^{-8} emuまで精度良く測定可能

温度範囲	1.8 K ~ 400 K
磁場範囲	-7 T ~ 7 T
マグネット	ソレノイド型

温度はオプションで800 Kに拡張可能
(MPMS3の場合1000 Kまで可能)

分子研 MPMS XL7

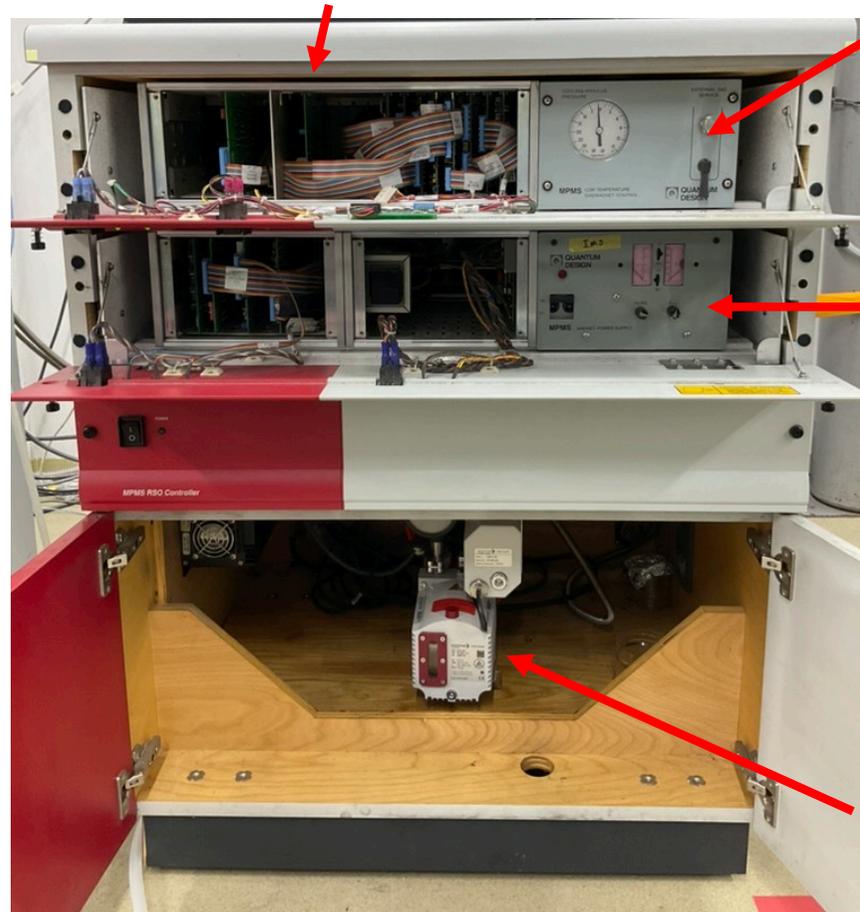
MPMSの特徴

制御PC



MPMSコントローラー

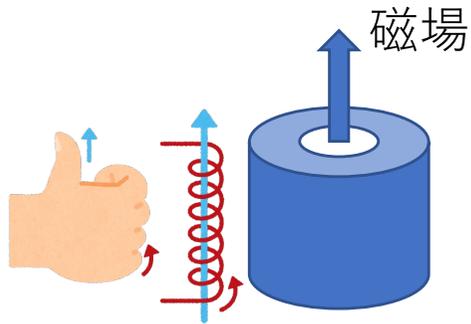
ガスコントローラー



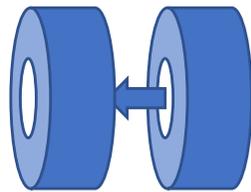
マグネット電源

ロータリーポンプ

MPMSの特徴 マグネット



ソレノイド型
MPMS

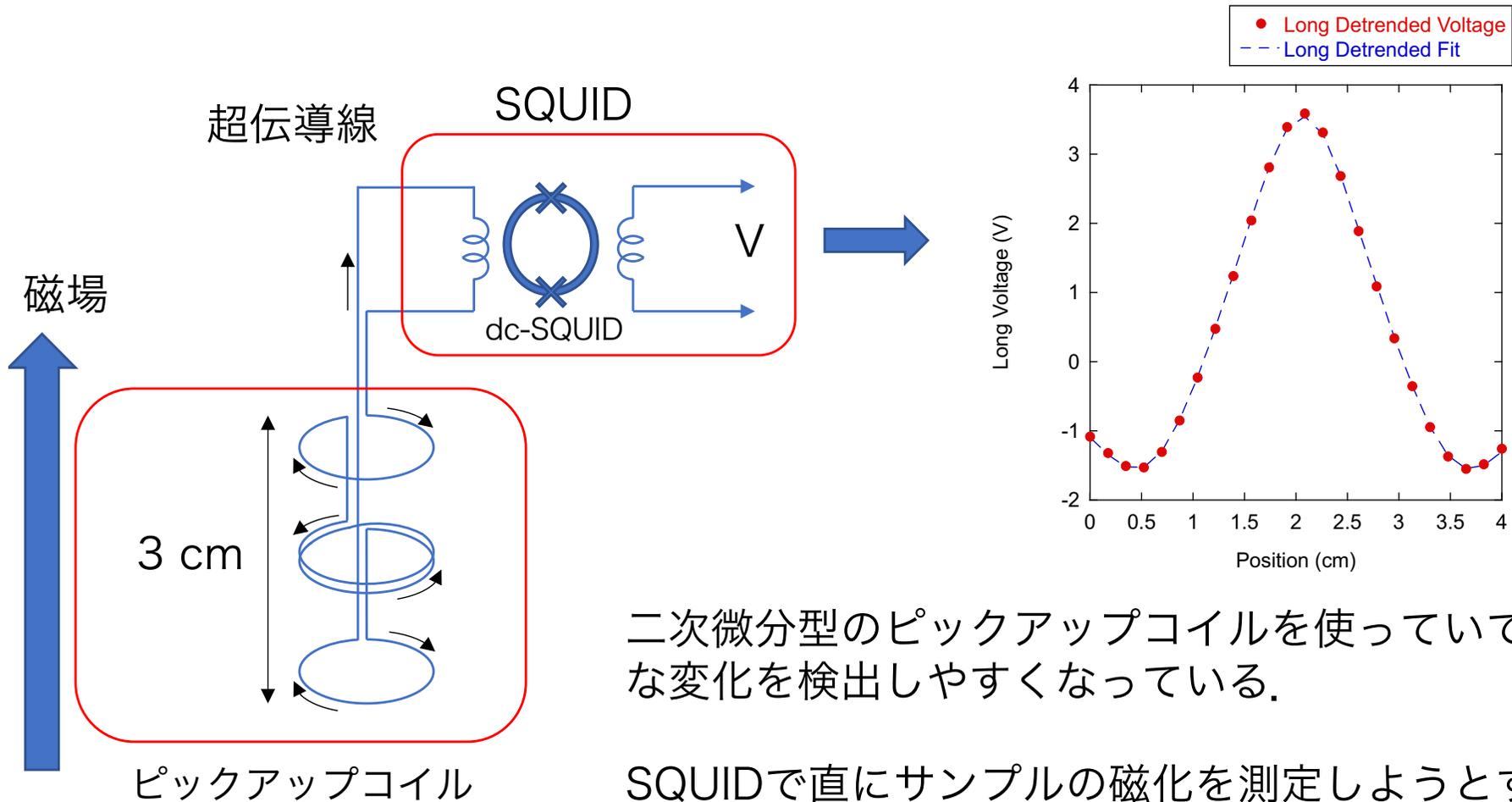


スプリット型
ESR等で使用

磁場範囲	-7 T ~ 7 T
マグネット	ソレノイド型

超伝導マグネット，超伝導体で作ったコイルに電流を流すことでコイル内に磁場を発生させる。
最大磁場が7 Tかけられるが，コイルが小さいことと周りをミュウメタル（磁場を遮蔽する金属）で覆っているため，磁場は装置の外にはほぼ漏れない。

MPMSの特徴 測定部

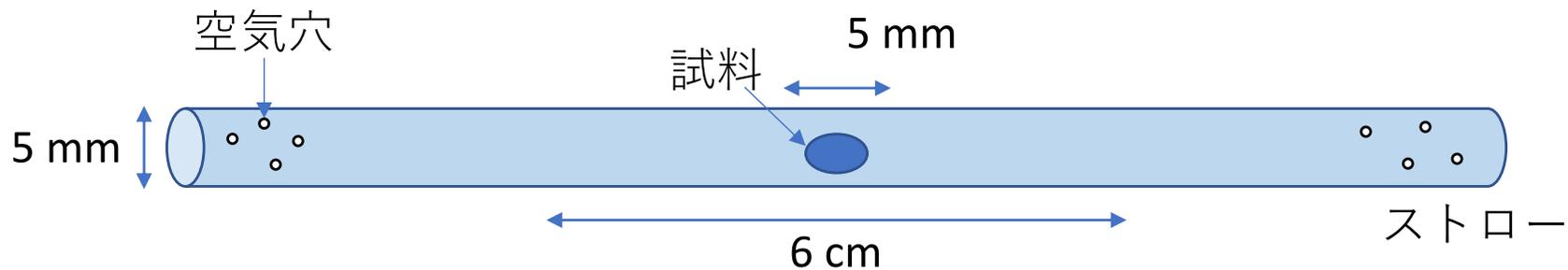
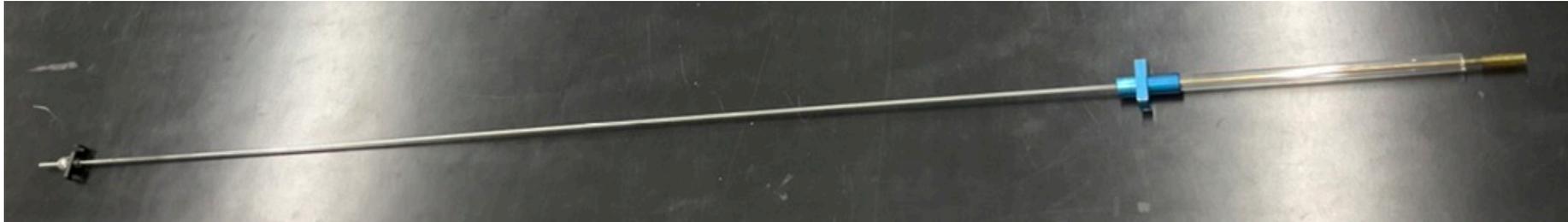


二次微分型のピックアップコイルを使っていて、小さな変化を検出しやすくなっている。

SQUIDで直にサンプルの磁化を測定しようとするともサンプル位置には強い磁場がかかっているため難しい。そのため、サンプルの磁化はコイルで検出し、検出された起電力による磁束をSQUIDで計測している。

測定の準備

ロッド



試料の長さは5 mm以下が良い，試料が長いと絶対値がずれてしまう。

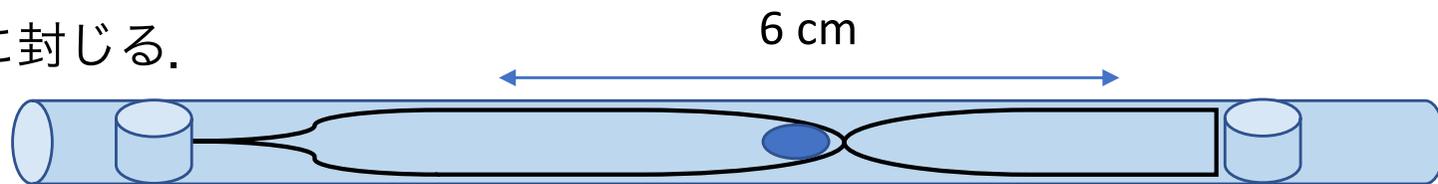
粉末試料の場合は，ラップ，アルミホイルで包む，薬用のカプセルを使う。
試料の上下 3 cm には試料以外のものがないようにするのが望ましい。

試料のセッティング例

ラップ、アルミホイル、ストロー片に入れる。



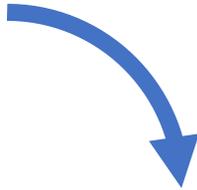
石英管に封じる。



試料準備時に注意する点



拭く



アルミホイルなどを敷く



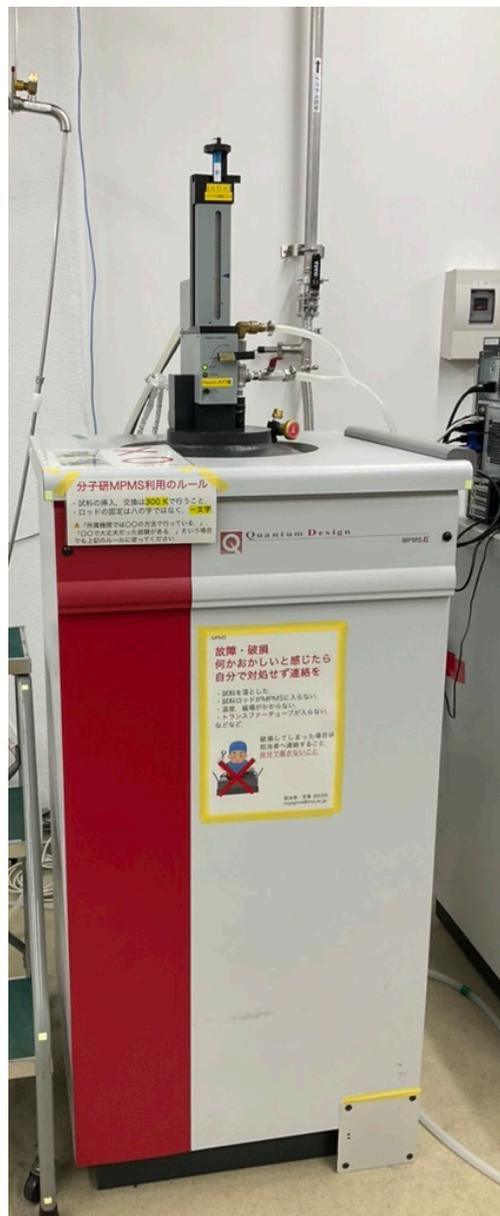
ステンレス

セラミック

- ・ 試料を扱う机はエタノール等で拭き，アルミホイルなどを敷いて作業する。
- ・ ピンセットやハサミはセラミックのものを使用する方が良い。鉄などの強磁性金属のものは避ける方が良い（コンタミした際に，サンプルの磁化が見えなくなる可能性がある。特にサビがあるものは使わないこと。）

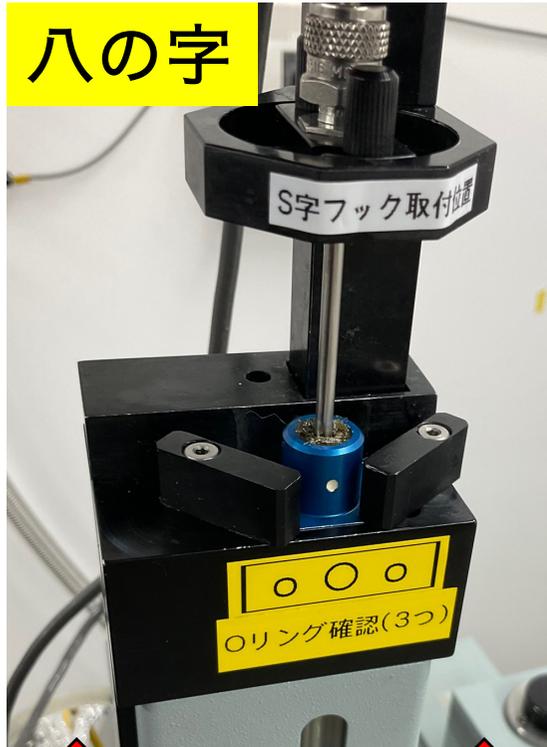
装置への試料のセット

青い蓋を外してロッドを挿入する



ロッドの留め方の注意点

八の字



一文字



八の字ではなく、一文字

試料導入時のパーズ



パーズは通常3回以上行う。
パーズは酸素（空気）を取り除くために
10回以上行う場合もある。

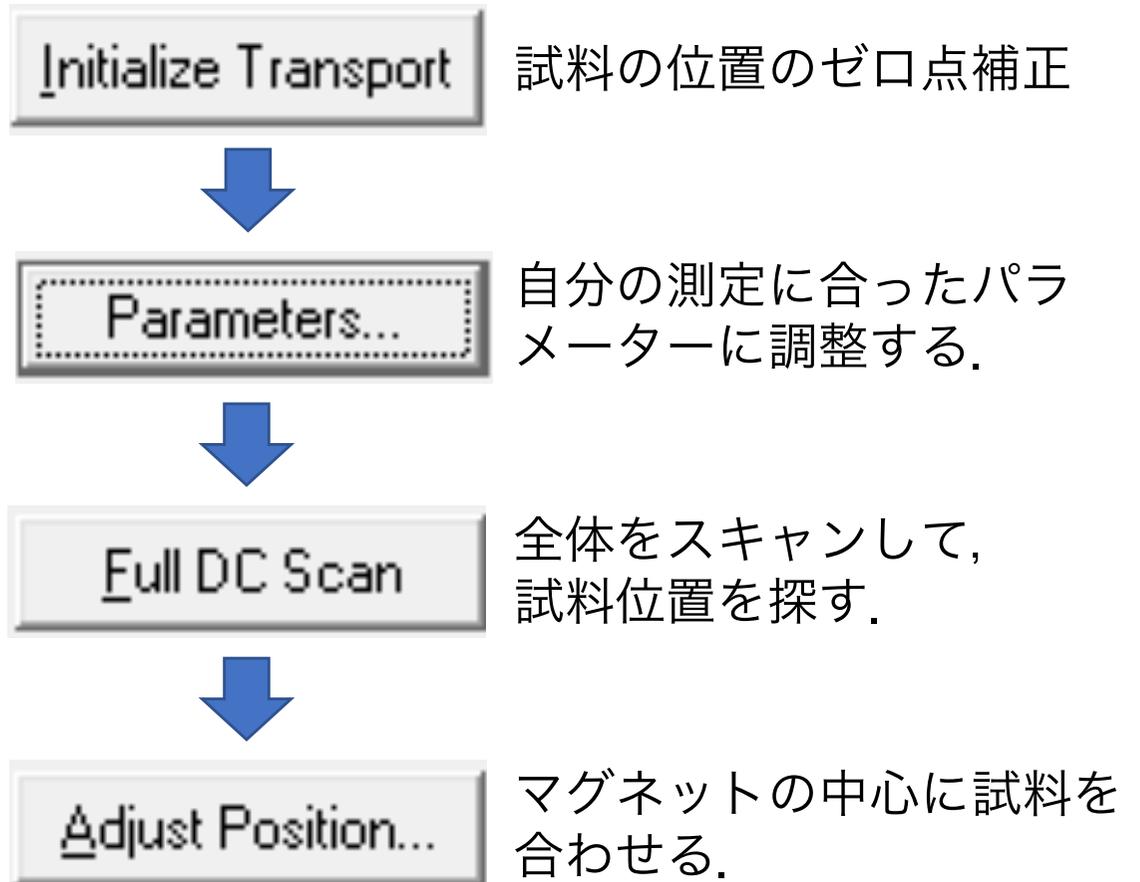
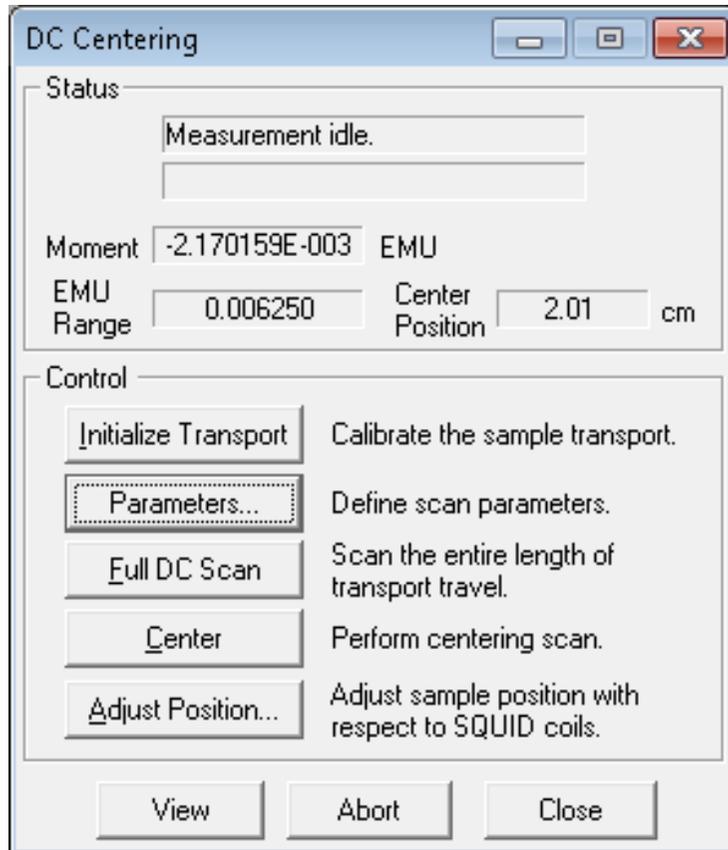
酸素が残っていると、酸素の相転移が生じ
る50 K付近に磁化の変化が現れる。

ラップ、アルミホイルで試料を包んだ場合
に特に必要となる操作。

パージスイッチ

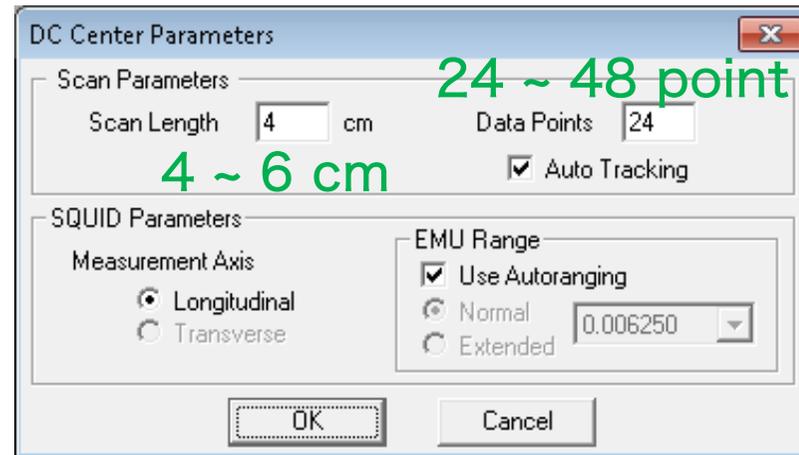
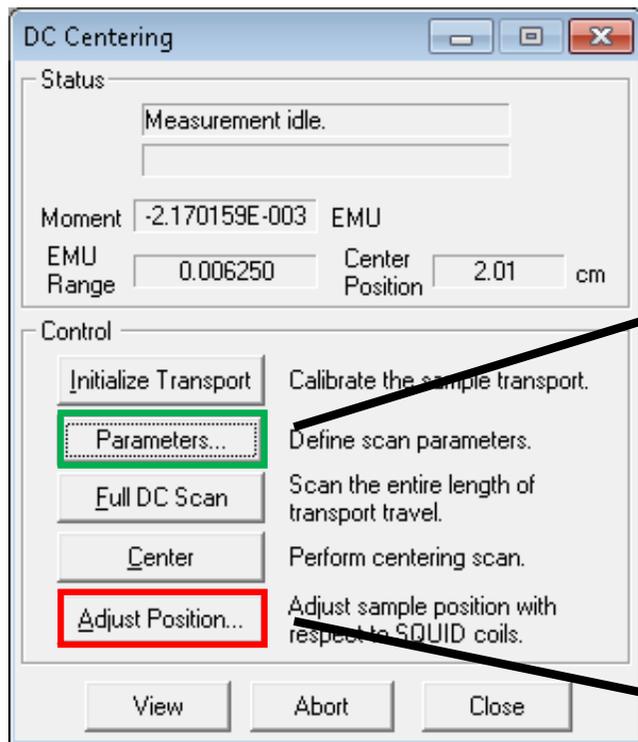
試料の位置 Centering

磁場をセットする.

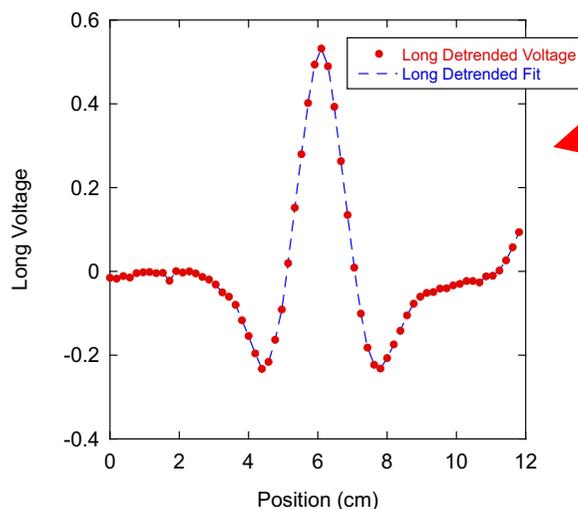
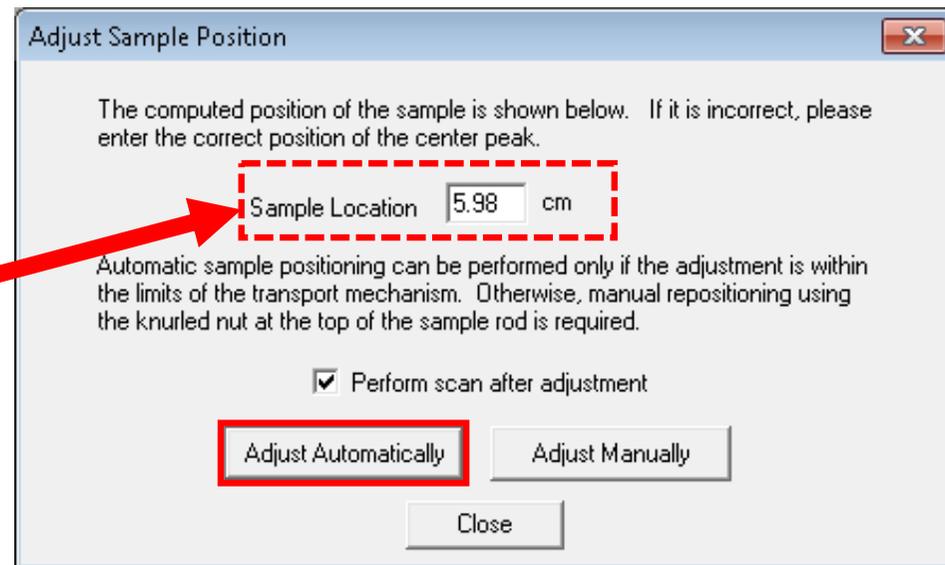


パラメーターでスキャンする長さや、スキャンの間に何点サンプリングするかを決める.

試料の位置 Centering

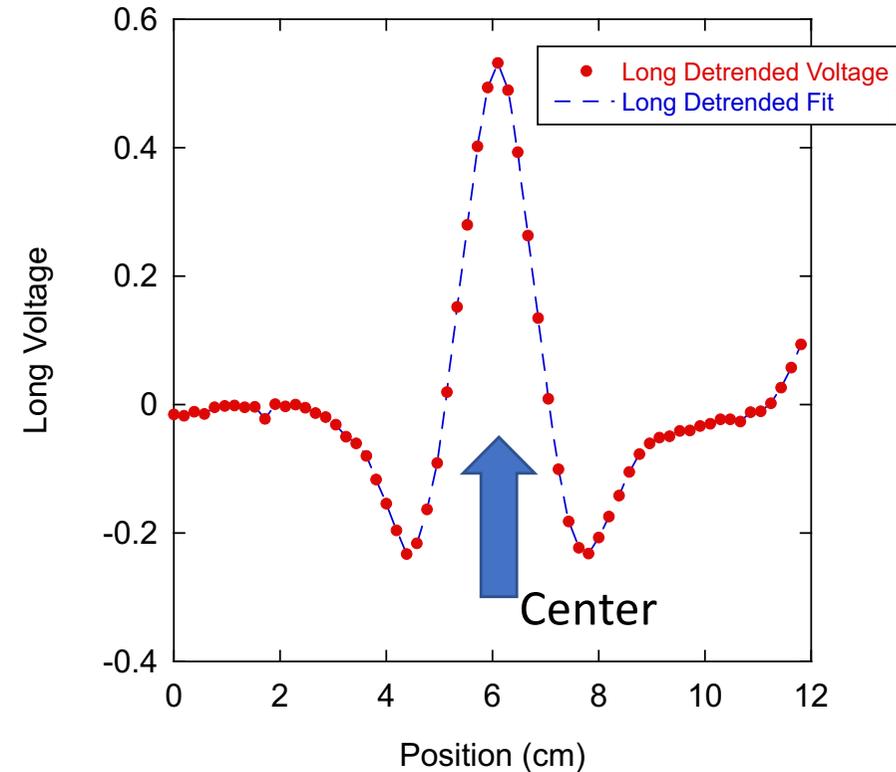
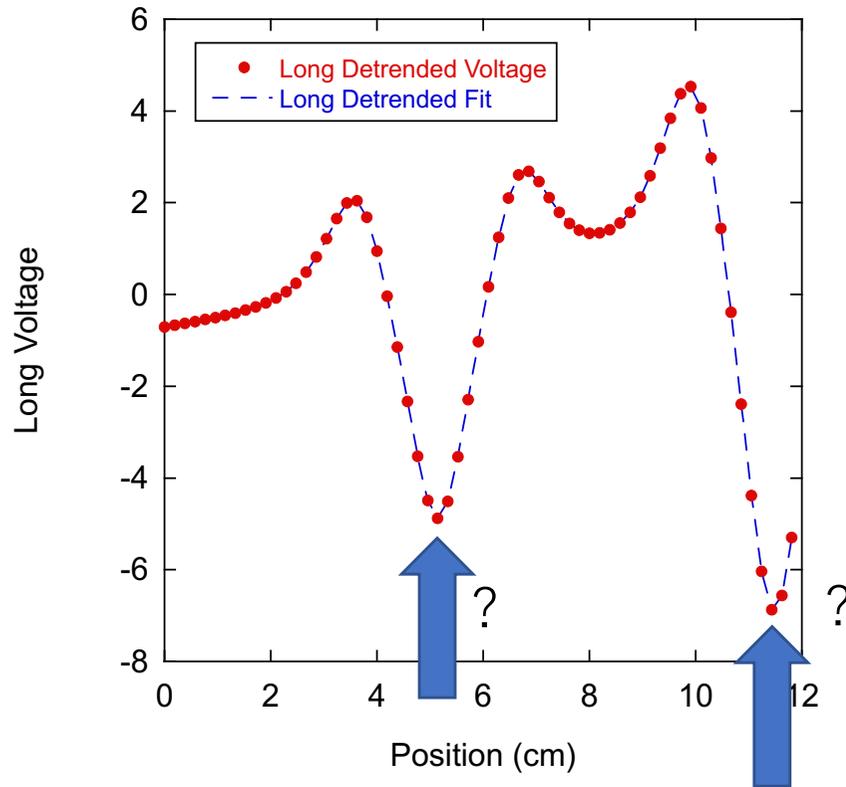


ピックアップコイルが3cmなのでスキヤンの長さは4cm以上にする。



Sample Location (サンプル位置) が合っているか確認し, Adjust Automaticallyをクリック。

Centeringの注意



装置はこちらを選ぶ

試料の配置や、試料の磁化の大きさによっては、複数のピークが出てしまいます。その場合に、装置はLong Voltageの大きいところを試料位置だと考えてしまいます。その場合には、教えてあげる必要があります。

測定のパラメーター

The screenshot shows the 'Measure DC' dialog box with the following settings and annotations:

- Scan Parameters:**
 - Scan Length: 4 cm (annotated with green text '4 ~ 6 cm')
 - Data Points: 24 (annotated with green text '24 ~ 48 point')
 - Scans per Measurement: 3
 - Auto Tracking:
- SQUID Parameters:**
 - Measure Axis: Longitudinal, Transverse
 - Algorithm: Iterative Reg. (dropdown)
 - EMU Range: Autoranging, Normal (1.250000 dropdown), Extended
- Data File:**
 - Include Diagnostic Data (*.dc.diag)
 - Include Raw Data (*.dc.raw)

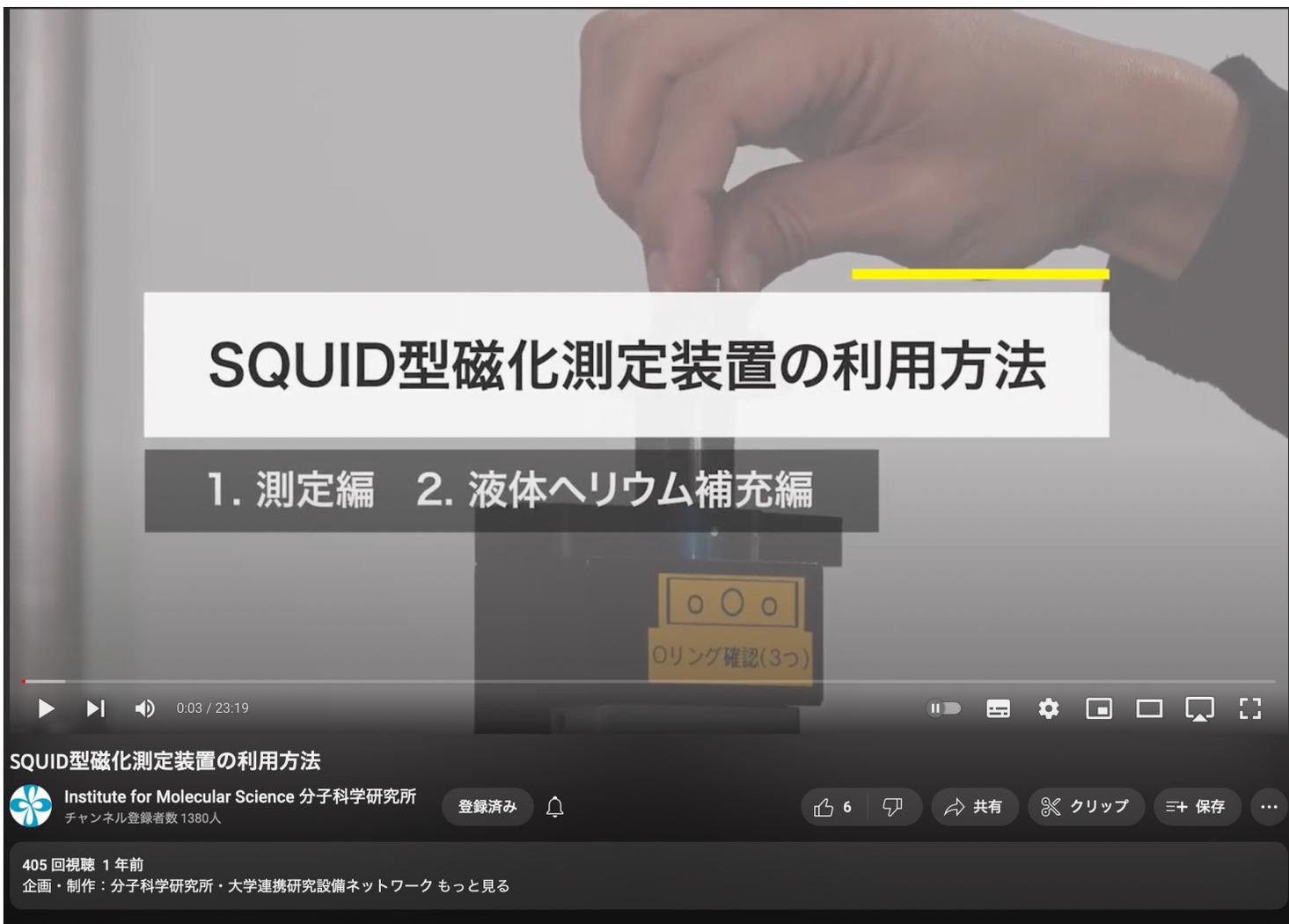
Buttons: OK, Cancel

センタリングの時と同じ長さ，点数にする。
Auto Trackingにチェックを入れた方が良い。
位置ずれが生じた時に自動で追いかけてくれる。

測定の手順について

分子研youtubeにある動画

実際の利用方法, ヘリウム充填の動画



SQUID型磁化測定装置の利用方法

1. 測定編 2. 液体ヘリウム補充編

0リング確認(3つ)

0:03 / 23:19

SQUID型磁化測定装置の利用方法

Institute for Molecular Science 分子科学研究所
チャンネル登録者数 1380人

登録済み

6 共有 クリップ 保存

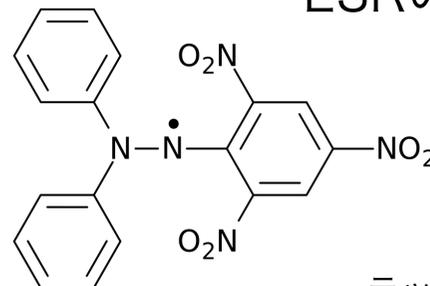
405 回視聴 1 年前
企画・制作：分子科学研究所・大学連携研究設備ネットワーク もっと見る

https://www.youtube.com/watch?v=h_AUI5bvBAU

MPMS3については無し

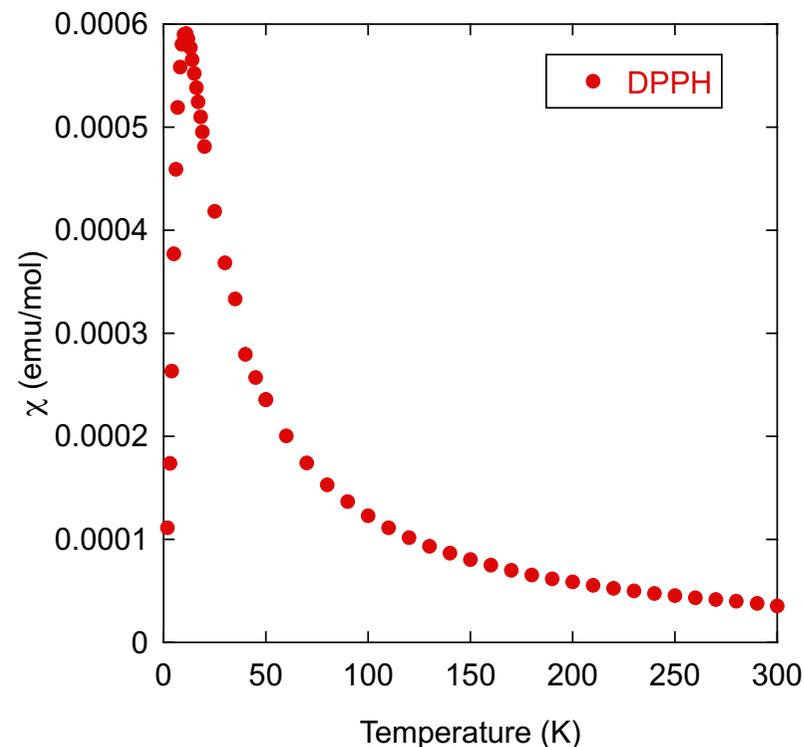
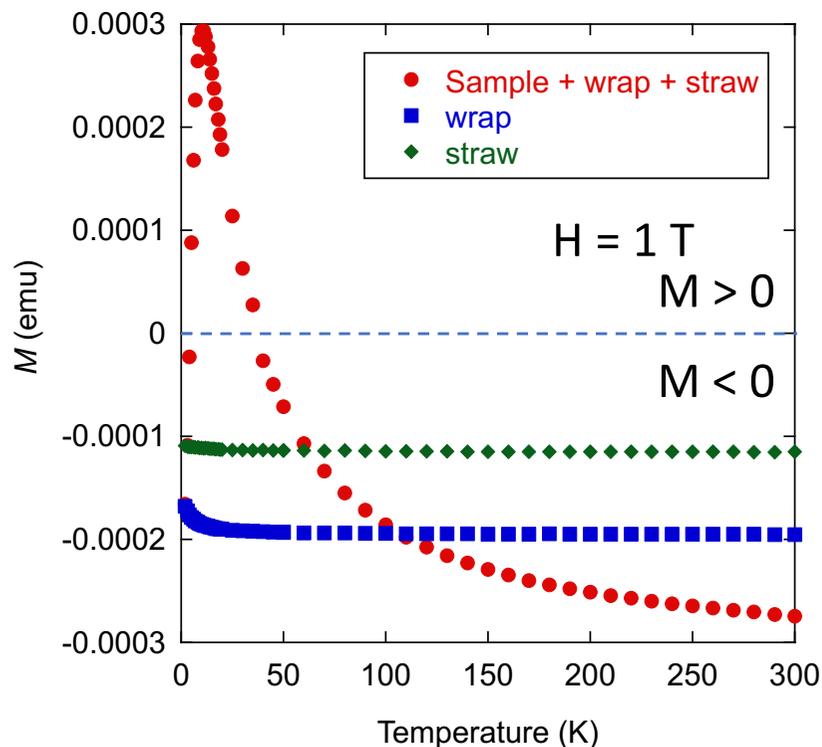
測定例

ESRの標準試料として使用される。



有機ラジカル DPPH

ラップ、ストローの磁化を差し引いた結果



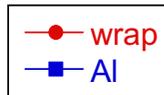
$$M_{\text{total}} = M_{\text{sample}} + M_{\text{wrap}} + M_{\text{straw}}$$

$$M_{\text{sample}} = M_{\text{total}} - M_{\text{wrap}} - M_{\text{straw}}$$

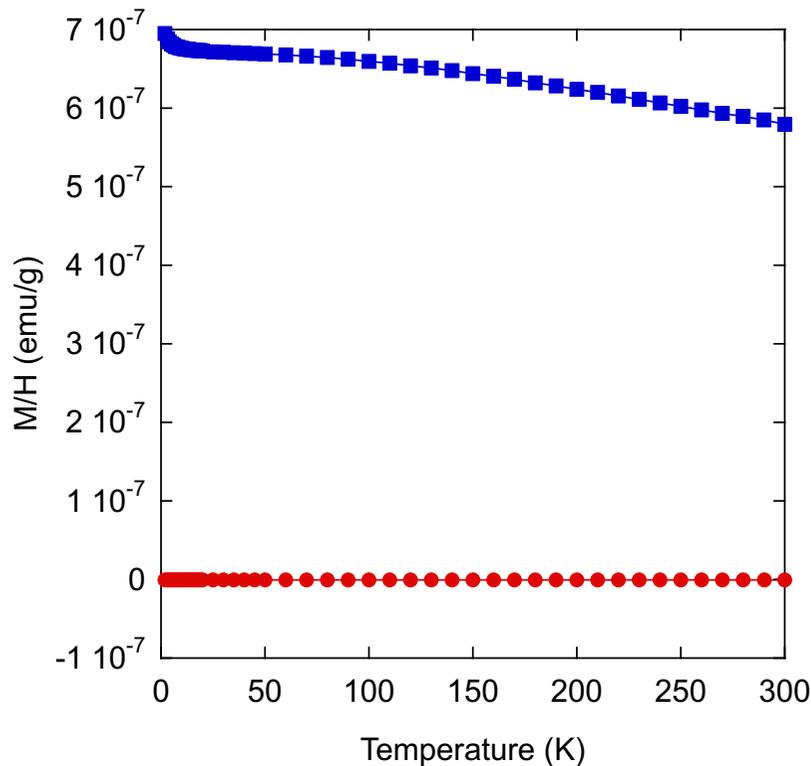
試料の磁化が弱い場合に、ラップ、ストローなどの反磁性物質で包んで測定すると、磁化が負になってしまうことがある。

0を跨ぐと磁化が0付近では精度が落ちてしまうので、0を跨がないようにアルミホイルを使う方が望ましい。バックグラウンドを差し引くことは可能。

アルミホイールとラップ

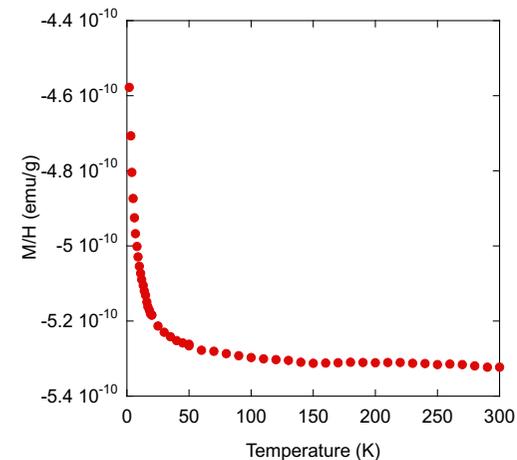


アルミとラップの質量磁化率の比較



	磁性	質量磁化率
アルミホイール	常磁性 (正)	10 ⁻⁷
ラップ	反磁性 (負)	10 ⁻¹⁰

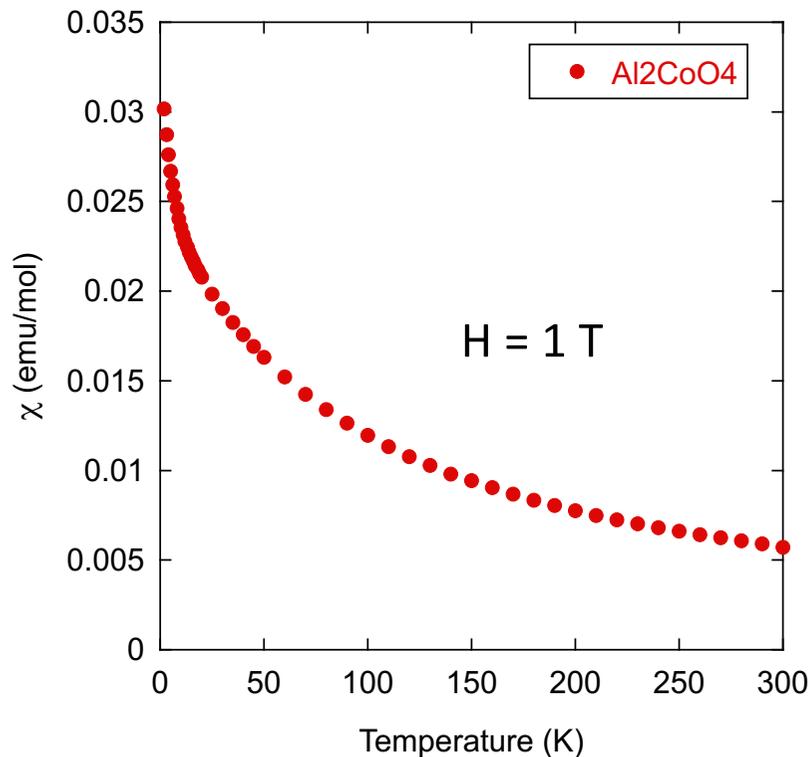
ラップのみ拡大



ラップはアルミの1/1000程度の大きさの磁性なので、測定に影響を与えにくいですが、測定試料の磁性がラップと同等またはそれ以下の場合には、測定しにくくなるので敢えてアルミホイールを使用して、後からアルミの磁化を差し引く方が良い。

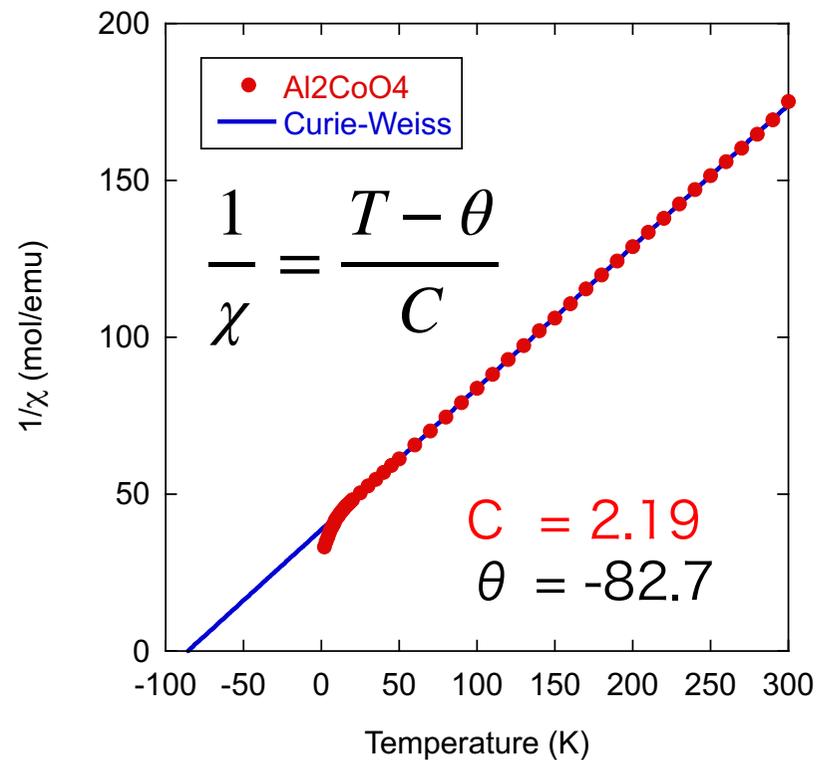
測定例

コバルトブルー Al_2CoO_4



Curie-Weiss則

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$



スピン	Curie定数	有効磁気モーメント
1/2	0.375	1.73
1	1.00	2.83
3/2	1.875	3.87
2	3.00	4.90

Curie定数がスピン3/2のものと近い

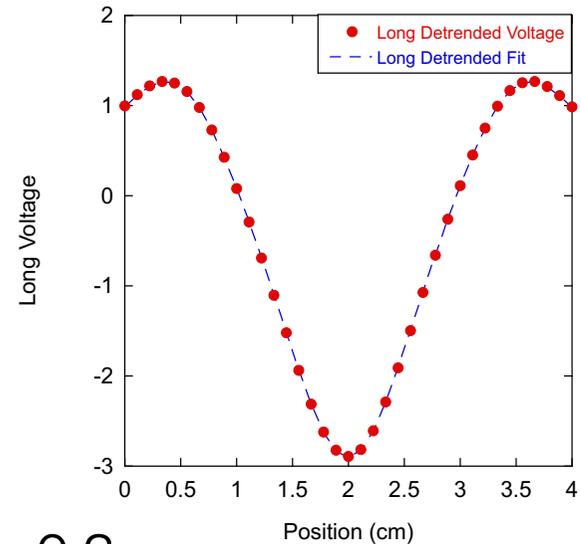
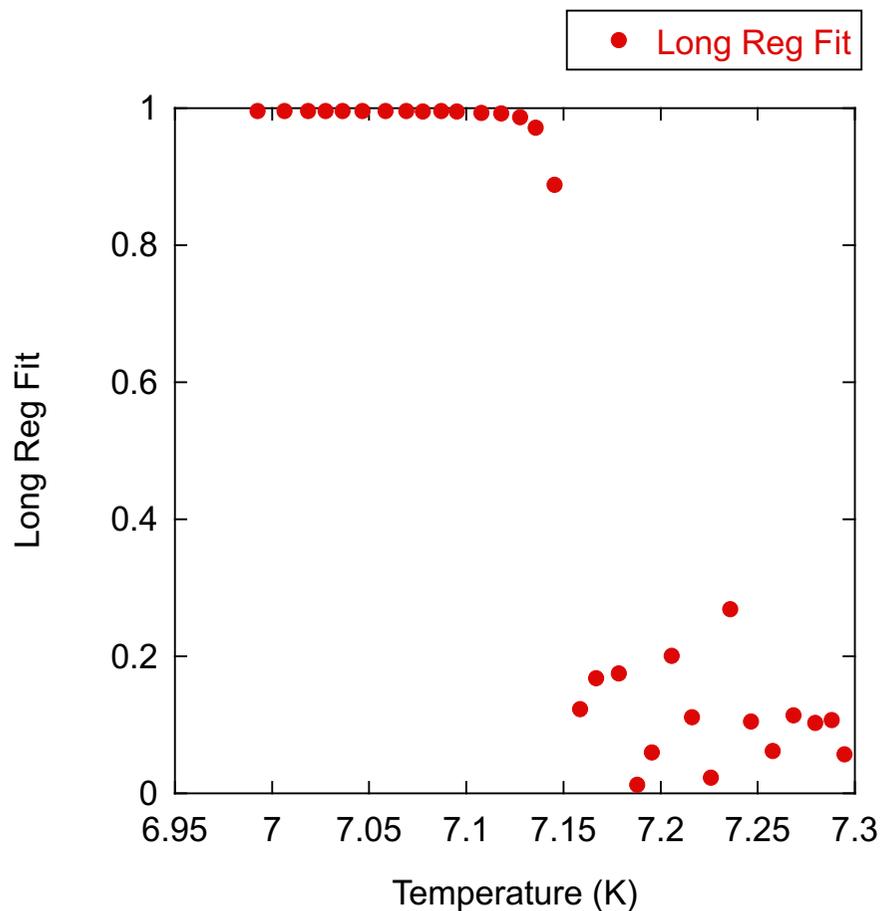
コバルトブルー : Coの2価を含む

※ g = 2で計算

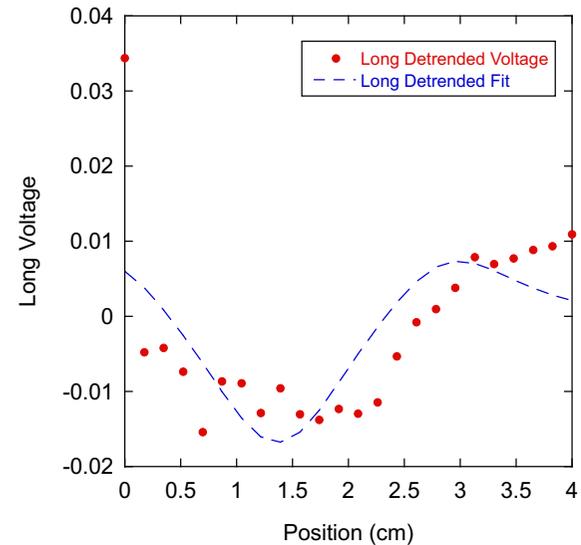
測定の精度

RegFit

RegFit ~1.0



RegFit ~0.2



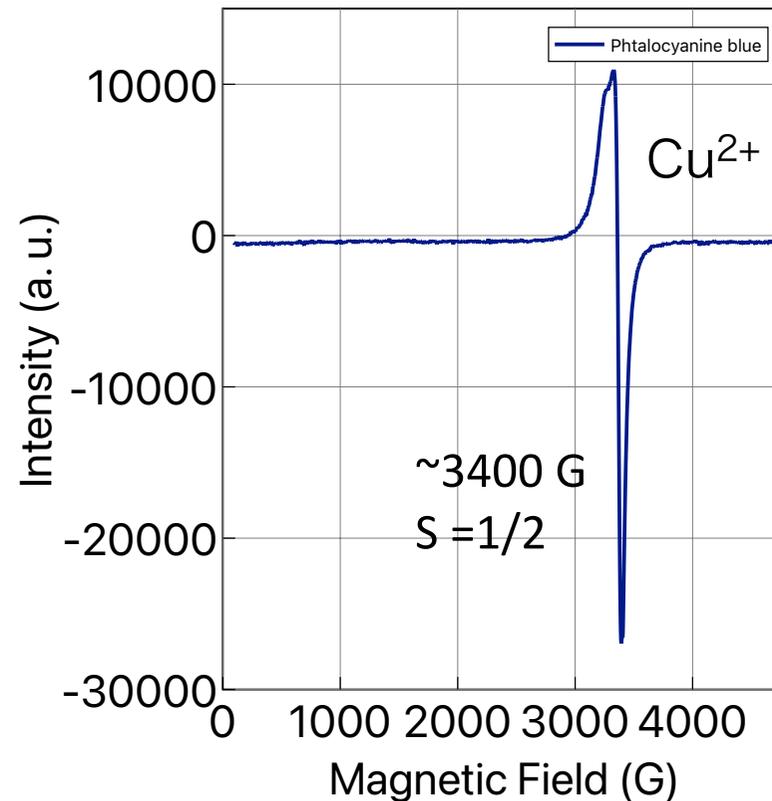
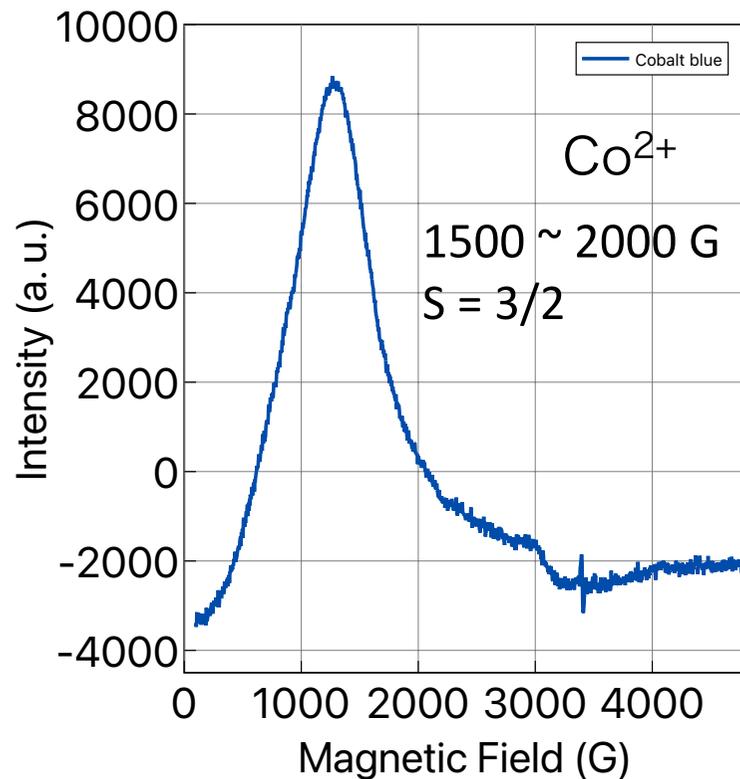
RegFit : フィッティングがどれだけ合っているか、つまり、データの精度

MPMSの測定法のまとめ

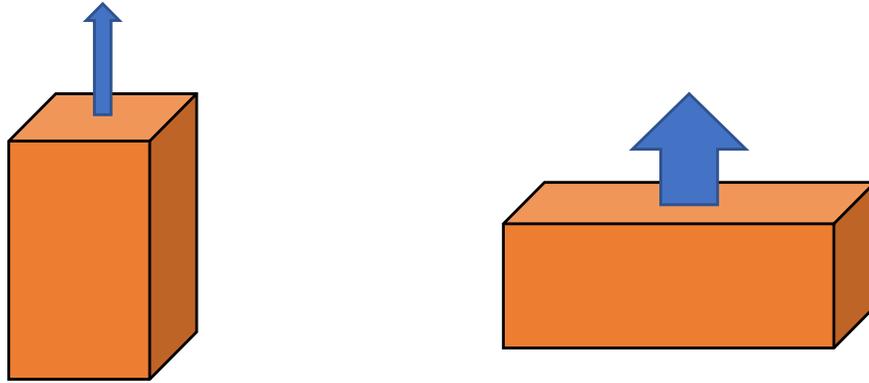
- 試料を固定する場合には、固定するものの磁性も測ってしまうので注意する。試料の磁化が弱い場合には、アルミホイルなどでバックグラウンドを稼ぐ。
- ストローには空気穴を開けて、パージがしやすいようにしておく。空気（酸素）を取り除くために、パージ回数を10回以上行う必要があるものもある。
- 測定できているかRegFitで確認する。

g値, 磁化率 ESRとの関係

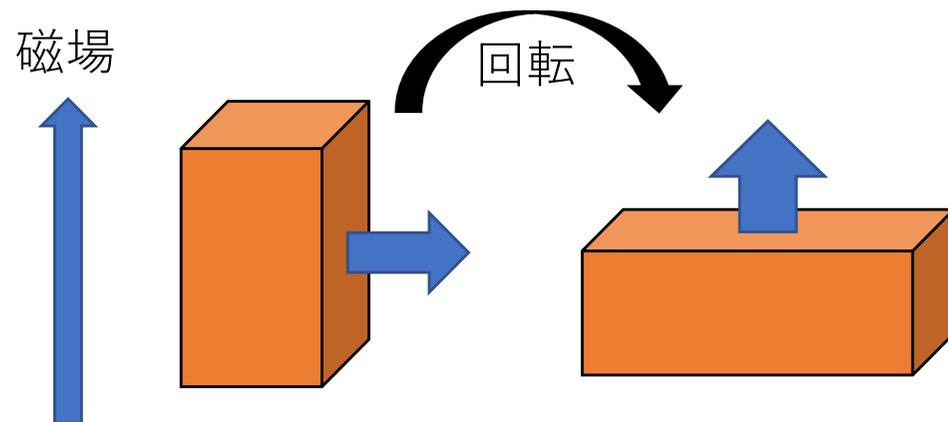
- ESRからは正確にg値が求まる.
- ESRの積分強度は磁化率に対応する.



磁気異方性 単結晶XRD等



磁気異方性：方向によって磁気モーメントの大きさが違うこと。結晶磁気異方性は結晶の方位に依存するもので、結晶の向きはXRD等で決定して、その方向に固定する。



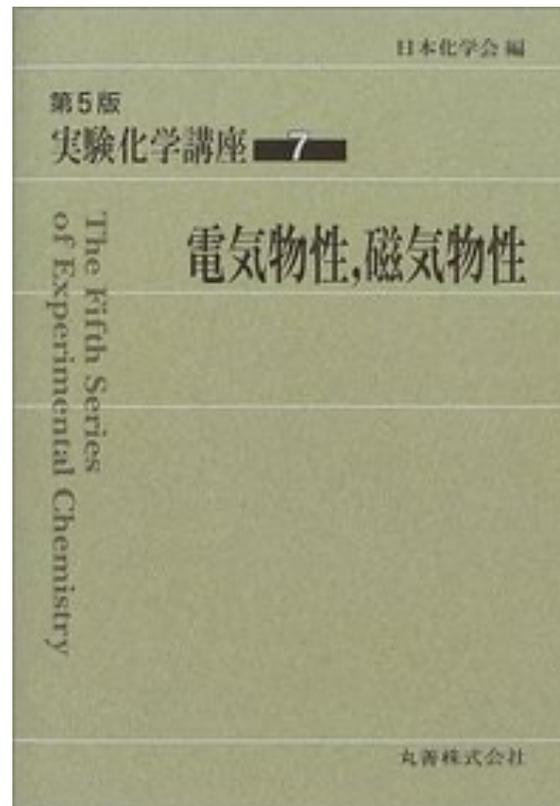
磁気異方性が非常に強いと試料が回転することもあります

参考資料 書籍

原理, 測定方法, 解析などについて



丸善 実験物理学講座 6
磁気測定 I



丸善 実験化学講座 7
電気物性, 磁気物性

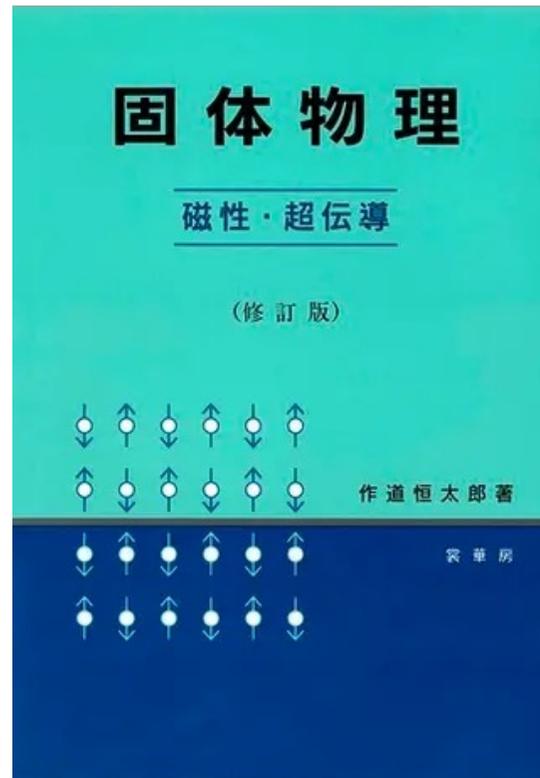
大学の図書館にはある. . . と思います.

参考資料 書籍

磁性, 物性について



内田老鶴圃 固体の磁性
はじめて学ぶ磁性物理
Stephen Blundell

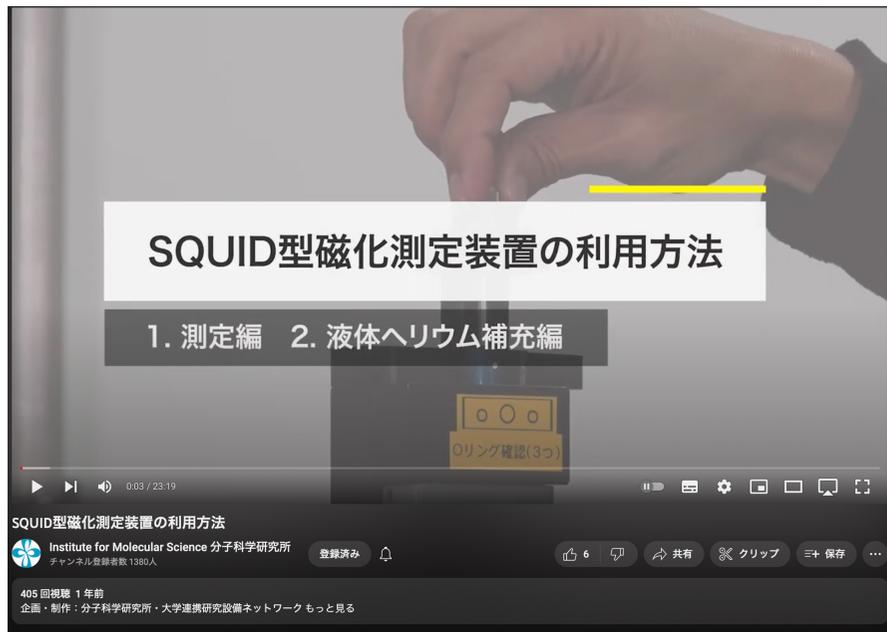


裳華房 固体物理
磁性・超伝導
作道 恒太郎

こちらにも大学の図書館にはある. . . と思います.

参考資料 動画

分子研youtubeにある動画



実際の利用方法，ヘリウム充填の動画

https://www.youtube.com/watch?v=h_AUI5bvBAU



SQUID磁化測定装置の説明動画

<https://www.youtube.com/watch?v=ZQtXOzaxlMU>

参考資料 動画

Quantum Design社 (USA) youtubeチャンネルの動画



MPMS3のWebinar (もちろん英語のみ)

<https://www.youtube.com/watch?v=SdirI2kkdO8>