

日本磁気学会啓発書シリーズ

1

超入門 ようこそまぐね の国に

日本磁気学会編

佐藤勝昭著

共立出版

序 文

磁性の初学者の多くが、『まぐねの国』の入口には、しかつめらしい顔をした『磁気物性』の鬼が門番をしていて、むずかしい『なぞなぞ』に答えないと門を開けてもらえないと考えているようですが、そんなことはありません。

確かに、まぐねの国で生活するには『磁気物性』の知見があるとないとでは大違い。最近では、先端的な応用と基礎となる『磁気物性』の距離がますます短くなっているのです、なおさらです。

この超入門講座では、『まぐねの国』で道に迷った初学者たちに対し、道しるべとなるガイドブックを提供することを目的としています。ときには、いきなり聞き慣れない『まぐね語』が出てくるがありますが、必ずどこかで説明しますので、とりあえずは『呪文』だと聞き流してください。

2012年12月14日

著者

目次

第 1 章 こんなところにも磁性体が・・

- 1.1 クルマと磁性体
- 1.2 コンピュータと磁性体
- 1.3 変圧器（トランス）
- 1.4 光ファイバー通信と磁性体

Q&A コーナー

第 2 章 磁性体をどんどん小さくすると

- 2.1 磁石を切り刻むとどうなる
- 2.2 磁性体を偏光顕微鏡で見ると—磁区と磁壁
- 2.3 磁性体の磁束線と磁力線—反磁界の起源
- 2.4 磁性体の形で異なる反磁界係数
- 2.5 磁区に分かれるわけ
- 2.6 さまざまな磁区
- 2.7 原子のレベルにまで微細化すると

Q&A コーナー

第 3 章 鉄はなぜ強磁性になるのか？

- 3.1 鉄の磁気モーメントは原子磁石で説明できない
- 3.2 非磁性金属のバンド構造と磁性金属のバンド構造
- 3.3 鉄の磁気モーメントはバンドモデルで説明できる
- 3.4 自発磁化が生じるメカニズム：局在電子モデル
- 3.5 キュリーワイスの法則

Q&A コーナー

第 4 章 磁気ヒステリシスのなぞ

- 4.1 はじめに
- 4.2 磁気記録とヒステリシス
- 4.3 磁性以外にもあるヒステリシス
- 4.4 初磁化曲線と磁区
- 4.5 磁気異方性

4.6 保磁力のなぞ

4.7 残留磁化のなぞ

4.8 磁化の緩和現象

Q&A コーナー

第5章 弱い磁性も使いよう

5.1 ほとんどの物質は弱い磁性しか示さない

5.2 反強磁性

5.3 常磁性

Q&A コーナー

第6章 スピントロニクスのでほども

6.1 電気と磁気の相互変換からコイルを追放

6.2 磁気依存電気輸送現象

6.3 巨大磁気抵抗効果

6.4 トンネル磁気抵抗効果

6.5 スピントランスファートルク

Q&A コーナー

付録

参考文献

索引

第 1 章 こんなところにも磁性体が

第 1 回は，出口からのアプローチです．すなわち，私がガイドとなって，身近にある磁性体を見つけながら，そこに潜んでいる『磁気物性』と『まぐね語』を一つひとつ解き明かしていく散策に出かけます．さあスタートです．

1.1 クルマと磁性体

エコカーとして電気自動車 EV やハイブリッドカーHV が注目されています．EV, HV では動力源にモーターが使われます．EV に限らず自動車には、図 1.1 に示すようにたくさんのモーターが使われています．窓の開閉，パワーステアリング，ワイパー，ブレーキ，ミラー等々，高級車では 100 個ものモーターが使われています．このほかにも磁性体は，センサー，トランスミッション，バルブなどにも使われています．

図 1.2 はブラシレス・モーターの仕組みを模式的に描いたものです．中央には永久磁石という磁性体が回転子として使われています．ローターを多数の固定子が取り囲んでいます．固定子は磁性体にコイルを巻いた電磁石です．電磁石に流す電流を，隣の電磁石に電子回路によって次々に切り替えるこ

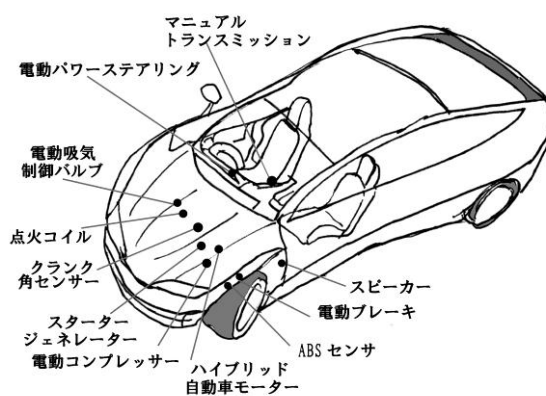


図 1.1 ハイブリッドカーには多数の磁性体が使われている

日立金属のサイト
(<http://www.hitachi.co.jp/environment/showcase/solution/materials/neomax.html>)
を参考に作図

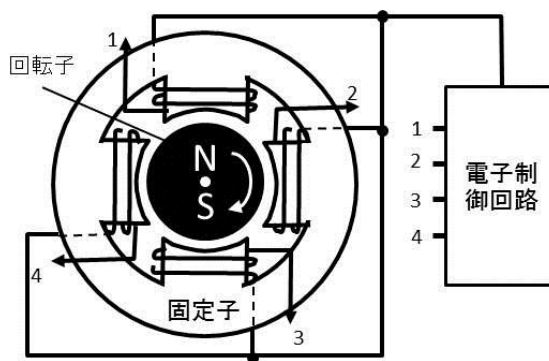


図 1.2 ブラシレス DC モーターの仕組みの模式図

TDK のサイト
(<http://www.tdk.co.jp/techmag/ninja/daa00253.htm>)を参考に作図

とによって電磁石が発生する磁界を移動させ、磁界に回転子がついていくことで回転します。

永久磁石としては、日本で開発されたネオジウム磁石がつかわれています。この磁石は、レアアースであるネオジウム(Nd)と鉄(Fe)の化合物 $\text{NdFe}_2\text{B}_{14}$ を主成分とするもので、温度特性を改善する目的でディスプロシウム(Dy)など他のレアアースが添加されています。磁力の強さを表すエネルギー積 BHmax が一番高く、小型で性能のよいモーターが作れるのです。近年、世界最大の供給国である中国の生産調整によってレアアースが高騰して、マスクミを賑わせていることはご存じだと思います。

永久磁石にちょっとやさっと外部磁界を加えても $\text{N}\cdot\text{S}$ をひっくり返すことができませんよね。このように磁化反転しにくい磁性体をかたい磁性体(ハード磁性体)といいます。磁性体のかたさを表す尺度として、 $\text{N}\cdot\text{S}$ を反転させるために必要な磁界の強さ『保磁力』を使います。

一方、固定子の電磁石においてコイルを巻くための磁心(コア)は、モーターの外枠(ヨーク)に取り付けられています。コアやヨークに使う磁性体は、電流によって発生する磁界によって直ちに大きな磁束密度が得られる磁性体でなければなりません。このためには、保磁力が小さく、比透磁率 μ_r の大きなやわらかい磁性体(ソフト磁性体)が求められます¹。

モーター用のソフト磁性体としては、小型のものにはパーマロイ(鉄とニッケルの合金)が、大型のものにはケイ素鋼板(鉄とケイ素の合金)が使われます。

1.2 コンピュータと磁性体

コンピュータの大容量記憶を受け持つハードディスク(HDD)には、図1.3に掲げるように多数の磁性体が活躍しています。このうち回転する磁気記録媒体(円盤状なので磁気ディスクと呼ばれる)では、デジタルの情報を $\text{NSNS}\dots$ という磁気情報の列(トラックと呼ばれる)として円周上に記録されています。一度 NS の向きを記録したら、永久

¹比透磁率：コイルが作る磁界を H とすると、磁性体がないとき磁束密度 B は $B=\mu_0 H$ で与えられますが、磁性体があると磁束は比透磁率倍になります。式で書くと $B=\mu_r \mu_0 H$ で表されます。

磁石のようにいつまでも変わらないことが必要ですから、磁気的にかたい磁性体（ハード磁性体）が使われます。ただし、永久磁石とちがって、磁気ヘッドの磁界によってNSの向きを反転できないと記録できませんから、適当な保磁力をもつ磁性体が使われます。よく使われるのは、コバルト (Co) とクロム (Cr) と白金 (Pt) の合金の多結晶薄膜です。磁性というと鉄が思い浮かびますが、HDDの記録媒体に鉄が使われていないのはビックリですね。最近の高密度 HDD には、日本で発明された垂直磁気記録方式が使われていますが、このための記録媒体には裏打ち層という磁束の通り道がつけてありますがこれにはソフト磁性体がつかわれています。

磁気ディスクに磁気情報を書き込んだり、記録された磁気情報を読み出したりするのが磁気ヘッドです。磁気ヘッドは可動のヘッドアセンブリ（ジンバルと呼ばれる）の先のスライダに取り付けられており、磁気ディスクの数ナノメートル上空に浮上しています。磁気情報をディスクの磁性体には書き込むには、マイクロメータサイズの小さな電磁石を使います。電磁石のコイルも薄膜でつくられているのです。コイルで発生した磁界を磁気ディスク媒体に伝えるための磁心（コア）としては、ソフト磁性体の薄膜が使われます。記録されるビットの円周方向のサイズは数十 nm という小ささなのでヘッドにはナノメートルの加工精度が要求されます。

磁気ディスク媒体に記録された磁気情報を電気信号に変えて読み出すために以前はコイルが使われていましたが、1990年代の半ばから、磁気の強さを電気抵抗の変化を通して電気信号に変換する「磁気抵抗 (MR) 素子」が使われます。この素子には、ノーベル物理学賞受賞で有

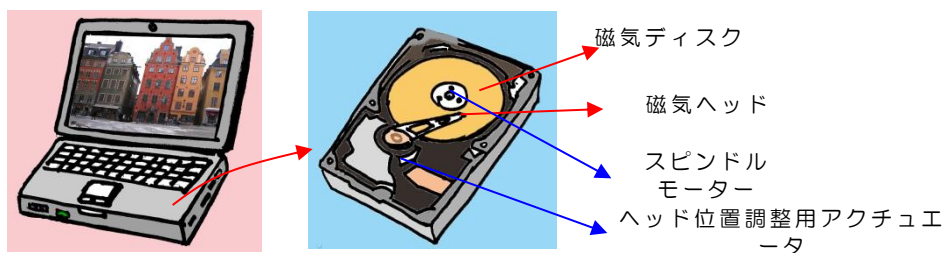


図 1.3 パソコンのハードディスクドライブ (HDD) には、記録媒体としてハード磁性体、記録ヘッドにはソフト磁性体が使われている
(図の出典：佐藤勝昭「理科力をきたえる Q&A」p101)

名な巨大磁気抵抗効果(GMR)、あるいは、トンネル磁気抵抗効果(TMR)が使われます。MR素子には、極めて薄い非磁性体をソフト磁性体ではさんだ多層膜が使われています。GMR、および、TMR効果については、第6章で詳しく述べます。

HDDには、磁気ディスクと磁気ヘッドのほか、ディスクを高速回転させるためのスピンドルモーター、磁気ヘッドを移動させて指定された番地に位置決めするためのアクチュエータにも磁性体が使われています。

1.3 変圧器 (トランス)

交流の電圧を上げたり下げたりするための仕掛けが変圧器 (トランス) です。

図 1.4 に示すように、トランスにはコア (磁芯) と呼ばれる軟磁性体に 1 次コイルと 2 次コイルの 2 つのコイルが巻いてあります。1 次コイルに交流電圧を加え

るとコア内に交流磁束が発生、2 次コイルはこの交流磁束による磁気誘導で、巻き数比に応じた交流電圧を出力します。コアには、1 次電流に磁束が追従するように磁氣的に軟らかいソフト磁性体が使われます。トランスでは磁性体のヒステリシスや渦電流によってエネルギーが熱として失われるので、保磁力が小さく、電気抵抗率の高い材料が好まれます。このため、積層珪素鋼板やフェライト (絶縁性の鉄の酸化物) が使われます。電柱の上に灰色の円筒が乗っていますが、あの円筒の容器には油の中にトランスが入っています。油は絶縁を保つとともに、トランスの熱を外に逃がすためのものです。

1.4 光ファイバー通信と磁性体

家庭にまで光ケーブルが敷かれ、私たちは高速のインターネット通信やデジタルテレビジョン放送を楽しめるようになりました。光ケーブルには光ファイバーが使われ、大量のデジタル情報を光信号として伝送しています。光ファイバー通信の光源は半導体レーザー (LD) です。

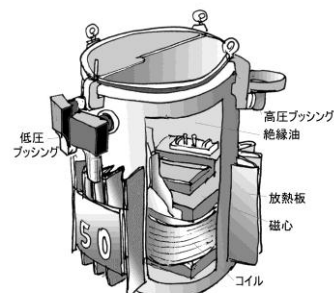


図 1.4 柱上トランスには磁心としてソフト磁性体が使われている

中部電力のサイト (http://www.chuden.co.jp/kids/kids_denki/home/hom_kaku/index.html) を参考に作図

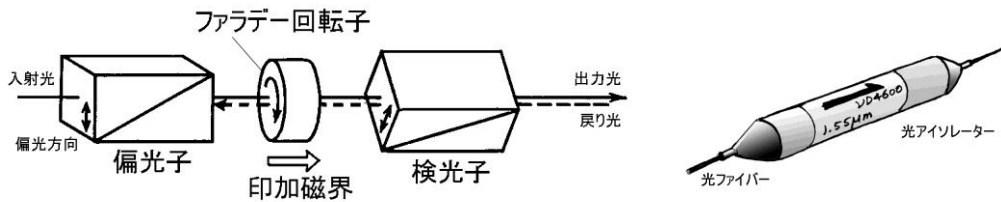


図 1.5 光ファイバー通信において戻り光が半導体レーザーに入ることを防ぐための光アイソレーターには、通信用赤外線に対して透明な磁性体 YIG がファラデー回転子として使われている

レーザー光はデジタルの電気信号のオンオフにしたがってピコ秒という短い時間で点滅しています。

もし通信経路のどこかから反射して戻ってきた光が LD に入るとノイズが発生して信号を送ることができなくなります。これを防ぐために、使われるのが、図 1.5 に示す光を一方通行にして戻り光を LD に入らなくする光アイソレーターです。これには、通信用の赤外光を透過する希土類鉄ガーネットという磁性体の磁気光学効果（ファラデー効果）が使われています。

Q&A コーナー

ハード磁性体、ソフト磁性体

Q1.1:身の回りには、ずいぶんたくさんの磁性体が使われているのですね。ところで、ハード磁性体、ソフト磁性体という話の中ででてきた磁性がかたいとかやわらかいという表現がよくわかりません。

A1.1:まぐねの国では、磁性体に磁界を加えたとき、弱い磁界でも磁化の反転（N・Sのひっくり返し）が起きるなら「やわらかい」、強い磁界を与えないと磁化が反転しないとき「かたい」と表現します。これを説明するには磁気ヒステリシスの知識が必要です。

図 1.6 は、磁性体を特徴付

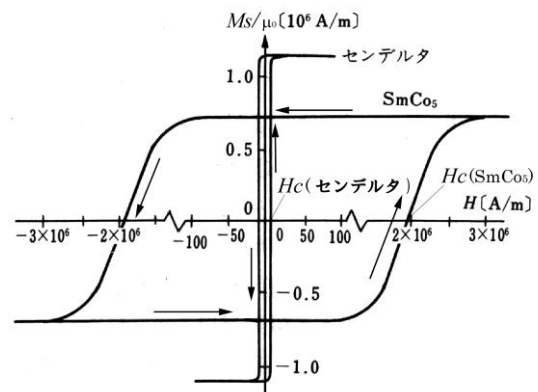


図 1.6 ハード磁性体 SmCo_5 とソフト磁性体センデルタの磁気ヒステリシス曲線

佐藤勝昭編著「応用物性」(オーム社)p.208
図 5.10 による

けるヒステリシス曲線です。横軸は、外部磁界 H の強さ、縦軸は磁化 M の大きさを表しています。くわしくは第 3 章に説明しますが、磁化 M が反転する磁界 H を保磁力 H_c と呼び磁性体の「かたさ」を表します。

図において、永久磁石材料であるハード磁性体 SmCo_5 は磁化を反転させるのに 200 万 A/m (約 25 kOe) もの磁界が必要なのでかたいのですが、ソフト磁性体センデルタでは地磁気の大きさより小さい 10 A/m (約 0.13 Oe) で簡単に反転するくらい軟らかいことがわかります。

磁界

Q1.2: ヒステリシス曲線の横軸は磁界だと説明されましたが、磁場とは違うのですか? また、 A/m とか Oe とかいう単位がよくわかりません。

A1.2: まぐねの国に入って、まず戸惑うのが、表記や単位が統一されていないことです。表記が学問体系によって異なる場合もあります。例えば、magnetic field という英語ですが、電気系では磁界と訳し、物理系では磁場と訳すなどの違いがありますが、同じことです。

さらには、磁界の単位も、国際標準では、SI 系の $[\text{A/m}]$ (アンペアメートル) を使うことが推奨されていますが、いまでも多くの書物では cgs-emu の $[\text{Oe}]$ (エルステッド) を使っていたりします。 A/m と Oe の関係は

$$1[\text{Oe}] = 1000/4\pi[\text{A/m}] = 79.7[\text{A/m}] \text{ です。逆に}$$

$$1[\text{A/m}] = 4\pi/1000[\text{Oe}] = 0.01256[\text{Oe}] \text{ です。}$$

また、磁束密度 B の単位である SI 系の $[\text{T}]$ (テスラ)、あるいは cgs-emu 系の $[\text{G}]$ (ガウス) を磁界の単位として使うこともよく行われます。電磁気学には、EH 対応系 (電界 E 、電束密度 D 、磁界 H 、磁束密度 B の 4 つのパラメータを使う) と EB 対応系 (電界 E 、電束密度 D 、磁界 B の 3 つのパラメータを使う) があります。EB 対応系では、EH 対応系の H を使わないで磁束密度をあらわす B を用いるのです。

B はSIとcgsの換算が簡単（ $1[T]=10000[G]$ ）なので、こちらを使うのが便利だということもあって磁界を[T]で表すのです。

この本では、EH対応のSI系を使いますが、文献との比較のときなど必要に応じてcgs-emuを使うこともあります。

Q1.3: なぜ磁界を A/m と電流であらわすのですか？

A1.3:はじめ、磁界はクーロンの法則で力によって定義されていました。図

1.7(a)に示す距離 r だけ離れた磁荷 q_1 と磁荷 q_2 の間に働く力 F は、磁気に関するクーロンの法則

$$F = kq_1q_2/r^2 \quad (1.1)$$

で与えられます。 k は定数です。 q_1q_2 が同符号なら反発し、異符号なら引き合います。

図 1.7(b)に掲げるように、磁極 q_1 がつくる磁界 H 中に置かれた磁極 q_2 に働く力 F は $F=q_2H$ で与えられるので、 q_1 のつくる磁界は

$$H = kq_1/r^2 \quad (1.2)$$

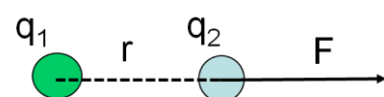
で表されます。

ガウスの定理により、半径 r の球面上の全磁束は中心の磁荷に等しいので、 $4\pi r^2B=q_1$ となり、磁界は

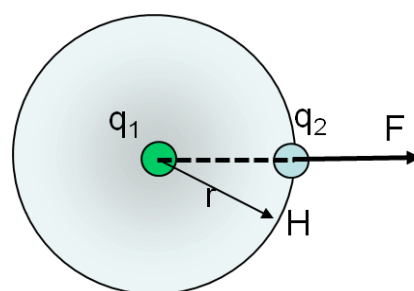
$$H = q_1/4\pi\mu_0r^2 \quad (1.3)$$

で表されるのでクーロンの式の係数 k は $k=1/4\pi\mu_0$ であることがわかりました²。

単磁極が存在しないのに、それを使って磁界を定義するのは合理的ではありません



(a) 2つの磁荷 q_1 と q_2 の間に働く力



(b) q_1 による磁界 H が q_2 に力を与えると考え

図 1.7 磁界を力によって定義する

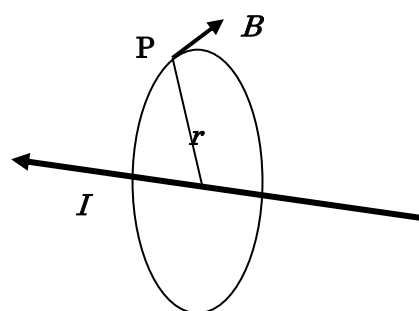


図 1.8 電流による磁界の定義

² μ_0 は真空の透磁率で $\mu_0=4\pi\times 10^{-7}[H/m]$ です。

せん。そこで注目したのが電流のつくる磁界です。図 1.8 において P 点の磁界はビオサールの法則によって

$$H=B/\mu_0=(I/2\pi r) \quad (1.4)$$

です。つまり、1 [A]の直線電流から $1/2\pi$ [m]隔てた点につくる磁界は 1 [A/m]となります。1 [A]の電流が作るリング状の磁界にそって、磁荷を一周させたときの仕事が 1 [J]だったとき、磁荷は 1 [Wb]と定義します。磁束密度 B は、磁界に垂直に流れる 1 [A]の電流の 1 [m]あたりに作用する力が 1 [N]となるとき $B=1$ [T]と定義されています。

永久磁石

Q1.4：モーターのところで永久磁石としてネオジウム磁石のことが出ましたが、ほかにどのような磁石があるのか、ネオジウム磁石はほかに比べてどれほど強いのか教えてください。

A1.4：磁石（永久磁石）を販売しているある会社の製品一覧をみると、ネオジウム $Nd_2Fe_{14}B$ 、サマコバ $SmCo_5$ 、フェライト

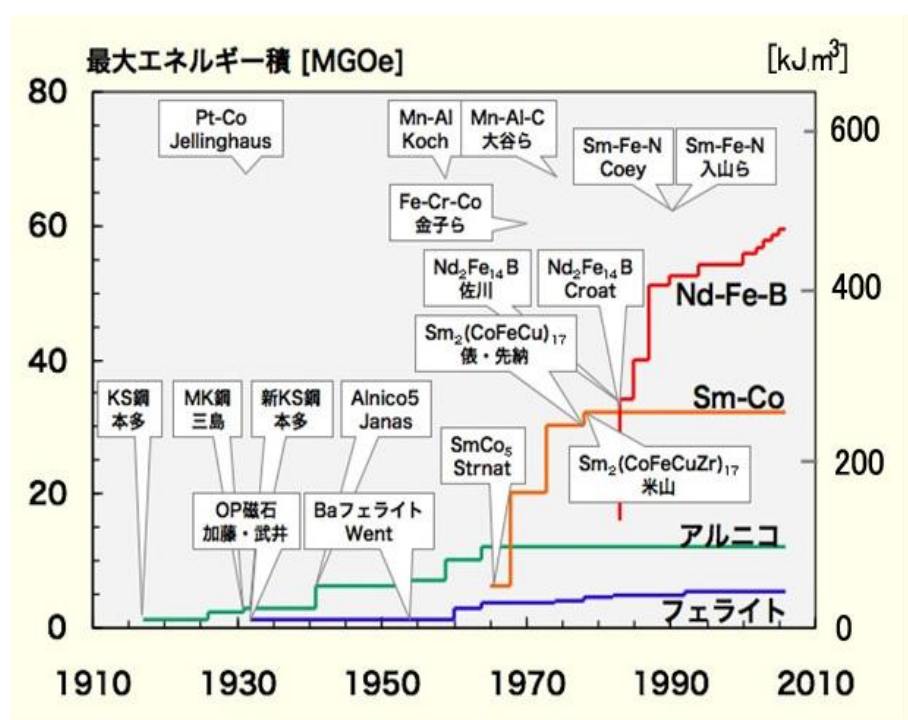


図 1.9 永久磁石のエネルギー積 BHmax の変遷

佐藤勝昭「理科力をきたえる Q&A」(ソフトバンククリエイティブ、2009) p.95 の図「磁石特性の推移」に加筆

(BaFe₁₂O₁₉)、アルニコ (FeAlNiCo) というのが書かれています。ネオジウム磁石はレアアース Nd と鉄とホウ素の金属間化合物、フェライトは鉄の酸化物です。サマコバの主成分は鉄ではありません。

図 1.9 は、永久磁石の性能指数であるエネルギー積 BHmax (磁石が与えることのできる最大の磁気エネルギーで、B-Hヒステリシス曲線の面積に相当) 変遷を表すグラフです。ネオジウム磁石の登場でいかに飛躍的に向上したかがわかるでしょう。

磁化

Q1.5: 図 1.6 のヒステリシス曲線の縦軸の磁化という言葉がいまひとつピンときません。磁化とはなんですか。

A1.5: 磁性体に磁界 H を加えたとき、図 1.10 (a) に示すようにその表面には磁極が生じます。つまり磁性体は一時的に磁石のようになりますが、そのとき磁性体は磁化されたとい

います。

磁性体の中には図 1.10 (b) に矢印で示す磁気モーメントがたくさんあります。磁気モーメントについては Q6 で説明しますが、矢の先が N、後ろが S であるような原子サイズの磁石だと考えてください。

単位体積内の磁気モーメントのベクトル和をとったものを磁化³といいます。磁界を加える前に磁気モーメントがランダムに向いておれば、ベクトル和つまり磁化 M はゼロですが、磁界を加えると磁化はゼロでない値をもち、(a) のように N 極と S 極が誘起されるのです。

k 番目の原子の 1 原子あたりの磁気モーメントを μ_k とするとき、

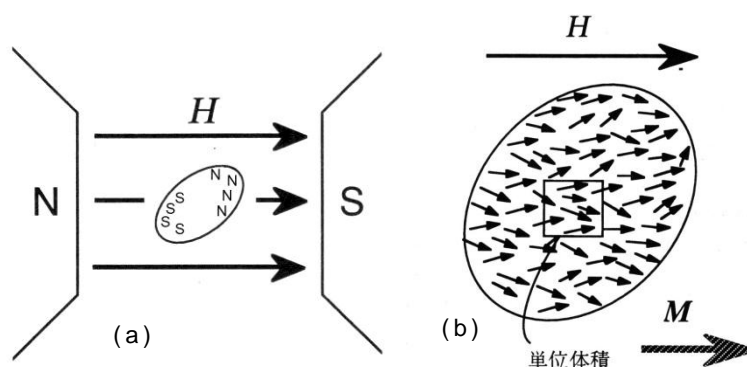


図 1.10 磁化は単位体積あたりの磁気モーメントとして定義される

出典：高梨弘毅「磁気工学入門」(共立出版, 2008) p10、
図 1.7, 図 1.8

³ 『磁化』の代わりに、電気分極にならって、『磁気分極』という用語を使っている教科書もあります。

磁化 M は式

$$M = \Sigma \mu_k \quad (1.5)$$

で定義されます。和は単位体積について行います。Q6 で述べるように磁気モーメントの単位は $[\text{Wb} \cdot \text{m}]$ ですから、磁化の単位は体積 $[\text{m}^3]$ で割って $[\text{Wb}/\text{m}^2]$ となります。これは磁束密度 B の単位である $[\text{T}] = [\text{Wb}/\text{m}^2]$ と同じです。

磁気モーメント

Q1.6: 磁気モーメントを説明してください。

A1.6: 電気の場合、 $+q$ と $-q$ の電荷のペア距離 r だけ離れているとき、電気双極子モーメントは qr であらわされます。

一方、磁気については、電荷と違って単磁荷はありませんから、磁極は必ず、N・S の対で現れます。そこで、仮想的な磁荷のペア $+q$ と $-q$ を考え、磁荷間の距離 r を無限に小さくしても $m=qr$ は有限な値を保つと考えます。必ず N・S が対で現れるなら

$$m = qr \quad (1.6)$$

というベクトルを磁性を扱う基本単位と考えることが出来ます。これを磁気モーメントと呼び矢印で表します。単位は $[\text{Wb} \cdot \text{m}]$ です。

図 1.11 に示すように一様な磁界 H 中の磁気モーメント $m=qr$ を置いたとき、磁気モーメントに働くトルク T は磁界とモーメントのなす角を θ として次式で表されます。

$$T = qH r \sin\theta = mH \sin\theta \quad (1.7)$$

磁気モーメントのもつポテンシャルエネルギー E は、トルクを θ に

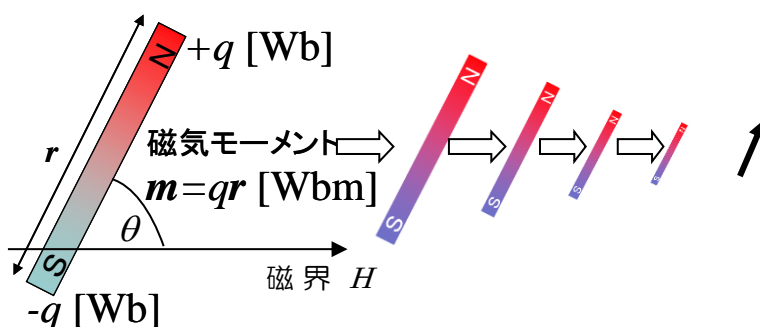


図 1.11 仮想的な磁石の微細化の極限が磁気モーメントとなる

ついて積分することによって

$$E = \int T d\theta = \int mH \sin\theta d\theta = -mH \cos\theta \quad (1.8)$$

となりますが、ポテンシャルの原点はどこにとってもよいので $E = -m \cdot H$ と磁気モーメントと磁界のベクトル内積で表すことができます。 m が磁性の最小単位である磁気モーメントです。単位は $E[\text{J}] = -m[\text{Wb} \cdot \text{m}] \times H[\text{A/m}]$

第2章に述べるように、原子には、この磁気モーメントがつくるのと等価な磁界をつくりだす回転電流が存在すると考えます。原子では電子の回転運動が角運動量量子数 l で決まるので、回転電流の代わりに、角運動量量子数で記述します。

磁束密度 B と磁化 M

Q1.7: 磁化曲線の縦軸として磁化 M ではなく、磁束密度 B が使われている図がありますが、 B と M の関係を教えてください。

A1.7: 図 1.12 に示すように磁界 H のあるとき、真空中の磁束密

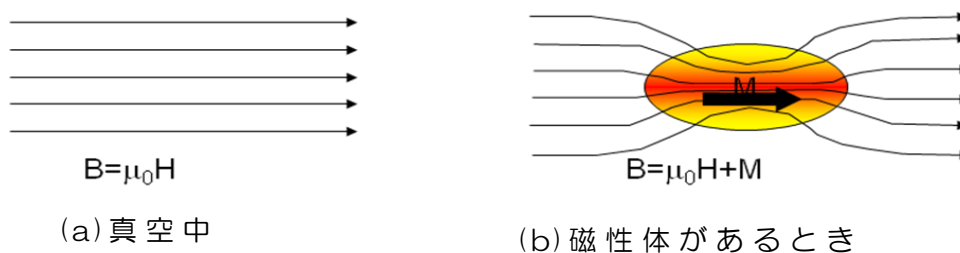


図 1.12 (a) 真空中と (b) 磁化 M の磁性体における磁束密度 B

度は $\mu_0 H$ ですが、磁化 M の磁性体の中の磁束密度 B は、真空中の磁束密度に磁化 M による磁束密度 M を加えたものになります。すなわち、

$$B = \mu_0 H + M \quad (1.9)$$

と表されます⁴。磁化 M が外部

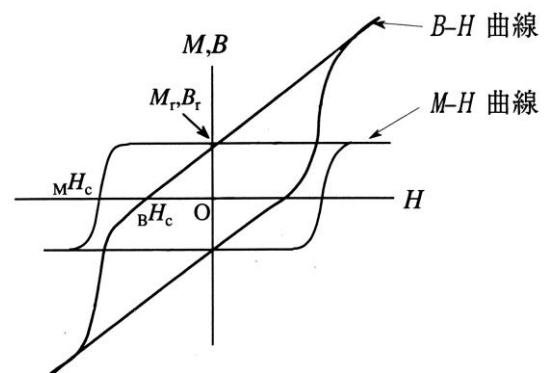


図 1.13 B-H 曲線と M-H 曲線とでは保磁力が異なる

⁴ $B = \mu_0(H + M)$ という表し方もあります。出典：高梨弘毅「磁気工学入門」図 2.8 p.45 (一部改変)

磁界 H に比例するとき、その比

$$\chi = M / \mu_0 H \quad (1.10)$$

を磁化率 (susceptibility) と呼びます。物理の分野では帯磁率と呼ぶことがあります。磁化率を使うと、上の式は $B = \mu_0(1 + \chi)H$ と書き直すことができます。一方、電磁気学で学んだように B と H の関係は比透磁率 μ_r を用いて $B = \mu_r \mu_0 H$ と表せますから、比透磁率は磁化率を用いて

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.11)$$

と書けます。

磁化曲線にヒステリシスがあるときは、図 1.13 のように M-H 曲線と B-H 曲線では保磁力が異なります。M-H における保磁力を $M H_c$ 、B-H における保磁力を $B H_c$ と区別して書くことがあります。

磁性体

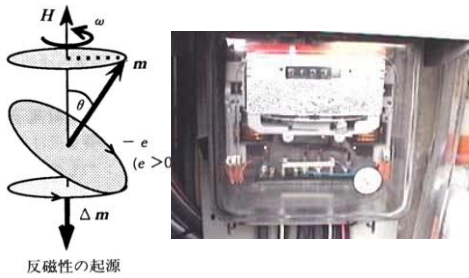
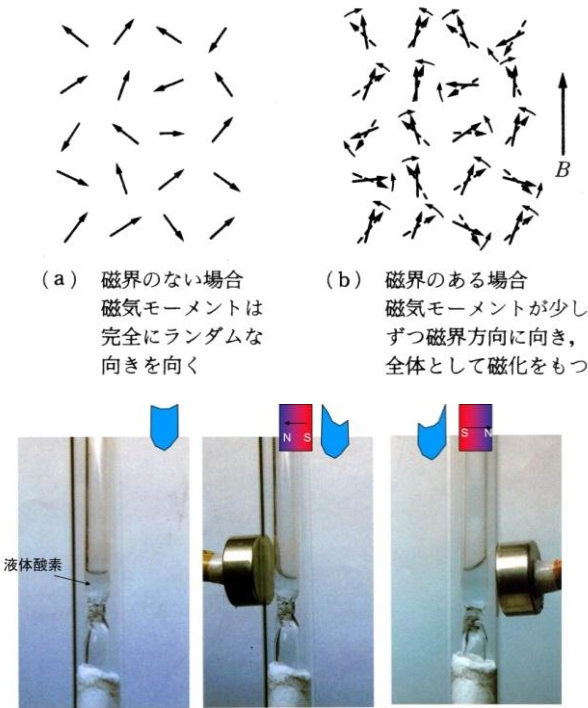
Q1.8: 磁性体という言葉の説明なしに使っていましたが、磁性について説明してください。

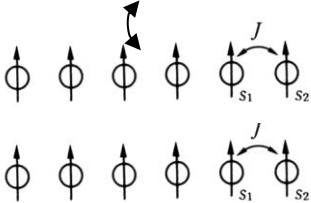
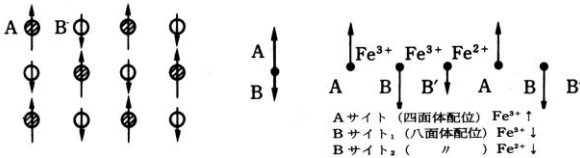
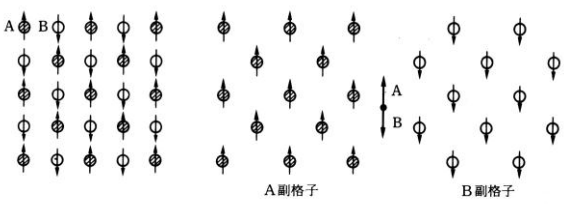
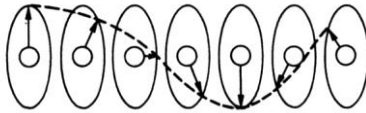
A1.8: 磁性とは、物質が磁界の中に置かれたときにおきる磁気的な変化のしかたを表すことばです。どんな物質もなんらかの磁性を示します。たとえばヒトの体でも、水分子の H^+ (プロトン) の核磁気モーメントが強磁界中で磁気共鳴することを用いて MRI という診断が行われていることはご存じですね。強磁界中に置くとリンゴも浮き上がります。このように、どんな物質も磁性をもつのです。

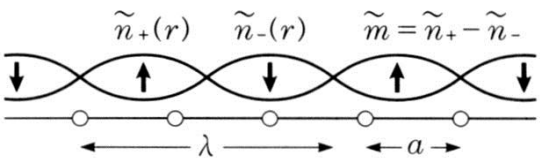
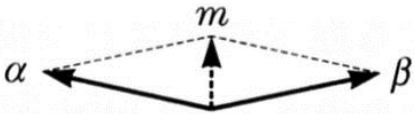
表 1.1 に示すように、磁性は、反磁性、常磁性、強磁性、フェリ磁性、反強磁性、らせん磁性、SDW (スピン密度波)、傾角反強磁性などに分類されます。

超伝導状態にある物質には磁束が侵入できません。これをマイスナー効果と呼びます。第 2 種の超伝導では磁束は磁束量子として侵入します。この連載では、マイスナー効果は扱いません。

表 1.1 磁性の分類

<p>反磁性 (diamagnetism)</p> <p>銅など導電性の物体に磁界を加えると、物質内に回転する電流が生じて、磁界の変化を弱めようとします。このような性質を反磁性と呼びます。積算電力計にはこの性質が使われています。超強磁界中でリングが浮上するのもしリングが反磁性を示すからです。</p>	 <p>反磁性の起源</p>
<p>常磁性 (paramagnetism)</p> <p>ルビー（クロムを含む酸化アルミニウム）のように遷移金属を含む絶縁物の多くは、ランダムに向いている磁気モーメントを持っており、強い磁界を加えると磁界方向に向きを変えて、磁界に引きつけられる性質、常磁性を持ちます。液体酸素も常磁性をもつので図のように磁石に引き寄せられます。</p> <p>バナジウム、白金などの金属においては、自由電子が起源のパウリの常磁性と呼ばれる常磁性が見られます。</p>	 <p>(a) 磁界のない場合 磁気モーメントは完全にランダムな向きを向く</p> <p>(b) 磁界のある場合 磁気モーメントが少しずつ磁界方向に向き、全体として磁化をもつ</p> <p>液体酸素</p> <p>東大 小島憲道教授による</p>

<p>強磁性 (ferromagnetism)</p> <p>鉄やコバルトのように磁界を加えなくても磁気モーメントの向きがそろっていて自発磁化をもっている物質は強磁性体と呼ばれます。ハードディスクや電気自動車のモーターに使われるのは強磁性体です。</p>	
<p>フェリ磁性 (ferrimagnetism)</p> <p>隣り合う原子の磁気モーメントが逆向きだが大きさが違うため全体では正味の磁化が残っている磁性。フェライトや磁性ガーネットはその代表格です。</p>	 <p>(a) フェリ磁性の概念 (b) フェライトの磁性</p>
<p>反強磁性 (antiferromagnetism)</p> <p>隣り合う原子の磁気モーメントが逆向きで全体では磁化が打ち消されている磁性。磁化をもつ副格子 A と逆向きの磁化を持つ副格子 B の重ね合わせと見る事が出来ます。</p>	 <p>(a) 反強磁性の磁気モーメント (b) 副格子</p>
<p>らせん磁性 (screw magnetism)</p> <p>磁気モーメントが一定周期で回転しているため全体として磁化を持ちません</p>	

<p>スピン密度波 (SDW:spin density wave)</p> <p>電子のスピンの大きさと向きが波状に分布している状態。全体として磁化は生じない場合 (Cr) と一つの向きのスピンの優勢で正味の磁化を持つ場合 (Mn_3Si) がある。スピン密度波の周期 a は必ずしも結晶格子の周期 λ と一致しない。</p>	
<p>傾角反強磁性 (canted antiferromagnetism)</p> <p>反強磁性において2つの副格子磁化が傾いたために、副格子磁化と垂直方向に正味の磁化が生じる場合を傾角反強磁性とよぶ。</p> <p>希土類オルソフェライトに見られる。</p>	 <p style="text-align: center;">反強磁性 (弱強磁性をともなう)</p>

磁石につく磁性体

Q1.9: 実にいろんな磁性体があるのですね。いったいそのうち磁石にくっつく実用的な磁性体はどれですか？

A1.9: 実際につかわれる磁石にくっつく磁性体は、上の表のうち、**自発磁化**をもつ強磁性体とフェリ磁性体です。磁石につくという点では、オルソフェライトなど傾角反強磁性体もくっつきませんが磁化は非常に弱いです。鉄やコバルトなどは、磁界を加えなくても原子の**磁気モーメント**の向きがそろっているため磁化があるのです。これを鉄の磁性という意味で ferromagnet (強磁性体) といいます。フェ

ライトでは、隣り合う原子磁気モーメントが反強磁性的に（互いに逆方向に）そろえあっているのですが、両者でモーメントの大きさが異なっているため、全体として正味の自発磁化が残っています。これをフェライトの磁性という意味で**フェリ磁性体**といいます。ふつう**磁性体**といえは、強磁性体とフェリ磁性体を指します。

一方、**反磁性体**、**反強磁性体**などは、自発磁化を持たないので、弱い磁界ではくっつきませんので、**非磁性体**とよばれます。**常磁性体**は、表1に掲げた液体酸素のように低温、強磁界の下では磁石にくっつきますから、非磁性体と呼ぶべきではありませんが、室温、弱い磁界においては非磁性体として扱うことができます。反強磁性や常磁性のような弱い磁性の応用については、**第5章**で述べます。

自発磁化

Q1.10:前の質問に出てきた**自発磁化**を説明してください。

A1.10:磁界を加えなくても磁気モーメントの向きがそろっている状態です。これは、磁気モーメントどうしの中に**そろえあう力**が働いているためです。**自発磁化**は強磁性体において見られます。反強磁性体でも、同じ磁気モーメントの向きの集団（副格子）の中では自発磁化があるが、もう一つの副格子の自発磁化と打ち消しあって、マクロの磁化が失われています。フェリ磁性体では、副格子磁化のバランスが崩れているために、差し引きの結果、正味の自発磁化が残っています。

第 1 章の参考書

1. 志村史夫 監修 / 小林久理眞 著：したしむ磁性；朝倉書店、1999
2. 高梨弘毅著：磁気工学入門 -磁気の初歩と単位の理解のために- (現代講座・磁気工学)；日本磁気学会、2008
3. 長岡洋介著：電磁気学 I 電場と磁場(物理入門コース)；岩波書店、1982
4. 佐藤勝昭編著：応用物性(応用物理学シリーズ)第 5 章 (執筆者：高橋研)；オーム社、1991
5. 佐藤勝昭著：光と磁気 (改訂版) (現代人の物理シリーズ)；朝倉書店、2001

第2章

磁性体をどんどん小さくすると

まぐねの国の探索。この回は、磁性体をどんどん小さくしてミクロの世界に入っていきます。マイクロメートル、ナノメートル・・・と小さくなっていくと、ついに電子の世界に入り、まぐねの国の核心であるスピンの到達します。

第2章 磁性体をどんどん小さくすると

2.1 磁石を切り刻むとどうなる

磁石は図 2.1 のようにいくら分割しても小さな磁石ができるだけです。両端に現れる磁極の大きさ(単位 Wb/cm^2)はいくら小さくしても変わらないのです。N極のみ、S極のみを単独で取り出すことはできません。

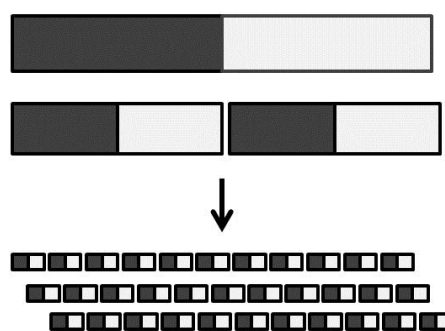
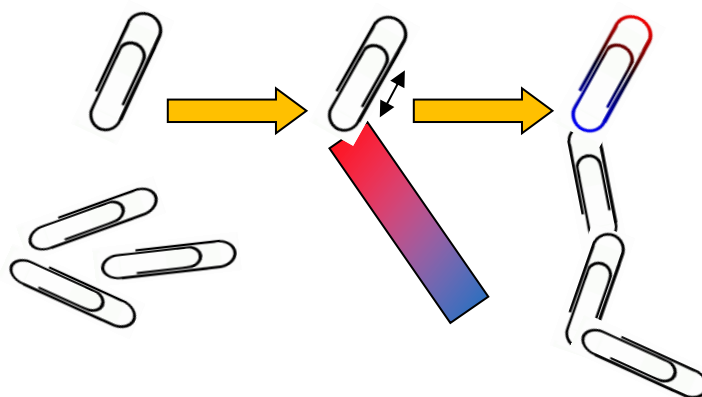


図 2.1 磁石をいくら分割しても磁極の大きさはかわらない。

2.2 磁性体を偏光顕微鏡で見ると—磁区と磁壁

買って来たばかりの鉄のクリップはほかのクリップをくっつけて持ち上げることができません。けれども、磁石をもってきて鉄クリップをこすると、クリップは磁気を運び、磁石のようにほかのクリップをくっつけることができるようになります。どうしてこんなことができるのでしょうか。



(a) 買って来たばかりのクリップは他のクリップをひきつけない

(b) 磁石でこすったクリップは他のクリップをひきつけるようになる

クリップの鉄を偏光顕微鏡で拡大して見ると図 2.3 に模式的に示すように磁石の向きが異なるた

図 2.2 鉄のクリップを磁石でこすると磁気を帯びる

くさんの領域に分かれていることがわかります。図の場合は4つの方向を向いているので、磁気モーメントのベクトル和はゼロに成り、全体として磁化を打ち消しています。

クリップを磁石でこすり磁界を加えると、磁界の方向を向いた磁気領域が大きくなり、磁界を取り去っても完全にはもとに戻らないため、クリップは磁石のように磁気を帯びます。こうなると別のクリップを引きつけることができます。

磁気モーメントが同じ方向を向いている領域のことを「磁区」と呼びます。磁石で擦る前のクリップが磁気を帯びていなかった理由は、磁性体が磁区に分かれていることで説明されました。磁気ヒステリシスは、このような磁区を考えると説明できます。このことは第4回に述べます。

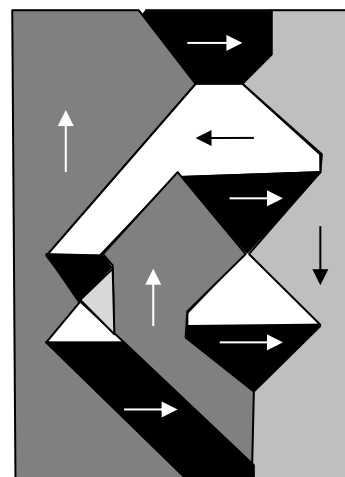


図 2.3 磁化前の磁性体の磁区構造の模式図

Q & A

Q2.1: 磁区に分かれていることは誰が考えついたのですか？また、実際にはどうやって確かめたのですか？

A2.1: 磁区のご概念は、有名なワイスが1907年にその論文で指摘したのが最初だとされています。磁区が発見されたのは40年も後の1947年のことです。ウィリアムスが磁性微粒子を懸濁したコロイドを塗布し、顕微鏡で観察することによって、磁区のご存在を確かめました。

Q2.2: なぜ磁区に分かれるのですか

A2.2: 磁区のご理論は、固体物理学の教科書で有名な Kittel が1949年に打ち立てました。物質が磁化をもつと磁極間に反磁界が働くので磁化が不安定になりますが、磁区に分かれると反磁界の効果が少なくなるのです。

2.3 磁性体の磁束線と磁力線－反磁界の起源

磁性体が磁区に分かれることを説明するには、磁性体の中をつらぬく反磁界のことを考えなければなりません。

第1回のQ1.7で、磁化 M をもつ磁性体に外部磁界 H を加えた場合、磁性体中の磁束密度は $B = \mu_0 H + M$ となることを指摘しました。ここでは外部磁界のない場合を考えますと、磁性体の内部では $B = M$ です。

磁性体の中にある原子磁石は図 2.4 のようにきちんと方位を揃えて配列して磁化 M をもつと考えます。

磁性体の内部にある原子磁石に注目すると、1つの原子磁石のN極はとなりの磁性体のS極と接していますから、内部の磁極はうち消し合い、磁性体の端っこにのみ磁極が残ります。これは図 2.1 で磁石を微細化したときと逆の過程ですね。

磁化 M と磁束密度 B は連続なので、 B の流れを表す磁束線は図 2.5 のように外部と内部がつながっています。

これに対して、N、Sの磁極がつくる磁界による磁力線は磁性体の外も中も関係なく図 2.6 の線のようにN極から湧きだしS極に吸い込まれます。磁性体の外を走る磁界は $H = B / \mu_0$ なので、磁力線は磁束線と同じ向きですが、磁性体の内部の磁界の向きは磁化の向きと逆向きなのです。この逆向き磁界 H_d のことを反磁界と呼びます。

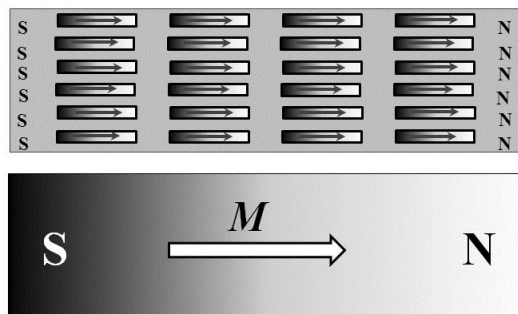


図 2.4 磁性体の内部には多数の原子磁石があるが隣り合う原子磁石は打ち消しあい両端に磁極が生じる

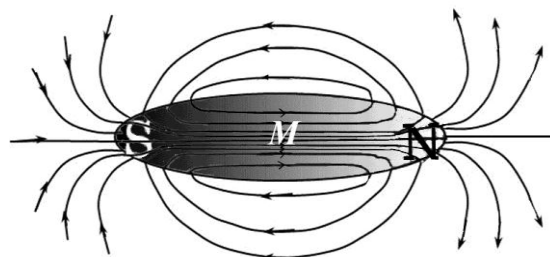


図 2.5 磁束線は磁化と連続

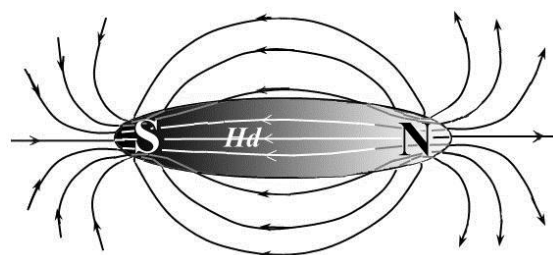


図 2.6 磁力線はN極からS極に向かって流れている

Q&A

Q2.3: 反磁界と反磁性の区別がわかりません。

A2.3: 英語で書くと反磁界は demagnetization field です。 ” de ” は減少を表す接頭辞で、demagnetization は外から加えた磁界を減じる作用という意味です。従って、反磁界は、正しくは自己減磁界と書くべきものです。一方、反磁性は英語では diamagnetism です。 ” dia ” は逆向きを表す接頭辞で、外から加えた磁界と逆向きの磁化を示す磁性という意味です。両者は全く別のものです。

2.4 磁性体の形で異なる反磁界係数

反磁界 H_d [A/m] は磁化 M [T] がつくる磁極によって生じるのですから磁化に比例し、

$$\mu_0 H_d = -NM \quad (2.1)$$

と書くことができます⁵。この比例係数 N を反磁界係数とよびます。実際には、反磁界、磁化はそれぞれ H_d 、 M というベクトルなので、反磁界係数はテンソル \tilde{N} で表さなければなりません。すなわち、

$$\mu_0 \mathbf{H}_d = -\tilde{N}\mathbf{M} \quad (2.2)$$

成分で書き表すと

$$\mu_0 \begin{pmatrix} H_{dx} \\ H_{dy} \\ H_{dz} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

となります。反磁界係数は図 2.7 に示すように、磁性体の形と向きで異なるのです。

球形の磁性体の場合どの方向にも 1/3 なので反磁界は

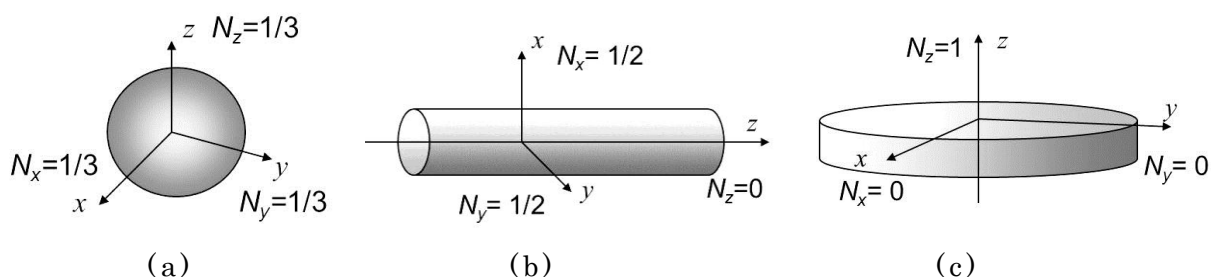


図 2.7 反磁界係数は磁性体の形と向きで異なる。

⁵ 単位系：SI系 E-H対応

$$\mu_0 H_{dx} = \mu_0 H_{dy} = \mu_0 H_{dz} = -M/3 \quad (2.4)$$

となります。

z 方向に無限に長い円柱だと、長手方向には反磁界が働きませんが、長手に垂直な方向の反磁界係数は 1/2 です。この場合の反磁界は、

$$\mu_0 H_{dx} = -M_x/2, \quad \mu_0 H_{dy} = -M_y/2, \quad \mu_0 H_{dz} = 0 \quad (2.5)$$

となります。従って棒状の磁性体では長手方向に磁化すると安定です。

z 方向に垂直方向に無限に広い薄膜の場合は面内方向には反磁界が働きませんが、面直方向には 1 となります。

$$\mu_0 H_{dx} = 0, \quad \mu_0 H_{dy} = 0, \quad \mu_0 H_{dz} = -M_z \quad (2.6)$$

従って、磁性体薄膜では M_z 成分があると不安定になるので面内磁化になりやすいのです。最近のハードディスクは垂直記録方式を使っていますが、面直に磁化をもつためには記録媒体に使われる磁性体が強い垂直磁気異方性を持つことが必要です。

Q2.4: 反磁界があることは、どうやってわかるのですか？

A2.4: 磁性体の磁化曲線が図 2.8 の点線のように傾いていることから判断できます。

磁性体に外部から磁界 H を加えたとき、実際に内部の磁化に加わっている磁界 H_{eff} (これを実効磁界と呼びます) は、外部磁界より反磁界 $H_d = NM/\mu_0$ だけ小さいため、磁化の立ち上がりの傾きが緩やかになっています。たとえば、垂直磁化をもつ広い円盤に垂直に磁界を加えた場合、磁化曲線は図の点線のように傾いていますが、反磁界の補正をすると実線のように立ってきます。

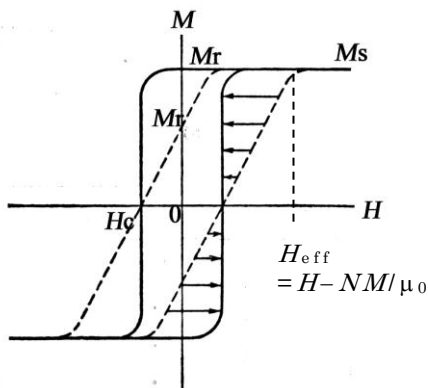


図 2.8 測定した磁化曲線は図の点線のように傾いているが、磁気モーメントに加わる磁界が反磁界の分だけ減少しているため、適切な補正を行うと実線のようになる。

2.5 磁区に分かれるわけ

磁性体内部の原子磁石に注目すると、図 2.9 に示すように原子磁石の N は磁性体の N 極のほうを向き、S は磁性体の S 極の方を向いているため静磁エネルギーを損しています。つまり原子磁石は逆向きの磁界の中に置かれているので不安定なのです。

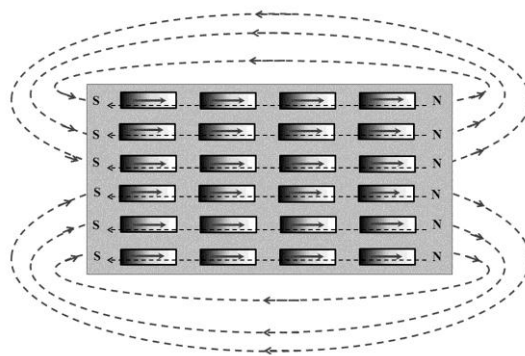


図 2.9 磁性体内部の原子磁石は反磁界を受けて静磁的に不安定

そこで、図 2.10 に示すように右向きの磁化をもつ領域と左向きの磁化をもつ領域とに縞状に分かれると、反磁界が打ち消しあって静磁エネルギーが低くなって安定化します。これが磁区に分かれる理由です。

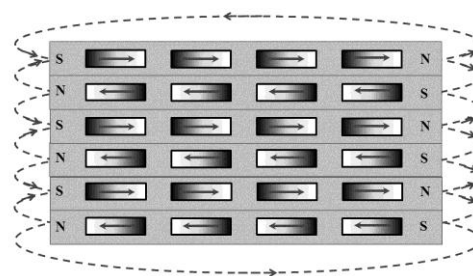


図 2.10 右向きの磁化をもつ領域と左向きの磁化をもつ領域とに縞状に分かれると反磁界は打ち消しあって安定になる

図 2.10 のように縞状に分かれた磁区のことを縞状磁区 (stripe domain) といいます。図 2.11 は磁気力顕微鏡を使って観測した縞状磁区です。明るい部分と暗い部分の面積は等しいので、この磁性体の磁化はゼロになります。

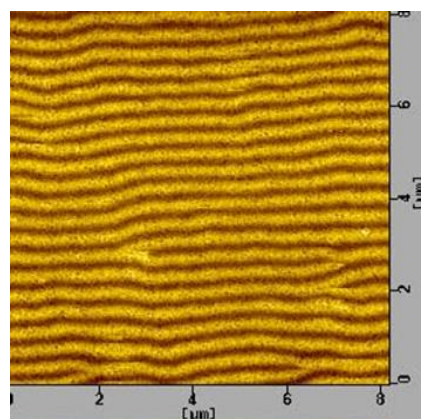


図 2.11 磁気力顕微鏡 (MFM) で見た縞状磁区の像

Q2.5: 縞状磁区だと磁区と磁区の境目では磁化の向きが 180° 変わっています。境目では原子磁石同士が同じ向きに並ぼうとする働きはどうなっているのですか？

A2.5: よい質問ですね。たしかに磁区に分かれると静磁エネルギーは得するのですが、原子磁石をそろえようとする交換エネルギーを損します。だか

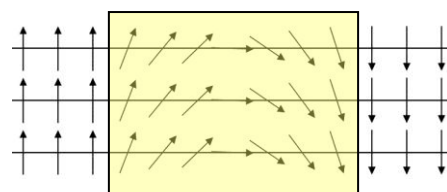


図 2.12 磁壁内では原子磁石が徐々に回転して隣り合う磁区の磁化をつなぐ

ら、急に原子磁石の向きが 180° 変わることはなく、実際には数原子層にわたって徐々に回転して行くのです。この遷移領域のことを磁壁といいます。

2.6 さまざまな磁区

環流磁区：磁性体には、磁気異方性と称して磁化が特定の結晶方位に向こうとする性質を持ちます。立方晶の磁性体では (100) , (010) , (001) , (-100) , $(0-10)$, $(00-1)$ の 6 つの方位が等価です。図 2.13 のように磁化が等価な方向を向き、磁束の流れが環流する構造をとると、磁極が外に現れず静磁的に安定になります。

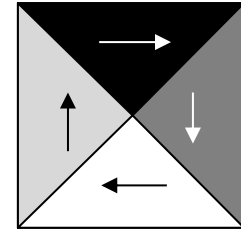


図 2.13 環流磁区構造

ボルテックス：磁気異方性の小さな磁性体では、あるサイズより小さな構造を作ると、図 2.14 に示すように渦巻き状の磁気構造をとります。これをボルテックスとよびます。

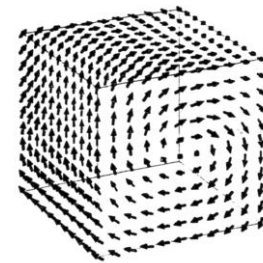


図 2.14 ボルテックス構造

図 2.15 は微小な磁性体で見られるさまざまな磁区構造の MFM 像です。(a)は縞状磁区、(b)は環流磁区、(c)はボルテックスです。(d)直径 100nm 以下になると単磁区の方が磁区に分かれるよりエネルギーが低いので単磁区になります。

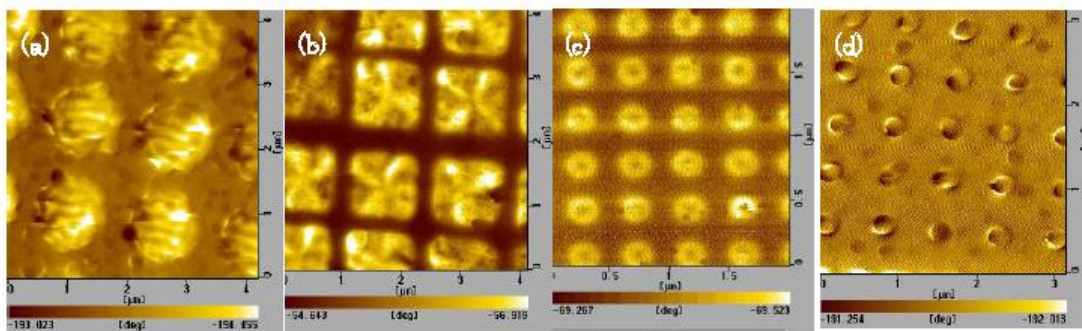


図 2.15 微細ドットの磁気構造 (a) 縞状磁区 (Co 円形ドット $1.2\ \mu\text{m}$ ϕ), (b) 環流磁区 (パーマロイ正方ドット $1.2\ \mu\text{m}$), (c) ボルテックス (パーマロイ円形ドット 300nm ϕ), (d) 単磁区 (Co 円形ドット 100nm ϕ)

Q&A

Q2.6: 小さな磁性体ドットは磁区に分かれないというのですが、どれくらい小さくなると単磁区になるのですか。

A2.6: 近角によれば、半径 r の球状の磁性体を仮定して単磁区になる条件を求めると、 $r_c=9\gamma\mu_0/2I_s^2$ で表され、Fe の場合、 $I_s=2.15$, $\gamma=1.6\times 10^{-2}$ を代入し、 $r_c=2\text{nm}$ としています。一般には 10-100nm が限度とされています。

2.7 原子のレベルにまで微細化すると

磁性体を原子のレベルにまで微細化すると、原子が磁石の働きをしていることがわかります。しかし、原子磁石に N, S という磁極はありません。原子のイメージは、現在の量子力学では、電子が原子核の周りに雲のように分布しているという描像で表されます。原子の磁気的な性質は電子雲が本来もつ磁性から生じているのです、

この節では、原子核のまわりに電子が回って環状電流をつくり磁気をもたらすというボーア模型から出発し、必要に応じて量子論の言葉に置き換えることとします。

2.7.1 電子軌道がつくる磁気モーメント

電子軌道の古典論

原子においては、電子が原子核の周りをくるくる回っています。電荷 $-e[\text{C}]$ をもつ電子が動くとき電流が生じますが、この環流電流が磁気モーメントをつくるのです。周回電流のつくる磁気モーメントが、磁極のペアがもつ磁気モーメントと等価であることは、両者を静磁界中においた時に同じ形のトルクを受けることから証明できます。

$-e[\text{C}]$ の電荷が半径 $r[\text{m}]$ の円周上を線速度 $v[\text{m/s}]$ で周回すると、1 周の時間は $t=2\pi r/v[\text{s}]$ となるので、電子が一周するとき流れる電流は

$$i=-e/t=-ev/2\pi r[\text{A}] \quad (2.7)$$

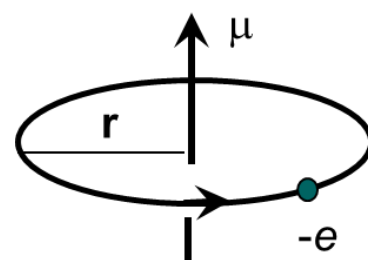


図 2.16 原子内の電子の周回運動は磁気モーメントを生じる

となります。

この環状電流を図 2.17 に示すように、一様な静磁界 H [A/m]の中に置いてみると、円周上の微小な円弧 ds [m]に働く力のベクトル dF [N]=[m kg/s²]は、フレミングの左手の法則から

$$dF = i ds \times \mu_0 H \quad (2.8)$$

(E-H 対応の SI 系) r の位置に働くトルク dT は $r \times dF$

これを円周にわたって積分するとトルク T [Nm]が

$$T = \oint dT = (i/2) (\oint r \times ds) \times \mu_0 H = iS \times \mu_0 H \quad (2.9)$$

と求まります。ここに S は環状電流の囲む面積 $S = \pi r^2$ の大きさを持ち、環状電流の法線方向を向くベクトルです。法線方向の単位ベクトルを n とすると $S = Sn$ と書けます。

一方、仮想的な磁化のペア $+Q$ [Wb]、 $-Q$ [Wb] のつくる磁気モーメント $\mu = Qr$ [Wbm]が磁界 H の中に置かれたときのトルク T [Nm]は

$$T = Qr \times H = \mu \times H \quad (2.10)$$

と表されます。(2.9)式と(2.10)式は同じベクトル積の形ですから、比較することによって、電流がつくる磁気モーメント μ [Wbm]は、電流値 i [A]に円の面積 $S = \pi r^2$ [m²]とを μ_0 をかけることにより

$$\mu = \mu_0 i S n \quad (2.11)$$

と求めことができます。この式は環状電流があると電流および電流が囲む面積に比例する磁気モーメントが生じること、その向きは電流が囲む面の法線方向であることを示しています。電流に(2.7)式 $i = -e/t = -ev/2\pi r$ を、面積に $S = \pi r^2$ を代入して、電子の軌道運動による磁気モーメントを求めると、

$$\mu = -(\mu_0 e v r / 2) n = -\mu_0 (e/2) r \times v \quad (2.12)$$

であることが導かれました。

角運動量は $\Gamma = r \times p = r \times mv$ と表されるので、これを使って(2.12)式を表すと

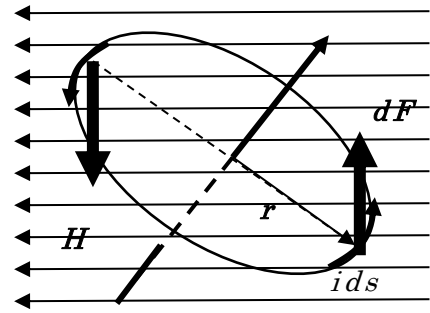


図 2.17 磁界中に置かれた円電流に働く力

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_0(e/2m)\boldsymbol{\Gamma} \quad (2.13)$$

となります。つまり原子磁石の磁気モーメントは電子のもつ角運動量に比例するのです。

量子論の導入

ここまでは、古典力学のことばを使いましたが、原子中の電子を表すには量子力学のことばを使わなければなりません。量子力学では、角運動量は \hbar を単位とするとびとびの値をとり、軌道角運動量を表す量子数を l とすると、電子軌道の角運動量は $\boldsymbol{\Gamma}_l = \hbar l$ と表すことができます。これを (2.13) 式に代入すると 軌道磁気モーメントは、

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\mu_0(e\hbar/2m)\boldsymbol{l} = -\mu_B\boldsymbol{l} \quad (2.14)$$

と軌道角運動量量子数を使って表されます。

ここに $\mu_B = \mu_0 e \hbar / 2m$ はボーア磁子と呼ばれる原子磁気モーメントの基本単位です。大きさは、E-H 対応の SI 系で、

$$\mu_B = 1.16 \times 10^{-29} [\text{Wbm}] \quad (2.15)$$

となります。この値の導出には、 $\mu_0 = \pi \times 10^{-7} [\text{Wb}/(\text{Am})]$,

$e = 1.60 \times 10^{-19} [\text{As}]$ 、 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} [\text{Js}]$ 、 $m = 9.11 \times 10^{-31} [\text{kg}]$ を用いました。

なお、EB 対応の SI 系では

$$\mu_B = e \hbar / 2m = 9.27 \times 10^{-24} [\text{Am}^2]$$

また、cgs-emu 系では

$$\mu_B = e \hbar / 2mc = 9.27 \times 10^{-21} [\text{emu}] \text{ です。}$$

2.7.2 原子の軌道と量子数

原子内の電子の状態は、主量子数 n と軌道角運動量 l 、さらに量子化軸に投影した軌道角運動量の成分があり、磁気量子数 m で指定されます。主量子数 n が決まると軌道角運動量量子数 l は、0 から $n-1$ までの 1 ずつ増える値をとることができます。例えば、 $n=1$ だと l は 0 しかとれません。 $n=2$ のときは、 l は 0 と 1 の 2 値をとります。

軌道角運動量量子数を l とすると、その量子化方向成分 (磁気量子数) $m = l_z$ は、 $1, 1-1 \cdots -l+1, -1$ の $2l+1$ とおりの値を持つことができます。

表 2.1 は、主量子数 $n=0$ から 4 までについて、軌道角運動量量子

数 l のとる値、さらに各 l に対して磁気量子数 m の取り得る値を示しています。また軌道の命名も示してあります。縮重度は、スピンを含めて示してあります。主な磁性体には 3d 遷移金属と 4f 希土類金属が使われています。

表 2.1 主量子数と軌道角運動量量子数

n	l	m							軌道	縮重度
1	0				0				1s	2
2	0				0				2s	2
	1			1	0	-1			2p	6
3	0				0				3s	2
	1			1	0	-1			3p	6
	2		2	1	0	-1	-2		3d	10
4	0				0				4s	2
	1			1	0	-1			4p	6
	2		2	1	0	-1	-2		4d	10
	3	3	2	1	0	-1	-2	-3	4f	14

軌道角運動量量子と電子分布の形

表 2.1 の s, p, d, f は軌道の型を表し、それぞれが軌道角運動量量子数 $l=0, 1, 2, 3$ に対応しています。図 2.18 は $1s, 2s, 2p_z, 3d_{xy}, 3d_z, 4f_z$ 軌道の電子の空間分布の様子を模式的に表したものです。図に示すように s 軌道には電子分布のくびれが 0 ですが、p 軌道には 1 つのくびれが、d 軌道には 2 つのくびれが存在します。このように、軌道角運動量量子数 l は電子分布の空間的なくびれを表しています。

実験から得られた原子磁気モーメントの値は、上の軌道角運動量だけ導いた式では十分ではありません。なぜなら、電子は軌道角運動量に加えて、スピン角運動量を持つからです。スピンについては次節で述べます。

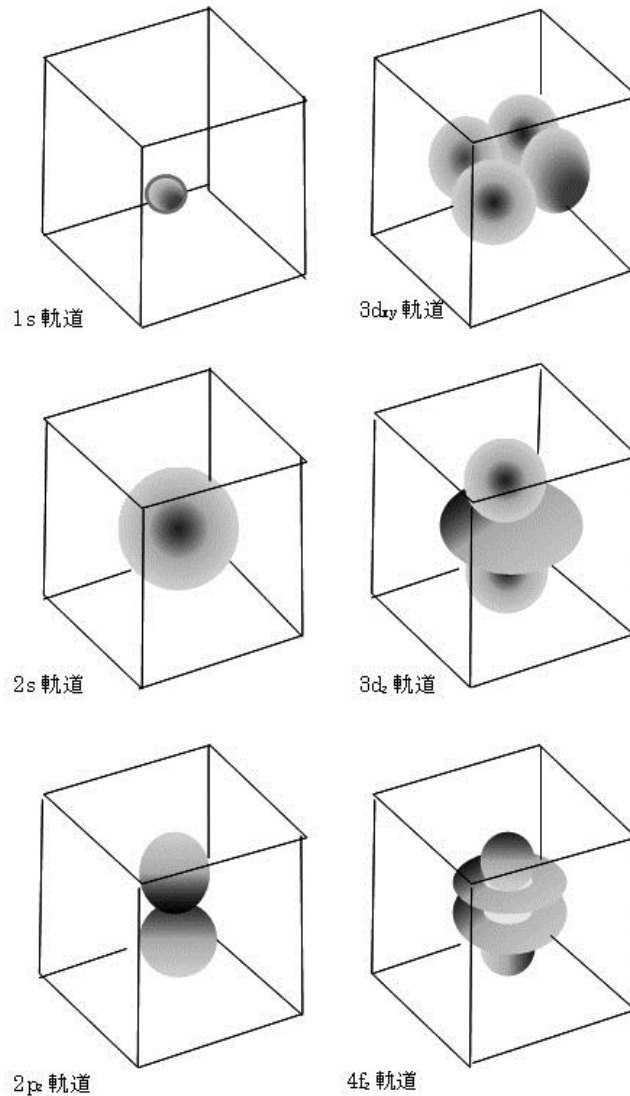


図 2.18 電子軌道の電子分布の形：くびれに注目

2.7.3 スピン角運動量

電子は電荷とともにスピンをもっています。スピンはディラックの相対論的量子論の解として理論的に導かれる自由度なので、古典的なアナロジーはできないのですが、電子の自転になぞらえて命名されたいきさつがあるので、一般に説明する場合は電子がコマのように回転していて、回転を表す軸性ベクトルが上向きか下向きかの2種類しかないと説明されています。1個の電子のスピン角運動量量子数 s は $1/2$ と $-1/2$ の2つの固有値しかもちません。

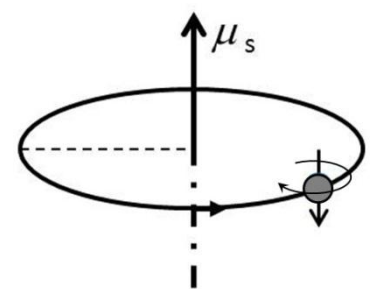


図 2.19 スピンのイメージ

電子スピン量子数 s の大きさは $1/2$ なので、量子化軸方向の成分 s_z は $\pm 1/2$ の 2 値をとります。この結果、スピン角運動量は \hbar を単位として

$$\Gamma_s = \hbar s \quad (2.16)$$

となります。スピンによる磁気モーメントは軌道の場合に比べて係数が g 倍になっています。

$$\mu_s = -g(e/2m)\Gamma_s \quad (2.17)$$

と表されます。ここに g の値は自由電子の場合 $g=2.0023$ で、ほぼ 2 と考えてよいでしょう。

$$\mu_s = -(e/m)\hbar s = -2\mu_B s \quad (2.18)$$

電子がスピン角運動量をもつという考え方は、Na の D_1 発光スペクトル線 ($598.6\text{nm} : 3s_{1/2} \leftarrow 3p_{1/2}$) が磁界をかけると 2 本に分裂するゼーマン効果を説明するために導入されました。また、磁界中を通過する銀の原子線のスペクトルが 2 本に分裂するというシュテルン・ゲルラッハの実験からもスピンの存在を支持しました。

2.7.4 多電子原子の合成角運動量と磁気モーメント

原子の磁気モーメントには電子軌道による軌道量子数 l による寄与およびスピン量子数 s の寄与があることがわかりました。原子には、たくさんの電子があります。まず、原子に属する電子系の軌道角運動量量子数の総和 $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ およびスピン角運動量量子数の総和 $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ を求めます。この両者をベクトル的に足し合わせたものが原子の全角運動量量子数 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ です。

しかしながら、原子磁石の磁気モーメントの大きさを全角運動量で表すのは簡単ではありません。全軌道角運動量による磁気モーメント μ_L は

$$\mu_L = -\mu_0(e\hbar/2m)\mathbf{L} = -\mu_B\mathbf{L} \quad (2.19)$$

であるのに対し、全スピンによる磁気モーメントには

$$\mu_S = -(e/m)\hbar\mathbf{S} = -2\mu_B\mathbf{S} \quad (2.20)$$

と 2 がつくからです。合成磁気モーメント μ は

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (2.21)$$

で表されますが、 J は運動の際に保存される量です。その方向を一定とすると、 L と S は図 2.20 のように関係を保ちながら、 J を軸としてそのまわりを回転しているものと考えられます。

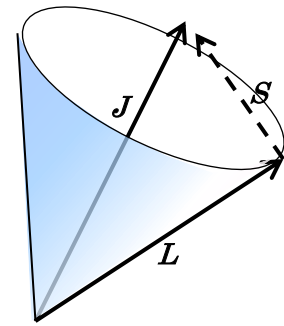


図 2.20 L と S は三角形の関係を保ちながら、 J を軸としてそのまわりを回転している

J が一定の条件の下での磁気モーメント μ は、 J に平行で $L+2S$ (図 2.21 の線分 OP) の J 軸への投影 (線分 OQ) を成分とする大きさをもつので

$$\mu = -g_J \mu_B J \quad (2.22)$$

とあらわすことができます。

$$g_J J = |OQ| = |OP| \cos \alpha$$

$$= |L+2S| \cos \alpha = J + S \cos \beta$$

ここに、 $\cos \beta = J \cdot S / JS$ および

$$2J \cdot S = J^2 + S^2 - L^2$$

を使うと

$$g_J = 1 + (J^2 + S^2 - L^2) / 2J^2$$

となります。しかし、この式は正しい値を与えません。

量子力学の教えるところによれば、 L, S, J などは角運動量演算子であって、 L^2, S^2, J^2 の固有値はそれぞれ $L(L+1), S(S+1), J(J+1)$ と書くべきなのです。

従って、 g_J は

$$g_J = 1 + \{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\} / 2J(J+1) \quad (2.23)$$

によって与えられます。 g_J をランダウの g 因子と呼びます。

Q&A

Q2.7: なぜ L^2 の固有値が L^2 でなく $L(L+1)$ になるのですか？

A2.7: 量子力学では物理量は演算子に対応します。角運動量の演算子 L は $L = r \times p = r \times (-i\hbar \nabla)$ のように微分演算子を含むため、関数に作

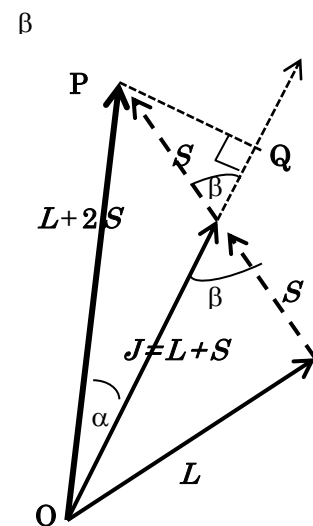


図 2.21 $OP (L+2S)$ の J への投影 OQ が磁気モーメントを与える

用すると演算子の順番によって結果が異なりますから、角運動量を表す2つの演算子 A, B は可換ではありません。すなわち、交換 $[A, B] = AB - BA$ は0ではないのです。 L の成分を L_x, L_y, L_z とします。ここで、 $L_+ = L_x + iL_y$ 、 $L_- = L_x - iL_y$ という置き換えをします。 L_+ 、 L_- は昇降演算子と呼ばれ、それぞれ、角運動量を1増やしたり、1減らしたりする働きをします。交換関係を計算すると

$$[L_z, L_+] = L_+, [L_z, L_-] = -L_-, [L_+, L_-] = 2L_z \quad (A1)$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L_+L_- + L_z^2 - L_z = L_-L_+ + L_z^2 + L_z \quad (A2)$$

これより、 L_-L_+ という演算子を原子の波動関数 ϕ_L に作用すると

$$L_-L_+\phi_L = (L^2 - L_z^2 - L_z)\phi_L$$

が得られますが、左辺 L_+ を ϕ_L に操作すると、 ϕ_{L+1} をつくりますが、 L をこれ以上増やすことができないので、左辺はゼロとなります。

この結果

$$L^2 - L_z^2 - L_z = 0$$

$$L^2\phi_L = (L_z^2 + L_z)\phi_L = L(L+1)\phi_L \quad (A3)$$

となって、固有値が L^2 でなく $L(L+1)$ になるのです。従って、 $L(L+1)$ になるポイントは (A2) にあることがわかるでしょう。

水素は原子磁石になるがヘリウムはならない

こうして軌道角運動量 L とスピン角運動量 S をもつ原子の磁気モーメントを求めることができました。

水素(H)原子の基底状態は $1s$ 電子が1個原子核のまわりを回っていますが、 s 軌道は $L=0$ なので軌道角運動量にもとづく磁気モーメントはゼロです。しかし電子はスピンをもつので $S=1/2$ を (2.18) 式に代入して

$$\mu_s = -(e/m)\hbar/2 = -\mu_B$$

となります。水素原子は1ボーア磁子 (1.16×10^{-29} Wbm) の磁気モーメントをもつ原子磁石です。

ヘリウム(He)原子の場合、 $1s$ 電子を2個もちます。 $1s$ ですから軌道角運動量 L はゼロです。また、パウリの排他律によって、 $1s$ 軌道に2個電子が入るときスピンは互いに逆でなければなりません。従って全

スピン s もゼロです。このためヘリウムは原子磁石になれないのです。

ホウ素も原子磁石になるが水素より磁気が弱い

ホウ素(B)原子の基底状態の電子配置は $[\text{He}]2s^22p$ です。すなわち He の閉殻の外に $2s$ 電子が 2 個と $2p$ 電子が 1 個原子核の周りを回っています。閉殻は軌道角運動量、スピン角運動量ともにゼロです。 $2s$ 軌道は $l=0$ なので、 $2p$ 軌道 ($l=1$) のみがホウ素の軌道角運動量に寄与し、 $L=1$ です。 $2s$ 軌道はスピンの異なる 2 つの電子が入るのでスピンはゼロ。従って、 $2p$ 電子 1 個のみスピンをもち $s=1/2$ 。

全角運動量 J は単純に $L=1$ と $s=1/2$ の和ではありません。実は、スピン軌道相互作用のために L と s は反平行となるのです。このため、 $J=|L-s|=1/2$ となります。この値を (2.23) 式に代入すると $g_J=2/3$ が得られます。(2.22) 式より、

$$\mu = -g_J \mu_B J = -(2/3)(1/2)\mu_B = -(1/3)\mu_B$$

となり、ホウ素原子磁石はボーア磁子の $1/3$ の磁気モーメントしか持ちません。

フントの規則

いままでは、原子のもつ電子数が少ないので単純でしたが、もっと多くの電子があるときに原子磁石の軌道、スピンの値、さらには全角運動量を求めるのは簡単ではありません。このためのガイドラインがフントによって示され、フントの規則と呼ばれています。

多電子原子において電子が基底状態にあるときの合成角運動量量子数 L , S を決める規則は、次の通りです。前提となるのはパウリの排他律です。

原子内の同一の状態 (n, l, m_l, m_s で指定される状態) には 1 個の電子しか占有できない。

フントの規則は次の 2 項目です。

1. フントの規則 1 基底状態では、可能な限り大きな S と、可能な限り大きな L を作るように、 s と l を配置する。

2. フントの規則 2 上の条件が満たされないときは、 s の値を大きくすることを優先する。

さらに基底状態の全角運動量 J の決め方は、

less than half $J=|L-S|$

more than half $J=L+S$

となっています。Table 1 によれば、縮重度は p 電子は 6、d 電子は 10、f 電子は 14 なので、half は、p が 3、d が 5、f が 7 です。

多重項の表現

分光学では、多重項を記号で表します。記号は $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ に対応して S, P, D, F, G, H, I... で表し、左肩にスピン多重度 $2S+1$ を書きます。左肩の数値は、 $S=0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$ に対応して、1, 2, 3, 4, 5, 6 となります。読み方 singlet, doublet, triplet, quartet, quintet, sextet です。さらに J の値を右の添え字にします。

この決まりによると、水素原子の基底状態は ${}^2S_{1/2}$ (ダブルット エス 2分の1)、ホウ素原子は ${}^2P_{1/2}$ (ダブルットピー 2分の1) となります。

3d 遷移金属の場合、不完全内殻の電子軌道とスピンのみを考えればよく、たとえば、 $Mn^{2+}(3d^5)$ では、 $S=5/2$ ($2S+1=6$)、 $L=0$ (→記号 S)、 $J=5/2$ なので、多重項の記号は ${}^6S_{5/2}$ (セクステット エス 2分の5) となります。

このような決まりさえ知っておくと、 ${}^6S_{5/2}$ のような記号に出会っても、思考停止に陥らないですみます。

2.7.5 3d 遷移金属イオンの電子配置と磁気モーメント

図 3.22 は 3d 遷移金属イオンにおいて、フントの規則に従って 3d 電子の軌道にどのように電子が配置されるかを示しています。各準位は、 $l_z=-2, -1, 0, 1, 2$ に対応します。ただし、孤立した原子においては、これらの軌道のエネルギーは縮重して(同じエネルギーをもって)いるので図で分離して書いたのは、わかりやすさのためです。

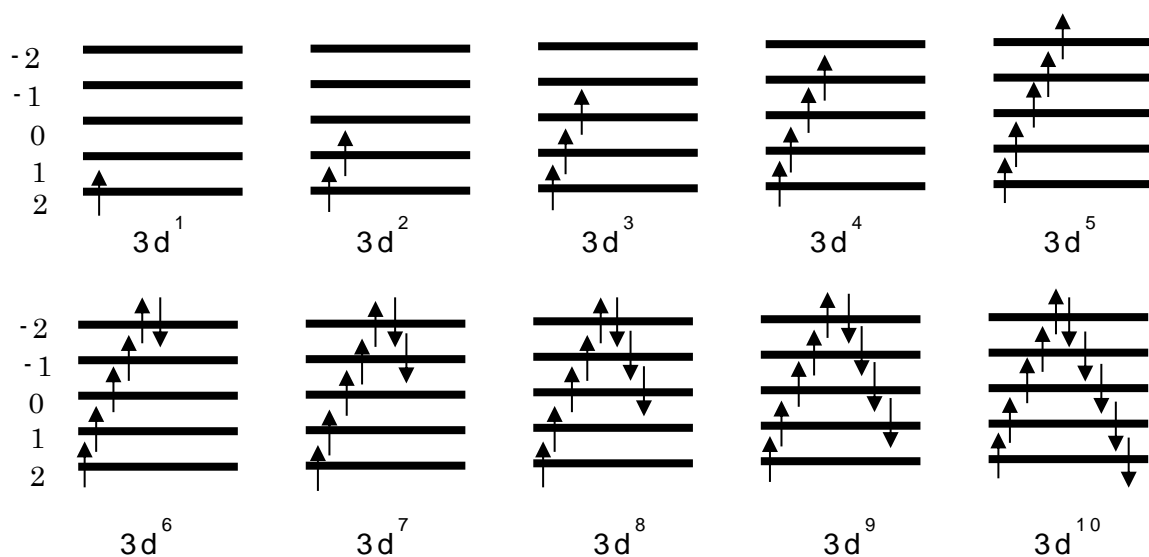


図 2.22 3 価の 3d 遷移金属イオンにおけるフントの規則に従う電子の配置

表 2.2 遷移金属イオンの L,S,J,多重項,磁気モーメント

イオン	電子配置	L	S	J	μ_J	μ_S	exp	多重項
Ti ³⁺	[Ar]3d ¹	2	1/2	3/2	1.55	1.73	1.7	² D _{3/2}
V ³⁺	[Ar]3d ²	3	1	2	1.64	2.83	2.8	³ F ₂
Cr ³⁺	[Ar]3d ³	3	3/2	3/2	0.78	3.87	3.8	⁴ F _{3/2}
Mn ³⁺	[Ar]3d ⁴	2	2	0	0	4.90	4.8	⁵ D ₀
Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	0	5/2	5/2	5.92	5.92	5.9	⁶ S _{5/2}
Co ³⁺	[Ar]3d ⁶	2	2	4	6.71	4.90	5.5	⁵ D ₄
Ni ³⁺	[Ar]3d ⁷	3	3/2	9/2	6.63	3.87	5.2	⁴ F _{9/2}

表 2.2 には、図 2.22 に示す電子配置のときに各イオンがもつ量子数 L, S, J 、2.7.6 節で計算される磁気モーメント (J を使った場合と S を使った場合)、実験で得られた磁気モーメントの値を示します。

2.7.6 軌道角運動量とスピン角運動量の寄与

原子磁石の磁気モーメントの大きさは、常磁性磁化率の測定から検証することができます。常磁性は低濃度の遷移金属、希土類を含む固体や錯体において見られる磁性です。磁界のないとき、原子磁石は互いに相互作用をもたずにランダムに配向していますが、磁界を印加したときには各磁気モーメントが磁界の方向に向きを変えるので全体として磁界に平行な磁化が生じる現象です。

常磁性体の磁化率 χ はキュリーの法則が成り立ち温度 T に反比例します。すなわち

$$\chi = C/T \quad (2.24)$$

C はキュリー定数と呼ばれ、量子力学に基づいて考察すると、全角運動量量子数 J を用いて

$$C = Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k \quad (2.25)$$

と表されます。 N はイオンの数、 k はボルツマン定数です。磁化率にはモル磁化率、グラム磁化率、体積磁化率などがあり、それによって N が異なるので磁化率の表を見るときはどの磁化率であるかを見極める必要があります。

磁化率がキュリーの法則に従う場合、(2.24)式において χ の逆数をとると、 T に比例します。この傾斜から C が求まり、有効磁気モーメント $\mu = g_J \sqrt{J(J+1)}$ が求められます。

3d 遷移イオンの磁気モーメントの実験値と計算値は表 2.2 に掲げてあります。また実験値は図 2.23(a) の白丸で示してあります。一方、 μ の値は L, S, J がわかれば計算できます。例えば Table 2 の $V^{3+}(3d^2)$ の場合、 $L=3, S=1, J=2$ なので $g_J=2/3, \sqrt{J(J+1)}=\sqrt{6}$ なので $\mu=1.64$ となりますが 3d 電子数 2 の実験値 2.8 を説明できません。もし、 $L=0$ と仮定すると $g_S=2, \sqrt{S(S+1)}=\sqrt{2}$ となり、 $\mu=2.83$ となり、実験結果を説明できま

す。ほかのイオンについても J を使って計算すると点線のように実験を再現できませんが、 $J=S$ 、つまりスピンのみとして計算すると実線のように実験値をよく再現できます。このように 3d 遷移金属イオンでは軌道角運動量が消滅しています。

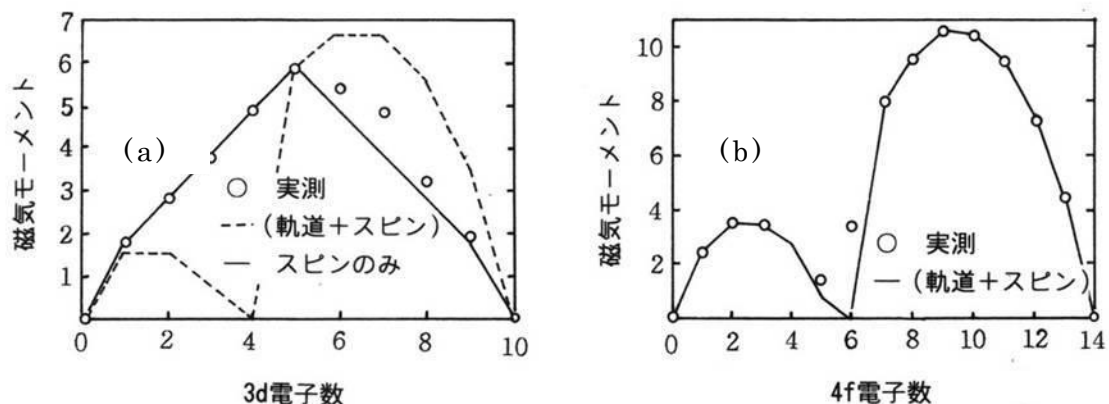


図 2.23 磁性イオンの磁気モーメントの実測値と理論値
 (a) 3d 遷移金属イオンの場合 (b) 4f 希土類イオンの場合

これに対して 4f 希土類イオンの磁気モーメントの実験値は図 2.23(b)の白丸です。この場合は、全角運動量 J を使った計算値(実線)が実験結果をよく再現します。このように希土類では、原子の軌道が生き残っているのです。(ただし、4f 電子数 6 (Sm^{3+}) のときはバンブレットの常磁性を考慮しないと実験とは一致しません。)

Q&A

Q2.7: 金属磁性体の場合、磁性に寄与する電子は原子の位置にとどまっていないで磁性体全体に広がっていると聞きました。こんな場合にも 2.7 節の原子磁石という見方は正しいのでしょうか。

A2.7: するどい質問です。いままでの記述では、わかりやすさを考え、原子の位置に磁気モーメントが存在するとして話をしてきましたが、3d 遷移金属磁性体では電子は原子の位置に局在していないので、電子の集団がもつスピン角運動量が磁気モーメントのもとになっていますから、原子の位置にのみ磁気モーメントがあるという見方は正確ではありません。このような金属磁性については、第 3 章で説明します。

第 3 章

鉄はなぜ強磁性になるのか

まぐねの国の探索。この回は、なぜ鉄は強磁性になるかです。鉄は金属磁性体なので、スピン偏極バンドの考えを使って強磁性を説明します。ついで、絶縁性磁性体の強磁性を分子場理論で説明します。なお、バンド理論の初心者のために簡単な解説を付録につけました。

3.1 鉄の磁気モーメントは原子磁石で説明できない

磁石というとほとんどの人が鉄 Fe を思い浮かべますね。にもかかわらず、鉄がなぜ強い磁性をもつかは、長い間なぞでした。

第 2 章で、磁石をどんどん小さくしていくと、最後は原子磁石（まぐね語では、原子の磁気モーメント）に到達することを学びました。そして、原子磁石の磁気のもとには電子の周回運動（軌道角運動量）と電子の自転（スピン角運動量）であるということを知りました。

原子磁石どうしの中にそろえあう力が働かなければ、原子磁石の向きはランダムになって自発磁化をもちません。磁界を加えるとすこしずつ磁化が磁界の方を向いて磁化が誘起されます。これを常磁性といいます。

また、第 2 章で 4f 希土類イオンを含む常磁性体の磁化率の温度依存性は、軌道角運動量とスピン角運動量の両方が寄与するとしてよく説明できるが、3d 遷移金属イオンを含む常磁性体の磁化率はスピン角運動量のみが寄与するとしてよく説明できる（これを軌道角運動量の消失という）ことを学びました。

もし、隣接する原子磁石の間に磁石の向きを同じ方向にそろえあう力が働いたら、この物質は強磁性になり、隣接する原子磁石を逆方向にそろえ合う力が働いたら、反強磁性になります。原子磁石をそろえ合う力は、電子が担っており、交換相互作用といいます。強磁性体にはキュリー温度があり、この温度を超えると自発磁化を失うのですが、熱揺らぎが交換相互作用に打ち勝ったため自発磁化を失うのだと考えることができます。

鉄の強磁性が、原子磁石が方向をそろえていることによって生じているとしたら、鉄の1原子あたりの磁気モーメントの大きさはいくらになるでしょうか。鉄原子は、アルゴン Ar の閉殻 $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$ の外殻に $3d^6 4s^2$ という電子配置をもちます。閉殻はスピン角運動量も軌道角運動量もゼロなので、外殻電子のみが磁性に寄与します。第2章に述べように、3d 遷移金属では軌道角運動量失っているので、磁気モーメントはスピンのみから生じます。2個の4s電子は打ち消しています。3d電子が6個なのでフントの規則によって、図3.1に示すように全スピン角運動量は $S=4 \times 1/2=2$ です。従って、原子あたりの磁気モーメントの大きさは $\mu=2S\mu_B=4\mu_B$ であるはずですが、

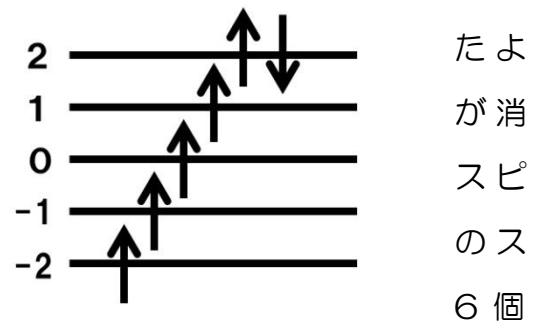


図 3.1 フントの規則による $3d^6$ 電子系のスピンの配置

ところが、実験から求めた鉄1原子あたりの磁気モーメントは $2.219\mu_B$ しかないのです。鉄だけでなく、コバルト Co ($1.715\mu_B$) やニッケル Ni ($0.604\mu_B$) でも磁気モーメントは原子磁石から期待される値よりずっと小さくなっています。

第2章 Q2.7 で「金属では、電子は原子の位置に束縛されていないのに、原子磁石で考えるのはおかしいのではないか」という質問があり、「第3章でお答えする」と書きました。金属磁性体では、まさに、原子磁石では説明できない現象が起きているのです。

金属では、電子が原子位置に束縛されなくて金属全体に広がって「金属結合」に寄与しています。このように、金属全体に広がった電子という考えに沿って磁気モーメントを考える立場を「遍歴電子モデル (itinerant electron model)」または「バンド電子モデル (band electron model)」といいます。これに対し、原子磁石の考えに立って話を進めるやり方を「局在電子モデル (localized electron model)」といいます。

物理系・電気電子系の読者は、固体物理学および半導体物性を始めに

学んでおられるので、バンド電子モデルから出発した方が入り込みやすいでしょう。一方、化学系の読者は、原子や分子から出発する「局在電子」モデルのほうがなじみ深いかもしれません。

この章は鉄の磁性がテーマなので、「遍歴電子モデル」から話をスタートします。バンドに土地勘がない初学者のために、付録3Aでバンドモデルの手ほどきを扱いました。

鉄酸化物の多くは電氣的に絶縁性です。この場合は、電子が遍歴することにより得するエネルギーより電子間のクーロン相互作用が強いために、電子は物質全体に広がることなく、原子付近にとどまっているので「局在電子モデル」で扱うほうが好都合です。この章の後半では、局在電子系の強磁性を分子場理論で説明します。

3.2 非磁性金属のバンド構造と磁性金属のバンド構造

金属の電子状態は、付録3Aに示すように、自由電子から出発して、周期ポテンシャルを取り込み、電子状態を求めると帯状になります。これをバンドといいます。

金属においては、一般に伝導帯の電子状態の一部が電子で占有され、残りが空いているような電子構造をもちます。電子が占有された最も上のエネルギーはフェルミエネルギー E_F といいます。

図 2.2(a)はアルカリ金属
 (たとえば、K, Na) の状態密度
 (density of states=DOS)を
 エネルギーに対してプロット
 のです。DOSとは、付録 3A.5
 ように、単位エネルギー幅の中
 の電子状態が入るかを表すも
 アルカリ金属の s 軌道は結晶
 広がり自由電子に近い状態で
 場合の DOS はバンドの底 E_c
 った電子エネルギーの平方根
 ($E-E_c$)^{1/2} で表されます。電子は

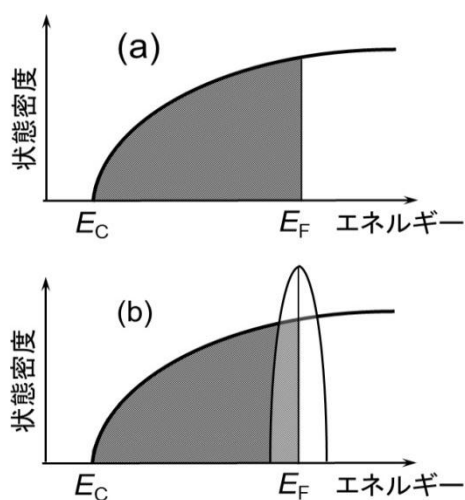


図 3.2 (a) アルカリ金属の状態密度曲線と (b) 遷移金属の状態密度曲線

(たと
 電子の
 したも
 に示す
 に何個
 のです。
 全体に
 す。この
 から測
 E_c から

E_F までを占有します。図の陰の付いている部分が電子によって占有されているエネルギー状態です。

これに対し、Feなど遷移金属ではs, p電子の他に部分的に占有された3d電子殻をもちますが、3d電子は、比較的原子付近に局在化しているため、図3.2(b)に示すように幅が狭くDOSが高いバンドとなって、spバンドに重なって現れます。図3.2(b)は、磁性を持たない場合の遷移金属のバンド状態密度図を模式的に描いた概念図です。

磁性体のバンドには電子のスピンを考慮しなければなりません。上向きスピンの電子のつくるバンドと下向きスピンの電子が作るバンドに分けて考えるのです。

図3.3にはスピンを考慮したDOSを示します。慣習として、図3.2を90度回転して、縦軸にエネルギーを、横軸に状態密度をとって表示し、右半分が上向きスピンのDOS、左半分が下向きスピンを持つ電子のDOSです。

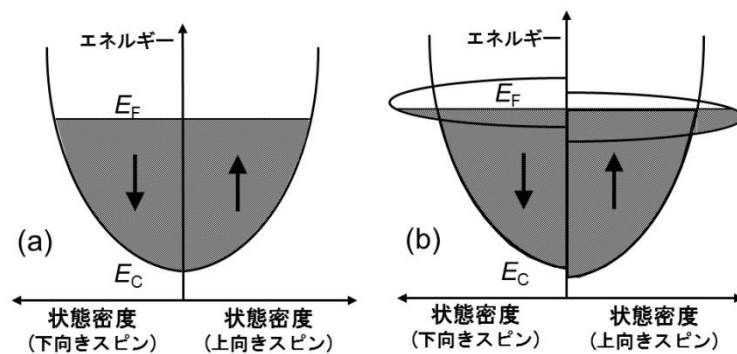


図 3.3 (a)非磁性金属、(b)強磁性遷移金属のバンド状態密度の模式図

ピンを曲線に従って90度回転エネルギー状態密度を示す。右半分、左半分

通常非磁性金属では、図3.3(a)に示すように上向きスピンのDOSと下向きスピンのDOSは等しく、左右対称となります。一方、強磁性金属の場合のDOSは図3.3(b)に示すように上向きスピンバンドと下向きスピンバンドのDOS曲線のエネルギー位置がずれています。このずれは、3dバンドにおいては大きく、spバンドでは小さいと考えられます。

上向きスピンバンドと下向きスピンバンドのずれは、電子間の交換相互作用から生じ、交換分裂(exchange splitting)と呼ばれます。交換相互作用については付録Bを参照して下さい。3d電子系の方がsp電子系より大きな交換分裂を示すのは、3d電子系の電子雲の広がりがsp電子系の広がりに比べて小さいため電子同士の間クーロン相互作用が大きいことによります。

Q&A

Q3.1. クーロン相互作用が大きいと交換相互作用も大きいのですか？両者の関係がわかりません。

A3.1: 磁性体中の磁気モーメントが互いに向きを揃え合うように働くのが交換相互作用(exchange interaction)です。なぜ「交換」というのでしょうか。これはもともと、原子内の多電子系において、電子と電子の間に働くクーロン相互作用の総和を考えると、電子同士が区別できないことによる「数えすぎ」を補正するために導入された項に由来します。(詳細は付録 3B.1 を参照して下さい。)従って、交換相互作用は、クーロン相互作用に比例するのです。

3.3 鉄の磁気モーメントはバンドモデルで説明できる

遍歴電子モデルでは、上向きスピンバンドと下向きバンドの占有された電子密度の差 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}$ が磁気モーメントの原因になると考えます。すなわち $\mu=(n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\mu_B$ です。ここに、 μ_B はボーア磁子です。

図 3.4 は 3d 遷移金属および合金における原子あたりの磁気モーメントの大きさをボーア磁子を単位として、電子数に対してプロットした実測曲線(スレーター・ポーリング曲線¹⁾)です。

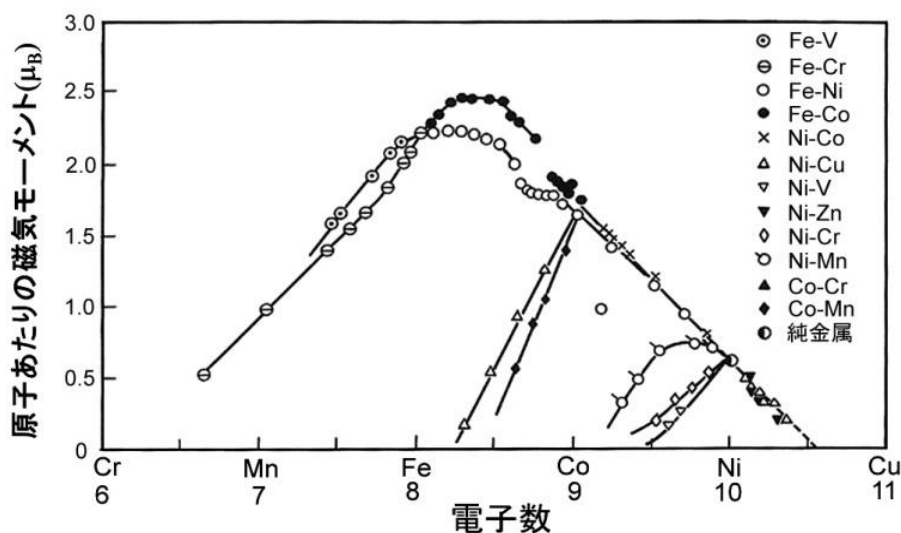


図 3.4 スレーター・ポーリング曲線

図に示すように、3d 遷移金属の原子あたりの磁気モーメントは整数ではない値をとります。Fe では $2.219\mu_B$ 、Co では $1.715\mu_B$ 、Ni では $0.604\mu_B$ です。このような非整数の磁気モーメントは、上向きスピン電子と下向きスピン電子のバンド占有の差を使って $\mu=(n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\mu_B$ のように説明できます。このような考え方を、ストーナーモデル²⁾とといいます。Fe は体心立方構造 (bcc)、Co は六方稠密構造 (hcp)、Ni は面心立方構造 (fcc) と構造が異なりバンド構造の詳細も異なるので、同じバンド構造における占有を考えるのは正しくありませんが、現在では、それぞれのバンド構造を第 1 原理計算から導くことができ、交換分裂の大きさや、モーメントの大きさが理論的に求められています。

一例として図 3.5 に小口により FLAPW 法で計算された Fe のバンド分散曲線 (a) と状態密度曲線 (b) を示します。上向きスピンの狭い 3d バンドがフェルミエネルギー E_F の直下にあり、下向きスピンの狭い 3d バンドが E_F の直上にあることがわかります。これらの計算結果は、光電子分光によって実験的に検証されています。

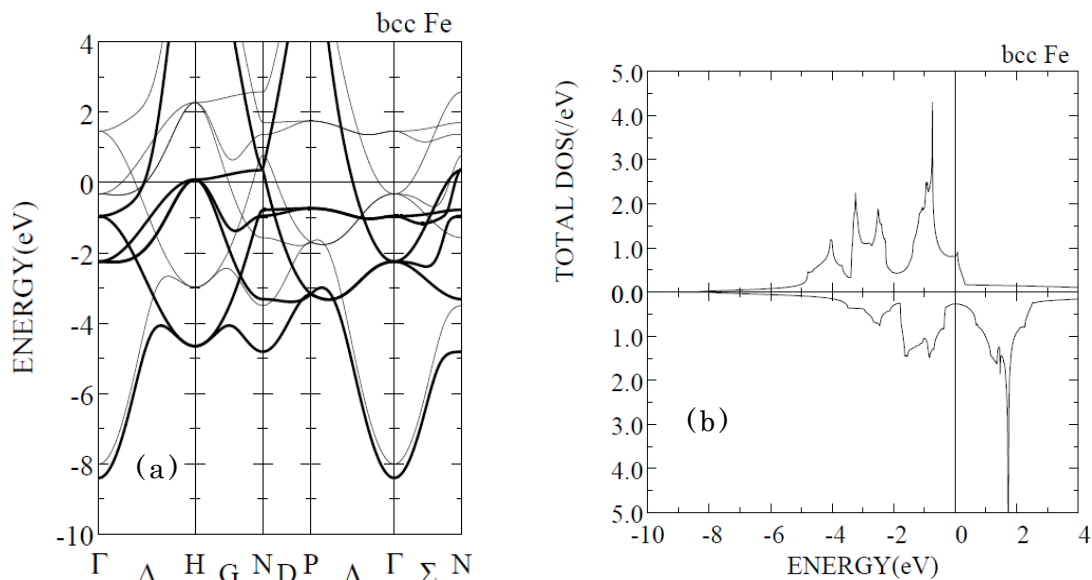


図 3.5 (a) Fe のスピン偏極バンドの分散曲線。太線:上向きスピン、細線:下向きスピン。(b)スピン偏極状態密度曲線 (小口多美夫氏のご厚意による)

Q&A

Q2: 図 3.5(a)の横軸に書いてある Γ とか Δ とかHとかの記号は何を

表しているのですか。

A2: 付録 A-3 に記したようにエネルギーバンド分散曲線の横軸は電子の波の波数 k です。結晶の周期性のため、付録図 3.A6 のようにバンドは逆格子の周期性をもち、隣接する逆格子点の中間点がブリルアンゾーン (BZ) の端になり、バンドはここで折り返されます。

付録の図 3A.6 の場合は 1 次元でしたが、3 次元ですと BZ は複雑

な形になります。図 3.5(c) は、bcc 構造の結晶の BZ です。 Γ 点は原点で $k=(0,0,0)$ に対応します。H 点は $k=(1,0,0)$ 点に対応します。原点 (Γ) から $\langle 100 \rangle$ 方向に H 点にいたる直線には Δ という名前がついています。

図 3.5(a) の $E-k$ 分散曲線は、BZ の原点 (Γ) から H 点 ($k=(1,0,0)a^*$) に沿ってのダイアグラム、H 点から N 点 ($k=(1,1,0) a^*/2^{1/2}$) に沿ってのダイアグラム、N 点から P 点 ($k=(1,1,1)a^*/3^{1/2}$) に沿ってのダイアグラム、P 点から原点に沿ってのダイアグラムを屏風のようにつなぎ合わせて示したものです。 (a^* は逆格子の格子定数です)

Q3: バンド分散曲線って何に役立つのですか

A3: 私の知るところでは、Fe の Γ - Δ -H に沿っての分散曲線は、(1) Fe/Au 多層膜の磁気光学スペクトルを理解するときおよび、(2) Fe/MgO/Fe TMR 素子を設計するときにはたいそう役立ったということです。図 3.6 は、Fe/Au 接合においてバンド構造がどのように接続する

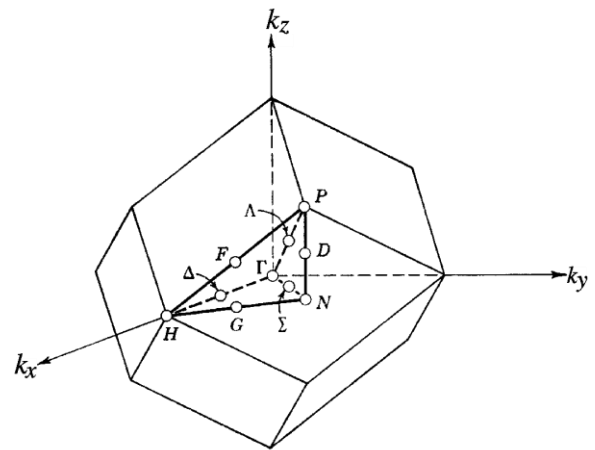


図 3.5(c) bcc 構造のブリルアンゾーン (BZ)

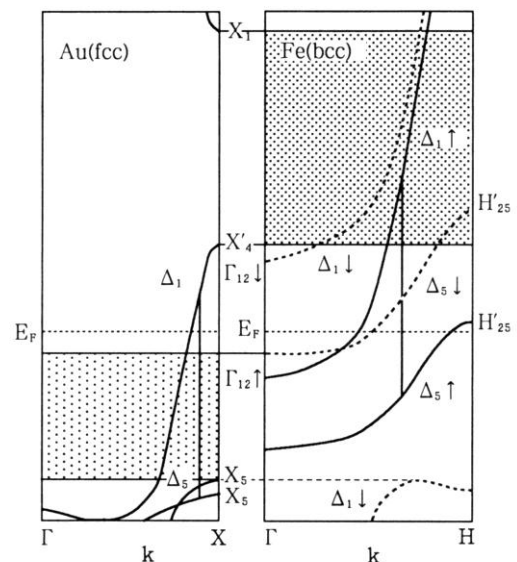


図 3.6 Fe/Au 接合におけるバンド構造の接続

かを表したものです。

(1) Fe のバンドで網をかけた範囲には、Au のバンド分散曲線がありませんから、この範囲に励起された電子は、Fe の内部に閉じ込められ、Au に進むことができません。一方、Au のバンド構造で網をかけた範囲には、対応する下向きスピンのバンドの分散がないので、Au から Fe に上向きスピンの電子は進むことができるけれども、下向きスピンの電子は Fe に向かって進めず、Au 内に閉じ込められ量子準位をつくります。これによって、Au/Fe/Au 超薄膜の磁気光学スペクトルにおけるピーク構造の層厚依存性が説明されました³⁾。

(2) 同様に、Fe/MgO/Fe のトンネル素子においては、Fe の $\langle 100 \rangle$ 方向の sp 電子 (Δ_1 バンド) がトンネルに寄与するのですが、フェルミ準位 E_F においては上向きスピンバンドにはこの Δ_1 バンドが存在するのに対し、下向きスピンバンドには存在しません。このため、磁化が平行のときはトンネルするが、反平行のときには全くトンネルできない、従って大きな TMR を得るのです⁴⁾。このためには、電子の Δ_1 対象性が保たれていることが必要で、アモルファスの Al_2O_3 では散乱によって対称性が保たれないため、大きな TMR が得られなかったのですが、単結晶 MgO を使うことでこれが可能になったのです。

3.4 自発磁化が生じるメカニズム：局在電子モデル

3.3 では金属の強磁性の発現がスピン偏極したバンドにおける上向きスピン電子と下向きスピン電子の数の差によって説明されました。

一方、鉄の酸化物など絶縁性の磁性体では、原子磁石（磁気モーメント）が向きをそろえて並ぶならば、自発磁化の大きさが説明できます。それではなぜそろえあうのでしょうか？これに回答を与えたのはワイスでした。ここでは、ワイス (Weiss) による現象論的な理論である「分子場理論」を紹介します⁵⁾。

ワイスは、図 3.7(a)に示すように、強磁性体の中から1つの磁気モーメント（図では○で囲んである）を取り出し、その周りにはあるすべての磁気モーメントから生じた有効磁界 H_{eff} によって、考えている磁気モーメントが常磁性的に分極するならば自己完結的に強磁性が説明できると考えました。これがワイスの分子場理論です。このとき磁気モーメントに加わる有効磁界を分子磁界 (molecular field) と呼びます。

磁化 M をもつ磁性体に外部磁界 H が加わったときの有効磁界は $H_{eff}=H+AM$ と表されます。 A を分子場係数と呼びます。

量子力学によれば、 A は $A=2zJ_{ex}/(N(g\mu_B)^2)$ で与えられます。ここに J_{ex} は交換相互作用、 z は配位数です。

この磁界によって生じる常磁性磁化 M は、すべての磁気モーメントが整列したときに期待される磁化 $M_0=Ng\mu_B J$ で規格化して、

$$M/M_0=B_J(g\mu_B H_{eff}J/kT) \quad (3.1)$$

という式で表されます。ここで、 $B_J(x)$ という関数は、全角運動量子数 J をパラメータとするブリルアン関数⁶という非線形関数です。

強磁性状態では外部磁界がなくても自発磁化が生じるので、 $H=0$ のときの有効磁界 $H_{eff}=AM$ を (3.1) に代入し

$$M/M_0=B_J(g\mu_B AMJ/kT)=B_J((2zJ_{ex}J^2/kT) M/M_0) \quad (3.2)$$

が成立しなければなりません。

ここで左辺を y とおき ($y=M/M_0$)、 B_J の引数を x と置くと、 (3.2) 式は

$$y = (kT/2zJ_{ex}J^2)x \quad (3.3)$$

$$y=B_J(x) \quad (3.4)$$

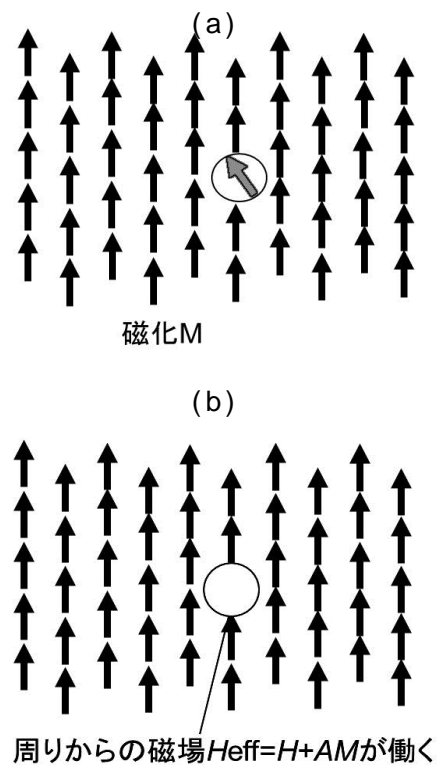


図 3.7 ワイスの分子磁界の考え方

⁶ ブリルアン関数とは $B_J(x) = \{(2J+1)/2J\} \coth((2J+1)x/2J) - (1/2J) \coth(x/2J)$ で定義される関数である。

の連立方程式となります。
す。

これを図解したのが図 3.8 です。図 3.8 の曲線は式 (3.4) を $J=1/2, 3/2, 5/2$ の場合についてプロットしたものです。

一方、図 3.8 の細い直線は、式 (3.3) を表します。その勾配は T に比例するので、温度が高いほど急に立ち上がります。

自発磁化が生じるのは、直線 (3.3) と曲線 (3.4) の交点がある場合です。低い温度 (T_1) では交点があるので自発磁化が存在しますが、高い温度 $T > T_c$ では交点がなく、自発磁化は存在しません。

図 3.9 は、両者の交点から自発磁化 M の大きさを温度 T の関数として求めた曲線です。多くの強磁性体の磁化の温度依存性の実験値は、Fe や Ni のような金属であっても分子場理論によってよく説明できます。

3.5 キュリーワイスの法則

磁気モーメント間に相互作用がない場合、常磁性体の磁化率 $\chi = M/H$ の温度変化は、キュリーの法則に従い、

$$\chi = C/T \quad (3.5)$$

で与えられます。もし、 $1/\chi$ を T

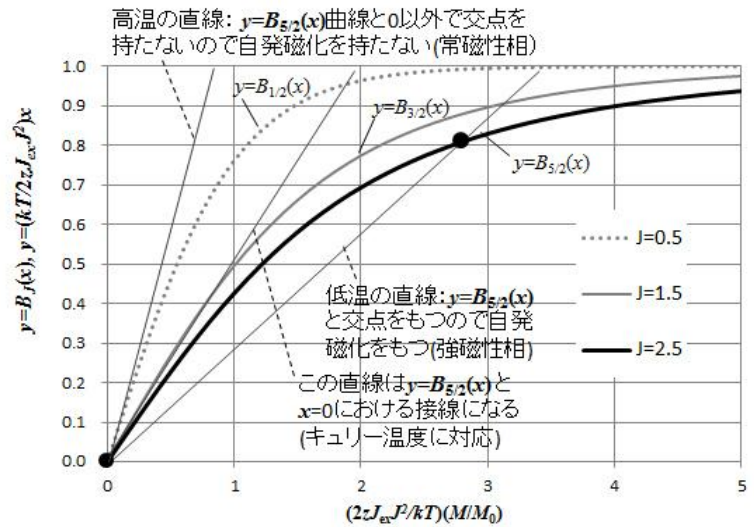


図 3.8 分子場近似による自発磁化の求め方。横軸は kT で規格化した磁化。曲線はブリルアン関数。

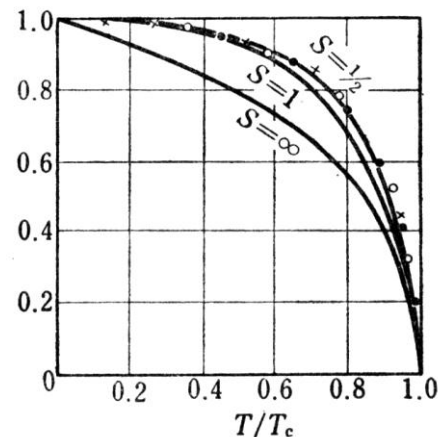


図 3.9 自発磁化の温度変化
×は鉄、●はニッケル、○はコバルトの実測値、実線は J としてスピン $S=1/2, 1, \infty$ をとったときの計算値

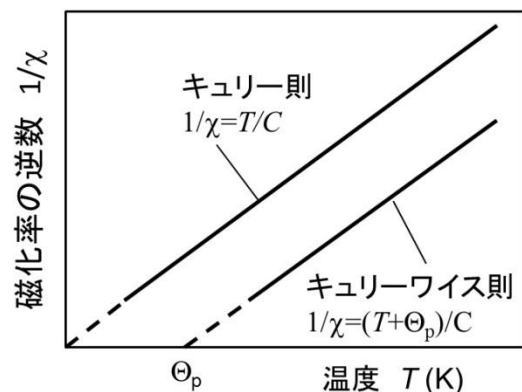


図 3.10 キュリーの法則とキュリーワイスの法則

に対してプロットして図 3.10 の上の直線のように原点を通れば常磁性です。

強磁性体のキュリー温度以上では、磁気モーメントがランダムになり常磁性になります。このときの磁化率は、キュリーワイスの法則

$$\chi = C / (T - \theta_p) \quad (3.6)$$

で与えられます。 θ_p のことを常磁性キュリー温度と呼びます。 $1/\chi$ を T に対してプロットしたとき図 3.10 の下の直線のように、外挿して横軸を横切る値が θ_p です。この値が正であれば強磁性、負であれば反強磁性です。

キュリーワイス則はワイスの分子場理論にもとづいて説明されます。有効磁界は $H_{\text{eff}} = H + AM$ で与えられます。一方、 M と H_{eff} の間にはキュリー則が成立するので、 $M/H_{\text{eff}} = C/T$ と表せます。これらを連立して解くと、

$M = CH / (T - AC)$ が得られます。 $\theta_p = AC$ とすれば、

$$\chi = M/H = C / (T - \theta_p) \quad (3.7)$$

となって、キュリーワイス則が導かれました。

Q&A

Q3.4: 鉄は遍歴電子で、鉄の酸化物は局在電子で説明できるとありましたが、何が両者を分けているのですか

A3.4: 遍歴電子で考えるか、局在電子で考えるかの分かれ目は、バンドの幅 W 、すなわち電子の動きやすさと、電子相関 U 、すなわちクーロン相互作用の強さのどちらが優勢かで決まります。

3d 電子系は不完全内殻をもっているなので、単純に考えれば 3d バンドは部分的にしか満ちておらず、金属的な電気伝導を示すはずですが、しかし、電子が隣の原子のある軌道に移ろうとするとき、すでにその軌道に電子が 1 個占有しているなら、同じスピンの電子が移ってきても同じ軌道に入れないので、別の空いた軌道を占めるのでエネルギーの増加はないのですが、逆向きスピンの電子が移ってくると、同じ軌道に入ることができるためクーロン相互作用が強くなり、電子相関 U

だけ高いエネルギーが必要になります。もしバンド幅 W が U より十分大きいならば、電子が移動したほうがエネルギーを得るので金属的になりますが、 W が U より小さいと、電子の移動が妨げられ、電子は原子位置に局在するのです。これをモット局在と言います。ワイドギャップの酸化物などでは、金属に比べバンド幅が狭いので、局在しやすいのです。

Q3.5: どうして、金属である鉄やニッケルの磁化の温度依存性が局在電子系を出発点としている分子場理論で説明できるのでしょうか？

A3.5: 鉄やニッケルの 3d バンドは、図 3.5(a) に示すように波数に対してエネルギーが大きく変化する広い 3d バンドと、波数を変えてもエネルギーがほとんど変化しない狭いバンドから成り立っています。幅の狭いバンドは、局在性の強いバンドです。つまり、3d 遷移金属の電子密度は結晶全体に広がる成分と、原子位置付近に局在する成分から成り立っています。原子付近に振幅をもつ成分に関しては、局在電子的に振る舞うと考えることができます。そのことは、実験で得られた磁化曲線が $S=1/2$ でよくフィットできることにも見られます。

ちなみに、MB. Stearns は、Fe に不純物を添加したときのメスバウア効果の研究から、不純物の磁気モーメントが、Fe からの距離に応じて振動的に変化していることを見出しました。これに基づいて、鉄には局在 3d 電子と遍歴 3d 電子とがあって、遍歴 3d 電子が間接交換 (RKKY) 相互作用 (付録 B-3 参照) を通じて局在 3d 電子のスピンをそろえるために強磁性になるという解釈をしました⁶⁾。遍歴電子磁性も物理的にはいろいろな解釈ができるようです。

Q3.6: 常磁性相でのキュリーワイス則は金属磁性体では成り立たないのでしょうか

A3.6: 金属伝導性をもつ物質でも、キュリーワイス則に従う物質が見られます。原子位置付近に局在する成分があるとすればキュリーワ

イス則が成立しても不思議ではありません。また、金属伝導性をもつ強磁性体 CoS_2 において磁化率は T^* と呼ばれる温度以上でキュリーワイス的振る舞いをします。これは守谷理論によって、縦モードのスピン揺らぎが飽和することによって説明されています⁷⁾。

Q3.7: 遍歴電子磁性体の常磁性相では交換分裂はなくなるのですか？

A3.7: 「スピン偏極光電子分光によって上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの温度変化を見ると、Ni では、分裂幅は磁化率と対応して小さくなるのに対し、Fe では分裂幅は変化せずに強度比が変化して磁化率に対応する。」とされています。単純ではないようです。

第 3 章のまとめ

第 3 章は鉄がなぜ強磁性になるかを出発点にして、磁気秩序と自発磁化の起源について探索しました。遍歴磁性を出発点としたのは、実用的な磁性体の大部分は金属または合金であること、および、スピンエレクトロニクスにおいては、バンドモデルが出発点になっていることなどを考慮したからです。バンドモデルの基本については付録 3A で手ほどきをしましたが、詳しくは固体物理学の教科書をお読み下さい。

局在電子系における磁気秩序を考えるには、交換相互作用について論じる必要があるのですが、紙数の制限もあるので本文では扱わず、付録 3B で簡単に解説しました。

付録 A：バンドモデルの手ほどき

3A.1 金属の電子と金属結合

原子の中の電子は図 3A1(a) に示すように、クーロン力によって原子核（プラスの電荷）に引きつけられてそのまわりを回っているイメージですが、量子力学によると、電子は(a) のようなシンプルな形ではなく、(b) に示すように、雲のように広がって原子核のまわりを取り囲んでいるということです。原子が 2 個寄り集まって、(c) から (d) のように

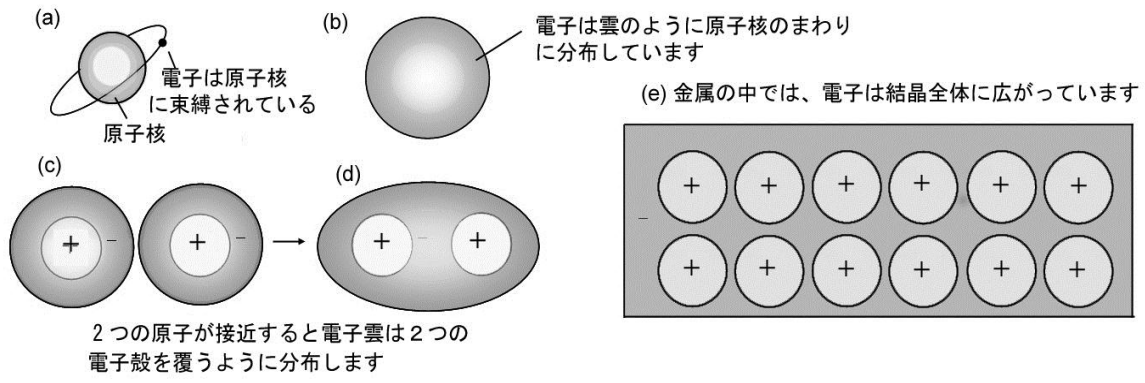


図 3A.1 金属の中の電子の描像。金属原子が接近すると、電子が原子核からの束縛を離れて、隣接原子、さらには結晶全体に広がる。

接近すると、電子は隣の原子の位置にまで広がります。金属では、(e) のように原子が接近して並んでいますから、電子が隣の原子、さらにその隣の原子へと広がっていきます。このため、よそからきたマイナスの電荷をもつ電子が原子の位置にいて、原子核からのクーロン力が弱まって、もともといた電子に対する束縛力が弱くなります。すると電子は、もっと広がって、ついには結晶全体に広がります。

原子核は電子の海に浮かんでいて、規則的に並びます。これが「金属結合」です。ナトリウム Na は、外殻電子を 1 個もつ単純な金属ですが、 1cm^3 あたり 2.5×10^{22} 個もの電子がうようよしているのです。これが金属の自由電子です。

3A.2 自由電子の波数

自由電子は、図 3A.2 のような平面波として扱うことができます。電子の運動量 p と電子の波の波長 λ の関係は、 $p = h/\lambda$ で与えられます。金属のバンド理論では、波長を使う代わりに、波長の逆数に 2π をかけた $k = 2\pi/\lambda$ を使います。この k は波数と呼ばれ、単位長さにいくつ波が存在するかを表します。いわば空間周波数です。

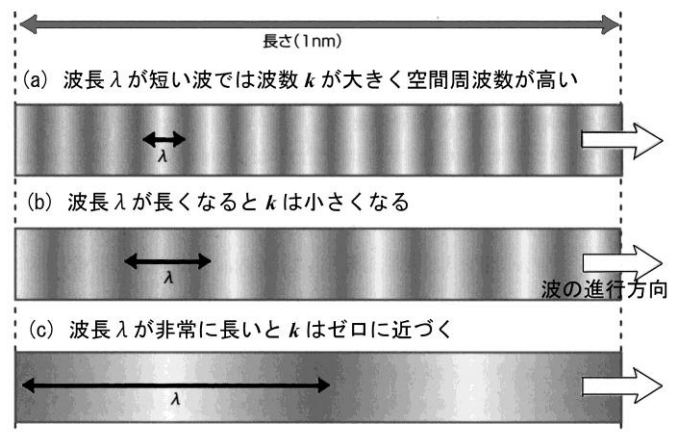


図 3A.2 電子の波数 k は、空間における周波数のようなものです。

図 3A.2 において、1nm の長さの中の波の数を考えます。(a)では $\lambda=(1/16)\text{nm}$ で $k=2\pi\times 16\times 10^9\text{m}^{-1}\approx 10^{11}\text{m}^{-1}$ 、(b) では $\lambda=(1/8)\text{nm}$ なので、 $k\approx 5\times 10^{10}\text{m}^{-1}$ 、(c) では $\lambda=(1/2)\text{nm}$ なので、 $k=1.25\times 10^{10}\text{m}^{-1}$ と、波長が短いときは単位長さの中に波がたくさん入るので波数 k は大きくなり、波長が長くなると波数 k は小さくなります。このように、波数 k は空間における周波数と考えられます。

3A.3 自由電子の運動エネルギーは？

速度 v をもって運動している質量 m の粒子の運動エネルギー E は、 $E=(1/2)mv^2$ で表されますが、運動量 $p=mv$ を使って書き直すと、 $E=p^2/2m$ で表されます。

波の運動量は $p=h/\lambda$ で表されますが、 $p=$

$(h/2\pi)(2\pi/\lambda) = \hbar k$ と書き直せます。ここで \hbar はプランク定数 h を 2π で割った物理定数です。したがって、自由電子のエネルギーは波数の関数として、

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (3A.1)$$

と書き表せます。エネルギーは波数 k の 2 次関数で表されます。この式を図示したのが図 3A.3 です。このように横軸を波数で表す方法を、 k 空間での表示といいます。

3A.4 周期ポテンシャルのもとでバンドが生じる

結晶には、図 3A.4 の (a) のように空間的に周期的に並んだ正電荷をもつ原

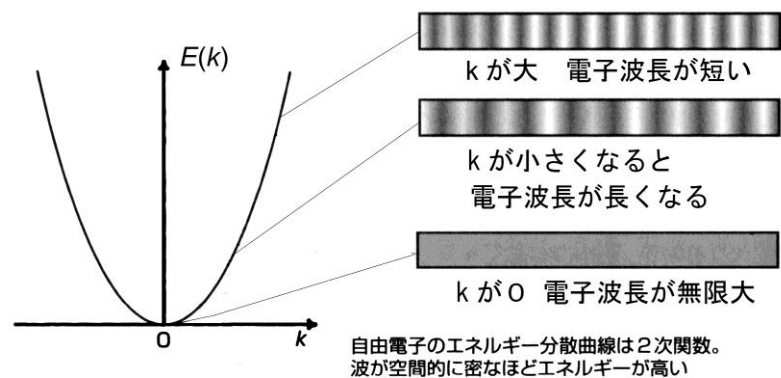


図 3A.3 自由電子の運動エネルギーは波数 k の 2 次関数で表されます。

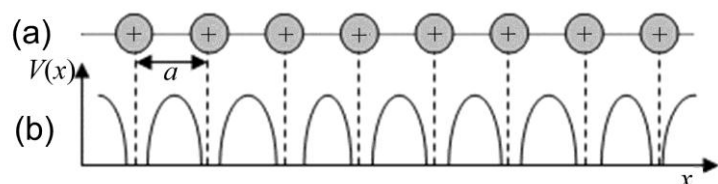


図 3A.4 周期的原子配列と電子の感じるポテンシャルエネルギー：原子核の位置には正電荷があるので、電子に対するポテンシャルエネルギーは低くなっています。

子核が存在するので、(b)のような周期的なポテンシャルエネルギー $V(x)$ が生じます。

シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + V\varphi = E\varphi \quad (3A.2)$$

となります。周期ポテンシャル中の電子の波動関数は、原子配列の周期（格子定数）をもつ周期関数 $u(x)$ で振幅変調された平面波で表すことができます。式で書くと

$$\varphi = u_k(x) e^{ikx} \quad (3A.3)$$

です。このように書き表されることをブロッホの定理、関数をブロッホ関数と呼びます。

関数 $u_k(x)$ は周期 a をもつ周期関数ですから、

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (3A.4)$$

の関係が成り立ちます。

図 3A.5 は、ブロッホ関数の空間的な変動を表す模式図です。

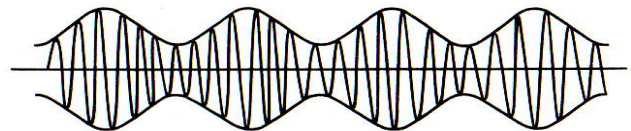


図 3A.5 ブロッホ関数の模式図
平面波の波動関数が、格子の周期で振幅変調された波になっている。

いま、式 (A2) においてポテンシャル $V(x)$ を 0 とおいた極限を考えます。これを空格子近似と呼びます。ブロッホ関数の固有エネルギーは式 (3A.1) ではなく、

$$E(k) = \hbar^2 (k + na^*)^2 / 2m \quad (n \text{ は任意の整数}) \quad (3A.5)$$

で与えられます。ここに a^* は逆格子（ k 空間の格子）の単位格子の大きさで

$$a^* = 2\pi/a \quad (3A.6)$$

で表されます。結晶中の電子のエネルギーは、図 3A.6(a) のように k に任意の逆格子 na^* を付け加えた量に対して 2 次関数になっています。ここで、周期ポテンシャルを導入すると、 $n=0$ のエネルギー曲線に対応する波動関数と、 $n=1$ のエネルギー曲線に対応する波動関数との間に相

相互作用による混ざりが起き、図 3A.6(b)のように、エネルギー分散曲線の交点付近で反発するような形となり、バンド構造が生じます。

周期ポテンシャルのもとでの電子のエネルギー分散曲線は、図 3A.6(b)に示したように、逆格子の周期で繰り返されていますから、1 周期分（これを第 1 ブリルアン域といいます） $[-\pi/a, \pi/a]$ の範囲を切り出した図 3A.7 のエネルギー分散図を使うことができます。電子のエネルギーが取り得る値は、右図の網をかけたところに示すように幅を持っているのでエネルギー帯（バンド）と呼び、バンドとバンドの間の電子がとることのできないエネルギー範囲をバンドギャップと呼びます。

各バンドにはスピンも入れて 2 個の状態があるので、Na の場合、外殻電子は 3s 電子 1 個がバンド 1 の半分だけを占有し、バンド 1 が伝導帯となります。因みに、半導体のシリコンでは 4 個の外殻電子がバンド 1 とバンド 2 を占有し価電子帯となる一方、バンド 3 は電子のない伝導帯となります。

3A.5 状態密度 (DOS) 曲線とは？

バンド構造において、 E と $E+dE$ のあいだのエネルギーに電子のとり得る状態がどれくらいあるかを表すのが状態密度 (DOS: density of states) $N(E)$ です。状態密度はそこを実際に電子が占めているかどうかにかかわらず、バンド構造が決まれば決まるもので、

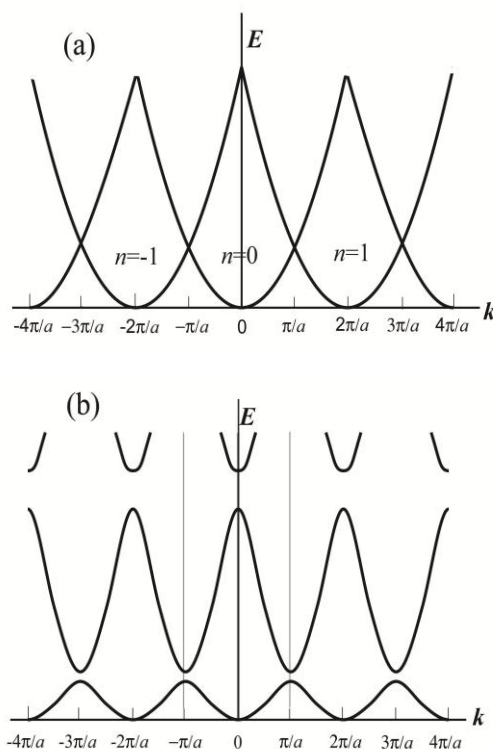


図 3A.6 プロッホ関数に対するバンド分散曲線
(a) 空格子近似
(b) 周期ポテンシャルのある場合

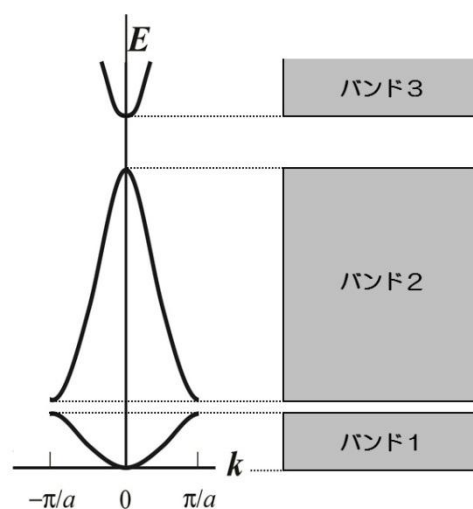


図 3A.7 第 1 ブリルアン域におけるバンド構造

いわば座席のようなものです。

長さ a の立方体に閉じ込められた自由電子においては、図 3A.8(a) のように、波数 k が x, y, z のどの成分についても $2\pi/a$ を単位として等間隔にとびとびの値をとるので、 k 空間において一辺が $2\pi/a$ の立方体にスピンを含めて 2 つの状態が含まれると考えられます。

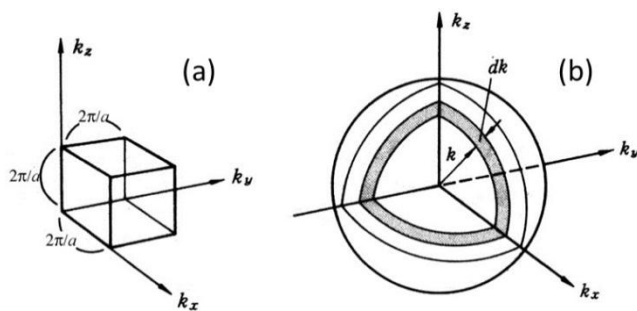


図 3A.8 (a) k 空間における単位格子 (b) 半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻を考える

一方、エネルギー E と波数 k の間には近似的に $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ の関係が成り立ちます。 $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ なので、 E が与えられると波数ベクトル k は半径 k の球面上にあります。従って、 E と $E+dE$ の間のエネルギー幅に電子のとり得る状態の数を計算するには、波数ベクトルの長さが k と $k+dk$ の間にある状態の数を計算すればよいことになります。図 3A.8(b) の半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻の体積 $(4\pi k^2 dk)$ の中に含まれる単位体積 $(2\pi/a)^3$ の立方体の数は $4\pi k^2 dk / (2\pi/a)^3$ ですが、スピンも含めるとこの 2 倍の状態の数があります。これは E と $E+dE$ の間のエネルギー領域に含まれる状態数 $N(E)dE$ に等しいはずなので、

$$N(E) dE = \{ 8\pi k^2 / (2\pi/a)^3 \} dk$$

ここで、 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ より $dE = (\hbar^2 k / m) dk$ となり、上の式に代入することにより、

$$N(E) = (8 \cdot 2^{1/2} \pi m^{3/2} / a^3 \hbar^3) E^{1/2} \quad (3A.7)$$

となり、放物線型のバンドにおいて状態密度曲線はエネルギーの平方根に比例することが導かれました。

3A.6. フェルミエネルギー

3A.5 で導いた状態密度（電子の席）に電子を置いていくと、どの席まで満たされるかを考えてみましょう。金属の電子系において結合に使われる電子の密度を n とすると、価電子はエネルギー 0 からこの状態密度曲線に従って占有していき、満たされた席の数が全部で $N = na^3$ 個

になるまで占めていきます。このときの一番上のエネルギーをフェルミエネルギー (Fermi energy) E_F と呼びます。フェルミエネルギーは、

$$N = \int_0^{E_F} N(E) dE \quad (3A.8)$$

によって決定されます。この式に式 (3A.7) の $N(E)$ を代入して積分を実行すると、フェルミエネルギーとして

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi N}{a^3} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi n)^{\frac{2}{3}} \quad (3A.9)$$

が得られます。

付録 3B

3B.1. 原子内交換相互作用

2つの電子 (波動関数を ϕ_1, ϕ_2 とする) の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン H の固有値を計算しよう。まず、空間的な位置 r_1 にある電子 1 の波動関数を $\phi_1(r_1)$ 、位置 r_2 にある電子 2 の波動関数を $\phi_2(r_2)$ とすると、これらの 2 つの電子の間に働くクーロン相互作用のエネルギー $-K_{12}$ は

$$K_{12} = \int dr_1 dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \quad (3B.1)$$

で与えられます。しかし、電子に印を付けることが出来ませんから、もし電子 1 と電子 2 とが同じスピンを持っていたとしたら、空間的な位置 r_2 に電子 1 の波動関数 $\phi_1(r_2)$ があり、位置 r_1 に電子 2 の波動関数 $\phi_2(r_1)$ がある場合とを区別することができません。すなわち、数えすぎになっているのです。この数えすぎのエネルギー $-J_{12}$ を見積もると、

$$J_{12} = \int dr_1 dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \quad (3B.2)$$

となります。この補正が必要になるのは、スピンの同じときのみです。なぜなら両電子のスピンが逆向きであれば必ず区別が付くからです。以上のことから、2つの電子の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン H は、

$$H = K_{12} - J_{12}(1+4s_1s_2)/2 \quad (3B.3)$$

と表されます。

式(3B.3)のハミルトニアン固有値 E は s_1 と s_2 が同符号（従って、 $s_1s_2=+1/4$ ）ならば、 $E=K_{12}-J_{12}$ となりますが、異符号（従って、 $s_1s_2=-1/4$ ）ならば $E=K_{12}$ となります。 E と平均のエネルギー $H_0=K_{12}-J_{12}/2$ との差、すなわち $-2J_{12}s_1s_2$ のことを原子内交換エネルギーといいます。2つの電子のスピンの向きが同じであれば、エネルギーは交換相互作用の半分 $J_{12}/2$ だけ低くなり、スピンの向きが逆向きであれば、 $J_{12}/2$ だけ高くなります。

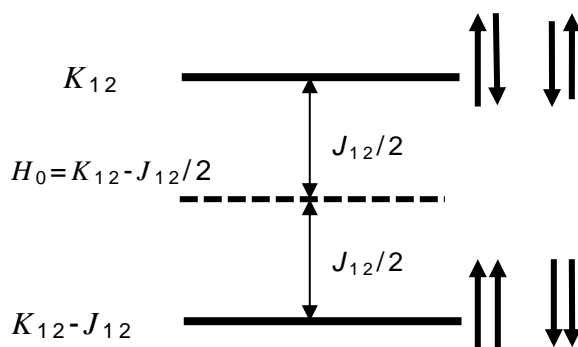


図 3B.1 交換相互作用によるエネルギーの低下

3B.2 原子間交換相互作用

この原子内交換相互作用の概念を、原子間に拡張したのが、ハイゼンベルグのモデルです。物質の磁気秩序を考えるには物質系全体のスピンを考えねばならないのですが、電子の軌道が原子に局在しているとみなして、電子のスピンを各原子 i の位置に局在した全スピン s_i で代表させて、原子 1 の全スピン s_1 と原子 2 の全スピン s_2 との間に原子間交換相互作用が働くと考えるのです。

このとき交換エネルギーのハミルトニアン H_{ex} は、原子内交換相互作用を一般化した「見かけの交換積分」 J_{12} を用いて

$$H_{ex} = -2J_{12}s_1s_2 \quad (3B.4)$$

で表されます。

J_{12} が正であれば、 H_{ex} の固有値は2つの原子のスピンの向きが平行のときに負となり、エネルギーが低くなるので、2つの原子スピン間には強磁性相互作用が働きます。一方、 J_{12} が負であれば反平行のときエネルギーが下がり、2つのスピン間には反強磁性相互作用が働きます。

3B.3 さまざまな交換相互作用

(1) 直接交換相互作用

原子間の交換積分の起源として最も単純なのが、隣接原子のスピン間の直接交換 (direct exchange) です。隣接原子間の電子雲のかさなりが十分に大きければ、直接交換が起きてよいのですが、電子雲のかさなりが大きい場合、本文の 3.3 節に紹介したストーナーモデルのようにバンドの描像の方がよい近似となり、電子のスピンを各原子の位置に局在した全スピンの代表させるわけにはいかないのです。このため直接交換の例はあまりみあたりません。

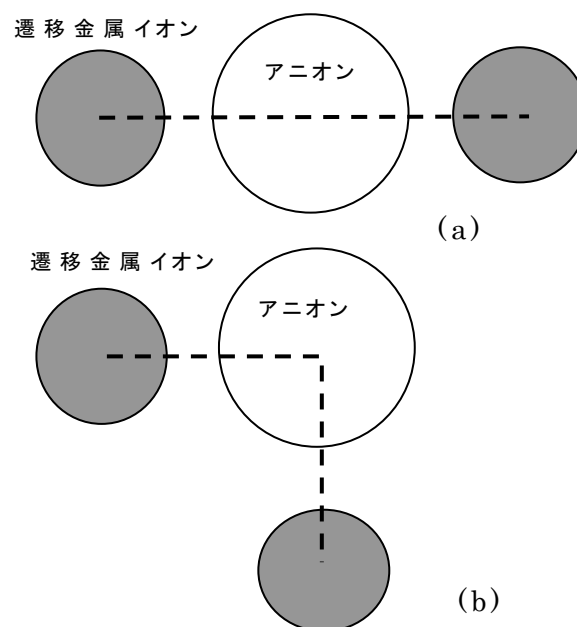


図 3B.2 超交換相互作用の模式図

(2) 超交換相互作用

固体中でよく起きるのが、遷移元素の 3d 電子が酸素などのアニオン (負イオン) の p 電子軌道との混成を通して働く超交換相互作用 (superexchange)、および、伝導電子との相互作用を通じてそろえあう間接交換相互作用 (indirect exchange)、電子の移動と磁性とが強く結びついている二重交換相互作用 (double exchange) です。

イットリウム鉄ガーネット YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) など多くの遷移元素酸化物は絶縁性のフェリ磁性体となります。遷移元素イオンの磁気モーメントはボーア磁子の整数倍の大きさを持ち、イオンの位置に束縛された局在電子系モデルを使ってよく説明できます。酸化物磁性体において原子スピン間に働くのは、配位子の p 電子が遷移金属イオンの 3d 軌道に仮想的に遷移した中間状態を介しての交換相互作用です。これを、超交換相互作用⁸⁾と呼びます。電子の移動を通じて相互作用しているという意味で Anderson⁹⁾は運動交換 (kinetic exchange) と名付けました。

金森、Goodenough によれば、アニオンを介して 180 度の位置に

ある 2 つの遷移元素の間に働く超交換相互作用は反強磁性的であり、90 度の位置にある場合は強磁性的であるとしました。

(図 3B.2)

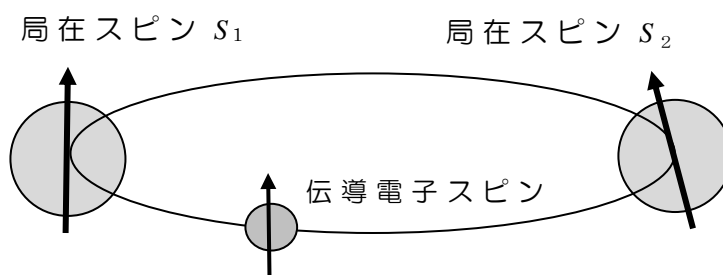


図 3B.3 間接交換相互作用

(3)間接交換相互作用

伝導電子を介した間接交換相互作用を RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)相互作用といいます。Rudermann-Kittel 相互作用は、異なる原子の核スピンの間に働く交換相互作用です。ルーダーマンとキッテルは核スピンの間に伝導電子を介した相互作用が働くと考えました¹⁰⁾。糟谷は、この考え方を希土類金属の 4f 電子系に適用しその磁気秩序を説明しました¹¹⁾。4f 電子は原子に強く束縛されているので、直接交換も超交換も起きないはずですが。図 3.B3 に示すように、伝導電子である 5d 電子が 4f 電子と原子内交換相互作用することによってスピン偏極を受け、これが隣接の希土類原子の f 電子と相互作用するという形で、伝導電子を介する間接的な交換相互作用を行っていると考えられるのです。芳田はこの概念を拡張して、3d 遷移金属を含む合金の磁性を説明しました¹²⁾。

伝導電子を介した局在スピン間の間接交換相互作用は図 3B.4 のように距離に対して余弦関数的に振動し、その周期は伝導電子のフェルミ波数 k_F で決まると考えられます。この振動をフリーデル振動または RKKY 振動といいます。隣接スピがこの振動の正となる位置に来ると強磁性、負となる位置に来ると反強磁性です。

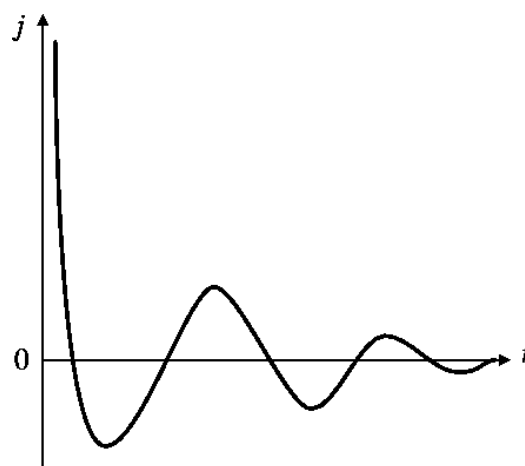


図 3B.4 フリーデル振動

$$H_{\text{RKKY}} = -9\pi \frac{J^2}{\varepsilon_F} \left(\frac{N_e}{N} \right)^2 f(2k_F R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (3B.5)$$

$$f(x) = \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (3B.6)$$

最近、磁性超薄膜と非磁性の超薄膜からなる多層構造膜やサンドイッチ膜において、層間の相互作用が距離とともに振動する現象が RKKY 相互作用または量子閉じこめ効果によって解釈されています。

(4) 2重交換相互作用

ペロブスカイト型酸化物 LaMnO_3 は絶縁性の反強磁性体ですが、La の一部を Ca で置換した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 < x < 0.4$) を作ると、強磁性となるとともに金属的な高い伝導性が生じます。この機構を説明するために導入されたのが、2重交換相互作用の考えです¹³⁾。

3d 電子軌道のうち、酸化物イオンの $2p\sigma$ 軌道と混成してできた t_{2g} 軌道は局在性が強いのに対し、 $2s$, $2p\pi$ 軌道と混成してできた e_g 軌道はバンドを作って隣接 Mn 原子にまで広がっています。

フントの規則により、原子内では t_{2g} 軌道と e_g 軌道のスピンは平行になっています。すべての Mn 原子は 3 価 ($3d^4$) なので e_g バンド

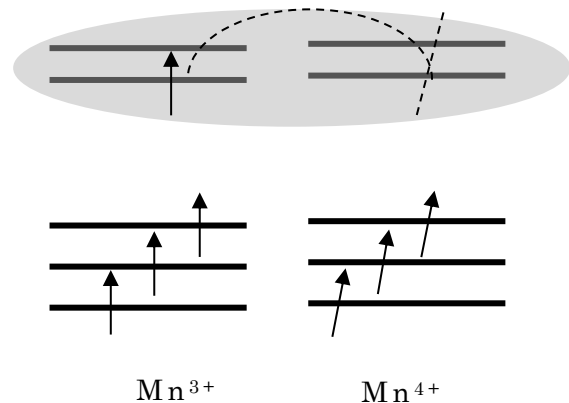


図 3B.5 二重交換相互作用

には 1 個の電子が存在しますが、この電子が隣接 Mn 原子の e_g 軌道 (反強磁性構造であるからスピンは逆向き) に移動しようとするとき電子相関エネルギーだけのエネルギーが必要のため電子移動は起きずモット絶縁体となっています。

3 価の La を 2 価の Ca で置換すると、電荷補償のため図 3B.5 の右のように、4 価の Mn が生じます。 Mn^{4+} ($3d^3$) においては t_{2g} 軌道が満ち、 e_g 軌道は空なので、他の Mn^{3+} から電子が移ることができ、金属的な導電性を生じます。このとき隣接する Mn 原子の磁気モーメントのなす角を θ とすると、 e_g 電子の飛び移りの確率は $\cos(\theta/2)$ に比例します。 $\theta=0$ (スピンの平行) のとき飛び移りが最も起きやすく、運動エネルギーの分だけエネルギーが下がるので強磁性となります。これを 2重交換

相互作用とといいます。

第 2 章の参考文献

- 1 J.C. Slater: Phys. Rev. 49, 537 (1936) および L. Pauling: Phys. Rev. 54, 899 (1938)
- 2 E.C. Stoner: Proc. Royal Soc. 165A, 372 (1938), 339 (1939)
- 3 鈴木義茂、片山利一：応用物理学会誌 63, 1261 (1994)
- 4 W.H. Butler, X.G. Zhang, T.C. Schulthess, J.M. MacLaren: Phys. Rev. B63, 054416 (2001); J. Mathon, A. Umersky: Phys. Rev. B63, 220403R (2001)
- 5 P.R. Weiss: Phys. Rev. 74, 1493 (1948)
- 6 M.B. Stearns: Physics Today: Physics Today 31, 34 (1978)
- 7 守谷亨：日本物理学会誌 34, 473 (1979)
- 8 H.A. Kramers: Physica 1, 182 (1934)
- 9 P.W. Anderson: Phys. Rev. 79, 350 (1950)
- 10 M.A. Ruderman and C. Kittel: Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- 11 T. Kasuya: Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956)
- 12 K. Yoshida: Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- 13 C. Zener: Phys. Rev. 81, 446; 82, 403; 83, 299; 85, 324 (1951)

第 4 章

磁気ヒステリシスのなぞ

まぐねの国の探索。この回は、磁気記録を入口として、磁性体を特徴づけている磁気ヒステリシス曲線について学びます。

4.1 磁性体を特徴づける磁気ヒステリシス

磁性体を特徴づけるのが、磁気ヒステリシス曲線です。磁気記録はヒステリシスを利用しています。半導体の分野から磁性の分野に入った方が最初に戸惑うのが磁気ヒステリシスです。半導体デバイスでも電荷の蓄積によって起きるヒステリシス現象も見られるのですが、半導体そのものの物性にはヒステリシスは見られません。

第 2 章で、磁性体の磁気ヒステリシスは磁区を考えると説明できると書きました。バルクの磁性体の磁化曲線は磁区を考えて初めて説明できます。しかし、磁性薄膜の場合、単磁区磁性体のナノ粒子から構成されると、磁区に分かれていなくてもヒステリシスが見られるのです。実際、ハードディスクには、単磁区ナノ粒子からなる記録媒体が使われています。

実は、ヒステリシスのもとになっているのは**磁気異方性**なのです。特に最近のハードディスクは垂直磁気記録方式なので、垂直磁気異方性をもつ媒体材料が求められます。

第 1 章で、磁性体の「かたさ（磁化反転のしにくさ）」を表すのが保磁力で、保磁力が大きいとハード磁性体、小さいとソフト磁性体になると述べました。保磁力には磁気異方性が関わっているのですが、それだけでは説明できません。磁壁の核発生や、磁壁移動のピン止め（ピニング）などが関わっているのです。磁気記録媒体や永久磁石の開発では、磁気異方性の高い材料を探索するとともに核発生や磁壁移動を抑えるための技術的な工夫が行われています。

この章では磁気異方性や保磁力の起源を解き明かす作業を通じて磁気ヒステリシスのナゾに迫ります。

4.2 磁気記録とヒステリシス

コンピュータのストレージやテレビの録画に用いられているハードディスクでは、磁気ディスクという円盤状の記録メディア上の磁性薄膜に情報が記録されます。

図 4.1 は磁気ディスクの円周に沿ってどのように記録されているかを磁気力顕微鏡 (magnetic force microscope) によって画像化した映像です。図を見ると、白黒の縞模様が見られますが、これは記録メディアの表面に N、S の磁極が配列している様子を表しています。模式的に描くと図 4.2 のように、NS の向きが異なるたくさんの永久磁石が円周に沿ってならんで磁気のパターンを作っています。

ハードディスクではどうやって、このような磁気のパターンを記録できるのでしょうか。それを説明するキーワードが磁気ヒステリシスです。

図 4.3 は、磁性体の磁化 M を磁界 H に対して描いた磁化曲線です。消磁状態 ($H=0$, $M=0$) に磁界 H を加え増加したときの磁化 M の変化を初磁化曲線と呼びます。4.4 にくわしく述べるように、磁化はこの曲線に沿って増加し、ついには飽和します。いったん飽和したあと、磁界を減じるともとは戻らず、図の矢印で示すようなループを描きます。このように、外場をプラスからマイナスに変化させたときとマイナスからプラスに変化させたときで径路が異なりループが生じる現象をヒステリシスといいます。ヒステリシスループがあると、磁界が

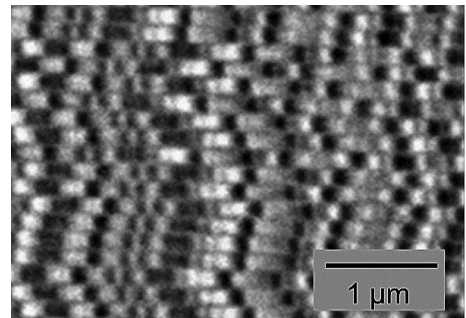


図 4.1 垂直磁気記録された記録磁区の MFM 像 (中央大学二本正昭先生のご厚意による)

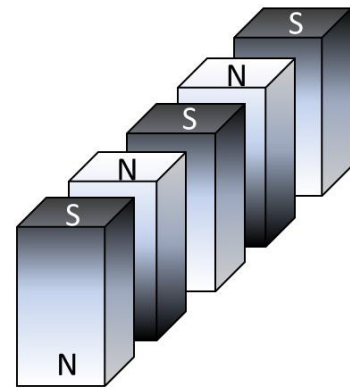


図 4.2 垂直磁気記録の模式図

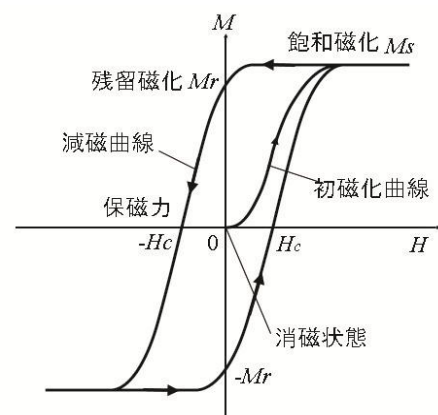


図 4.3 強磁性体の典型的な磁化曲線

0の時に正負2つの磁化状態をもちますから、この2つの値を1と0に対応させれば不揮発性の磁気記録ができるのです。

4.3 磁性以外にもあるヒステリシス

ヒステリシスは強誘電体の電界 E と分極 P の間にも見られます。図 4.4 は硫酸グリシン(TGS)という強誘電体の誘電ヒステリシスループです。ここでは電束密度 $D = \epsilon_0 E + P$ を縦軸に、 E を横軸にとってあります。強誘電メモリ(FeRAM)は強誘電体の残留分極 P_r を用いて情報を記録しています。

このように、安定な2つの状態があって、両者の間にはポテンシャルの障壁があり、閾(しきい)値を超えないと応答しない系を双安定系といいます。このような系ではヒステリシスを示します。

ヒステリシス現象は、機械系にも見られます。図 4.5 のように2つの歯車がかみ合っているとき、歯車1を左方向に回すときには歯車2はついてきますが、逆に右方向に回そうとすると、バックラッシュの角度だけ回転しないと、歯車2に回転が伝わりません。この場合も、歯車1が歯車2の右の壁にくっついた状態と、左の壁にくっついた状態という2つの安定状態があって、応答にバックラッシュという閾値動作があるためにヒステリシスが生じます。

” hysteresis ” の語源は、ギリシャ語で「遅れ」を表すことばで、外界の変化に対して応答が遅れることを意味しています。磁気ヒステリシスを磁気履歴ということがありますが、これは、hysteresis と history を混同した誤訳に基づくものだといわれています。

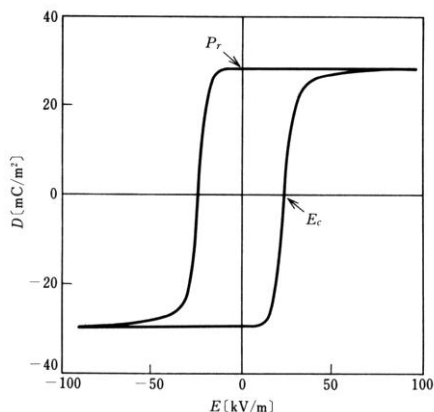


図 4.4 強誘電体硫酸グリシンの D-E ヒステリシス曲線 (佐藤勝昭編著：応用物性(オーム社 1991)p.134 による)

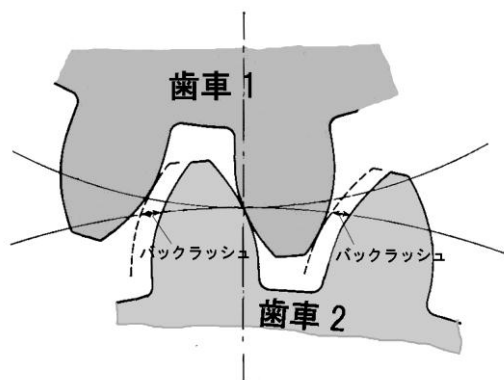


図 4.5 歯車もヒステリシスをもつ

4.4 初磁化曲線と磁区⁴⁾

図 4.6 は、初磁化曲線を示したものです。

図の A においては、第 2 章に紹介したように反磁界による静磁エネルギーを小さくしようとして磁区に分かれ全体の磁化がゼロになっています。これを磁気光学効果による磁区イメージで表したのが図 4.7(a)です。

いま、磁化容易方向に磁界を加える場合を考えます。図 4.6 の初磁化曲線の B 点に相当する磁界 H_B より弱い磁界を加えた場合、磁化は磁界とともに緩やかに増加していきます。磁化曲線 A→B の変化（初磁化範囲）は可逆的で、磁界をゼロにすると磁化はゼロに戻ります。この振る舞いは、図 4.7(b)に示すように磁壁 (domain wall: 磁区と磁区の境界) が動いて、磁界の方向の磁化をもつ磁区が広がるとして説明できます。

H_B より大きな磁界を加えると、磁化曲線は急に立ち上がります。この領域では、磁化は非可逆的に変化します。磁壁がポテンシャル障壁を越えて移動すると磁界を減じても元に戻れないのです。この領域（図 4.6 の B→C、図 4.7(c)）を不連続磁化範囲といいます。磁化曲線 B→C を拡大すると多数の小さい段差 (バルクハウゼンジャンプ) が見られます。

磁界が H_C を超えると、磁化の増加が緩やかになります。この領域では図 4.7(d)に示すように磁区内の磁化が回転しているので、回転磁化範囲といいます。そして、ついには図

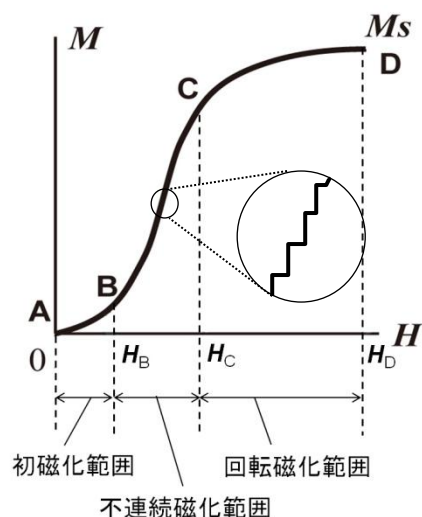


図 4.6 初磁化曲線

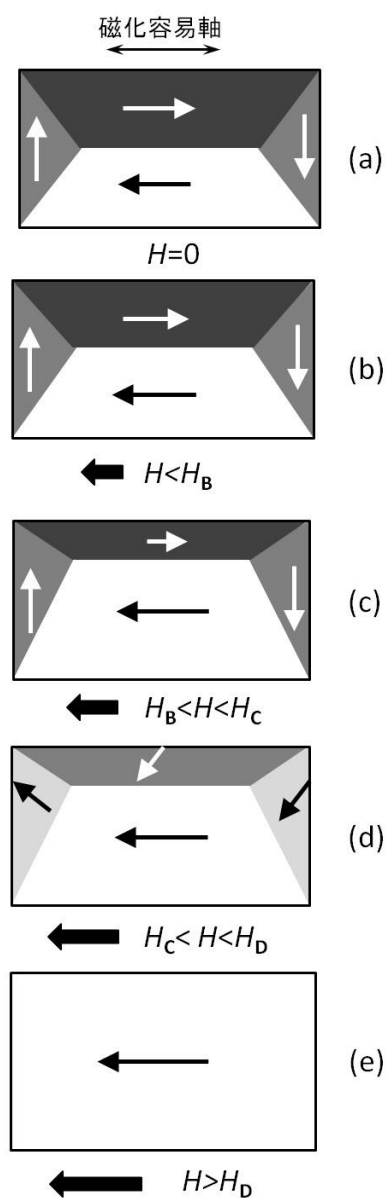


図 4.7 初磁化曲線の磁壁移動・磁化回転による説明

4.6 の D のように磁化は飽和します。これは、図 4.7(e)に示す単一磁区になったことに対応します。このときの磁化を飽和磁化と呼び、 M_s と書きます。添字 s は飽和を意味する英語 (saturation) の頭文字です。

初磁化曲線をたどっていったん飽和したあと、磁界を取り去っても、図 4.3 に示すように磁化は 0 に戻りません。磁化は有限の値をもちます。このときの磁化を残留磁化といい、 M_r と書きます。添字 r は残留磁化を表す英語 (remanence) の頭文字です。

Q&A

Q4.1: 初磁化状態にあった磁性体をいったん飽和させると、磁界をゼロにしても元の状態に戻らないとありましたが、どうすれば元の状態に戻せるのですか。

A4.1: 交流消磁法によって戻すことができます。

交流磁界を加え、その振幅を徐々に小さくしていくと図 4.8 のように、ヒステリシスループがスパイラル状に小さくなり、ついには初磁化状態に戻るのです。

ブラウン管式のカラーモニターでは、電子ビームのガイドであるシャドウマスクが地磁気の影響を受けて磁化し色むらが生じるので、これを防ぐために、スイッチオンの際に画面の周辺に巻いたコイルに数 ms で漸減する交流電流を流し消磁していました。

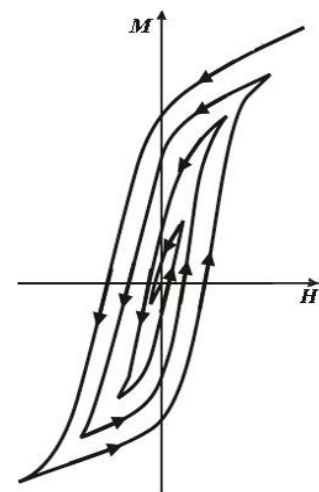


図 4.8 交流消磁の消磁過程

4.5 磁気異方性^{1,2,3)}

磁性体が初磁化曲線や磁気ヒステリシス曲線のような不可逆な磁化過程を示す原因のうち最も重要な原因は磁気異方性 (magnetic anisotropy) です。強磁性体は、その形状や結晶構造・原子配列に起因して、磁化されやすい方向 (磁化容易方向) を持ちます。これを磁気異方性と呼びます。

4.5.1 形状磁気異方性

第2章で、形状によって反磁界の大きさが変わるということを示しました。針状結晶は長軸方向と短軸方向で反磁界が異なることによって、長軸方向が磁化容易方向になります。薄膜では面内方向には反磁界がありませんが、面直方向には大きな反磁界が働きます。このため、面内が磁化容易方向になります。

4.5.2 結晶磁気異方性

結晶において、特定結晶軸が磁化容易方向になる性質を結晶磁気異方性といいます。Coは六方晶なので、c軸が容易軸となる一軸異方性を示します。一方、Feは立方晶なので、誘電率や導電率については等方性ですが、磁化に関しては図4.9に示すように異方性をもち、 $\langle 001 \rangle$ が容易方向、 $\langle 111 \rangle$ が困難方向です。

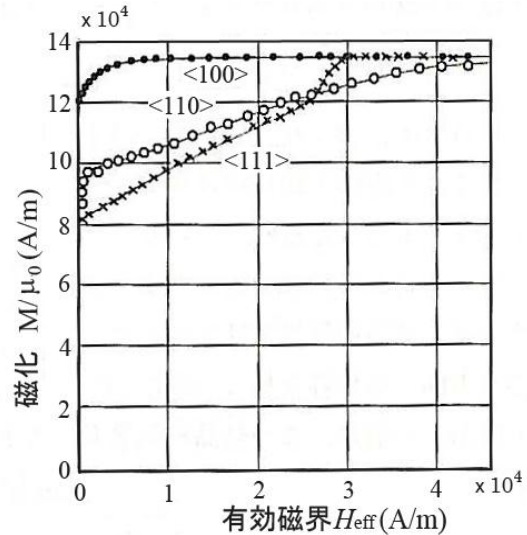


図 4.9 Feの磁化曲線の結晶方位依存性 (Kaya による。佐藤勝昭 編著: 応用物性 p.209)

磁化容易方向を向いている磁気モーメントを磁化困難方向に向けるのに必要なエネルギーのことを異方性エネルギーとよびます。

一軸異方性の磁性体に磁化容易方向から角度・だけ傾けて外部磁界を加えたときの異方性エネルギー E_u は、

$$E_u = K_u \sin^2 \theta \quad (4.1)$$

で与えられます。 K_u は異方性定数で、単位は $[J/m^3]$ です。異方性エネルギーを θ の関数として表したのが Fig.10 です。 $K_u > 0$ のとき異方性エネルギーは $\theta = 0^\circ, \pm 180^\circ$ ($[100]$ 方向) のとき極小値を取り、 $90^\circ, -90^\circ$ ($[110]$ 方向) で極大値をとります。

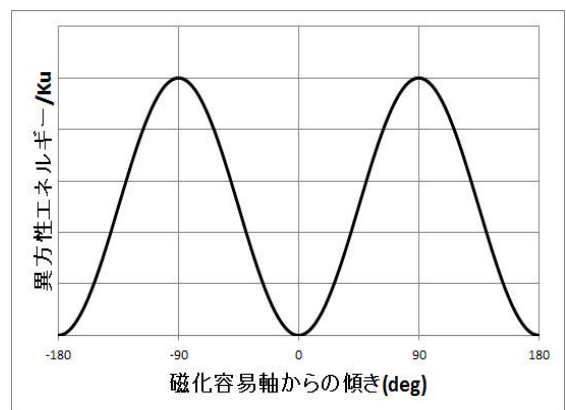


図 4.10 磁化容易軸からの傾きと磁気異方性エネルギーの関係

いま、磁化容易軸から磁界を小角度

$\Delta\theta$ だけ傾けたときの復元力を求めると $F = \partial E_u / \partial \theta = Ku \sin 2\Delta\theta \sim 2Ku\Delta\theta$ となります。磁化 M_0 に対して磁化容易軸から $\Delta\theta$ だけ傾けた方向に磁界を印加して異方性と同じ復元力を与えるとき、この磁界 H_K を異方性磁界といいます。このときの力は

$$F = \partial E / \partial \theta = -\partial M_0 H_K \cos \Delta\theta / \partial \theta = M_0 H_K \sin \Delta\theta \sim M_0 H_K \Delta\theta$$

となりますから両者を等しいと置いて、

$$H_K = 2K_u / M_0 \quad (4.2)$$

が得られます。

異方性磁界の実際の値はどれくらいでしょう。六方晶の Co の単磁区微粒子では、磁化容易方向の磁気異方性エネルギーは $K_u = 4.53 \times 10^5$ [J/m³]、磁化は $M_0 = 1.79$ [Wb/m²]なので、 $H_K = 5.06 \times 10^5$ [A/m] となります。cgs-emu 単位系では 6.36 [kOe]です。

4.5.3 誘導磁気異方性

磁性体の成長時に誘導される磁気異方性です。磁界中で成膜する場合、基板結晶と格子不整合のある薄膜を成膜する場合、スパッタ成膜の際に特定の原子対が形成される場合などがあります。

たとえば、光磁気記録に用いるアモルファス希土類遷移金属合金薄膜 (たとえば TbFeCo) は、垂直磁気異方性を示します。アモルファスは本来等方的なのに異方性が生じるのは、スパッタ時に面直方向に希土類の原子対が生じることが原因とされます。さらに、希土類を系統的に変えると軌道角運動量に対応して磁気異方性に変化が見られることから単一原子の磁気異方性も重要な働きをしていると考えられます。

Q&A

Q4.2:結晶磁気異方性はなぜ起きるのですか

A4.2:スピン軌道相互作用があるためです。結晶磁気異方性があるということは、スピンの結晶の対称性を感じているということを意味します。そのメカニズムには、古典的な磁気双極子間に働く静磁的な相互作用と、スピン角運動量と軌道角運動量の間に関与する量子的なスピン軌道相互作用のいずれかが考えられますが、多くの研究の結果、磁気双

極子相互作用は実測値の 1/100 以下の大きさであり、磁気異方性発現の原因にはなり得ないことが明らかになっています²⁾。

遷移金属の軌道磁気モーメントは消失しているとされていますが、実際にはわずかながら生きています。hcp 構造の Co について、XMCD(X 線磁気円二色性)を使って求めた軌道磁気モーメントの実験値はおよそ $0.15\mu_B$ です。第 1 原理(近似や経験的なパラメータ等を含まない)バンド計算から求めた理論値はおよそ $0.08\mu_B$ で実験値の約半分となっていますが、軌道が生き残っていることを示しています。

第 1 原理計算で磁気異方性を求めることは大変むずかしいとされます。Ry(リドベリ=13.6eV)単位のエネルギー固有値の差をとって μeV の異方性を求めなければならないからです。

垂直磁気記録材料として期待がかかる L1₀ 構造の FePt については、 $5 [MJ/m^3] \rightarrow 0.8 [meV/Fe]$ という大きな磁気異方性が実験から得られていますが、第 1 原理計算から求めた理論値も $2.75 [meV/Fe]$ とやや大きい数値ながら傾向を説明できています。なお、hcp-Co の磁気異方性の値 $4.1 \times 10^5 [J/m^3] \rightarrow 45 [\mu eV/atom]$ を第 1 原理計算から説明する試みはうまくいっていないようです⁵⁾。

Q&A

Q4.3: Fe は立方晶で等方的なのに、図 4.9 の磁化曲線はなぜ結晶方位によって折れ曲がりかたが違うのですか？

A4.3: 磁壁移動のしかたが方位によって異なるのです¹⁾。[100]方向

に磁界を加えると、図 4.11 に示すように磁界方向に磁化を向けている磁区の体積が増加するように 180° 磁壁や 90° 磁壁が移動して、ついに単磁区になって飽和磁化状態になります。

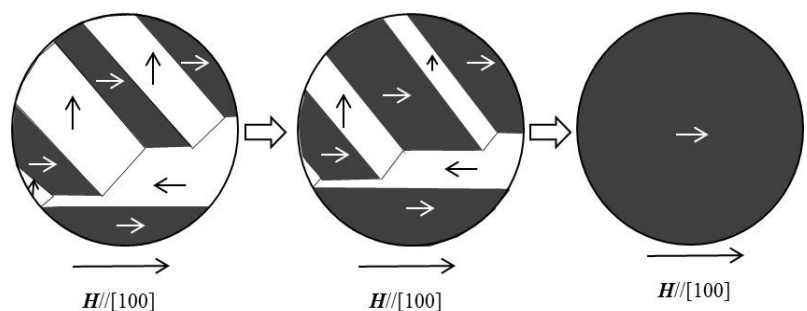


図 4.11 Fe[100]方向に磁界を印加した時の磁壁移動と磁気飽和。弱い磁界で飽和磁化に達する

磁壁移動を妨げるエネルギー障壁がなければ、この磁壁移動は極めて弱い磁界で終了します。これが図 4.9 の[100]方向の磁化曲線に対応します。

一方、磁界を[100]方位から 45° に傾いた[110]に加えた場合、図 4.12 のように[100]およびそれに垂直な[010]方向の磁化をもつ磁区は等価ですから、両磁区の

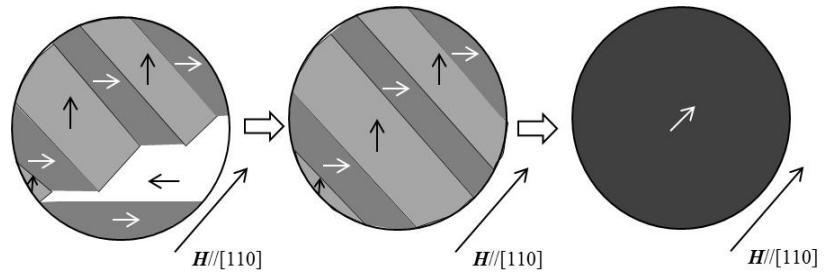


図 4.12 Fe[110]方向に磁界を印加した時は、磁壁移動によって[100]磁区と[010]磁区が埋め尽くし磁化が $M_s/\sqrt{2}$ をとった後、磁化回転が起きて飽和磁化状態に達する。

体積を増加するよう磁壁が移動し、極めて弱い磁界によってこの2種類の磁区のみで埋められます。このときの H 方向の磁化成分は飽和磁化 M_s の $1/\sqrt{2}=0.71$ です。磁界を増加すると磁化は縦軸から離れ磁化回転しながら飽和に向かいます。これが、図 4.9 の[110]方向の磁化曲線です。

磁界を[111]方向に加えた場合、[100]、[010]、[001]の3方向の磁化をもつ磁区で埋められます。この場合の図は省略しますが、磁化が縦軸から離れ、磁化回転に移るのは磁化が $M_s/\sqrt{3}$ のところです。

4.6 保磁力のなぞ⁶⁾

残留磁化状態から逆方向に磁界を加えると、図 4.3 の第 2 象限のように、磁化は急激に減少します。これを減磁曲線といいます。減磁曲線が横軸と交わる（磁化が 0 になる）ときの磁界を保磁力といい、 H_c と書きます。添字 c は保磁力を表す英語 (coercivity) の頭文字です。

Coercive とは強制的なという意味で、磁化をゼロにするために無理矢理加えなければならない磁界という意味です。

単純に考えると、大きな磁気異方性をもつ磁性体では異方性磁界 H_K が大きいので、保磁力 H_c も大きいと考えられるのですが、実際に観測される保磁力は磁気異方性から期待されるものよりかなり小さいので

す。保磁力は作製法に依存する構造敏感な量で、その機構は現在に至るまで完全には解明されていないのです。ここでは保磁力についての考え方を紹介するにとどめます。

4.6.1 単磁区ナノ粒子集合体の保磁力

第2章で、ナノサイズの磁性微粒子では単磁区になっていると述べました。このような単磁区微粒子の集合体の系を考えます。単磁区粒子では、磁壁移動がないので磁化過程は磁化回転のみによります。図

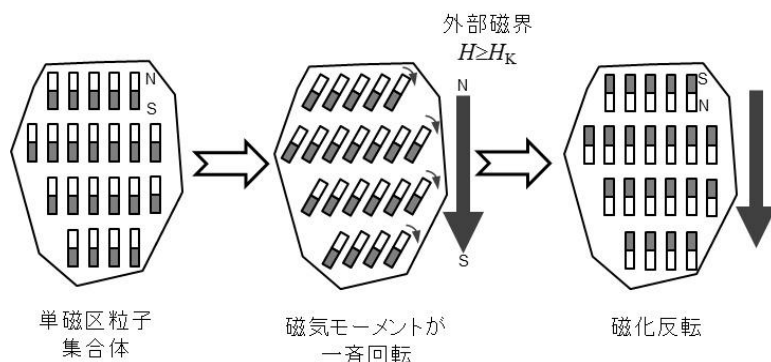


図 4.13 単磁区粒子集合体における反転機構の模式図

4.13 に示すように、材料内のすべての磁気モーメントが一斉に回転する場合の磁化過程を記述するのがストーナー・ウォルフアースのモデルです。

この場合、磁化容易軸に反転磁界を加えたときの保磁力 H_c は 4.5 節の異方性磁界 H_K に等しいと考えられ、

$$H_c = \frac{2K_u}{M_0} \quad (4.3)$$

で与えられます。

4.6.2 磁壁の核発生がある場合の保磁力

異方性の大きな磁性体でも、いったん磁壁が導入されると、外部磁界で容易に動くことができ、磁化反転が起きやすくなります。図 4.14 にこの場合の磁区の様子を示します。反転核が発生する外部磁界は、理想的には異方性磁界 H_K に等しいはずですが、

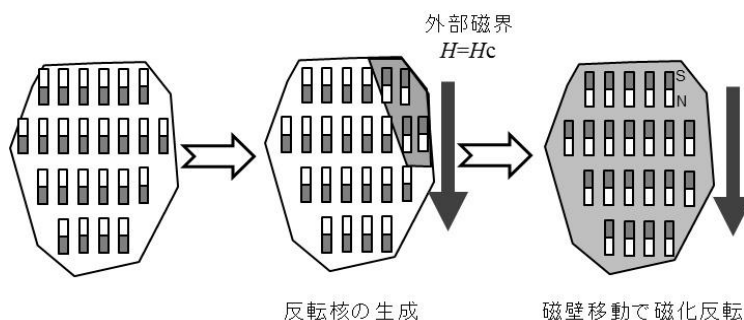


図 4.14 核生成型磁性体における反転機構の模式図

粒界の一部で異方性磁界が低下していたり、反磁界が局所的に大きくなっていたりすることで、

H_c は H_K よりも小さくなっています。式で書くと、

$$H_c = \alpha H_K - NM_0 \quad (4.4)$$

ここに α は異方性磁界の局所的低下を表す因子 ($\alpha < 1$)、 N は第 2 章で述べた反磁界係数ですが、隣接する結晶粒からの影響も受けた値になっています。

ハード磁性材料にとっては磁壁の核発生をいかに抑えるかがキーになります。ネオジウム磁石 (Nd-Fe-B) では、結晶粒界付近での反転核の発生を抑えるために結晶粒間に異方性磁界の大きな Dy を拡散させて界面の異方性を高めて、核発生を抑えています。

4.6.3 磁壁移動を妨げるサイトがある場合の保磁力

ピンニングサイトがあると、図 4.15 に示すように、磁壁はそこにトラップされていますが、いったんそのサイトから脱出すると磁化反転が進行し、第 2 のピンニングサイ

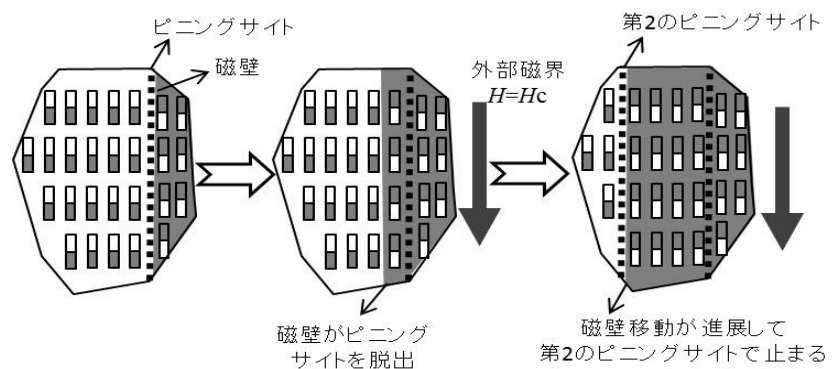


図 4.15 ピンニング型磁性体の反転機構の模式図

トで磁壁がトラップされて止まります。ピンニングサイトと周りとの磁壁のエネルギーに差があることがトラップされる原因です。このエネルギーの差は異方性エネルギーの差であると考えられます。SmCo 磁石はこのタイプであるとされています。ピンニングサイトは結晶粒界、格子欠陥や不純物などによってもたらされるため、材料作製プロセスに依存します。

4.7 残留磁化のなぞ

磁気ヒステリシスにおいて飽和に達したのち磁界をゼロにしても残っている磁化を残留磁化ということは 4.4 に述べました。飽和磁化に対する残留磁化の比を角形比と呼び、磁気記録においても永久磁石においてもこれが 1 に近いほどよいとされます。残留磁化状態とはどんな状

態なのでしょうか。

磁氣的に飽和した単磁区の状態から磁界を減じるときの磁区の様子を模式的に表したのが図 4.16 です。

図 4.16(a)の単磁区状態は磁極が生じ反磁界によって静磁エネルギーが高く不安定なのですが、外部磁界によって無理やり単磁区にされているのです。

従って、外部磁界を減じると、反磁界を減じるさまざまな磁化方向の磁区が核発生しようとしますが、4.6

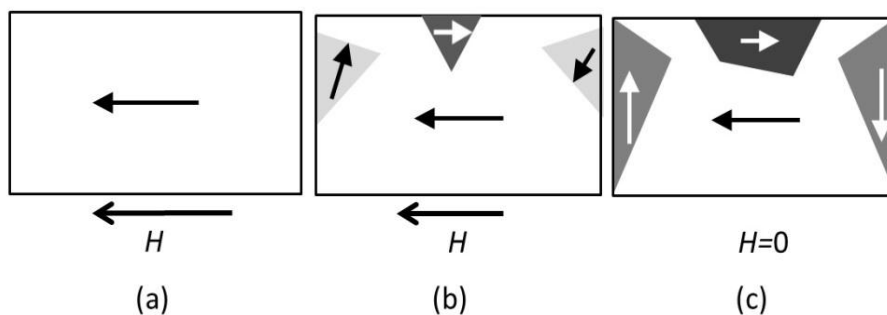


図 4.16 磁気飽和状態から磁界を減らしていくと、さまざまな磁化方向の磁区が核発生し、成長するが、もとの状態には戻れない。

に述べたように磁気異方性が強いと核発生が抑制されます。

いったん核ができると磁壁移動と磁化回転によって図 4.16(b)のような状態になります。ここで、磁壁のピニングサイトがあると逆方向の磁区は十分に成長できず、磁界をゼロにしても図 4.16(c)のような磁化は打ち消されないで残ると考えられます。これが残留磁化です。

4.8 アステロイド曲線ってなに？

図 4.17 に示すのは、単磁区磁性体における磁化反転の臨界磁界曲線（いわゆるアステロイド曲線）です。

図 4.17 の横軸は磁界の磁化容易方向の成分 $H_{//}$ 、縦軸は磁化困難方向の成分 H_{\perp} です。この曲線は、

$$H_{//}^2 + H_{\perp}^2 = H_K^2 \quad (4.5)$$

で表され、アステロイド曲線と呼ばれます。

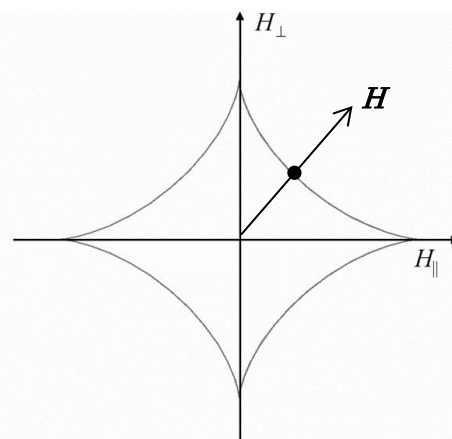


図 4.17 磁化反転の臨界磁界曲線

単磁区構造の磁性体において磁化反転が磁化回転によっておきるとして導かれます。印加磁界 H がこの曲線で囲まれた領域の内部であれば磁化は安定ですが、 H と曲線の交点(黒丸)では磁化が不安定になり、磁化反転が起きます。

この曲線を最近よく見かける

のは、スピントロニクス分野で電流磁界型 MRAM における反転磁界を求めるところに使われているからです。

図 4.18 に示すように MRAM ではビット線、ワード線の 2 つの線に電流を流して、その電流がつくる磁界を利用してフリー層の磁化を反転させますが、ワード線に流す電流が作る磁界は TMR(トンネル磁気抵抗)素子の磁化容易方向、ビット線の磁界は磁化困難方向に印加されます。合成した磁界が図 4.17 の臨界磁界を超えれば磁化反転が起きるのです。

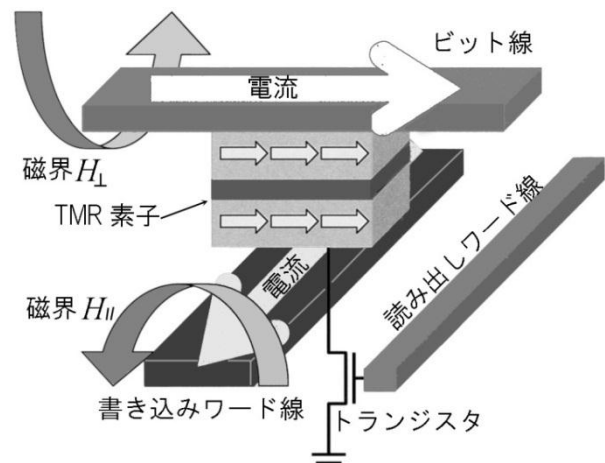


図 4.18 MRAM の模式図

Q&A

Q4.4: 磁化反転の臨界磁界はどうやって導くことができるのですか

A4.4: 磁気異方性エネルギーと磁界中の磁化のエネルギーの和が不安定になるときの磁界の値を計算します。

図 4.19 に示すように、 x 軸が磁化容易方向であるような磁性体を考え、磁化容易軸から θ だけ傾いた方向に磁界を印加します。このとき、磁化 M_s は磁化容易軸から α だけ傾いているとします。磁性体の持つエネルギー E_u は次式で表されます。

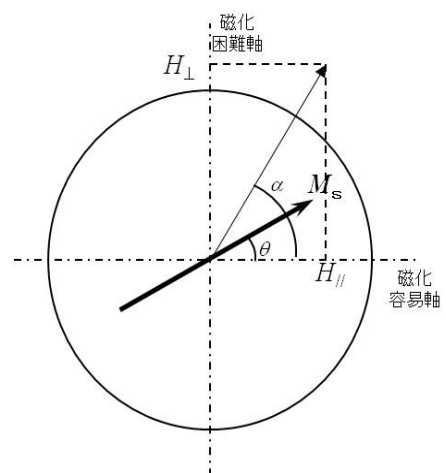


図 4.19 単磁区磁性体の磁化回転メカニズムを理解するための模式図

$$E_u = K_u \sin^2 \theta + M_s H \cos(\alpha - \theta) = K_u \sin^2 \theta + M_s H_{\parallel} \cos \theta - M_s H_{\perp} \sin \theta \quad (4.6)$$

(4.6)が極小になる条件および不安定になる条件は

$$\frac{\partial Eu}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial^2 Eu}{\partial \theta^2} = 0$$

$$\text{これより } (2K_u/Ms)\sin\theta\cos\theta - H_{\parallel}\sin\theta - H_{\perp}\cos\theta = 0$$

$$\text{および } (2K_u/Ms)(-\sin^2\theta + \cos^2\theta) - H_{\parallel}\cos\theta + H_{\perp}\sin\theta = 0 \text{ を得ます。}$$

ここで $H_K = 2K_u/Ms$ と置き、連立して解くことによって

$$H_{\parallel} = -H_K\cos^3\theta, \quad H_{\perp} = H_K\sin^3\theta \quad (4.7)$$

が得られます。 $\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$ を用いると、式(4.5)が導かれました。

これをプロットしたのが図 4.17 です。

4.9 磁化の緩和現象：HDDの記録はだいじょうぶ？

磁気記録の高密度化はとどまるところを知りません。現在では、実験室レベルで $1[\text{Tb}/\text{in}^2]$ すなわち 1 インチ四方に 10^{12} ビットの面内記録密度が実現しています。この記録密度を 1 ビットあたりのサイズになおすと、なんと、1 辺 25 [nm] の正方形に 1 ビットとなります。

普通の記録媒体に使われる磁性体の薄膜は、図 4.20 に示すような互いに分離された直径数 nm の結晶粒の集合体で、黒と灰色で示すように磁気記録されています。1 つのビットに数個の結晶粒が含まれていることがわかります。結晶粒の 1 つ 1 つは非常に小さい体積しか持ちません。たとえば結晶粒の直径が 2 nm で高さが 5 nm の円柱だとすると、 $V \sim 63[\text{nm}^3] = 6.3 \times 10^{-26}[\text{m}^3]$ の体積しかありません。磁気異方性定数が Co の値 $0.41[\text{MJ}/\text{m}^3]$ としますと、 $K_u V \sim 2.58 \times 10^{-20}[\text{J}] \sim 161[\text{meV}]$ の異方性エネルギーしかありません。

室温の熱擾乱 $kT \sim 25\text{meV}$ があると、強磁性磁化があたかも常磁性体の磁気モーメントのように揺らいで減磁します。これが超常磁性状態です。上の図の黒いモザイクのピースが、歯が抜けるように 1 つずつ反転していき記録は保持できないのです。これを超常磁性限界とび、記録密度向上に立ちはだかる大きな障壁にな

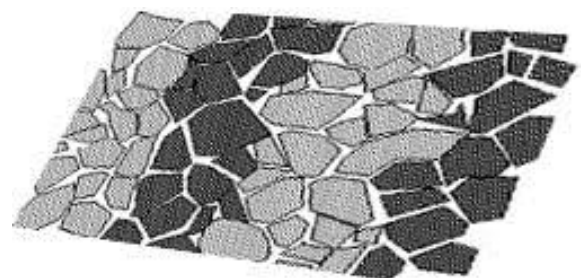


図 4.20 ハードディスクの媒体は多数の磁性ナノ粒子からできている。

っています。

磁気記録が 10 年間安定であるためには、 $K_u V/kT$ が 60 以上ほしいといわれています。 K_u の大きな Co でも $K_u V/kT \sim 6.4$ ですから記録の保持には不十分であり、もっと異方性の大きな FePt などの開発が進められているのです。

第 4 章のまとめ

今回は、磁性体を特徴付けている磁気ヒステリシスのナゾに迫りました。ヒステリシス現象は強誘電体の自発分極にも見られ、双安定な状態間の遷移に障壁があると生じる一般的な現象であることも学びました。

磁化曲線には、初磁化曲線、ヒステリシスループという非線形で非可逆な現象をともなっており、最も重要な物理量は磁気異方性であるが、磁壁移動のピニングも重要であるということも学びました。

磁性体を応用するには、磁気ヒステリシスにともなう保磁力、残留磁化などを制御しなければなりません。形状・サイズ・作製法・加工法などに依存する構造敏感な量であるため、現在に至るまで完全にはナゾが解けていないことも学びました。

磁区や磁壁の微視的な計測法がすすみ、理論的な解析法が開拓されれば、いつかこれらのナゾが完全に解明される日がくると信じています。この分野に参入された若い研究者たちに期待します。

第 4 章の参考書

- 1) 近角聡信著:強磁性体の物理(下),裳華房,1984.
- 2) 志村史夫監修/小林久理眞著:したしむ磁性,朝倉書店,1999.
- 3) 高梨弘毅著:磁気工学入門—磁気の初歩と単位の理解のために—(現代講座・磁気工学),共立出版,2008.
- 4) 佐藤勝昭編著:応用物性,オーム社,1991.第 5 章(高橋研執筆部分)
- 5) P.M.Oppeneer:Handbook of Magnetic Materials Vol.13 (ed. K.H.J.Buschow), North-Holland, Chap.3,2001.
- 6) 西内武司:ハード磁性材料(永久磁石の基礎と応用),第 31 回 MSJ サマースクール「応用磁気の基礎」テキスト,日本磁気学会,2007.

第 5 章 弱い磁性も使いよう

まぐねの国の探索。この章では通常は非磁性体として扱われる弱い磁性しか示さない材料（反強磁性体、常磁性体）について学びます。弱い磁性もそれ自身、あるいは、強磁性体と組み合わせることによって、大きな働きをします。

5.1 ほとんどの物質は弱い磁性しか示さない

これまでは、遷移金属や希土類を含み、室温で自発磁化を持つ強い磁性体のみを扱ってきました。

表 5.1 室温付近で強磁性を示す元素

元素名(記号)	α 鉄 (Fe)	コ バ ル ト (Co)	ニッケル(Ni)	ガドリニウム (Gd)
Tc(K)	1043	1388	627	292

表 5.2 室温以下で強磁性を示す元素

元素名(記号)	テルビウム (Tb)	ディスプロシウム (Dy)	ホロミウム (Ho)	エルビウム (Er)	ツリウム (Tm)
Tc(K)	224	85	20	19.6	25

元素のうち、室温付近で強磁性を示すのは、表 5.1 に示すように Fe, Co, Ni と Gd のたった 4 つしかありません。表 5.2 に示す低温で強磁性になる元素 Tb, Dy, Ho, Er, Tm を含めても強磁性元素は 10 程度です。これ以外の元素は、反強磁性のように全体としての磁化が打ち消しているとか、常磁性、反磁性など磁気秩序をもたない弱い磁性しか示さないのです。遷移金属や希土類を含む化合物や合金についても、ほとんどの物質は、室温では弱い磁性しか示さないのです。

しかし、その弱い磁性が役にたつことがあります。とくに、スピントロニクス・デバイスに反強磁性が重要な位置づけをもつようになり注目

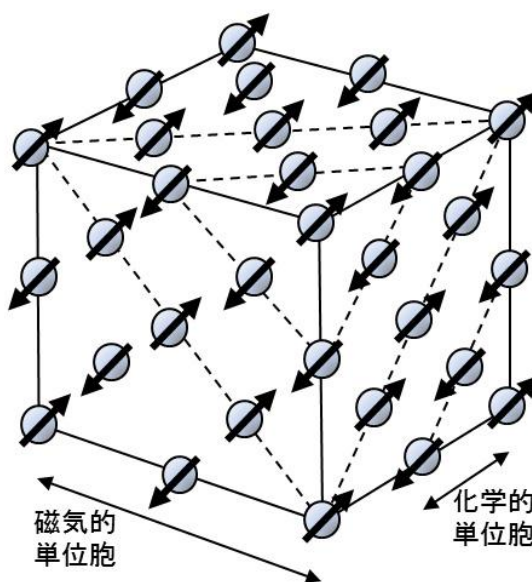
をみつめています。また、常磁性体の磁気モーメントの電磁波応答である磁気共鳴は分析技術や医療診断技術としてなくてはならない存在になっています。今回は、反強磁性・常磁性に焦点を当てて述べます。

5.2 反強磁性

スピントロニクスでにわかに注目を集める反強磁性。この節では反強磁性の磁氣的性質と応用について解説します。

5.2.1 反強磁性体とは

図 5.1 に酸化マンガン MnO のスピン構造 ($T=80\text{K}$) 掲げます。Mn は面心立方格をつくっており、Mn の磁気モーメントは図に示すようにちんと規則的にならなですが、 $[111]$ 面に平行で隣りう面のスピンは逆向きになっています。この結果、自発磁化はゼロになります。磁氣的単位胞は化学的単位胞の 8 倍体積があります。



を
子
モ
き
ま
合
ら
磁
単
の

図 5.1 中性子回折で決定された MnO の低温におけるスピン構造

このように、局所的に磁気モーメントが存在するが、全体としては打ち消していて、自発磁化をもたないような磁性体を反強磁性体 (antiferromagnet) といいます。反強磁性の存在を提唱・定式化したのはネールで、1936年のことでした¹⁾。ネールに因んで、反強磁性磁気秩序を失う温度をネール温度とよび T_N と表記します。MnO では、 $T_N=116\text{K}$ です。この温度以下では反強磁性ですが、116K 以上では磁気秩序は消滅して常磁性になります。

Q&A

Q5.1:反強磁性にはどんなものがあるのですか

A5.1: 表 5.3 によく知られている反強磁性体の一部を一覧表にして示します。実は、遷移金属の化合物の大部分は反強磁性であって、自発磁化を示すものはむしろ少数派なのです。酸化物の反強磁性はよく研究され確立していますが、金属・合金の反強磁性については、必ずしも十分に解明されているとはいえません。

表 5.3 反強磁性体の一覧

	物質	結晶構造	転移温度 T_N (K)	ワイス温度 θ (K)	磁性原子あたり μ_B	導電性
酸化物	Cr_2O_3	三方	318	1070	3.0/Cr	絶縁性
	MnO	面心立方	116	610	5.0/Mn	絶縁性
	Fe_2O_3	面心立方	948	2940	5.0/Fe	絶縁性
	CoO	面心立方	291	270	3.8/Co	絶縁性
	NiO	面心立方	530	2100	2.0/Ni	半導体
硫化物	α MnS	面心立方	165	528	5.0/Mn	半導体
	CuFeS ₂	体心正方	823		3.85/Fe	半導体
フッ化物	MnF ₂	体心立方	67.3	115	5.0/Mn	絶縁性
	FeF ₂	体心立方	394	133	4.0/Fe	絶縁性
金属	Cr	体心立方	311		SDW0.4/Cr	金属
	α Mn	体心立方的	95		1.96,1.78, 0.60,0.25/Mn	金属
合金	AuMn	単純立方	825		4.2/Mn	金属
	MnPt	面心正方	975		4.3/Mn	金属
	MnPd	面心正方	780	190	4.4/Mn	金属
	γ FeMn	面心立方	550		1.7/average	金属
	γ IrMn	面心立方	600-700		2.5/Mn	金属

注 1: ワイス温度: 局在電子系反強磁性体の T_N における常磁性磁化率はキュリーワイスの式 $\chi=C/(T+\theta)$ で表すことができ、 θ をワイス温度といいます。 $1/\chi$ を T に対してプロットしたとき直線になりますが、この直線を T_N 以下まで外挿すると、 $T=-\theta$ で T 軸を横切ります。

注 2: 合金の反強磁性体のネール温度、原子あたりボーア磁子の数値は文献値にばらつきがあり、代表的なものを掲げています。

Q2: 反強磁性はなぜ生じるのですか

A2: 絶縁性の反強磁性体と金属伝導性の反強磁性体とではメカニズムが異なります。表 5.4 の 6 列目に見られるように、絶縁性の磁性体では、遷移金属 1 原子あたりの磁気モーメントはほぼ価数から決まる

整数値を示すので、局在電子系であると考えられます。一方、金属的導電性磁性体では、原子あたりの磁気モーメントは非整数値をとり、遍歴電子磁性体だと考えられます。

局在電子系の反強磁性は、隣接するスピンの逆方向に整列する交換相互作用 J が負であるとして、第3章に述べたのと同様の分子場理論で説明することができます。 J が負になる理由は、第3章の付録3Bに紹介した超交換相互作用で説明されます。

遍歴電子反強磁性はちょっと複雑です。特にCrの磁性はスピン密度波(SDW)状態といって、図5.2(a)に示すように電子のスピンの大きさと向きが波状に空間分布している状態です。このため全体としての磁化は打ち消しており一種の反強磁性となっています。スピン密度の波の周期は、結晶格子の周期と一致しておりません。これをインコメンシュレートといいます。なぜこのような磁性が生じるかは、 k 空間表示のバンド構造におけるネスティングという現象を考えて初めて説明されます²⁾。Crのフェルミ面には、図5.2(b)に模式的に示すように、電子フェルミ面とホールフェルミ面が存在しており、両者は逆格子空間での波数ベクトル $Q=(\pi,0,0)/a$ (逆格子の1/2)だけシフトすると重なるのです。これによって Q で決まる反強磁性が生じます。つまり電子のスピン密度は Q の逆数の周期で変調された波になっているのです。これがSDW状態です。

Crでは Q がわずかに $(\pi,0,0)/a$ からずれており、SDWの周期 λ は格子の周期 a とずれているのです。不純物を添加すると、反強磁性状態が安定化します。

反強磁性半導体である黄鉄鉱 CuFeS_2 の

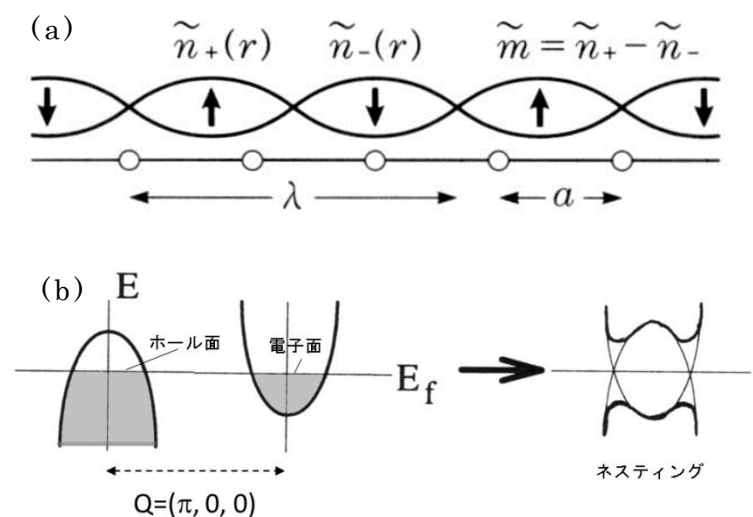


図 5.2 (a) Cr のスピン密度波状態
(b) k 空間でのネスティング

Fe 原子あたりの磁気モーメントは組成式 $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}^{2-}_2$ から期待される $5\mu_B$ よりはるかに小さい $3.85\mu_B$ しかありません³⁾。CuFeS₂ の Fe の 3d 電子状態は S の 3p 電子と混成して硫化物イオンから Fe に電荷移動した状態が基底状態になっており、Fe はもはや純粹の 3 価ではなくなっています。バンド計算結果によれば、反強磁性が基底状態となり、Fe サイトのモーメントは $3.88\mu_B$ しかないということが導かれました⁴⁾。CuFeS₂ の反強磁性は遍歴電子磁性の一種として解釈できるのです。

5.2.3 応用の道はスピバルブによって拓かれた

反強磁性体は自発磁化をもたないので、反強磁性を積極的に応用するという発想は 20 世紀後半になるまでほとんどなく、化合物、金属、合金などのさまざまな物質において、その磁気構造や磁気物性が基礎的な興味から研究されるだけの地味な存在でした。

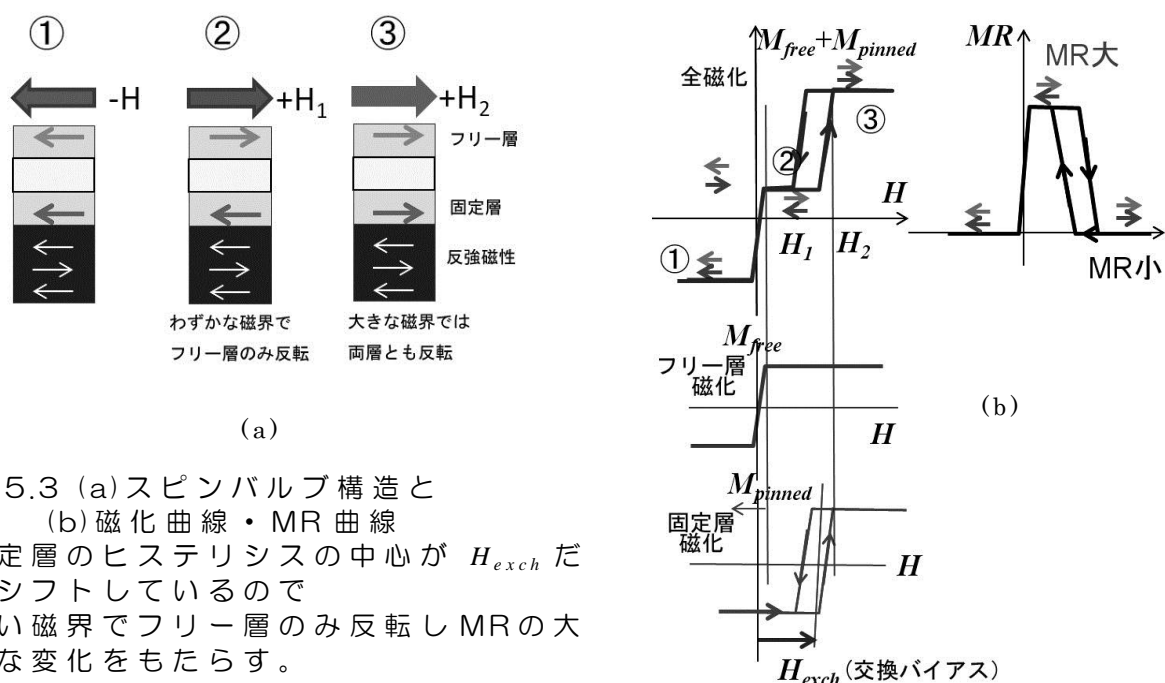


図 5.3 (a)スピバルブ構造と (b)磁化曲線・MR 曲線
 固定層のヒステリシスの中心が H_{exch} だけシフトしているので
 弱い磁界でフリー層のみ反転し MR の大きな変化をもたらす。

ところが、IBM が磁気ヘッド用 GMR 素子「スピバルブ」を開発したことによって、反強磁性体がにわかに応用技術者の注目を集めることとなりました⁵⁾。

スピバルブでは、図 5.3(a)に示すように非磁性体を 2 つのソフト磁性体電極ではさんだ構造をとります。電極の一方は、外部磁界で容易

に磁化方向を変えることができるフリー層、もう一方は、外部磁界を加えても弱い磁界では反転しない固定層（ピン止め層）とします。

ソフト磁性体を固定層にするために反強磁性体と接合して交換結合によってヒステリシスの横軸をシフトし、弱磁界で急峻な磁気抵抗特性を得ているのです。

スピバルブになじみのない方のために、その動作を図 5.3(b)を使って説明しましょう。図の右下にフリー層の磁化曲線と固定層の磁化曲線が描かれています。フリー層の磁化曲線の中心は磁界ゼロにあります。固定層の磁化曲線は H_{exch} (交換バイアス)だけゼロからずれたところに磁化曲線の中心があります。この交換バイアスを与えているのが、図(a)で黒く描いた反強磁性体の働きなのです。

2つの層の磁化をあわせた磁化曲線は、図(b)の上のようになります。フリー層と固定層の磁化は、領域①では平行、領域②では反平行、領域③では再び平行になり、磁気抵抗 MR は図(b)の右に示すように領域②で大きく、領域①、③で小さいのですが、固定層の磁化曲線のシフトのおかげで、ゼロ磁界の付近で MR が急峻に立ち上がり、感度のよいセンサーになっています。これがスピバルブの原理です。

「強磁性体の物理」⁶⁾を通読された方は、下巻の第5章§13(d)の中に表面酸化した Co 微粒子において

Coと反強磁性体 CoOの交換結合によって、図 5.4 に示すように、ヒステリシスループが全体として左側にずれるという Meiklejohn らの実験⁷⁾が紹介されていることをご存知のことでしょう。

その中に「もしこのように+-の向きに対して非対称な磁性が室温で実現されるようになれば、磁化を常に一方向に向けることができ、応用上にも重要な意味をもつ

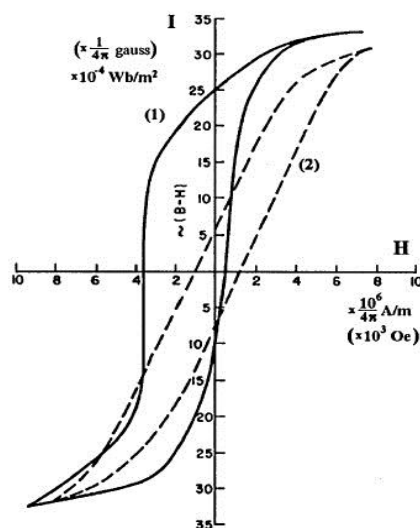


図 5.4 部分的に酸化された Co 微粒子 (10-100 nm) の 77K におけるヒステリシスループ。曲線 (1) は 10kOe の磁界中で冷却後測定したもの、点線 (2) は磁界を印加せずに冷却したもの⁷⁾

であろう。」と予言されており、今更ながら近角先生の慧眼に感心させられます。また、このような古い実験結果をデバイスに適用した IBM の底力にも敬意を表します。

5.2.4 交換バイアスの仕組み ⁸⁾

図 5.5 は交換バイアス構造における理想界面です。反強磁性側の界面のスピンは補償されることなく強磁性層側のスピンの強磁性的に並びます。この構造で計算した界面のエネルギーは実際に観測されるものより 2 桁も大きいのです。言い換えれば、実際の界面では何らかの理由で結合が弱くなっているのです。

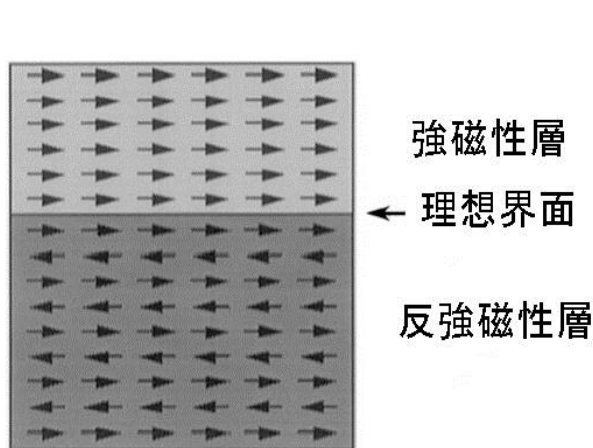


図 5.5 強磁性/反強磁性接合の理想的な界面

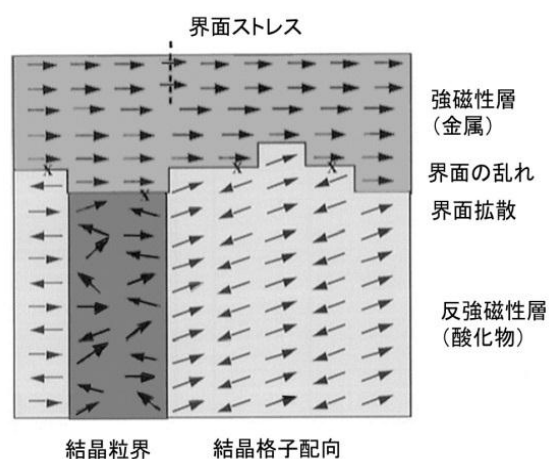


図 5.6 強磁性/反強磁性界面の実際

この原因として、実際の界面では、図 5.6 に示すように界面の乱れ、結晶粒界、転位など結晶性の乱れが存在し、界面エネルギーが低下しているものと考えられています。

交換バイアスを定量的に説明するモデルはまだ得られていません。今後の研究課題です。

5.3 常磁性

常磁性(paramagnetism)というのは、磁界のない時は磁気モーメントがランダムに配向しているが、磁界を印加すると平行(parallel)になろうとする性質です。

局在電子系常磁性体は、室温においては弱い磁性しか示しませんが、低温ではかなり強い磁性を示します。局在電子系の場合、磁化率はキュリー則 $\chi=C/T$ に従うからです。常磁性体では磁気モーメントの向きが熱的に揺らいでいますが、この揺らぎは高温で大きくなり、磁界を加えると抑えられます。揺らぎの温度変化を使って極低温を得るのが 5.3.1 で紹介する断熱消磁です。

遷移金属を薄く添加した酸化物の大部分は局在電子系の常磁性を示します。典型例がルビー $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ です。ルビーの着色は酸化物イオンの八面体で囲まれた Cr^{3+} の 3d 電子系における光学遷移(配位子場遷移)による光吸収によります。この吸収帯は緑の波長領域にあるので透過光はその補色であるピンクになるのです。宝石の多くは、遷移金属イオン特有の光学遷移により着色します。同じ遷移に基づく発光は固体レーザーにつかわれます。5.3.2 では、このような常磁性体の電子状態と光学的な性質が、配位子場理論に基づいて説明できることを述べます。

常磁性体のスピン磁気モーメントの歳差運動をマイクロ波共鳴させてスピンの置かれた環境を調べるのが電子常磁性共鳴 EPR です。EPR は、固体材料に添加された微量不純物の評価や、真性欠陥の評価にも使われています。EPR については、5.3.3 で紹介します。また、核スピンの常磁性共鳴である核磁気共鳴(NMR)は、スペクトルが化学種の判定に用いられるほか、磁気共鳴イメージング(MRI)として医療現場で活躍しています。NMR については、5.3.4 で説明します。

常磁性を示す遷移元素と非磁性元素を組み合わせると強磁性が生じる場合があります。これを 5.3.5 で紹介します。

5.3.1 断熱消磁⁹⁾

局在電子系の常磁性体では、温度が高いほどスピン磁気モーメントの揺らぎが大きくなります。統計熱力学の言葉を使うと、スピン・エントロピーが大きくなります。それを模式的に表したのが図 5.7 の $H=0$ の曲線です¹⁰⁾。

温度 T_1 においてこのスピン系の状態はエントロピー曲線上 P_1 にあったとします。

温度 T_1 を保ったまま、強い磁界 H を加えると、スピンは H の方向に配向し、揺らぎが減少し、エントロピーが P_2 まで低下します。ここで、断熱的に、すなわち、外部との熱のやりとりを断って磁界をゆっくり 0 にしますと、 $H=0$ のエントロピー曲線の P_3 に移動します。このとき、常磁性体の温度は、 T_1 から T_2 に低下します。この操作を繰り返せば、どんどん温度を下げることができ、 mK に到達することもできます。このような操作を断熱消磁 (adiabatic demagnetization) といいます。

実際の常磁性体では、スピン間になんらかの相互作用が働くため低温で磁気秩序が発生しますから、磁気転移点 T_c が断熱消磁による冷却の限界を決めます。このため、タットン塩、明礬など結晶水を有し常磁性イオン間の距離が十分離れていて強磁性相互作用の小さな物質が断熱消磁作業物質として用いられます。電子スピン系の断熱消磁による最低到達温度はミリケルビン $10^{-3} K$ です。

ヘリウム希釈冷凍機が普及した現在ではあまり使われなくなりました。核スピン系を用いた核磁気断熱消磁ではマイクロケルビン $10^{-6} K$ まで到達可能です。

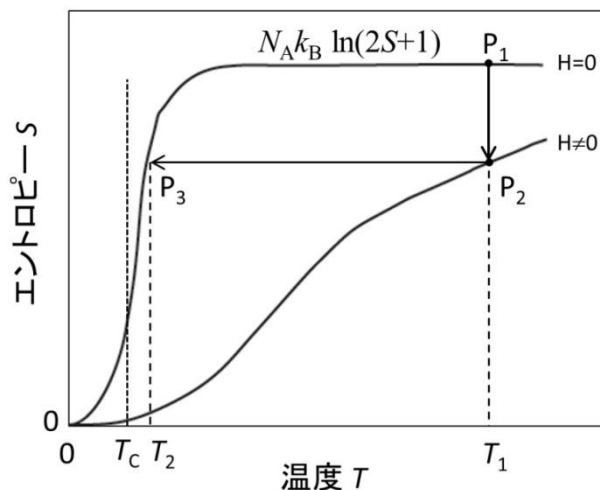


図 5.7 常磁性体のエントロピー曲線と断熱消磁¹⁰⁾

5.3.2 宝石の色と固体レーザー：常磁性体と光 11,12)

遷移金属イオンを含む化合物は色素として古くから知られ、絵の具の名前にも、コバルトブルー、クロムイエロー、マンガニーズブルーなど遷移金属の名前を冠するものがたくさんあります。ルビーのピンク色もエメラルドの緑色も酸化アルミニウム結晶に入った不純物のクロムによる着色です。色素や宝石の着色は、遷移金属イオンに起因する光吸収が原因です。

宝石のルビーはコランダム Al_2O_3 の Al^{3+} の一部を Cr^{3+} イオンで置換した組成をもっています。 Al^{3+} イオンは、酸化物イオンの八面体で囲まれています。図 5.8(a) に掲げるように 3 回対称軸をもち、c 軸方向に伸びた八面体配位になっています。

図 5.8 (b) はルビーの光透過スペクトルです。透過率は黄色から緑の波長および紫の波長で極小値をとります。このため、透過光は、赤い光に青緑の光が少し混じって、ピンクに着色するのです。

このような光吸収は Cr^{3+} がもっている 3 個の 3d 電子の作るエネルギー準位を考え、光を吸収して基底状態から励起状態に電子が移ることによって生じると考えます。

第 2 章において、自由空間に置かれた遷移金属イオンの 3dⁿ 電子状態は、フントの規則で決められる L, S, J によって特徴付けられる多重項 $^4F_{3/2}$ で表されるはずであること、結晶中の遷移金属イオンの常磁性磁化率の実験からは、軌道角運動量が 0 であると仮定しなければならないことも学びました。結晶や錯体の中に置かれた遷移金属イオンの電子状態は、もはや自由イオンと同じではなく配位子と

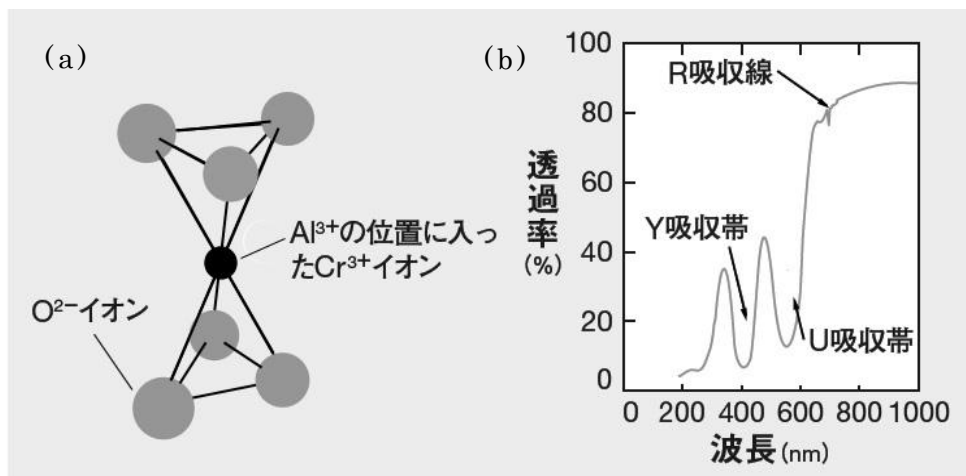


図 5.8 (a)ルビーにおける Cr^{3+} イオンを囲む O^{2-} イオンの配位と、(b)ルビーの透過率スペクトル

の結合を考えなければなりません。ここで登場するのが配位子場理論です。

ルビー中の Cr^{3+} は、**図 5.8(a)** で表されるように 6 個の O^{2-} 配位子で囲まれています。Cr の 3d 電子には **図 5.9(a)** に示すような d_{ε} 軌道 (波動関数が xy, yz, zx で表される) と **(b)** に示す d_{γ} 軌道 ($x^2-y^2, 2z^2-(x^2+y^2)$ で表さ

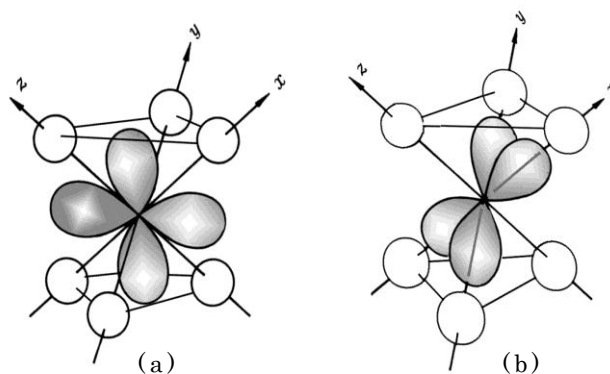


図 5.9 (a) d_{ε} 軌道 (xy, yz, zx の 3 つの波動関数のうち、 zx についてのみ図示)、(b) d_{γ} 軌道 ($x^2-y^2, 2z^2-(x^2+y^2)$ の 2 つの波動関数のうち x^2-y^2 についてのみ図示)

れる)があります。2 つの軌道のうち、 d_{ε} 軌道の波動関数は軸方向を向いていないため配位子の p 軌道との重なりが弱いのに対し、 d_{γ} 軌道は、軸方向に広がりをもつため、配位子の p 軌道と強い重なりをもちます。

図 5.10 は、遷移金属イオンの 3d 軌道と配位子の p 軌道との混成でできた分子軌道のエネルギー準位図です。

d_{γ} 軌道は p 軌道のうち軸方向に伸びる p_{σ} 軌道と混成して、結合分子軌道 $e_g(\sigma)$ と反結合分子軌道 $e_g(\sigma^*)$ になります。 e_g 軌道は 2 重縮退 (スピンまで入れると 4 重縮退) です。一方、 d_{ε} 軌道は、p 軌道のうち軸に垂直方向に広がる p_{π} 軌道と混成し、結合分子軌道 $t_{2g}(\pi)$ と反結合分子軌道 $t_{2g}(\pi^*)$ になります。 t_{2g} 軌道は 3 重縮退 (スピンを考慮すると 6 重縮退) です。 $t_{2g}(\pi^*)$ と $e_g(\sigma^*)$ のエネルギー差を配位子場といい、縮退していた 2 つの軌道が異なるエネルギーをもつことを配位子場分裂といいます。

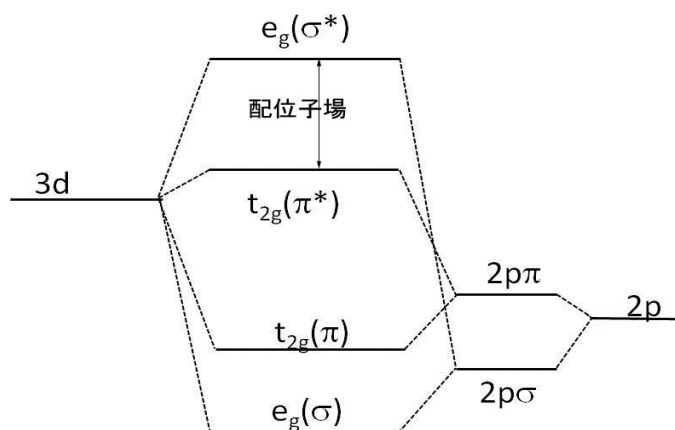


図 5.10 遷移金属イオンの 3d 軌道と配位子の 2p 軌道の混成による分子軌道。*印のないのは結合軌道、*印は反結合軌道

以上は、1 電子の範囲で考えてきましたが、実際には多電子の扱いをしなければなりません。

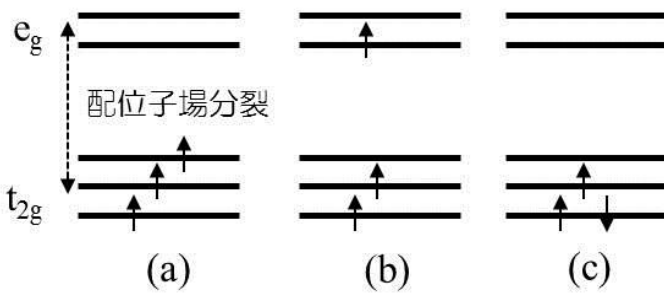


図 5.11 配位子場分裂した t_{2g} 軌道および e_g 軌道に 3 個の電子を配置する方法

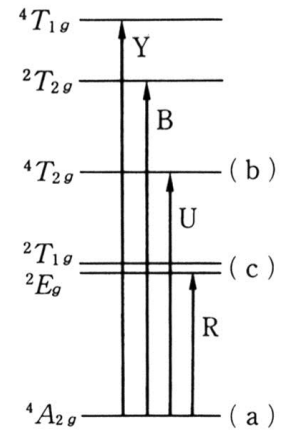


図 5.12 ルビーの多電子エネルギー準位と光学遷移

図 5.11 には配位子場分裂した 2 つの軌道に Cr^{3+} の 3 つの電子を配置する方法が複数あることを示しています。(a) は、エネルギーの低い t_{2g} 軌道に 3 個の電子がフントの規則に従ってスピンをそろえて占有するようすを示します。これは八面体配位における $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ の最も安定な状態（基底状態）となります。この多電子状態の全スピンは $S=3/2$ で、点群の言葉で ${}^4A_{2g}$ と表現されます。

(b) では t_{2g} 軌道から電子が 1 個 e_g 軌道に移っているので、エネルギーは配位子場分裂の分だけ基底状態より高くなります。この多電子状態の全スピンは $S=3/2$ で、点群の言葉では ${}^4T_{2g}$ および ${}^4T_{1g}$ と表現されます。

(c) では、(a) と同じく 3 個の電子とも t_{2g} に入っているのですが、違うのはそのうちの 1 個のスピンのひっくり返って 2 個の電子が同じ軌道に入っていることです。このため、電子間に働くクーロン相互作用が強くなり、エネルギーが高くなります。全スピンは $S=1/2$ で、点群の表現では 2E , ${}^2T_{2g}$ がこの状態に対応します。詳細は群論を使った理論解析が必要なので専門書に譲るとして、結果的にルビーの Cr^{3+} の電子状態について図 5.12 のような多電子エネルギー準位図が得られます。図には、基底状態と励起状態の準位間に起きる光学遷移も書き込んであります。

図 5.13 には、ルビーの典型的な光スペクトルを示します。この図は、図 5.8(b) の透過スペクトルと同じ現象を別の形で表しているものです。この図の横軸は光子エネルギーになっており、縦軸は光吸収の強さを表

しています。R, U, B, Y と記された吸収は、図 5.12 の遷移に対応しています。R 線と B 線の光吸収が弱いのは、対応する励起状態のスピンの $S=1/2$ で、基底状態 $S=3/2$ からの光学遷移がスピン禁止となっている

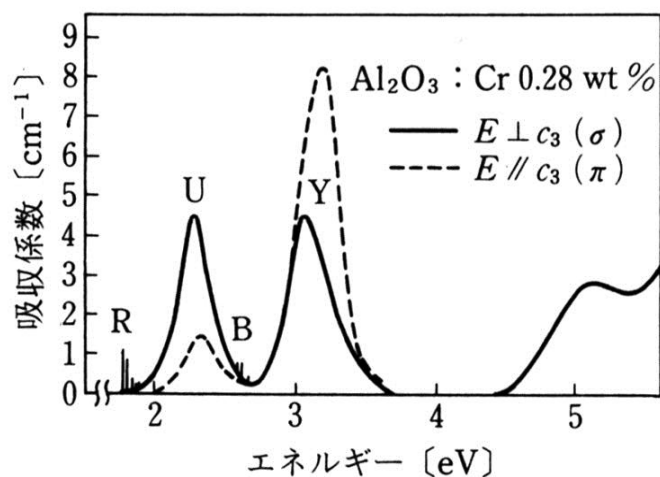


図 5.13 典型的なルビーの光吸収スペクトル

ためです。これに対し、U 帯や Y 帯では、基底状態と

励起状態のスピンの $S=3/2$ と等しいためスピン許容遷移となり強い光吸収が見られます。これらの光学遷移は配位子場理論で説明される準位間の遷移ということで、**配位子場遷移**と呼ばれています。

ルビーを光励起すると、いちばん低い励起状態である ${}^2E, {}^2T_{1g}$ から基底状態 ${}^4A_{2g}$ への配位子場遷移によって、R 発光線が観測されます。1960, Theodore Maiman は、ルビーにおいて ${}^4T_{2g}$ など高いエネルギー準位を光学的に励起することによって、 2E 状態に反転分布をつくり、最初の固体レーザーを実現したことは有名です¹³⁾。

Q&A

Q5.3: 結晶場理論と配位子場理論とは同じものですか？

A5.3: 結晶場理論では、d 電子の分裂が配位子の電荷からの電場によると考えていました。配位子場理論では、d 電子の分裂は遷移金属イオンと配位子との分子軌道の形成によって生じると考えます。その意味で、筆者は「配位子場」という言葉を用いました。

5.3.3 電子の常磁性磁気共鳴

(a) 磁気共鳴の概略

磁気共鳴とは、磁界中におかれた磁気モーメントが特定の周波数の電磁波を共鳴的に吸収する現象です。

スピンとして、電子・原子核・ミュオンのスピンのが使われ、それに対応して、磁気共鳴にも、表5.4に掲げるように、電子スピン共鳴（ESR）、核磁気共鳴（NMR）、ミュオンスピン共鳴（ μ SR）があります。

5.3.3では、このうち電子常磁性共鳴（EPR）について述べます。

5.3.4では、核磁気共鳴

（NMR）にふれます。

一般に、磁気モーメント

\mathbf{M} が磁界 \mathbf{H}_0 の中に置かれたときの運動方程式は、ラーモアの定理により、 γ を磁気回転比として式(1)のように表されます。

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0] \quad (5.1)$$

$\mathbf{H}_0 // z$ とすると、 \mathbf{M} の x 成分、 y 成分の式は、

$$d^2 M_x / dt^2 = -\gamma^2 H_0^2 M_x, \quad d^2 M_y / dt^2 = -\gamma^2 H_0^2 M_y$$

と書き表されます。この式の解は、

$$M_x = M_{0x} \exp(i\gamma H_0 t) \quad (5.2)$$

表 5.4 スピン共鳴の分類

種類	共鳴素子	スピン	g値	1kOeでの共鳴周波数	内容	
ESR	電子	1/2	2.0023	2.80247 GHz	EPR	常磁性共鳴
					CESR	伝導電子ESR
					FMR	強磁性共鳴
					AFMR	反強磁性共鳴
NMR	原子核	1/2	2.6752	4.257708 MHz	NMR	核磁気共鳴
					PQR	核四重極共鳴
μ SR	ミュオン	1/2	2.002	13.554 MHz	μ^+ SR	格子間位置
					μ^- SR	水素1s状態

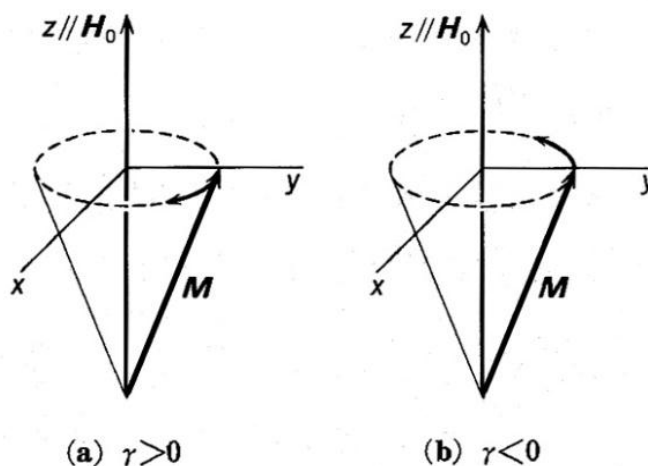


図 5.14 磁界中に置かれた磁気モーメントの運動（ラーモア歳差運動）

となり、図 5.14 のように固有振動数 $\omega=|\gamma|H_0$ をもって歳差運動をします。従って、この周波数の電磁波を印加すれば磁気モーメントの歳差運動は共鳴し、電磁波を吸収します。

(b) 電子常磁性共鳴

電子スピンの磁気回転比は γ_e と書かれ、電子磁気モーメントと電子の spin 角運動量の比、すなわち

$$\gamma_e = -g_e \mu_B S / \hbar S = -g_e e / 2mc \quad (5.3)$$

で与えられます。これを周波数で表すと、

$$\gamma_e / 2\pi = 2.8025 \times 10^{10} [\text{Hz/T}] \quad (5.4)$$

となります。ESR 装置では通常 X バンド (9GHz 帯) のマイクロ波が用いられますが、これは、鉄心電磁石で容易に得られる磁界 $H_0=321\text{mT}$ の付近で共鳴するからです。

エネルギーで表すと、共鳴条件は

$$\hbar\omega = \hbar|\gamma|H_0 = g_e \mu_B H_0 \quad (5.5)$$

となります。量子力学では、電子スピンの基底状態のエネルギーが、図 5.15 のように $\pm g_e \mu_B H_0 / 2$ の 2 つの状態にゼーマン分裂し、電磁波のエネルギー $\hbar\omega$ が 2 つの準位間に等しい磁界で共鳴すると考えるのです。

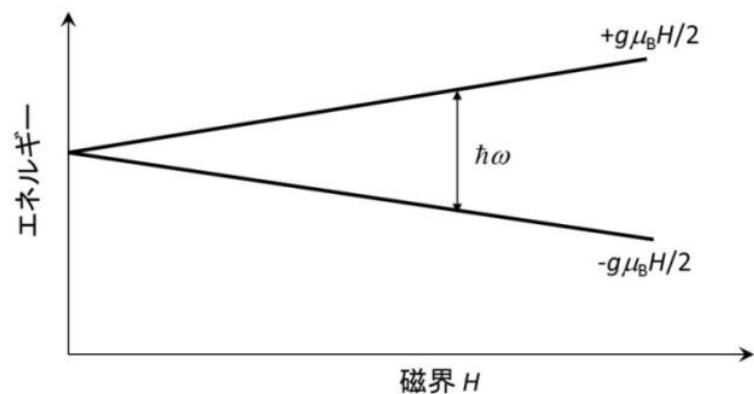


図 5.15 ゼーマン分裂と EPR

(c) ルビーの EPR スペクトルと零磁場分裂

5.3.2 に述べたようにルビーは Al_2O_3 の Al^{3+} の一部が Cr^{3+} で置換されたものです。 Cr^{3+} イオンの基底状態は $^4\text{A}_{2g}$ で $S=3/2$ です。磁界によって $S_z=+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ の 4 状態にゼーマン分裂します。

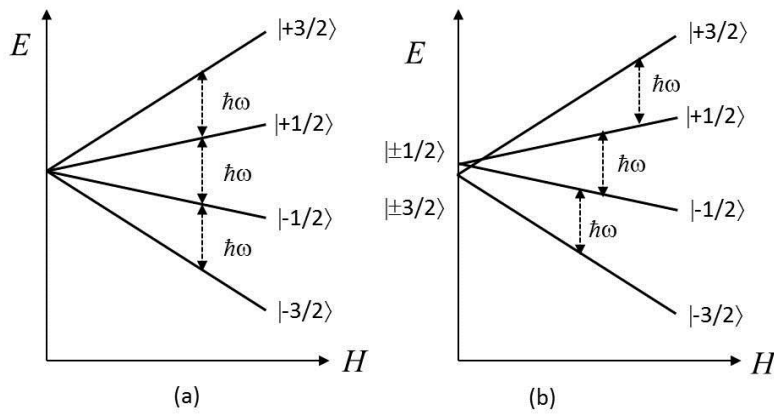


図 5.16 $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ の基底状態のゼーマン分裂。
 (a) 零磁場分裂のない場合、
 (b) 零磁場分裂のある場合

図 5.16(a) は基底状態が磁界によってゼーマン分裂する様子と、 $\Delta S_z = \pm 1$ の準位間での共鳴位置を描いています。

この図によれば、 $\Delta S_z = \pm 1$ の 3 つの遷移は同じ磁界で生じ共鳴線は 1 本しか観測され

ないはずですが。しかし、実験では、ルビーの EPR スペクトルには 3 本の共鳴線が見られます。図 5.16(b) に示すように基底状態の 4 つのスピン状態が $|\pm 3/2\rangle$ と $|\pm 1/2\rangle$ の 2 つの状態に零磁場分裂していると仮定すると、 $\Delta S_z = \pm 1$ の遷移が 3 つの異なる磁界で起きることが説明されます。この分裂は、コランダム構造のもつ低対称性とスピン軌道相互作用の関連する高次の摂動によって説明されています¹⁴⁾。

(d) 結晶中の微量の遷移金属不純物を同定できる

結晶が微量の遷移金属原子を含むときは、d 電子や f 電子が不完全殻を作るため不対スピが生じ、不純物原子に特有の EPR スペクトルを示します。しかし遷移金属原子を含むからといっても EPR が観測されるとは限りません。クラマース(Kramers)の定理によれば、「奇数個の電子からなる系では、時間反転対称性が破れていない限り、スピン自由度に伴う、偶数重（少なくとも 2 重）の縮退がある」とされ、奇数個の局在電子を含む系例えば、 $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ 、 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 、 $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ などでは、結晶中にあっても常にスピン 2 重項 ($S = \pm 1/2$ の状態が縮退した状態) が残りますから、磁界によって $\pm 1/2$ のスピン状態が分裂し、必ず EPR が観測されます。一方、 $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$ 、 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ 、 $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ など偶数個の電子を含む系では、ほとんど共鳴線が観測されません。EPR が観測されるのは、偶然に他の状態と縮退している場合のみです。これを非クラマース 2 重

項とありますが、この場合、磁界の方位を変えたときに共鳴位置が大幅に変化する特徴があります。

図 5.17 は故意に添加しない CuGaSe₂ 単結晶の EPR スペクトルです。C 共鳴線の位置は大きな角度依存性があり、偶数個の電子をもつ不純物によると推測されました。6 個の d 電子をもつ Fe²⁺ と考えると、共鳴線の角度シフトの実験結果がよく説明できました¹⁵⁾。電子線励起 X 線回折法 (EDX) などでは見つからない微量不純物でも、EPR は捉えることができます。

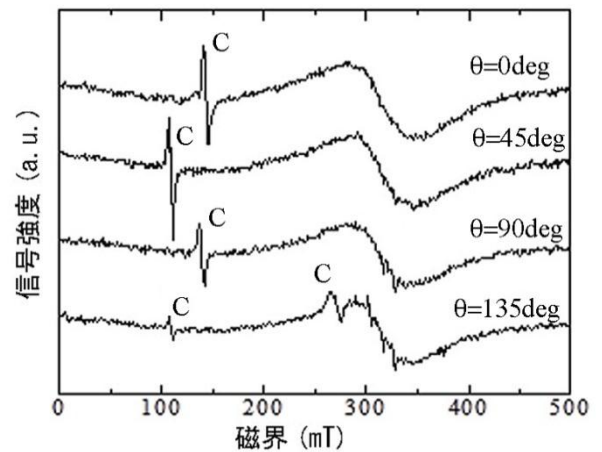


図 5.17 CuGaSe₂ 中の微量 Fe 不純物の EPR スペクトル

(e) 超微細構造は元素の指紋

図 5.18 は、CuAlS₂ に 1mol% の V³⁺ を添加した単結晶の EPR スペクトルです。共鳴線には 8 本の構造が見られますが、これは V の同位元素の ⁵¹V (I=7/2) による 2I+1=8 本の超微細分裂と考えられ、この共鳴線が V からの信号であると確認されます¹⁶⁾。

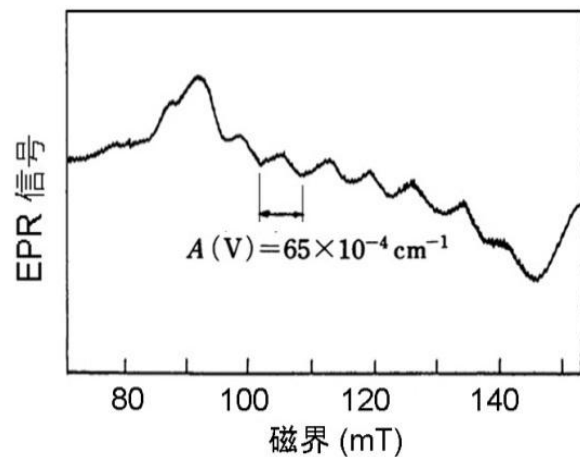


図 5.18 CuAlS₂:V の超微細構造

このように、核スピンとの相互作用による微細構造を指紋として、不純物の特定ができるのです。

(f) Si ナノワイヤ中の微量ドナーの活性化を知る

Si ナノワイヤは縦型トランジスタ材料として期待されていますが、直径 40nm、長さ 200nm のナノワイヤの体積はたったの $2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$ しかありません。ドナー密度を 10^{17} cm^{-3} と仮定すると、このナノワイヤには 25 個のドナー原子しかありません。こんな微量のドナーが伝導帯に電子を供給しているのかを判断するのに EPR を用いることができま

す。図 5.19 は無添加および P 添加 Si ナノワイヤの集合体の EPR 信号です¹⁷⁾。P 添加試料には、無添加には見られない伝導電子による $g=1.998$ の共鳴線が見られ、添加したドナーが活性化（伝導帯に電子を供給）していることが確認されました。なお、両スペクトルに見られる $g=2.006$ の共鳴線はナノワイヤ表面付近の Si/SiO₂ 界面にあるダングリングボンドによるとされています。

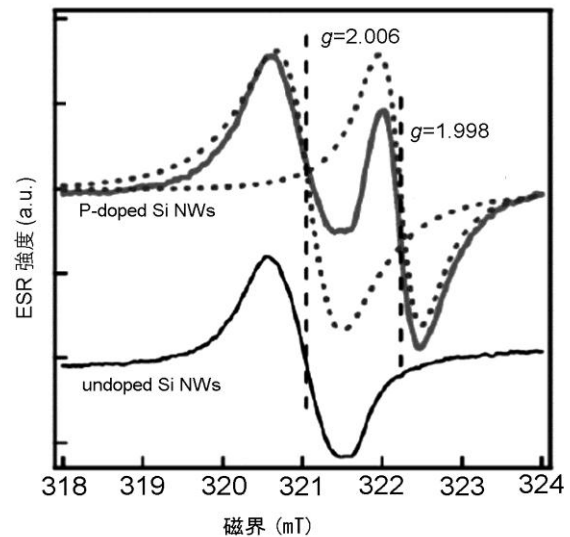


図 5.19 無添加および P 添加 Si ナノワイヤの EPR スペクトル

Q&A

Q5.4: ふつうスペクトルの横軸は波長や周波数なのに EPR のスペクトルの横軸はなぜ磁界なのですか？

A5.4: EPR の標準的な装置では、キャビティ(空洞共振器)を用いるために、マイクロ波の周波数を変えて磁気共鳴の実験をするのは難しく、マイクロ波周波数は固定して、磁界の方を変化させるのが普通です。常磁性共鳴(EPR)は信号が弱いのでキャビティが必要ですが、強磁性共鳴(FMR)では信号が強いため試料をマイクロストリップライン上に置き、磁界は固定してマイクロ波の周波数を変化させネットワークアナライザで検出することができますから横軸を周波数にしたスペクトルも見られます。

Q5.5: EPR は微量不純物でも検出できるようですが、感度はどれくらいあるのですか？

A5.5: 感度は 10^{14} spin/cm³ といわれています。フーリエ変換 ESR だともっと微量のスピンを検出できます。この高い感度を使って、水素化アモルファスシリコンに含まれる密度 10^{15} cm⁻³ のオーダーの未結合手の密度を捉えることもできるのです¹⁸⁾。

5.3.4 核磁気共鳴 (NMR)

前項では、核スピンの電子スピンの共鳴に影響することを述べましたが、核スピンの磁気共鳴 (NMR) も、化学やライフサイエンスの分野でよく使われています。

核スピンの場合、磁気モーメントの基本単位は核磁子となります。核磁子の大きさ μ_N は $e\hbar/2M$ で表されます。ここで M は核子の質量で、電子の質量 m の約 1840 倍であるため、核磁子はボーア磁子の約 1/1840 となります。NMR の磁気回転比 γ_n は、 $\gamma_n / 2\pi = 4.2578 \times 10^7$ [Hz/T] で与えられます。1-3[T] の磁界を加えたときの共鳴周波数は、42.6-127.7 [MHz] となります。このため、NMR には VHF 帯の電磁波が使われます。

(a) NMR スペクトルで化学種を同定する ¹⁹⁾

核スピンの共鳴周波数は、
 図 5.20 に示すように、核種によって異なった値をとるだけでなく、同じ核種においても、置かれた環境に応じて共鳴周波

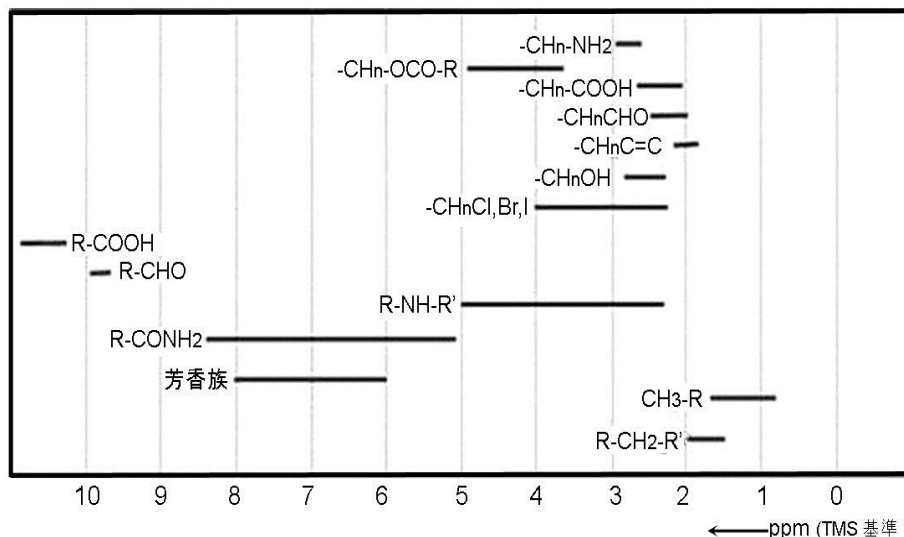


図 5.20 さまざまな化学種における ^1H の化学シフト (TMS を基準として、ずれの割合を ppm 単位で表示)

数が異なります。これは化学シフトと呼ばれ、シフト量から化合物に含まれる官能基の種類を推定することができます。化学シフトを表すのに、周波数を用いると外部磁界の強さによって数値が異なるので、通常テトラメチルシラン (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の共鳴位置を基準にして、それからのずれを周波数で割算して ppm 単位にして表します。

以前の NMR 分光装置では、試料を磁界中に入れ核スピンの向きを揃えた分子 (核スピンはゼーマン分裂を受けている) に電磁波の周波数を

掃引しながら順次共鳴を観測していましたが、測定に時間がかかりました。

いまでは、磁界の中に試料を置き、パルス状の電磁波を照射し、核磁気共鳴させた後、分子がもとの安定状態に戻る際に発生するエコー信号を検知して、分子構造などを解析しています。パルス状の電磁波を照射することによって広い周波数帯域を一度に励起します。検出された信号には、個々の共鳴線に対応する周波数成分が含まれていますから、これをフーリエ変換することで一気に NMR スペクトルが得られるのです。パルスフーリエ変換法は、NMR スペクトルの測定時間を短縮し、信号の SN 比を大幅に改善しただけでなく、数波数・位相・タイミングなど高周波パルスの操作によって、緩和時間などの情報も得ることも可能にし、NMR の有用性を高めました。

(b) 医療診断になくてはならない MRI 装置

生体を構成する分子の 60~70% は水、20~30% は脂質ですが、水分子や脂質分子には H^+ イオンすなわち陽子が含まれます。陽子の核スピンの磁気共鳴を用いて画像化し、病理診断に用いるのが磁気共鳴画像化法 (MRI) です。陽子の密度の濃淡が MRI の濃淡になります。脂肪分子は C_nH_{2n} という組成式で表されるように多数の陽子を含み、強い信号が観測されます。

MRI においても、パルス状の電磁波を使い、電磁波照射後、生体から戻ってくるエコー信号を解析することによって、共鳴信号の強度のほか、核スピンの歳差運動の

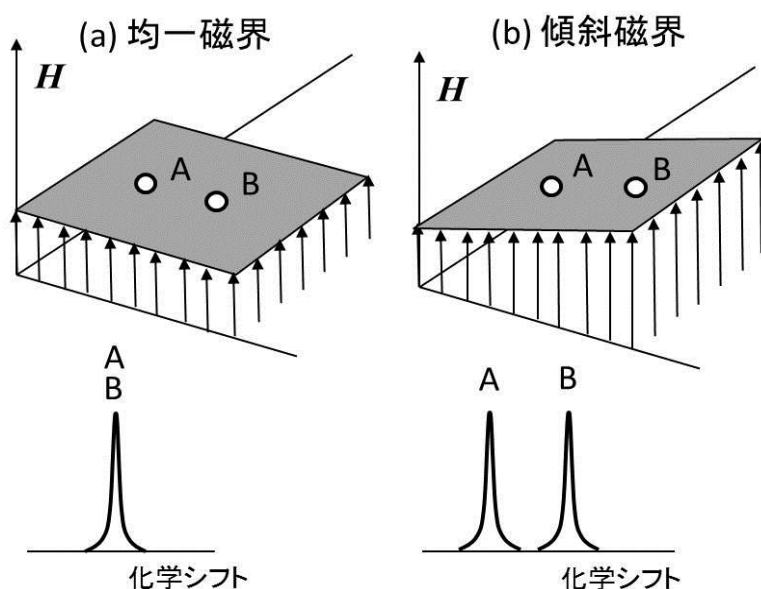


図 5.21 傾斜磁界による位置情報への変換 ²⁰⁾

振幅の緩和（緩和時間 T_1 ）と位相の緩和（緩和時間 T_2 ）を測定しています。観測したい対象の性質に応じて、 T_1 強調画像、 T_2 強調画像などが用いられます。

MRI では、画像化のために、傾斜磁界を用いることによって位置情報を得ています。図 5.21 (a) に示すように均一磁界のもとでは、同じ核種の信号は A, B と位置が違っていても同じ周波数のところに現れます。これに対し、傾斜磁界を用いると (b) に示すように異なる位置からの信号は異なる周波数のところに現れますから、共鳴磁界から位置情報を得ることができます²⁰⁾。実際は、直交する 2 方向に傾斜した磁界を使い、観測信号波形をフーリエ変換することによって画像化が行われています。詳細は、解説書²¹⁾をお読み下さい。

Q&A

Q5.6: NMR スペクトルにも MRI にも、エコー信号を検出するとか解析するとか書かれていましたが、エコーとは何でしょうか、説明してください。

A5.6: 正確にはスピン・エコーです。いま図 5.22 (a) のように、はじめ全てのスピン磁気モーメントが静磁界（z 軸方向）を向いていたとします。次に (b) のように「 90° パルス」と呼ばれるパルス電磁波をスピンと直交する方向（回転系の X' 方向）に印加して (d) のようにスピンを静磁場と電磁波の両方に直交する方向（図では y' 方向）に倒し横磁化を生じさせます。核スピンの局所磁界がばらつくため、時間がたつにつれ、スピンの方向は静磁場のまわりに

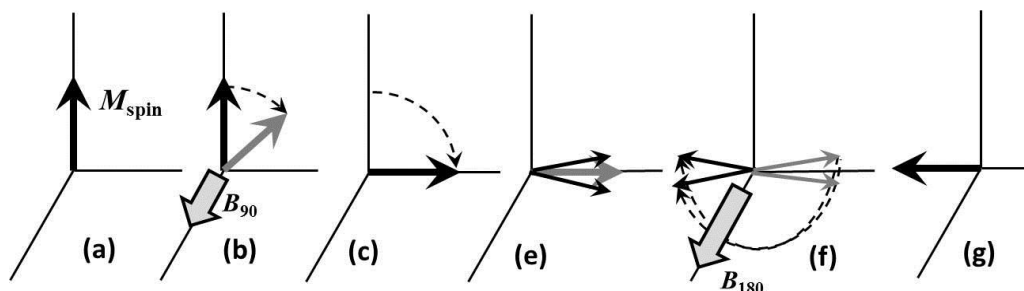


図 5.22 スピン・エコーの原理を説明する図

均一に分布してしまい、(e)のように横磁化は消失してしまいます。このため τ 時間後に今度は「 180° パルス」と呼ばれる強い電磁波を(f)のように加えると、各スピンは 180° 回転し、その後は初めの τ 秒間と逆の運動を行うので 180° パルスから τ 秒後にはスピンは再び揃い横磁化が回復します。この現象をスピン・エコーとよび、この回復した横磁化をコイルで検出することによって共鳴が観測できます。くわしくは専門書をお読みください²²⁾。

5.3.5 常磁性元素と非磁性元素で強磁性を作る

自発磁化を持たない常磁性元素をほかの非磁性金属と組み合わせると弱い自発磁化を持つようになる場合があります。

金属の多くは、パウリのスピン常磁性を示します。これは、上向きスピンのバンドと下向きスピンのバンドがゼーマン分裂することによって磁気モーメントが誘起される磁性です。パウリ常磁性の磁化率は余り大きくありませんし、あまり顕著な温度依存性も示しません。遷移金属元素のうち、Cr(SDW 状態)、Mn(らせん磁性)、Fe(強磁性)、Co(強磁性)、Ni(強磁性)を除くすべての元素は、パウリのスピン常磁性を示しますが、状態密度が高い d 電子バンドをもつことが原因であるとされています。

Zr はパウリのスピン常磁性を示す 4d 遷移金属です。Zr の室温でのモル磁化率 χ_{mol} は cgs 単位系で $+120 \times 10^{-6}$ [cm^3/mol]となっています²³⁾。Zr の原子量 91.224、密度 6.52 [g/cm^3]を考慮すると、磁化率は $\chi = 8.61 \times 10^{-6}$ [cgs 無名数]となり、 1 [kOe]の磁界を加えたときの磁化は、 8.61 [mG]という小さな値しかもちません。

この Zr と非磁性体の Zn を組み合わせて ZrZn_2 という金属間化合物をつくと、 $T_c = 21.3\text{K}$ 以下の低温で強磁性体になりますが、その自発磁気モーメントは Zr 原子当たり $0.13\mu_B$ と小さく、弱い遍歴電子強磁性体 (weak itinerant ferromagnet) と呼ばれています。このほか Sc_3In 、規則相の Au_4V も弱い遍歴電子強磁性体であると考えられています。弱い遍歴電子強磁性はスピン揺らぎ模型に基づく SCR 理論 (self-consistent renormalization theory) によって説明されています²⁴⁾。

この磁性は、 T_c が低く磁化も弱いので実用性はありませんが、例えば、人工格子などで、磁性を示さない元素を組み合わせることで強磁性を作り出す試みなどに期待します。

このほか、**合成反強磁性**(SAF)とって、強磁性層/金属常磁性層/強磁性層の組み合わせによって、人工的に反強磁性を作ることが、垂直磁気記録材料や磁気抵抗デバイスにおいて行われています。強磁性層に挟まれた金属常磁性体は、**第 3 章**に紹介した RKKY 型の間接交換相互作用によって層間を反強磁性的に結合すると考えられます。層間反強磁性結合材料としては、V, Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Re, Ir などについて研究されました²⁵⁾。交換相互作用エネルギーが大きな Ru が最もよく使われます。

第 5 章のまとめ

この章では、反強磁性や常磁性のように弱い磁性しか示さない材料でも、使い方次第で役に立つということをいくつかの例について解説しました。ソフト磁性体の反強磁性体による交換バイアスは、GMR, TMR 素子にとって非常に有用で、最近多くの研究が行われていますが、その機構はまだ完全には説明されていないことを学びました。常磁性は、断熱消磁による冷却に應用される他、磁気共鳴が材料探索や医療診断にとってなくてはならない存在になっていることも学びました。

第 5 章の参考文献

- 1) L. Néel: Ann. Phys. **5**, 232-279 (1936).
- 2) 井上順一郎：日本磁気学会第 99 回研究会資料(2007.3)1.
- 3) G. Donnay, L.M. Corliss, J.D.H. Donnay, N. Elliot and J.M. Hastings: Phys. Rev. **112**, 1917-1923 (1958)
- 4) T. Hamajima, T. Kambara, K. Gondaira and T. Oguchi: Phys. Rev. **B 24**, 3349-3353 (1981)

- 5) B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri: Phys. Rev. **B 43**, 1297-1300 (1991).
- 6) 近角聰信：「強磁性体の物理(上)(下)」裳華房，(1984)
- 7) W.H. Meiklejohn and C.P. Bean: Phys. Rev. **102**, 1413-1414 (1956), **105**, 904-913 (1957).
- 8) A.E. Berkowitz, K. Takano: J. Magn. Magn. Mater. **200**, 552-570 (1999).
- 9) 近角聰信他編「磁性体ハンドブック」(朝倉書店，1975)Ⅱ物質編，11節 p.755
- 10) 荻原宏康編「低温工学概論」(東京電機大学出版会，1999) p.54
- 11) 上村洸、菅野暁、田辺行人：配位子場理論とその応用(裳華房，1969)
- 12) 田辺行人監修、菅野暁、三須明、品だ正樹、山口豪編：新しい配位子場の科学(講談社サイエンティフィック，1998)
- 13) T.H.Maiman: U.S. Patent 3, 353, 115
- 14) S. Sugano and Y. Tanabe: J. Phys. Soc. Jpn. **13**, 880-898 (1958).
- 15) K. Sato, Y. Katsumata and T. Nishi: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **39** Suppl. 39-1 405-406 (2000)
 - I. Aksenov and K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L527-L530 (1992).
- 16) N. Fukata: Adv. Mater. **21**, 2829-2832 (2009)
- 17) M. Stutzmann, “Metastability in amorphous and microcrystalline semiconductors” , in Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices: Materials and Device Physics, ed. by J. Kanicki, (Artech House, Norwood, 1992) pp. 129-187,
- 18) (社)日本分析機械工業会(JAIMA)のホームページを参考にしました。<http://www.jaima.or.jp/jp/basic/magneticresonance/>

- 19) 中田宗隆：「なっとくする機器分析」(講談社サイエンティフィック、2007) 図 5.20 (p.180) を参考に作図
- 20) 例えば、日本磁気共鳴医学会教育委員会編「基礎から学ぶMRI—MRIレクチャー」(日本磁気共鳴医学会, 2004)
- 21) A. Abragam : The Principle of Nuclear Magnetism (Oxford University Press, 1961) 邦訳：アブラガム 著 富田和久・田中基之 共訳「核の磁性」(吉岡書店, 1975)
- 22) P.C.Slichter : Principle of Magnetic Resonance (Harper and Row, New York, 1963) 邦訳：[Charles P. Slichter](#), [益田義賀](#)・[雑賀亜幌](#) 共訳「磁気共鳴の原理」(岩波書店, 1966)
- 23) MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF THE ELEMENTS AND INORGANIC COMPOUNDS
- 24) http://www-d0.fnal.gov/hardware/cal/lvps_info/engineering/elementmagn.pdf
- 25) 安達健五：「化合物磁性 遍歴電子系」(裳華房, 1996) 第3章, pp. 260-227.
- 26) S.S.P. Parkin: Phys, Rev. Lett **67**,3598-3601 (1991)

第 6 章 スピントロニクスのでほども

まぐねの国の探索。いよいよ最終章です。この章は、初学者のためのスピントロニクス入門講座です。スピントロニクスは、磁性学とエレクトロニクスを結びつけ、スピン依存電気輸送、電流誘起磁化反転など、コイルなしの電気・磁気間相互変換を実現し、まだ発展途上の分野です。ここでは、スピンと電気伝導の関係についての歴史を振り返りながら、スピントロニクスの世界をのぞき見します。

6.1 電気と磁気の相互変換からコイルを追放

通常、電気と磁気の相互変換には電磁気学が使われます。すなわち、電気→磁気の変換にはアンペールの法則

$$\text{rot}\mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (6.1)$$

が、磁気→電気の変換にはファラデーの電磁誘導の法則

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (6.2)$$

が使われます。このため、最近まで電気と磁気の相互変換にはコイルを使っておりました。

電子スピンの電気輸送現象に及ぼす効果である磁気抵抗効果を使えばコイルなしに磁気を電気に変換できることは以前から知られていましたが、極めて小さな効果でした。1980年代になって巨大磁気抵抗効果(GMR)が見いだされ、コイルなし変換は一気に現実のものとなります。ハードディスクの再生ヘッドには1990年半ばまではコイルが使われていましたが、GMRを用いたコイルなしの再生磁気ヘッドが実現しました。さらに室温のトンネル磁気抵抗効果(TMR)が見いだされ、現行の磁気ヘッドはほとんどがこの方式に置き換わりました。さらに「磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)」という新たな応用が広がりました。

一方、電子スピンの輸送を通じて、磁化を反転させるのがスピントランスファートルクの概念です。この効果は、1980年代に理論的に予言され、2000年頃実証されましたが、磁化反転のために必要な電流密度

が高く実用にはほど遠いものでした。しかし、垂直磁化磁気トンネル接合を使うことによって、電流密度を実用レベルにまで低下させることができ、スピン RAM として実用化が進んでいます。

スピントロニクスとは、磁気抵抗効果、スピン注入磁化反転のように、電子のもつ電荷とスピンという2つの性質に着目し、電気輸送現象とスピンの関係を考える学問領域です。これによって、人類はついに、磁気→電気、電気→磁気の変換からコイルを追放することに成功したのです。

スピントロニクスの詳細については他書¹⁾に譲り、ここでは、初学者のためのてほどきに限りたいと思います。

6.2. 磁気依存電気輸送現象

6.2.1 正常ホール効果正常磁気抵抗効果

半導体や非磁性金属に電流を流し、電流に垂直に磁界を加えると、ローレンツ力によって電流と垂直の方向に起電力が生じます。これを正常ホール効果と呼びます。ホール電圧は磁界に比例します。同時に、電流に平行な方向の電気抵抗には磁界の2乗で増加する正常磁気抵抗効果が見られます。

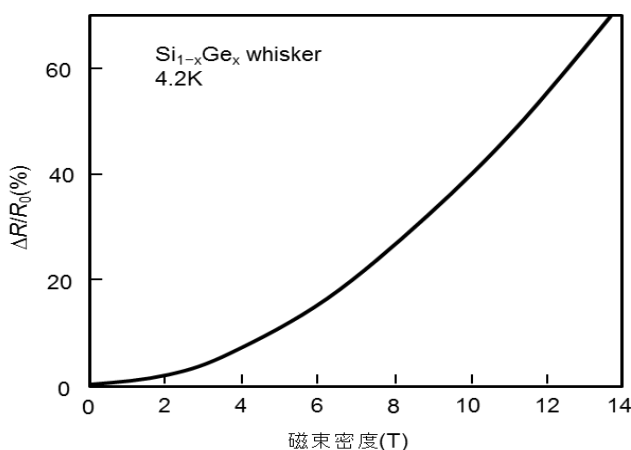


図 6.1 Si_{1-x}Ge_x ウィスカーに見られる磁気抵抗効果

一例として、Si_{1-x}Ge_x ウィスカーの低温での磁気抵抗効果を図 6.1 に示します²⁾。これらの効果は磁界中の電荷の運動さえ考えればよく、スピンを考慮する必要はありません。

6.2.2 強磁性体の電気抵抗率の温度依存性³⁾

強磁性体の電気輸送現象の研究は、かなり以前から行われていました。Mott はなんと 1936 年に強磁性体の電気抵抗率について論じています⁴⁾。Mott は図 6.2 に示すような単純化したバンド構造において、①電気伝導は主に、有効質量の小さい s 電子が担う、②電気抵抗は s 状態か

ら d 状態への散乱が主体のため、↑スピン電子の抵抗率は↓スピン電子の抵抗率より小さいと考えました。ここで **2 流体モデル**が登場します。強磁性体の抵抗率は、↑スピンと↓スピンの抵抗率の並列回路の合成抵抗であるとするのです。強磁性状態では低抵抗の径路を電子が流れるのに対し、常磁性状態では、どちらのスピンの電子も s 状態→d 状態へ散乱できるため、常磁性状態の抵抗が高くなるとしました。これで図 6.3 に示す Ni の T_c 直下での抵抗の温度係数の増大が説明されました。

また、1960 年代後半には、第 1 世代の磁性半導体 $CdCr_2Se_4$ や EuO において T_c 付近ではスピンの揺らぎによる散乱が電気抵抗の増大をもたらすこと、磁界を加えると揺らぎが抑えられて電気抵抗が下がる**負の磁気抵抗効果**があることなどがわかっていました

5)。しかし、そのころの認識、そして技術では、これらは「作りつけ」の効果であって、人間が制御できるとは考えられませんでした。

6.2.3 強磁性体の電気輸送現象 ⁶⁾

磁界中の導体における電界 E と電流密度 J の関係は、

$$E = \rho_{\perp}(B)J + [\rho_{\parallel}(B) - \rho_{\perp}(B)][\alpha \cdot J] + \rho_H(B)\alpha \times J \quad (6.3)$$

で表されます。ここに、 $\rho_{\parallel}(B)$ および $\rho_{\perp}(B)$ はそれぞれ磁化に平行および垂直な方向の抵抗率、 $\rho_H(B)$ はホール抵抗率、 α は磁化 M の向きを表す単位ベクトルです。それぞれの抵抗率は、下の式(6.4)に示すように、磁化 M にのみ依存する項(異常係数)と実効磁束密度 B に依存する項(正

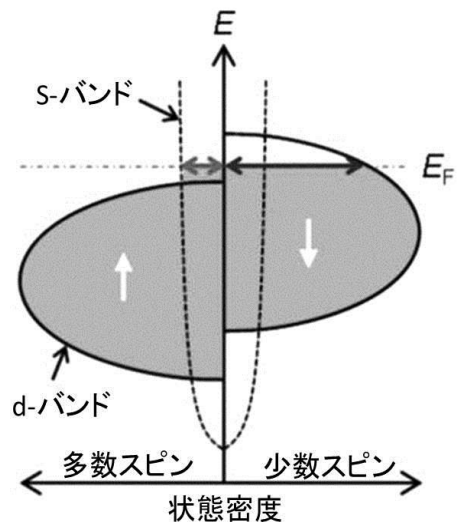


図 6.2 強磁性体のスピン偏極バンド状態密度の模式図

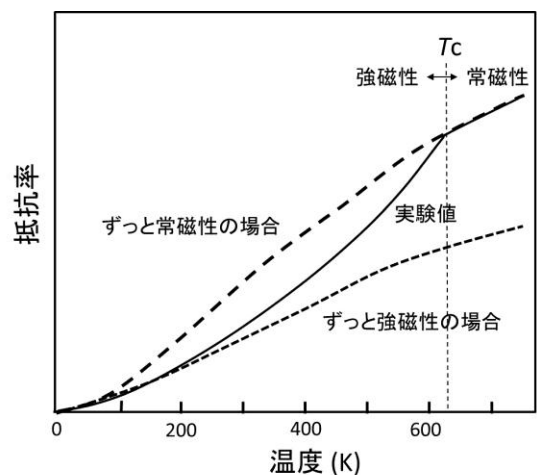


図 3 Ni の電気抵抗率の温度依存性 ⁴⁾

常係数) にわけることができます。

$$\begin{aligned}\rho_{\perp}(\mathbf{B}) &= \rho_{\perp} + \rho_{\perp}^{(0)}(\mathbf{B}) \\ \rho_{\parallel}(\mathbf{B}) &= \rho_{\parallel} + \rho_{\parallel}^{(0)}(\mathbf{B}) \\ \rho_H(\mathbf{B}) &= \rho_H + \rho_H^{(0)}(\mathbf{B})\end{aligned}\tag{6.4}$$

ρ_{\parallel} は、電流が磁化に平行である場合の抵抗率の $\mathbf{B} \rightarrow 0$ 外挿値。 ρ_{\perp} は、電流が磁化に垂直である場合の抵抗率の $\mathbf{B} \rightarrow 0$ 外挿値。 ρ_H は異常ホール抵抗率です。

強磁性体が AMR(異方性磁気抵抗効果) や異常ホール効果を示すことは、1950年代から知られていました⁷⁾。ここでは AMR について述べます。式(6.4)の ρ_{\parallel} と ρ_{\perp} とは一般に異なりますが、これは、抵抗が磁化 \mathbf{M} と電流 \mathbf{J} の相対的な向きに依存していることを表しています。図 6.4 に示すような配置を考え、 \mathbf{M} と \mathbf{J} のなす角度を θ とすると、

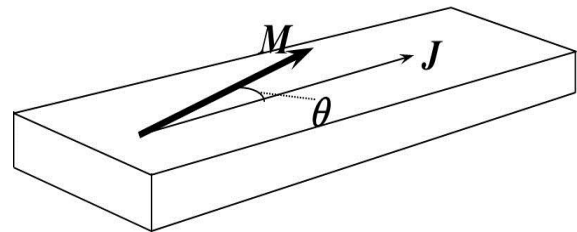


図 6.4 異方性磁気抵抗効果説明のための電流と磁化の配置図

$$\lim_{B \rightarrow 0} \rho = \frac{\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp}}{3} + \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})\tag{6.5}$$

と書くことができます。AMR 比は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\frac{1}{3}\rho_{\parallel} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}}\tag{6.6}$$

と定義されます。AMR 比の符号は正負どちらもとることができます。大きさは 2~3%程度に過ぎません。図 5 に強磁性金属の抵抗率の磁界依存性を模式的に示します。AMR の起源はスピン軌道相互作用です。AMR 比はスピン軌道相互作用係数 γ を用いて、

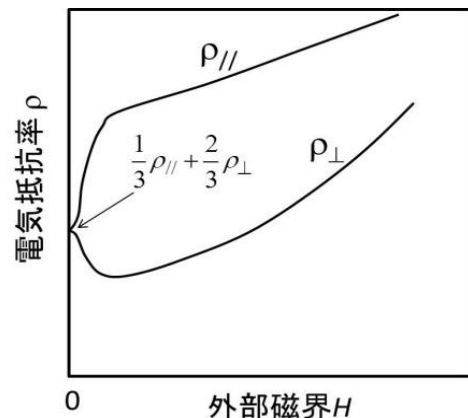


図 6.5 強磁性金属の抵抗率の磁界依存性の異方性

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx \gamma \left(\frac{\rho_{\uparrow}}{\rho_{\downarrow}} - 1 \right)\tag{6.7}$$

と表されます。

強磁性体のホール効果は、半導体や磁性体に見られる正常ホール効果と、磁化に比例する異常ホール効果から成り立っています。式(2)の ρ_H は、図2の配置において M および J に直交する方向に異常ホール電圧

$$E_H(\mathbf{B}=0) = \rho_H \mathbf{a} \times \mathbf{J} \quad (6.8)$$

をもたらします。正常ホール係数 $R_0 = \rho_H^{(0)}/B$ とのアナロジーから、異常ホール係数は

$$R_S = \frac{\rho_H}{\mu_0 M} \quad (6.9)$$

によって定義されます。図6.6は強磁性体のホール抵抗率の典型的な磁界依存性を模式的に表したものです。磁気飽和前のホール抵抗率は異常ホール効果の振る舞いを示します。一方、飽和後の磁界依存性は正常ホール効果によるもので、ほぼ H に対し直線的に変化します。

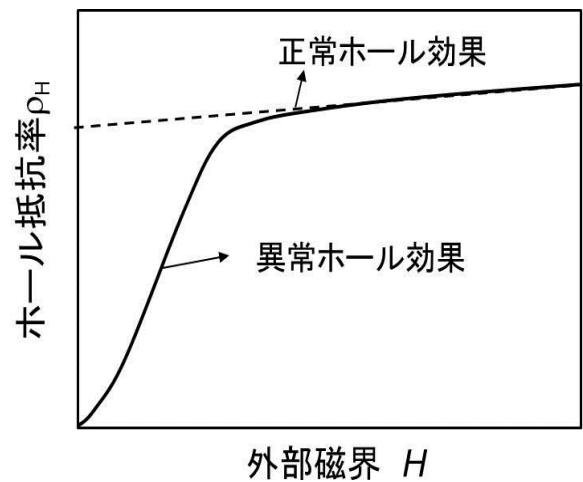
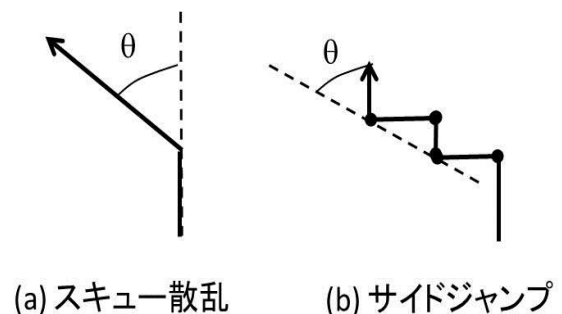


図 6.6 強磁性体におけるホール抵抗の磁界依存性

異常ホール効果のメカニズムに

ついては、Luttinger⁸⁾以来多くの研究があり、スピン軌道相互作用に基づくスキュー散乱とサイドジャンプが原因であるとされます。両散乱メカニズムにおける電子の軌跡を図6.7(a)(b)に示します。理論によれば、前者では ρ_H は $\rho(T)$ に比例して温度変化するが、後者では $\rho(T)^2$ に比例するようです。Feなどの実験では、低温部を除き ρ_H は $\rho(T)^2$ に比例することが知られているので、主としてサイドジャンプの機構が働いていると考えられています。



(a) スキュー散乱 (b) サイドジャンプ

図 6.7 異常ホール効果の2つのメカニズム

Q&A

Q6.1: なぜ「磁気抵抗」ではなく「磁気抵抗効果」というのですか？

A6.1: 変圧器やモーターのヨークなどに使われる磁性体では磁束が電気回路の電流のように磁性体でできた順路を巡っています。これを磁気回路と呼びます。コイルによって発生する起磁力が、電気回路の起電力に対応、磁束が電流に、磁束の流れにくさを表す「磁気抵抗 (magnetic resistance)」が電気抵抗に対応します。この磁気抵抗と区別するために、磁界によって電気抵抗が変化する効果のことを磁気抵抗効果 (magnetoresistance) と呼んでいるのです。

Q6.2: 非磁性金属の正常磁気抵抗効果が磁界の2乗に比例することは、どのようにすれば導くことができますか？

A6.2: ホール効果で電子が曲げられることによって散乱が増え抵抗が高くなるのです⁹⁾。

詳細は、付録 6A に記述しますが、

MR 比 $\Delta\rho/\rho_0$ は、散乱の緩和時間を τ とすると、

$$\Delta\rho/\rho_0 \approx (eB/m^*)^2 (\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2) (\langle \tau \rangle^2 - \langle \tau^2 \rangle)$$

となります。ここに $\langle \rangle$ は電子の分布関数を使って平均をとることを表します。 τ が等方的ならば、 $\langle \tau \rangle^2 = \langle \tau^2 \rangle$ なので MR は生じませんが、異方性があると 0 でない値をもち、 B の 2 乗に比例します。

Q6.3 第 1 世代の磁性半導体の負の磁気抵抗効果って何ですか？なぜ「負の」というのですか。

A6.3: Q2 の回答に述べたように、金属や半導体の正常磁気抵抗効果では磁界によって抵抗が高くなります。これに対し、磁性半導体では、キュリー温度付近で磁界を加えると電気抵抗が低下し、電気が流れやすくなるのです。正常抵抗効果を正にとったので、磁性半導体の場合を負の磁気抵抗効果と呼びます。GMR も磁界とともに電気抵抗が低下するので負の磁気抵抗効果ですが、通常は「負の」と言うことはありません。

6.3. 巨大磁気抵抗効果 (GMR) ^{10,11)}

6.3.1 ナノサイエンスと磁性電子の出会い

江崎によって拓かれた半導体超格子をはじめとするナノテクノロジーは、半導体における 2 次元電子ガス、量子閉じこめ、バンド構造の変調など半導体ナノサイエンスを切りひらき、HEMT, MQW レーザーなど新しい応用分野を拓きました。しかし、ナノテクノロジーは磁性分野にほとんど進出していませんでした。どうしてでしょうか？電子のドブロイ波長は半導体においては数十 nm のオーダーと長いため、比較的大きなサイズの構造の段階で量子効果が現れましたが、磁性体の 3d 電子は nm 程度の広がりしか持たないため、当時の加工技術では、顕著な効果が観測されなかったのです。磁性への適用は nm 以下の精密な制御が可能になった 80 年代まで待たねばなりませんでした。

Grünberg らは、Fe/Cr/Fe の 3 層膜の研究を行い、1986 年に Cr を介して 2 つの Fe 層間に反強磁性結合が存在することを見いだしました。その際、磁化が平行と反平行では電気抵抗に差があること、すなわち層間に反強磁性的結合がある場合に、飽和磁界が大きくなるとともに磁気抵抗効果が大きくなることを報告しています ¹²⁾。

6.3.2 巨大磁気抵抗効果 (GMR) の発見

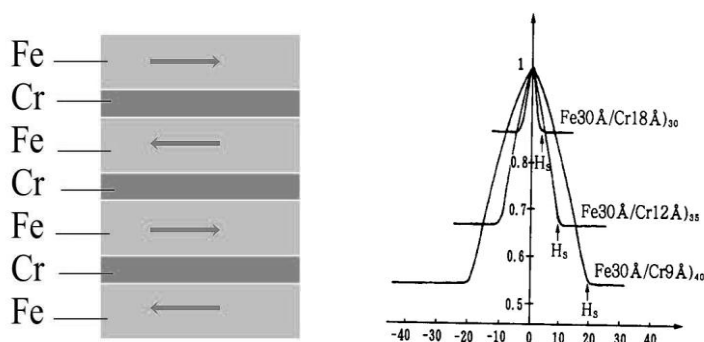


図 6.8 Fe/Cr 人工格子と GMR¹³⁾

3 層膜での反平行結合の実験結果を受けて、Fert らは、磁界によって電気抵抗が低下するはずと確信し、1988 年、Fe/Cr 人工格子において磁気抵抗効果を測定し、図 8 に示すように、電気抵抗値の 50%もの大

きな抵抗変化を発見し巨大抵抗効果 GMR と名付けました ¹³⁾。同じ時期、Grünberg のグループも Fe-Cr-Fe の 3 層膜で磁界印加による電気抵抗の低下を発見しましたが、その大きさは 1.5%という小さなもので

した¹⁴⁾。この後、同様の GMR は、Co/Cu のほか多くの磁性 / 非磁性金属人工格子、グラニューラー薄膜などで発見されました。

GMR が異方性磁気抵抗効果 (AMR) と異なる点は、(1) 磁気抵抗比が桁違いに大きい、(2) 抵抗測定の際の電流と磁界の相対角度に依存しない、(3) 抵抗は常に磁界とともに減少する、という 3 点です。

6.3.3 GMR はなぜ起きるか

磁性 / 非磁性金属人工格子における GMR の起源を説明する方法として、「2 流体電流モデル」を使います。このモデルでは、↑ スピン電子と ↓ スピン電子とが別々の伝導チャンネルをもち、スピンの向きを変えるような散乱はなく、それぞれの伝導チャンネルで散乱確率が異なるというモデルを考えています⁷⁾。

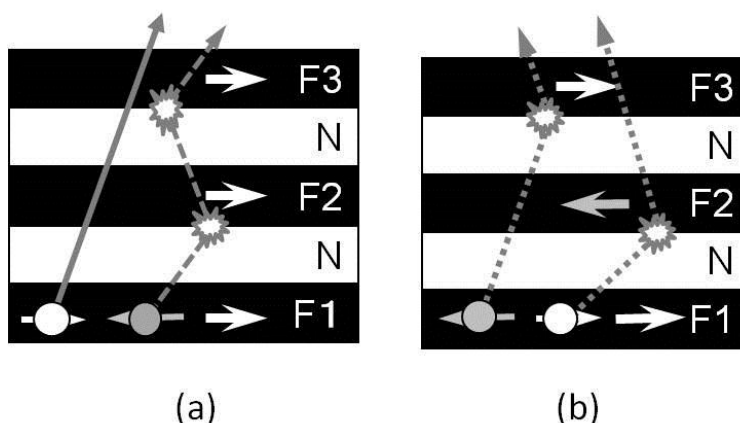


図 9 CPP-GMR の説明図
 (a) 強磁性層の磁化がすべて平行の場合
 (b) 隣り合う強磁性層の磁化が反平行の場合。

いま図 6.9 に示すような強磁性体 (F) と非磁性体 (N) の人工格子におい

て、層に垂直に流れる電気伝導を考えます。この配置の GMR を CPP (current perpendicular to plane)-GMR といいます。(a) のように磁性層どうしが強磁性に結合した系では、すべての層の磁気モーメントが平行なので、F1 における多数スピン (白丸 : ↑ スピン) 電子は散乱を伴うことなしに F2 層, F3 層を通過できますが、F1 の磁化と反平行な少数スピン (灰色 : ↓ スピン) 電子は F2 層, F3 層で強い散乱を受け、平均自由行程が短く、抵抗率が高くなります。多数スピン電子の電流経路と少数スピン電子の電流経路は並列結合になっているので、全体としての抵抗 r_p は低抵抗率となるのです。

これに対して、(b) のように層間が反強磁性に結合した系では、F1

における多数スピン電子（灰色）は F2 層で散乱され、少数スピン電子（白色）は F3 層で散乱され、どちらの経路も、弱い散乱と強い散乱を交互に受けるので、全体の抵抗 r_{AP} は高くなります。

従って、はじめ (b) の反平行配置であった人工格子に磁界をかけて (a) の平行配置にすると抵抗が下がるのです。

Q&A

Q6.4: GMR 比はどう定義されているのですか

A6.4: GMR 比は、式 (6.6) の AMR 比と異なり、反平行磁化のときの抵抗 r_{AP} から平行磁化のときの抵抗値 r_P を引いたものを、 r_P で割った式 (10) で定義されます¹⁵⁾。

$$\text{GMR 比} = (r_{AP} - r_P) / r_P \quad (6.10)$$

また、文献によっては、 $(r_{AP} - r_P) / r_{AP}$ で定義している場合もありますから注意が必要です。

Q6.5: どうやって GMR 比を二流体モデルで導くのですか

A6.5: 抵抗の等価回路で考えると簡単です。

磁化が平行な場合 (図 6.9(a)) の等価回路は図 6.10(a) に与えられます。すべての磁性層を通じて、↑スピンは多数スピン、↓スピンは少数スピンなので、↑スピン電子と↓スピン

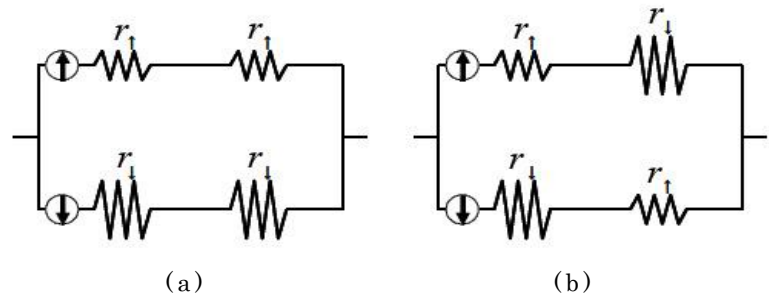


図 6.10 CPP-GMR の等価回路

(a) 平行磁化の場合、 r_{\uparrow} と r_{\downarrow} の並列になるが、
(b) 反平行磁化の場合は r_{\uparrow} と r_{\downarrow} の直列の並列になる

電子のチャンネルは異なった電気抵抗をもちます。従って、平行磁化の場合、並列回路の式で与えられます。

$$r_P = \frac{1}{\frac{1}{r_{\uparrow}} + \frac{1}{r_{\downarrow}}} = \frac{r_{\uparrow} r_{\downarrow}}{r_{\uparrow} + r_{\downarrow}} \quad (6.11)$$

ここで、 $2r_{\uparrow}$ 、 $2r_{\downarrow}$ としなかったのは単位長さあたりに規格化したからです。 r_{\uparrow} は r_{\downarrow} よりずっと小さいので、電流は r_{\uparrow} によって短絡され、 $r_P \approx r_{\uparrow}$ となります。一方、反平行磁化 (図 6.9(b)) の等価回路は図 6.10(b)

で与えられます。↑スピン電子と↓スピン電子のチャンネルは層ごとに交互に多数スピンになったり、少数スピンになったりするので、どちらかのチャンネルによる短絡はなくなります。その結果どちらのチャンネルも r_{\uparrow} と r_{\downarrow} の直列の抵抗値を長さで規格化して $(r_{\uparrow}+r_{\downarrow})/2$ で表されるので、両チャンネルの抵抗値 r_{AP} は次式で表されます。

$$r_{AP} = \frac{r_{\uparrow}+r_{\downarrow}}{4} \quad (6.12)$$

r_{\uparrow} は r_{\downarrow} よりずっと小さいので $r_{AP} \approx r_{\downarrow}/4$ となります。 $(r_{AP}-r_P)/r_P$ で定義した GMR 比は

$$GMR = \frac{r_{AP}-r_P}{r_P} = \frac{(r_{\uparrow}+r_{\downarrow})^2-4r_{\uparrow}r_{\downarrow}}{4r_{\uparrow}r_{\downarrow}} = \frac{(r_{\uparrow}-r_{\downarrow})^2}{4r_{\uparrow}r_{\downarrow}} = \frac{(\alpha-1)^2}{4\alpha} \quad (6.13)$$

となります。ここで α は、↓スピン電子のチャンネルと↑スピン電子チャンネルの抵抗比 $\alpha = \frac{r_{\downarrow}}{r_{\uparrow}}$ です。 α が 1 より十分大きければ GMR 比は近似的に $\alpha/4$ で表されます。

Q6.6: CPP-GMR と CIP-GMR の違いはなんですか。

A6.6: 磁性/非磁性多層膜の面にそって電流を流すのが CIP(current in plane)-GMR で、磁性/非磁性多層膜の面に垂直に電流を流すのが CPP-GMR です。本来、面直に流すのが自然なのですが、開発当初界面が平坦な多層膜を作るのがむずかしかつたので、面直に電流を流しても大きな GMR が観測されませんでした。それで、面内方向に電流を流していましたが、サイズが大きく感度も低いため、その後開発された高感度の TMR (トンネル磁気抵抗) 素子に席を譲りました。

HDD の高密度化が進むにつれて、高い周波数に対応できるように読み出し磁気ヘッドの低抵抗化が求められています。このため、後述の TMR の次世代のヘッドには、電流を薄膜に垂直に流すため低抵抗な CPP-GMR が使われるものと考えられています。

6.3.4 非結合型 GMR とスピバルブ

新庄らは、層間に反強磁性結合がなくても、保磁力の差によって反平行磁化状態が作りだせれば大きな MR 比が得られることに着目し、図 6.11 に示すような軟磁性体/非磁性体/硬磁性体人工格子 ([Co(30 Å)/Cu(50Å)/NiFe(30Å)/Cu(50 Å)] \times 15) において室温で 9.9% の GMR を報告し、非結合型 GMR と名付けました¹⁶⁾。

Parkin らは、反強磁性体による交換バイアスを用いた非結合型三層膜の GMR を使い HDD の高感度再生磁気ヘッド用センサーを開発しスピバルブと名付けました¹⁷⁾。それまでの磁気ヘッドでは、コイルを用いて電磁誘導でハードディスクからの漏れ磁界を検出していたのですが、スピバルブの登場で回転速度を上げることなく弱い信号を読み出せるようになり、HDD の記録容量に大きな革新をもたらしました。スピバルブの動作については、第 5 章に詳述したのでここでは省略します。

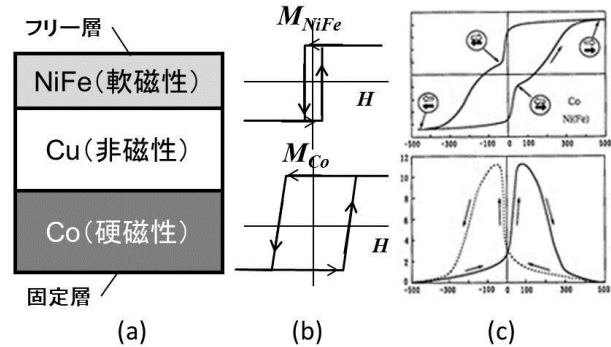


図 6.11 保磁力の違いを用いた非結合型 GMR

6.3.5 結合型 GMR は非磁性層厚とともに振動する。

1991 年になって Parkin らは、図 6.12(a) に示すように Fe/Cr における層間相互作用の大きさが Cr 層の厚みに対し振動的に変化するこ

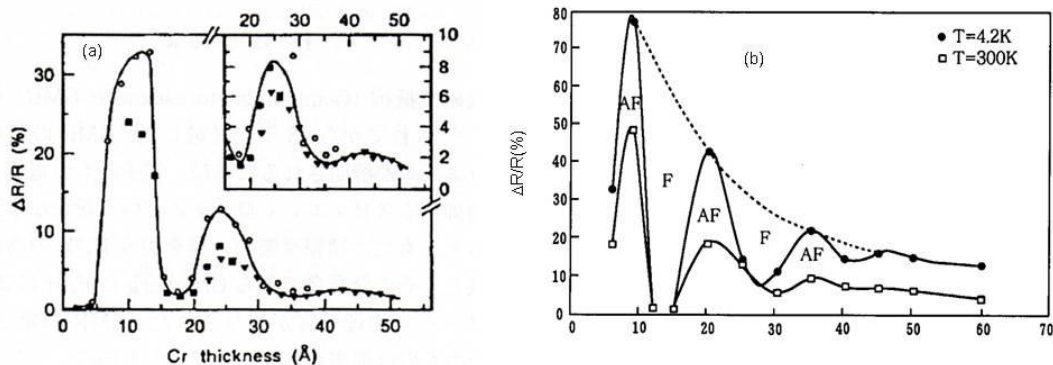


図 6.12 GMR 比は非磁性層の厚さに対して振動する。¹⁸⁾
(a) Fe/Cr の場合、(b) Co/Cu の場合

とを見いだしました¹⁸⁾。同様の振動は Fert のグループによって図 12(b)に示すように Co/Cu 人工格子においても観測されました。いまでは、磁性／非磁性金属人工格子一般に見られています。ナノテクノロジーの確立によって、人類は、ついに交換相互作用さえも人工的に制御する手段を手にしたのです。

Q7 なぜ層間結合は非磁性層厚に対し振動するのですか

A7: 振動のメカニズムについては2つの考え方がありました。1つは、伝導電子が媒介して2つの層の磁化を結びつけるときに RKKY 相互作用によって振動し、距離とともに結合が強磁性になったり反強磁性になったりと振動するモデル、もう1つは、電子波が磁性層で挟まれた非磁性層の量子井戸に閉じ込められるとき、層厚に特有のエネルギー間隔をもつ量子状態を作るという量子閉じ込めモデルです。いまでは、これらは同じ現象を別の面から見ているのだということがわかっています。これらの説明は初心者にはむずかしいので、付録 6B-1, 6B-2 に掲げます。

6.4 トンネル磁気抵抗効果 (TMR)

6.4.1 TMR は GMR より以前から知られていた

スピン偏極トンネル磁気抵抗効果の研究の歴史は古く、1970年代にさかのぼります。Meserveyらは超伝導体と磁性体のトンネル接合においてトンネルコンダクタンスを測定しました¹⁹⁾。Julliereらは、Fe/GeO/Fe接合において、4.2 Kで14%に上るMR比を報告し、2流体モデルを使って理論的に説明しました²⁰⁾。Maekawaらは、超伝導体を介した磁性層間のトンネルについて先駆的な研究を行っています²¹⁾。しかし、以前の研究では、トンネル障壁層の制御が難しく、再現性のよいデータが得られていなかったのです。

6.4.2 成膜技術の進歩が室温での TMR をもたらした

1995年、宮崎らは、成膜技術を改良して、平坦でピンホールの少ない良質の Al-O 絶縁層の作製に成功した結果、室温において大きなトンネル磁気抵抗効果 (TMR) を見いだしたのです²²⁾。

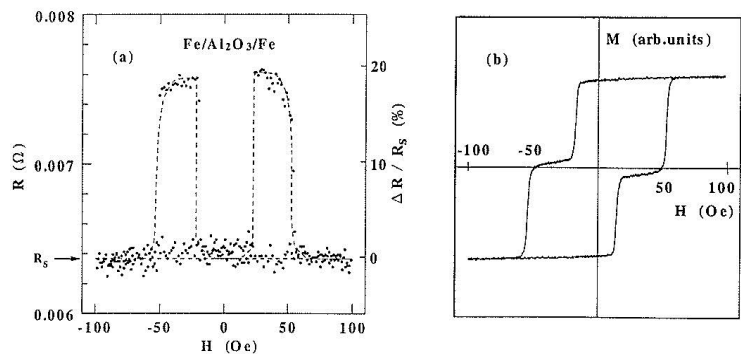


図 6.13 Fe/Al₂O₃/Fe トンネル接合における磁気抵抗効果²²⁾
 (a) トンネル電気抵抗の磁界依存性
 (b) 対応する磁化曲線

磁気トンネル接合 (MTJ) とは 2 枚の強磁性体層で極めて薄い絶縁物を挟んだトンネル接合です。図 6.13 には絶縁層として酸化アルミニウム Al₂O₃ を用い、強磁性体として Fe を用いたトンネル接合における (a) 磁気抵抗曲線と (b) 対応する磁化曲線を示しています。図 (b) に見られる段差のある磁化曲線は、異なる保磁力を持つ 2 つの強磁性電極の磁化曲線が重なっていることを表しています。磁界が 15~50 Oe の間では、2 つの強磁性電極の磁化が反平行になっていますが、このとき図 (a) の電気抵抗が大きく増大していることがわかります。室温において、18% に達する大きな MR 比が得られ、世界的に注目を集めることとなります。TMR はこの発見を機に MRAM および高感度磁気ヘッドへと応用が展開しました。

6.4.3 TMR はなぜ起きる？ - Julliere モデル -

図 6.14 の MTJ において、絶縁層を介しての強磁性電極 1 から強磁性電極 2 へのトンネル伝導率は、絶縁層のポテンシャル障壁の透過率を一定値 T とすれば、多数スピンバンドの Fermi 面における状態密度を N_{\uparrow} 、少数スピンバンドの Fermi 面における状態密度を N_{\downarrow} として、2 つの強磁性電極の磁化が平行な場合、

$$\sigma_P \propto T \left(\frac{e^2}{h} \right) (N_{1\uparrow} N_{2\uparrow} + N_{1\downarrow} N_{2\downarrow}) \quad (6.14)$$

2 つの強磁性電極の磁化が反平行な場合、

$$\sigma_{AP} \propto T(e^2/h)(N_{1\uparrow}N_{2\downarrow} + N_{1\downarrow}N_{2\uparrow}) \quad (6.15)$$

と表すことができます。TMR比は

$$\text{TMR比} = (R_{AP} - R_P) / R_P = \frac{\sigma_P - \sigma_{AP}}{\sigma_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (6.16)$$

であたえられます。ここに

$$P_1 = (N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow}) / (N_{1\uparrow} + N_{1\downarrow}) \text{ および}$$

$$P_2 = (N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow}) / (N_{2\uparrow} + N_{2\downarrow}) \text{ は、それぞれ、強磁性電極 1 および}$$

強磁性電極 2 のスピン偏極度です。

P_1 および P_2 の評価は大変むずかしく、現在のところ、超伝導体との接合を作ってその Andreev 反射を測定することによって推定する方法が最も信頼性が高いとされています。

よく知られた強磁性金属では、そのスピン偏極度は 50%程度であり、TMR は 70%程度と見積もられます。

Q&A

Q6.7: 式(6.16)はどのように導くことができるのですか？

A6.7: 以下のようにして導くことができます。

$$\begin{aligned} \text{TMR} &= \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{\sigma_{AP}^{-1} - \sigma_P^{-1}}{\sigma_P^{-1}} = \left(\frac{\sigma_P - \sigma_{AP}}{\sigma_{AP}} \right) \\ &= \frac{N_{1\uparrow}(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow}) - N_{1\downarrow}(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})}{N_{1\uparrow}N_{2\downarrow} + N_{1\downarrow}N_{2\uparrow}} \\ &= \frac{(N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow})(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})}{\{(N_{1\uparrow} + N_{1\downarrow})(N_{2\uparrow} + N_{2\downarrow}) - (N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow})(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})\} / 2} \\ &= \frac{2\{(N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow}) / (N_{1\uparrow} + N_{1\downarrow})\} \{(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow}) / (N_{2\uparrow} + N_{2\downarrow})\}}{1 - \{(N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow}) / (N_{1\uparrow} + N_{1\downarrow})\} \{(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow}) / (N_{2\uparrow} + N_{2\downarrow})\}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \end{aligned}$$

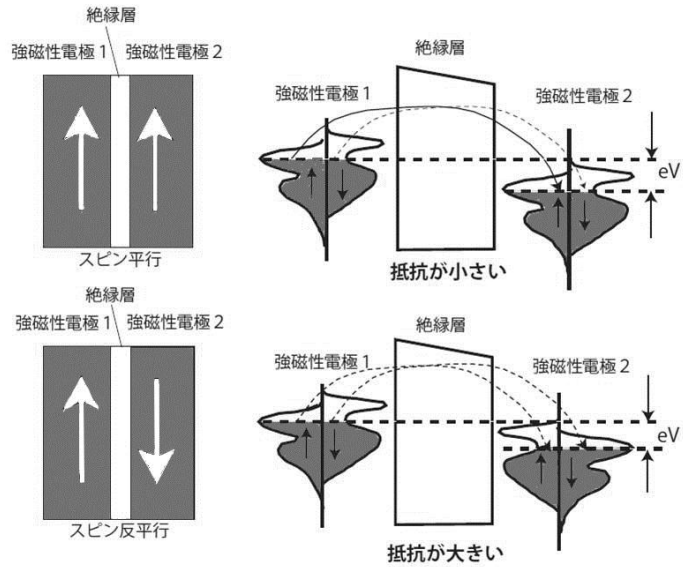


図 6.14 スピン依存トンネル伝導のバンドモデルによる説明

Q6.8: Andreev 反射とは何ですか。Andreev 反射からスピン分極率を見積もるにはどうするのですか？

A6.8: Andreev 反射とは磁性体と超伝導体との接合界面で起きる特異な伝導現象です。以下には、Andreev 反射法 (PCAR) でスピン偏極度の評価を行っている Takahashi らの解説にもとづいて紹介します²³⁾。

図 6.15 (a)には、金属と超伝導体の状態密度曲線を示します。図 (c)の破線は接合のコンダクタンスをバイアス電圧 V に対して描いた

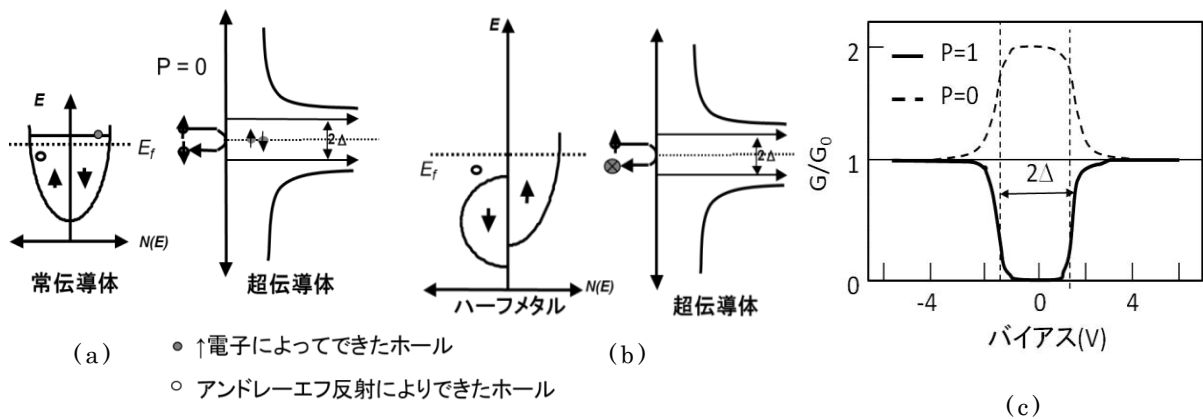


図 6.15 Andreev 反射とスピン偏極コンダクタンス²³⁾

曲線です。超伝導ギャップ以下のバイアス ($|V| < \Delta$) では、クーパー対を作るため 2つの電子が超伝導体に入射し伝導に寄与するので、 $|V| \geq \Delta$ で起こる常伝導-常伝導コンダクタンスの 2倍となります。このように、あるスピンの電子が超伝導体に入射すると、クーパー対を作るために逆向きスピンの電子が使われ、**金属にはホールが戻される現象を Andreev 反射と呼ぶのです。**

スピン分極率 100% ($P=1$) のハーフメタルと超伝導体の場合は、図 6.15 (b)のようにフェルミ準位において、↑スピンのみが存在し、↓スピンの状態が全く存在しないために、クーパー対が形成されず、ゼロバイアス状態ではハーフメタルから超伝導に電子が流れることができません。その結果、図 6.15 (c)の実線に示すように、($|V| < \Delta$)ではコンダクタンスは 0 となります。磁性体のスピン分極率による $|V| < \Delta$ での伝導度の変化を利用して分極率を測定する方法が、Andreev 反射法です²⁴⁾。

Andreev 反射を観測するためには、伝導は弾道的でなければなりません。そのためには、電子の平均自由行程(数 10nm 程度)よりも小さい直径の点接触が必要となります。実際には超伝導体 Nb の針を磁性体に押し当て、酸化物層を破ることで、弾道的伝導を達成しています。

解析には、界面での酸化物層の影響などを考慮しなければならないので、現実的な界面状態をモデル化した拡張 BTK モデル²⁵⁾でコンダクタンス-電圧曲線をフィッティングすることにより伝導電子のスピン分極率を求めています。

6.4.4 MgO 単結晶バリアの採用でブレイクスルー

2001 年、Butler ら²⁶⁾ および Mathon ら²⁷⁾ は、トンネル障壁層として単結晶 MgO を用いれば 1000% という巨大 TMR 比が生じるとであろうと理論的に予測しました。

これを受けて多くの研究機関で実証実験がおこなわれました。ついに、2004 年、TMR は革命的なブレイクスルーを迎えます。Yuasa ら²⁸⁾、および、Parkin ら²⁹⁾ は、独立に、それまで用いられてきたアモルファス Al-O に代えて MgO 単結晶層をトンネル障壁に用いることで、200% におよぶ大きな TMR 比が出現することを実証しました。

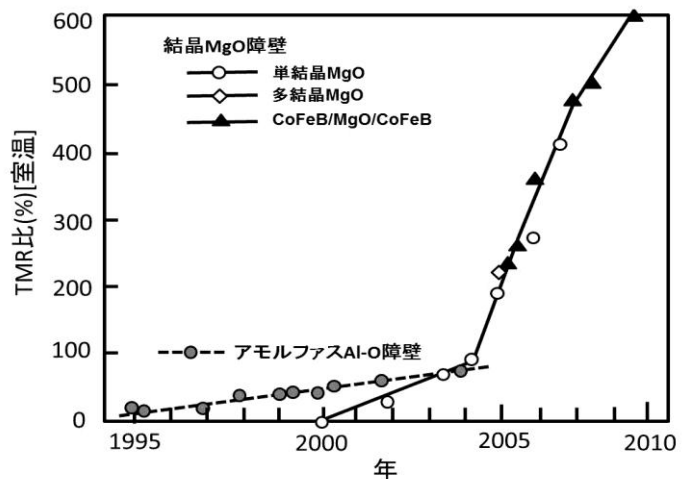


図 6.16. 室温における TMR 比の変遷。2004 年 MgO 障壁の登場で革命を迎えた。³⁰⁾

その後も TMR は図 6.16 のように伸び続け、最近では 600% に達しています³⁰⁾。現在、市場に出ているハードディスクはすべて MgO 障壁の TMR 素子を用いています。

Q&A

Q6.9 Al_2O_3 を MgO に変えただけなのになぜそんなに大きな革新が起きたのですか？

A6.9 : Al_2O_3 は非晶質（アモルファス）です。電子が図 6.17(a) のように非晶質をトンネルするときには散漫散乱を受け、波数（運動量）は保存されません。これに対して(b)に示す結晶性の MgO では散乱が起きず、コヒーレントに（位相をそろえて）トンネルすることができます。図 6.18 は Fe のバンドの z 方向の分散曲線です。

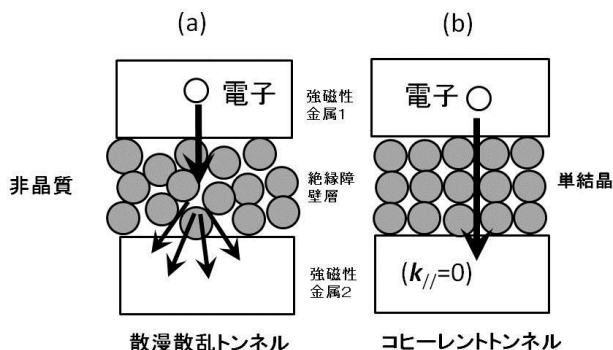


図 6.17. 2つのトンネル現象
(a) 散漫散乱トンネル
(b) コヒーレントトンネル

$\text{Fe}/\text{MgO}(001)/\text{Fe}$ では Fe の (001) 方向の sp 電子 (Δ_1 バンド) がトンネルに寄与しますが、フェルミ面のところで見ると、多数スピンバンドには Δ_1 バンドが存在しますが、少数スピンバンドには Δ_1 バンドが存在しません。したがって、磁化が平行のときはトンネルできますが、反平行のときはトンネルできないので、巨大 TMR が理論的に予測されたのです。

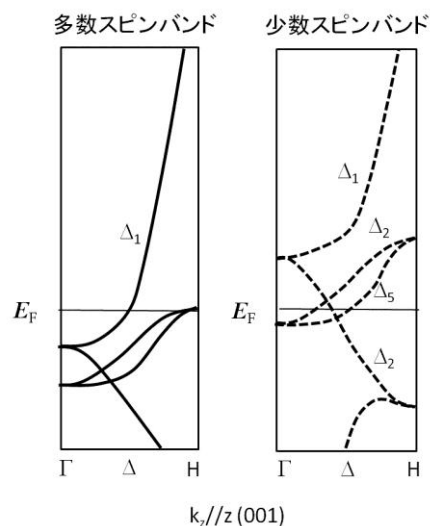


図 6.18 Fe のバンド構造の $k_{\parallel} // (001)$ 方向の分散曲線

6.5 スピントランスファートルク

6.5.1 スピン注入磁化反転の提案と実現

1996 年、新たなスピントロニクス概念であるスピン注入磁化反転のアイデアが理論的に Slonczewski³¹⁾ および Berger³²⁾ らによって提案されました。

図 6.19 に示すように、強磁性電極 FM1 からスピン偏極した電子を、傾いた磁化をもつ対極強磁性電極 FM2 に注入すると、注入された電子のスピンの向きが FM2 の向きに傾けられるときの反作用として、電子のスピン角運動量のトルクが対極電極の磁化にトランスファーされて、それがきっかけで磁化反転をもたらすというのです。

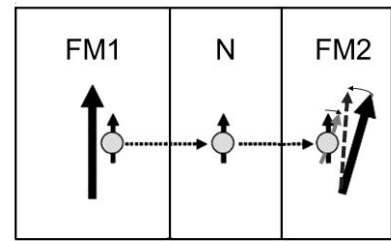


図 6.19 スピン偏極した電子が対極の磁化 FM2 の方向に傾けられるとき、そのトルクを FM2 に渡す。

提案を受けて、欧米で多くの研究者がこの効果の実現に取り組み、2000 年になって、Myers らは、実験的にこれを確認しました³³⁾。しかし、このとき必要とされた電流密度は 10^8A/cm^2 を超え、デバイスに用いられるレベルではありませんでした。

6.5.2 スピン注入磁化反転の実例³⁴⁾

スピン注入磁化反転を実現するための素子は図 6.20(a) のような非常に小さな断面 ($60 \text{nm} \times 130 \text{nm}$) を持つ柱状の素子です。素子は強磁性層 (Co) 2 層とそれを隔てる非磁性層 (Cu) からなる CPP-GMR 構造です³⁵⁾。

この素子の電気抵抗の磁界依存性が図 6.20(c) に示されています。二つの Co 層の磁化が平行 (P) であるか反平行 (AP) であるかに応じて明瞭な抵抗変化が得られています。図 6.20(d) は外部磁界がない状態で、電流を変化させたときの電気抵抗の測定電流依存性を示しています。+2mA 程度で磁化が平行配置から反平行配置にスイッチする様子が電気抵抗ジャンプとして現れています。電流密度になおすと 10^7A/cm^2 程度

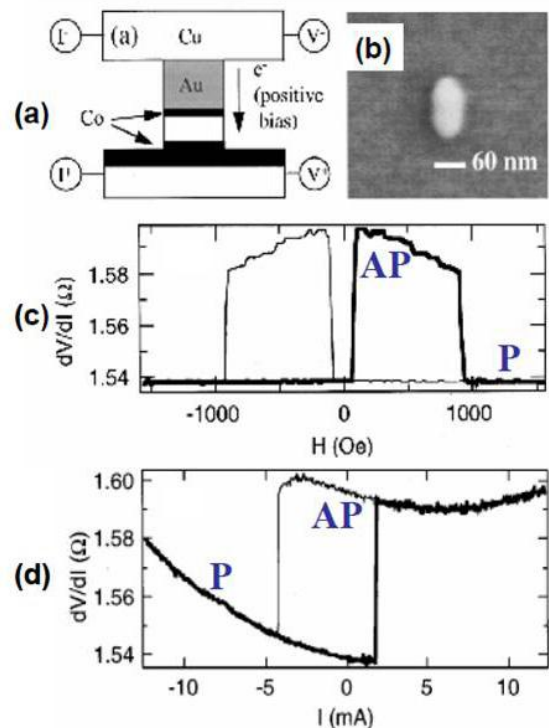


図 6.20 スピン注入磁化反転³⁵⁾

で、やや大きいですが、十分実用可能な数値です。この状態は電流をゼロにしても安定であり、 -4mA 程度で再び平行配置へ戻ります。正の電流で反平行配置を、負の電流で平行配置を実現できます。

開発当初は 10^8A/cm^2 という大電流密度を必要としたので実用は無理であろうと言われましたが、現在では垂直磁化の MgO-TMR 素子を用いて実用可能な電流密度にまで低減することができるようになりました³⁶⁾。これまでは MRAM の記録のためには電流を流してそれが作る磁界で磁化反転をして記録していたので電力消費が集積化のネックでしたが、スピントルクを使うと MTJ 素子に電流を流すことによって磁化反転できるので、高集積化が可能になりました。

かくして、ついに人類は、コイルによらずに、電気を磁気に変換することに成功したのです。

Q&A

Q6.10:伝導電子のもつわずかなスピントルクだけで、相手の磁性体の磁気モーメントが反転できるのはなぜでしょうか。

A6.10:磁性体の磁気モーメント M は、図 6.21 に示すように外部磁界 H_{eff} を加えるとその外積 $M \times H$ で表されるトルクを受けて歳差運動を始めますが、 $M \times dM/dt$ に比例するダンピングトルクを受けて回転しながら次第に磁界方向に傾いていきます。もし、伝導電子スピンからダンピングトルクを丁度打ち消すような方向のスピントランスファートルクを受け取ると、歳差運動はいつまでも続きます。これが、スピントルク振動

子 (STO) の原理です。

スピントランスファートルクがさらに大きくなると歳差運動が増幅され、ついには反転してしまうのです。このように歳差

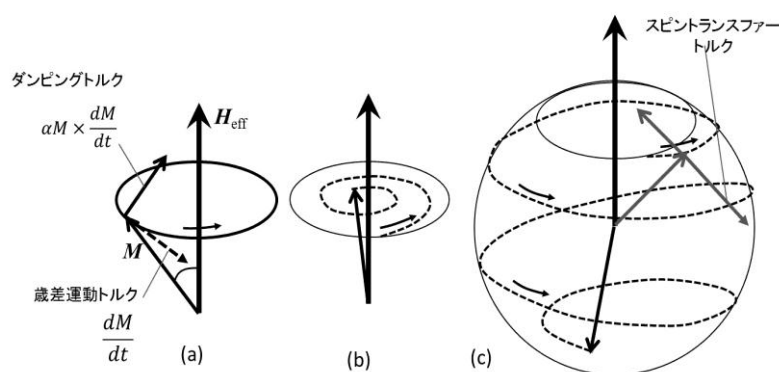


図 6.21 スピン注入磁化反転の動的解析

運動の助けを借りて反転するので少ない電流での磁化反転が可能な
 のです。

このようなスピンの動的な振る舞いは角運動量のトランスファー
 の項を付け加えた Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式によって
 よく説明できますが、しかるべき解説を読んでいただくこととし、
 ここではふれません。

6.5.3 電流駆動磁壁移動 ³⁷⁾

図 6.22(a) のような磁性細線を考えま
 す。磁区は、磁壁を隔てて左側が右向き、
 右側は左向きです。(b) に点線で示すよう
 に磁壁を横切って細線の右から左に電流
 を流したとします。電子は左から右に移
 動しますが、磁壁を横切るとき電子のス
 ピンは磁気モーメントと交換相互作用を
 してモーメントに沿って回転します。こ
 のとき、電子のスピン角運動量は磁気モ
 ーメントに吸収されます。その結果、磁気
 モーメントは回転し、図 (c) のように磁壁が
 右の方に移ります。

Yamaguchi らはスピントランスファー
 効果によって伝導電子スピンのトルクが
 磁壁に渡されることにより容易に磁壁移
 動が起きることを実験的に検証しました
³⁸⁾。図 6.22 に示すように、電流方向を反
 転すると移動方向が反転することが、温度ではなくスピン流によること
 を示しています。

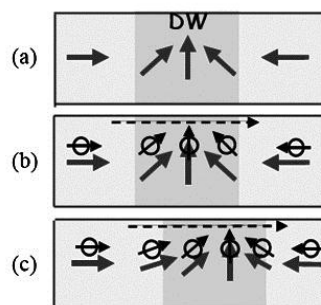


図 6.22 スピントランスフ
 ー効果による磁壁の電流
 駆動の説明 ³⁷⁾

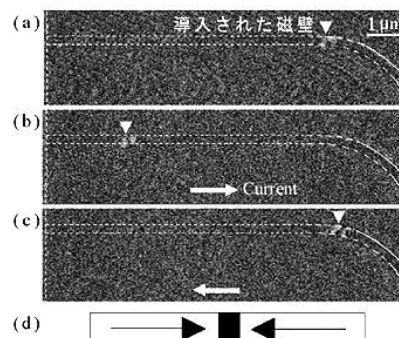


図 22 MFM による電流駆動
 磁壁移動の観察結果 ³⁸⁾

第 6 章のまとめ

第 6 章では、スピントロニクスをこれから学ぶ方々のための基礎となる事項について解説しました。スピンの電氣輸送に関わる現象の研究の歴史は長く、2 流体モデルは 1930 年代に提唱されていることも学びました。巨大磁氣抵抗効果、トンネル磁氣抵抗効果の出現により、磁氣→電氣の変換からコイルが消え、スピン注入磁化反転により電氣→磁氣の変換からもコイルが消えようとしています。スピントロニクスは、さらにスピン流という概念を得て、大きく飛躍しようとしています。

スピン科学は、ナノという舞台を得て、大きく育ちつつあります。Nagaosa は、強磁性体における異常ホール効果をベリー位相という量子論の深淵のコンセプトで説明し、彼は固体の中に宇宙論が成立すると言っています³⁹⁾。

この分野は進歩が速すぎて一時も目が離せないほどです。理論と実験がかみ合って、新しいパラダイムが開かれる予感を感じます。

付録 6A 正常磁氣抵抗効果の導出

磁界中の電子の運動を記述する運動方程式は、

$$m^*d\mathbf{v}/dt+m^*\mathbf{v}/\tau=-e(\mathbf{E}+\mathbf{v}\times\mathbf{B}) \quad (6A-1)$$

静電界、静磁界下での定常状態を考えると、第 1 項は無視できるので、

$$\mathbf{v}=-\frac{e\tau}{m^*}(\mathbf{E}+\mathbf{v}\times\mathbf{B})$$

キャリア密度を n として、 $\mathbf{J}=-nev$ によって電流密度に書きかえるとこの式は式(10)になります。

$$\mathbf{J}=-\frac{ne^2\tau}{m^*}\mathbf{E}+\mathbf{J}\times\frac{e\tau}{m^*}\mathbf{B} \quad (6A-2)$$

電流密度ベクトル \mathbf{J} の x, y, z 成分を J_x, J_y, J_z 、電界ベクトル \mathbf{E} の x, y, z 成分を E_x, E_y, E_z とし、磁界 \mathbf{B} が z 方向に加わっているとすると、

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{ne^2}{m^*} [E_x \{ \tau / (1 + \omega_c^2 \tau^2) \} - E_y \{ \omega_c \tau^2 / (1 + \omega_c^2 \tau^2) \}] \\ J_y &= \frac{ne^2}{m^*} [E_x \{ \omega_c \tau^2 / (1 + \omega_c^2 \tau^2) \} + E_y \{ \tau / (1 + \omega_c^2 \tau^2) \}] \end{aligned} \quad (6A-3)$$

と書けます。ここに $\omega_c = eB/m^*$ はサイクロトロン角振動数です。導電率テンソル σ_{ij} を使って表すと

$$J_x = \sigma_{xx} E_x - \sigma_{xy} E_y \quad (6A-4)$$

$$J_y = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y$$

となり、導電率テンソルの成分は次式で表されます。

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= (ne^2/m^*) \langle \tau / (1 + \omega_c^2 \tau^2) \rangle \\ &\approx ne^2 \langle \tau \rangle (1 - \omega_c^2 \langle \tau^2 \rangle) / m^* \end{aligned} \quad (6A-5)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} &= -(ne^2/m^*) \langle \omega_c \tau^2 / (1 + \omega_c^2 \tau^2) \rangle \\ &\approx -ne^2 \omega_c \langle \tau^2 \rangle (1 - \omega_c^2 \langle \tau^2 \rangle) / m^* \end{aligned}$$

$\langle \rangle$ は電子分布関数を用いた平均を表します。ここで $\omega_c \tau \ll 1$ としました。

ホール電圧測定端子が開放されていると $J_y = 0$ 、従って、 $E_y = -(\sigma_{yx}/\sigma_{yy}) E_x = (\sigma_{xy}/\sigma_{xx}) E_x$ となるので、式(6A-3)の第1式は

$$J_x = \sigma_{xx} E_x - \sigma_{xy} (\sigma_{xy}/\sigma_{xx}) E_x = (\sigma_{xx} + (\sigma_{xy}^2/\sigma_{xx})) E_x \quad (6A-6)$$

これより、磁界を加えたときの導電率は

$$\begin{aligned} \sigma(B) &= \sigma_{xx} + (\sigma_{xy}^2/\sigma_{xx}) \\ &= ne^2 \langle \tau \rangle / m^* + (ne^2 \omega_c^2 / m^*) (\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle - \langle \tau \rangle \langle \tau^2 \rangle). \end{aligned}$$

磁界 0 の導電率は $\sigma_0 = ne^2 \langle \tau \rangle / m^*$ なので、磁気導電比は

$$\Delta\sigma/\sigma_0 = (\sigma(B) - \sigma_0) / \sigma_0 = \sigma_0 \omega_c^2 (\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2) (\langle \tau^2 \rangle - \langle \tau \rangle^2)$$

これより、MR 比 $\Delta\rho/\rho_0$ は、

$$\Delta\rho/\rho_0 \approx -\Delta\sigma/\sigma_0 = \omega_c^2 (\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2) (\langle \tau^2 \rangle - \langle \tau \rangle^2) \quad (6A-7)$$

となります。 τ が等方的ならば、 $\langle \tau \rangle^2 = \langle \tau^2 \rangle$ なので MR は生じませんが、異方性があると 0 でない値をもちます。 ω_c は B に比例するので MR 比は B^2 に比例します。

付録 6B-1 RKKY 相互作用モデルによる振動の説明

RKKY 相互作用とは、図 6B1(a) に示すように、局在スピンの近くにきた伝導電子がスピン偏極を受け、スピン偏極した伝導電子がもう一つの局在スピンの向きをそろえるという間接交換相互作用です。この相互作用の符号は、図 6B-1(b) に示すように距離とともに正負に振動します。

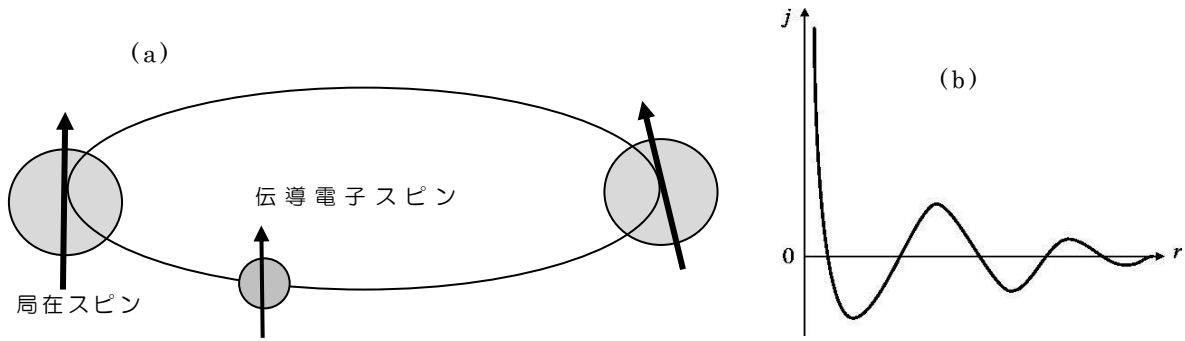


図 6B-1 (a)RKKY 相互作用と(b)フリーデル振動

この相互作用は希土類や遷移元素希薄合金の磁気秩序を説明するために考えられました。この振動は数式を使うと、

$$H_{\text{RKKY}} = -9\pi \frac{J^2}{\epsilon_F} \left(\frac{N_e}{N} \right)^2 f(2k_F R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (6B-1)$$

という式で表されます。関数 $f(x)$ は

$$f(x) = \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (6B-2)$$

と書き表されます。この式から、振動周期 λ はフェルミ波数 k_F を用いて、 $\lambda = \pi/k_F$ で与えられることがわかります。

Grünberg のグループは、くさび形の厚さを持つ Cr を非磁性スペーサとする Fe/Cr/Fe サンドウィッチ膜を作り、磁気光学効果を用いて層間交換相互作用の大きさの Cr 層厚依存性を精密に測定した結果、層間

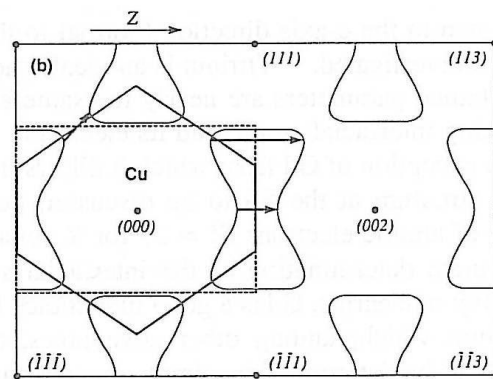


図 6B-2 Cu の逆格子空間におけるフェルミ面の表示。矢印は停留ベクトル⁴⁰⁾

相互作用の振動には約 1.8nm の長周期振動と周期約 0.3nm の短周期振動が重なっていることを見出しました⁴⁰⁾。これらの周期は、フェルミ波数 k_F では説明できません。Bruno⁴¹⁾ は、層間の振動周期は非磁性金属の k 空間におけるフェルミ面上の 2 点間距離が極値をとるような 2 点を結ぶ波数ベクトル (停留ベクトル) によって決まるということを示しました。この停留波数ベクトルを Q_s とすると、振動周期 λ は

$\lambda=2\pi/Q_s$ で与えられるというのです。実際、図 6B-2 に示すように Cu のフェルミ面には複数の停留ベクトルがあって、実験で見られた 2 つの振動周期を説明することができました。

B-2 量子閉じ込めモデル

もう 1 つのモデルは、非磁性金属の伝導電子が磁性金属との界面で反射され干渉することによって定在波を作って閉じこめられるとするモデルです。金属薄膜内に電子波が閉じこめられる現象は以前から知られていましたが、Himpsel のグループは Co(100) 上に成膜した Cu 超薄膜に閉じこめられた量子状態を逆光電子分光および逆光電子分光により見だし、フェルミ準位における状態密度が、GMR 同様の振動構造を持つことを明らかにしました⁴²⁾。

図 6B-3 に示すように、平行配置の場合、↑ スピン電子は実線のように境界面で反射されることなく通過し、量子閉じこめはおきません。一方 ↓ スピン電子が感じる界面のポテンシャル障壁は高く、電子波は点線で示すように Cu スペース内に量子的に閉じ込められます。反平行配置では、↑ スピン電子も ↓ スピン電子も界面で反射されます。このように量子閉じ込めが起きると、電子状態はとびとびのエネルギー準位をもち、磁性層間の距離を変えると、そのエネルギー準位の位置が変化します。そのエネルギー位置が磁性層間の磁化が平行、反平行のどちらで低いかによって、が決まると考えるのです。

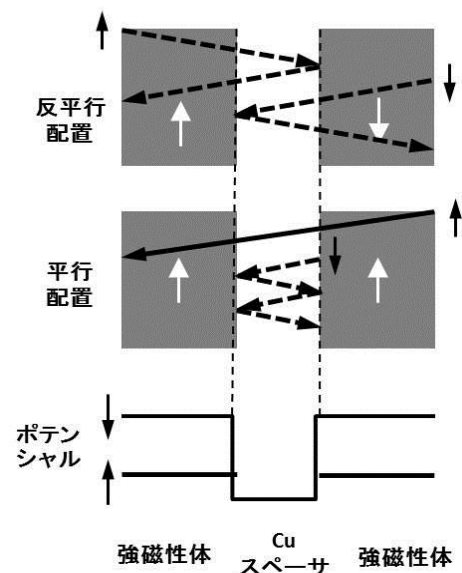


図 6B-3 平行配置と反平行配置における電子波の閉じ込め効果

このように、磁性層間結合の振動現象は、RKKY 振動、量子閉じこめの両面から解釈できますが、Bruno は、両者が同じ物理現象を異なる断面から見ているものであることを明らかにしています。

第 6 章の参考文献

- 1) 猪俣浩一郎：日本磁気学会誌 6,[1]-[6](2011)に連載。
- 2) A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, N.S. Liakh-Kaguj, Iu.R. Kogut: Mater. Sci. Semicond. Processing 14, 18 (2011)の Fig.1 にもとづき作図。
- 3) Fert and I.A. Campbell: Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1190.
- 4) N.F. Mott, H. Jones: The theory of the properties of metals and alloys, The Clarendon Press, 1936. (邦訳：吉岡正三、横家恭介訳「金属物性論」内田老鶴圃)
- 5) C. Haas: Phys. Rev. 168, 531-538 (1968)
- 6) I.A. Campbell and A. Fert: Transport Properties of Ferromagnets, in Handbook of Magnetism Vol. 3, ed. E.P. Wohlfarth, (North Holland, 1982) pp751
- 7) R. Karplus and J.M. Luttinger: Phys. Rev. 95 (1954) 1154
- 8) R. Karplus and J. M. Luttinger: Phys. Rev. 95, 1154-1160 (1954).
- 9) 浜口智尋、谷口研二：半導体デバイスの物理,朝倉書店、東京、1990, p.48
- 10) 藤森啓安、新庄輝也、山本良一、前川禎通、松井正顕編：金属人工格子, アグネ技術センター、東京、1995
- 11) 藤森啓安、高梨弘毅、三谷誠司：日本応用磁気学会誌 19, 4 (1995)
- 12) P. Grünberg, R. Schreiber and Y. Pang: Phys. Rev. Lett. 57, 2442 (1986)
- 13) M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas: Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- 14) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbad, W. Zinn: Phys. Rev. B 39, 4828(1989).
- 15) Barthelemy, A. Fert and F. Petroff: Handbook of Magnetic

Materials Vol.12, eds. K.H.J. Buschow, North-Holland, Amsterdam, 1999; Chap 1.” Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers” , p.20.

- 16) T. Shinjo and H. Yamamoto: J. Phys. Soc. Jpn. 59, 3061 (1990).
- 17) B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri: Phys. Rev. B 43, 1297-1300 (1991).
- 18) S.S.P. Parkin, Z.G. Li, and D.J. Smith: Appl. Phys. Lett. 58, 2472 (1991).
- 19) P. M. Tedrow, R. Meservey, and P. Fulde, Phys. Rev. Lett. 25, 1270. (1970).
- 20) M. Julliere: Phys. Rev. Lett., 54A, 225 (1975).
- 21) S. Maekawa, U. G ä fvert: IEEE Trans. Magn. MAG-18, 707 (1982).
- 22) T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139, L231 (1995).
- 23) http://www.nims.go.jp/apfim/Andreev_j.html
- 24) R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey: Science 282, 85 (1998).
- 25) G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang, C. L. Chien, and J. M. Byers: Phys. Rev. B 63, 104510 (2001).
- 26) W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, J. M. MacLaren: Phys. Rev. B 63, 054416 (2001).
- 27) J. Mathon and A. Umeski: Phys. Rev. B 63, 220403R (2001).
- 28) S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, and Y. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 43, L558 (2004).
- 29) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes,

- M. Samant and S.-H. Yang: Nature Materials 3, 862 (2004)
- 30) (独)産総研ナノスピントロニクスセンターWeb site
http://unit.aist.go.jp/src/ci/teams/teams_metal.html の図に
基づいて作図
- 31) J. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater.159, L1 (1996).
- 32) L. Berger: Phys. Rev. B 54, 9353 (1996).
- 33) E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, R. A.
Buhrman: Science 285, 865 (2000).
- 34) 小野輝男：スピントロニクス入門セミナーテキスト
(2011.12.16)
- 35) F.J. Albert et al., Appl. Phys. Lett. 77, 3809 (2000).
- 36) 久保田均, 福島章雄, 大谷祐一, 湯浅新治, 安藤功児, 前原大樹,
恒川孝二, D. Djayaprawira, 渡辺直樹, 鈴木義茂：日本応用磁気学
会第 145 回研究会資料「スピン流駆動デバイスの最前線」
(2006.1)p.43
- 37) 小野輝男、矢野邦明、谷川博信、山口昭啓：日本応用磁気学会第
145 回研究会資料「スピン流駆動デバイスの最前線」
(2006.1)p.37.
- 38) Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu, and T.
Shinjo: Phys. Rev. Lett., 92, 077205 (2004).
- 39) 永長直人：固体物理 41, 877 (2006), 同 42, 1 (2007), 同 42,
487 (2007).
- 40) S. Demokritov, J.A. Wolf and P. Grünberg: Europhys. Lett.
15, 881 (1991)
- 41) P. Bruno and Chappart: Phys. Rev. Lett. 67, 1602 (1991)
- 42) J.E.Ortega, F.J.Himpfel, G.J. Mankey and R.F.Willis: Phys.
Rev. B47, 1540 (1993).