

磁性とスピントロニクス基礎

Fundamentals of magnetism and spintronics

佐藤勝昭

Katsuaki Sato

科学技術振興機構

Japan Science and Technology Agency

E-mail: katsuaki.sato@nifty.com

1. はじめに

この小稿は、半導体分野の研究者がスピントロニクスを学ぶための磁性に関する基礎を提供することを目的にしている。半導体の人には「磁性はわかりにくい」という。まず、基礎となる原子の磁気モーメント、原子間交換相互作用などの概念が難しい。それも、金属磁性体と絶縁性磁性体とで異なった電子状態を考える必要があり概念がつかみにくい。スピンの依存するバンド構造、それにもとづくハーフメタルの概念や、スピンに依存するトンネル電気伝導、スピン注入磁化反転、スピンホール効果・逆スピンホール効果等々、難解な先端的な話題が多い。その一方では、強磁性体の特徴ともいえる磁気ヒステリシスや磁区が、物質固有のものではなく形状、サイズ、構造に対する敏感性をもち、ミクロな磁性では説明できず、巨視的な磁気モーメントの運動を考えなければならないこと・・・等々、大学、特に工学部の学士課程では教えきれないくらい多岐にわたる物理現象が関連していることが、「わかりにくさ」の原因である。この解説では、細かい枝葉の厳密性には目をつぶって、磁性についてのおよその概念をつかんでいただくことをめざす。この小稿では、第2節で磁性の起源、第3節で磁気ヒステリシスと磁区について述べ、第4節でスピントロニクスの基幹となる磁性と電気伝導について触れる。

2. 磁性の起源

2.1 バンドモデル

磁性体といえば、だれもが鉄 Fe を思い浮かべる。Fe は金属である。エネルギーバンドモデルでは、一般に金属においては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持つはずである。

Fig.1(a)はアルカリ金属（たとえば、カリウム K）の状態密度(density of states=DOS)を電子のエネルギーに対してプロットしたものである。アルカリ金属の外殻電子はs電子なので結晶全体に広がって、k空間で放物線的な広いバンドをもち、DOSは電子エネルギー E に対して $(E-E_c)^{1/2}$ の依存性をもつ。ここに E_c は伝導帯の底である。電子は E_c からフェルミ準位 E_F までを占有する。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。

一方、Feのような遷移金属では、s, p電子の他に部分的に占有された3d電子殻があるが、3d電子は、比較的原子付近に局在化しているので、Fig. 1(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る。Fig.1(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の概念図である。

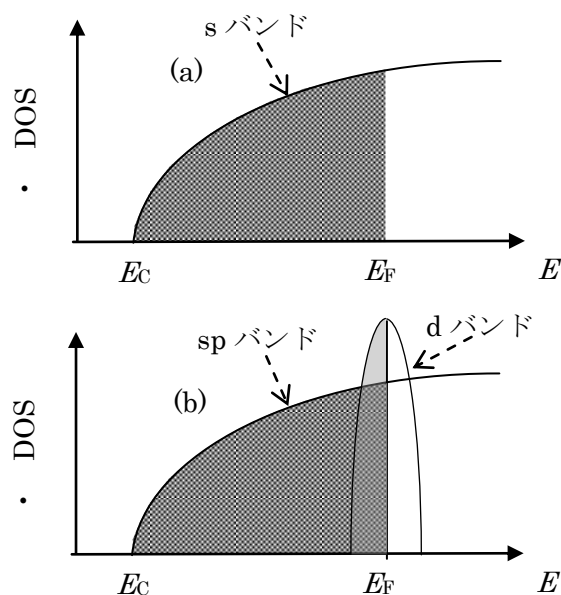


Fig.1 (a) アルカリ金属の状態密度曲線と
(b) 遷移金属の状態密度曲線

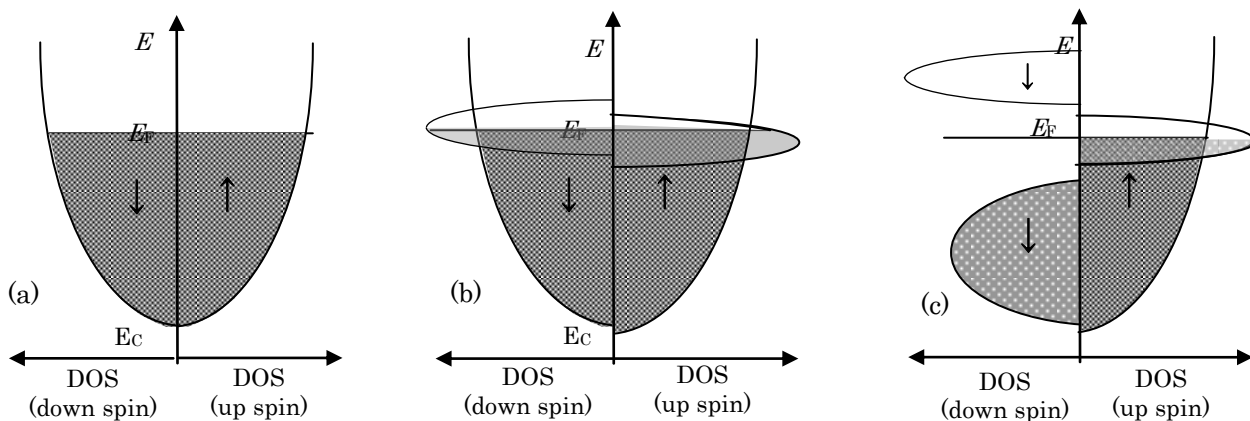


Fig. 2 (a)非磁性金属、(b)強磁性遷移金属、(c)ハーフメタルのバンド状態密度の模式図

磁性がある場合のエネルギーバンドを考えるに当たっては、電子のスピンごとにバンドを考えなければならない。Fig.2 にスピンを考慮したバンド状態密度(DOS)曲線を示す。慣習に従って、Fig.1 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す。右半分が上向きスピン、左半分が下向きスピンを持つ電子の状態密度である。

Fig.2(a)は、通常非磁性金属の DOS で、磁化を持たないから左右対称となる。Fig.2(b)は強磁性金属のスピン偏極 DOS である。図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 曲線にずれ(分裂)が生じる。分裂は、狭い 3d バンドで大きく、広い sp バンドでは小さい。上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの分裂のことを、交換分裂(exchange splitting)という。交換分裂は 3d 電子系の方が sp 電子系より大きい。これは、この電子系の局在性が高く、電子同士の間の距離が近いから、クーロン相互作用が大きいからである。この結果、上向きスピンバンドの電子で占有された DOS が下向きバンドの電子のそれより大きくなる。

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である。すなわち $\mu = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B$ となる。ここに、 μ_B はボーア磁子である。

Fig. 3 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である。これを発見者に因んでスレーター・ポーリング曲線¹と呼ぶ。

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る。Fe では $2.219\mu_B$ 、

Co では $1.715\mu_B$ 、Ni では $0.604\mu_B$ である。

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フィリングの差によって $\mu = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B$ のように説明できる。このような考え方を、ストーナーモデル²という。なお、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、単純なバンドフィリングだけではモーメントの大きさを説明できない。

Fig. 2(c)は、ハーフメタル³と呼ばれる特殊な磁性体のバンド DOS である。たとえば、磁気トンネル接合(MTJ)素子のところで出てく

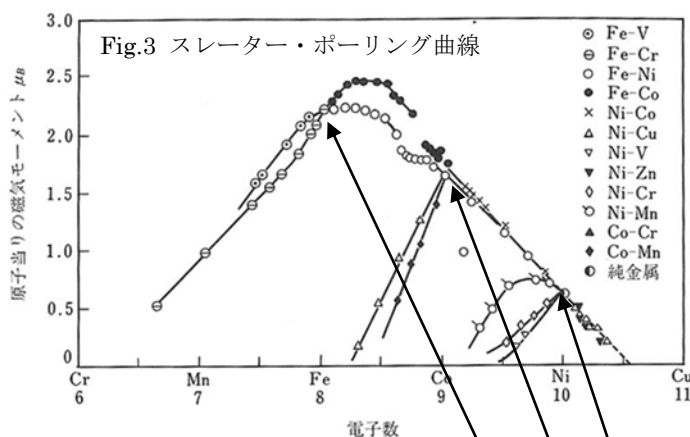


図 5・1 スレーター・ポーリング曲線

Fe, Co, Niの磁気モーメントはそれぞれ2.2, 1.7, 0.6 μ_B 、この値はフント則から期待される値より小さい。

るホイスラー合金 Co_2CrAl などがある例で、上向きスピンのバンドを見る限り金属のように伝導帯の一部が占有された構造をとるのに対し、下向きスピンのバンドにおいては、半導体のように電子に占有された価電子帯と電子に占有されない伝導帯がバンドギャップを隔てて分かれており、フェルミ準位はバンドギャップの中に存在する。このような構造をとると、電気伝導に寄与するフェルミ準位における電子状態は 100% スピン偏極する。MTJ において磁気抵抗比はスピン偏極率の関数で与えられるので、ハーフメタルが注目される。ある物質がハーフメタルであるかどうかを実験的に判断することは簡単ではない。どちらか一方のスピンバンドにギャップが生じるかを、計算で得られたバンド構造にもとづいて判断している。

2.2 ハバードモデル⁴

電氣的に絶縁体または半導体である磁性体では、2.1 節のようなバンドによる扱いができないことが多い。たとえば、絶縁性の MnO や NiO などの磁性体では、1 電子近似の範囲では、3d 軌道が満ちていないので単純にバンド計算すると金属になってしまう。これらの遷移金属化合物が絶縁体または半導体になることを説明するためには、電子間の相互作用（電子相関）をきちんと取り入れなければならない。電子相関は、電子間のクーロン相互作用がスピンの依存することから生じる。つまり、同じ向きのスピンをもつ 2 つの電子は同じ軌道に入ることがないので重なりが小さくクーロン相互作用も小さいが、逆向きスピンの 2 つの電子は同じ軌道を運動できるのでクーロン相互作用が強くなって、エネルギーを損するため、電子の移動が妨げられ結果的に絶縁性になるとする考えである。この 2 つの状態の間のエネルギー差を電子相関エネルギーと呼び U で表す。 U は数 eV のオーダーである。

バンドモデルに電子相関を導入する手法がハバードモデル (Hubbard model) である。Fig. 4 は、横軸を Δ/U にとったとき、電子のエネルギー準位が Δ/U に対しどのような変わるかを模式的に示した図である。ここに Δ はバンド幅で電子の移動のしやすさの尺度である。 T_0 は満ちたバンドの平均エネルギーである。

バンド幅が電子相関エネルギーに比べ十分小さきとき、すなわち、 $\Delta/U \ll 2/3^{1/2}$ のときはハバードギャップ (Hubbard gap) が現れ、系は絶縁体となる。 $\Delta/U \rightarrow 0$ は局在性の強い極限で、電子移動が起きるには U だけ余分のエネルギーが必要である。このため、電子は原子付近に束縛され、バンドをつくらず局在電子系として振る舞う。このような絶縁体をモット・ハバード (Mott-Hubbard) 絶縁体と呼ぶ。

下のバンドを lower Hubbard band、上のバンドを upper Hubbard band と呼ぶ。それぞれ、価電子帯、伝導帯に対応するが、あくまで多電子系のバンドである。一方、バンド幅が電子相関エネルギーに比べ十分大きい場合、すなわち $\Delta/U \gg 2/3^{1/2}$ においては、禁制帯がなくなり金属となり、1 電子バンドによってよく説明できる。

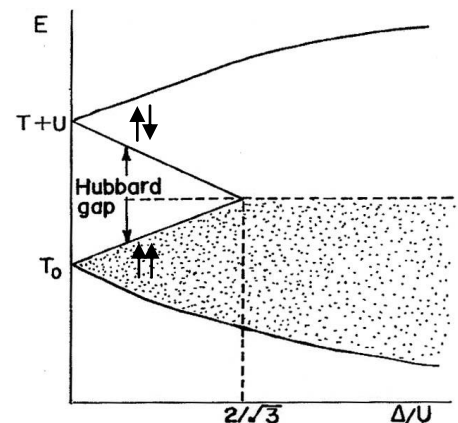


Fig. 4 電子相関を考慮したエネルギーバンド図

2.3 局在電子系の磁性

電子相関の強い極限において、原子のもつ磁気モーメントは、原子内の多数の電子が持つ軌道角運動量とスピン角運動量の総和から生じている。多数の電子があっても閉殻ではすべてうち消し合って磁気モーメントに寄与しない。遷移元素や希土類元素では、3d や 4f の不完全内殻があり電子間相互作用のため Hund の規則が成立し、磁気モーメントは打ち消されないで残る。このような孤立原子に近い局在電子状態は、気体だけでなく、固体においても希薄に遷移元素を含む常磁性の絶縁体などにおいて観測される。(例えば、ルビー: Al_2O_3 の Al の一部が Cr で置き換わったものがルビーである) ただし、固体中に置かれた 3d 遷移元素の

3d 軌道は、周りを取り囲んで結合している酸素や硫黄などの配位子(ligand)の p 電子と共有結合を作るため、孤立原子の磁気モーメントの場合と異なって軌道角運動量はほとんど消失(quench)しており、磁気モーメントはスピン角運動量のみでよく表すことができる。局在電子系の磁気モーメントは、 μ_B を単位として整数で表される。

MnO は、化学量論組成として Mn^{2+} を含んでいる絶縁性の化合物磁性体 (反強磁性) である。原子あたりの磁気モーメントは $Mn^{2+}(3d^5)$ から期待されるように $5\mu_B$ であり、局在電子系と考えられる。 Mn^{2+} においては 3d 電子 5 個がスピンを揃えて lower Hubbard band の 5 個の軌道を占有している。ここに 1 個電子を付け加えようとすると、逆向きのスピンを付け加えなければならないので、

upper Hubbard band に入り、電子相関 U だけエネルギーを損する。このため MnO は絶縁体になるというのが基本的な理解である。正確に言うと、MnO は純粋なモット・ハバード絶縁体ではなく、電荷移動型絶縁体と考えられている。Fig.5 に示すように、バンドギャップは純粋なハバードギャップではなく、酸化物イオンの p 軌道からなる価電子帯の頂と 3d 電子系の upper Hubbard band の間のギャップである。これを電荷移動型(CT)ギャップという。電荷移動(charge transfer)というのは配位子から遷移元素に電子が 1 つ飛び移るという意味である。局在 3d 電子系では、バンドモデルと異なって、原子の位置に多数の電子が局在し、互いにクーロン相互作用をしているので、 $3d^n$ 多電子系として考えなければならない。このため、多重項(multiplet)という状態が基底状態になる。

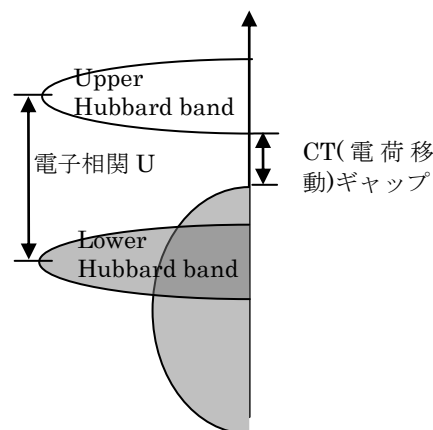


Fig. 5 電荷移動型絶縁体のエネルギーバンド構造

一連の 3 価の 3d 遷移元素イオンがもつ局在磁気モーメントは、通常、電子相関を考慮したフントの規則に従う。この規則は、原子が基底状態にあるときの L, S を決める規則で、次の 4 項目で表される。

1. 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。(Pauli 排他律)
2. 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。(Hund の規則 1)
3. 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。(Hund の規則 2)
4. 基底状態の全角運動量 J は、less than half では $J=|L-S|$ 、more than half では $J=L+S$ をとる。

この規則に従って、3 価の遷移元素イオンの $3d^n$ 状態の L, S および J を決めたのが Table 1 である。

Table1 3 価の遷移元素イオンの $3d^n$ 状態の L, S および J と多重項表記

イオン	電子配置	L	S	J	多重項	イオン	電子配置	L	S	J	多重項
Ti ³⁺	[Ar]3d ¹	2	1/2	3/2	² D _{3/2}	Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	0	5/2	5/2	⁶ S _{5/2}
V ³⁺	[Ar]3d ²	3	1	2	³ F ₂	Co ³⁺	[Ar]3d ⁶	2	2	4	⁵ D ₄
Cr ³⁺	[Ar]3d ³	3	3/2	3/2	⁴ F _{3/2}	Ni ³⁺	[Ar]3d ⁷	3	3/2	9/2	⁴ F _{9/2}
Mn ³⁺	[Ar]3d ⁴	2	2	0	⁵ D ₀						

多重項の考え方の一端を知っておくと、論文を読むときなどに便利なので紹介しておこう。読者は「 Mn^{2+} イオンの基底状態 ⁶S_{5/2}」という表現に戸惑いを覚えた方も多いと思う。まず、左肩の数字は $2S+1$ (スピン多重度) を表す。 $S=0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$ に対応して、 $2S+1=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 、読み方はそれぞれ、singlet, doublet, triplet, quartet, quintet, sextet となっている。次に、中心の文字は軌道角運動量 L に相当する記号である。 $L=0, 1, 2, 3,$

4, 5, 6 に対応して S, P, D, F, G, H, I・・・と書く、最後に右下の数字は、全角運動量 $J=L+S$ の大きさ J を表す。この結果、先に述べた $Mn^{2+}(3d^5)$ では、全スピンの $S=5/2$ なので左肩は $2S+1=6$ 、全軌道角運動量が $L=0$ であるから、記号は S となる。全角運動量は $J=0+5/2=5/2$ である。その結果 ${}^6S_{5/2}$ と表される。

遷移元素が結晶中に置かれると、3d 電子軌道は、元素を取り囲む配位子の p 電子との混成の影響を受けて、原子においては縮退していた電子状態の縮退が解けエネルギーが分裂する。これを結晶場分裂(crystal field splitting)または配位子場分裂(ligand field splitting)という。3d 軌道には、Fig. 6(a)に示すように dy および dx^2-y^2 軌道の 2 種類があるが、配位子で囲まれると、Fig. 6(b)に示すように、配位子の p 軌道と混成して、 t_{2g} と e_g 軌道に分裂する。こうなるともはや軌道角運動量子数 L は状態を記述するよい量子数ではなくなり、多重項は点群の規約表現で表される。

CdTe に Mn を添加した場合、Mn 濃度が 77% になるまで固溶体 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ をつくるが、Mn の $3d^5$ 電子系は十分局在電子系として扱うことが可能である⁵。 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の Mn^{2+} の多電子状態を表す多重項の基底状態は、点群 T_d の既約表現の記号を使って 6A_1 と書かれる。 A_1 というのは、電子軌道を対称性により分類したときに全対称な一重項状態を示す表現である。左肩の 6 は、原子の場合と同様にスピン多重度 $2S+1$ を表して $S=5/2$ のことを表している。一番低い励起状態は 4T_1 と書かれ、スピンは $S=3/2$ 、電子軌道は 3 重縮退状態である。光吸収スペクトルには、 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ の配位子場遷移による吸収が見られる。このような多電子のエネルギー状態の詳細については、配位子場理論(ligand field theory)⁶によって解析されている。

半導体中の遷移元素に局在した多電子状態と母体のバンド電子状態を関係づけるのが、電荷移動型遷移(charge transfer transition)である。この遷移は、電子が光を吸収して、配位子の p 軌道からなる価電子帯の電子軌道 L から遷移元素の空いた $3d^n$ 状態に飛び移る遷移である。電荷移動した電子状態は $3d^{n+1}\underline{L}$ と書かれる。(\underline{L} のアンダーラインはホールを意味する。) 電荷移動する前の $3d^n$ 電子状態と電荷移動状態 $3d^{n+1}\underline{L}$ のうち対称性が $3d^n$ と同じものは混成する。これを配置間相互作用(configuration interaction)という。CdTe 中の Mn^{2+} は純粋の $3d^5$ ではなく、 $3d^5+3d^6\underline{L}+3d^7L^2+\dots$ と、多くの多電子状態が混じり合った状態であるが、電子スピン共鳴(EPR)や光スペクトルから見る基底状態の対称性を表す既約表現はもと $(3d^5)$ の 6A_1 という表現が維持されている。この立場に立てば、電荷移動遷移も含め多電子のエネルギー準位で説明できる。藤森らは、この考え方により CdTe:Mn など半導体中の遷移元素の光スペクトルや光電子スペクトルを解釈している⁷。

2.4 M-T 曲線とキュリーワイス則の分子場理論による説明

2.2 ではスピン偏極したバンドに基づき、強磁性の発現を説明した。それでは、局在電子系の強磁性体では、なぜ外部磁界を加えないのに自発磁化が生じるのであろうか。ここでは、ワイス(Weiss)による現象論的な取り扱いを紹介する⁸。

ワイスは、強磁性体の中から 1 つの磁気モーメントを取り出し、その周りにあるすべての磁気モーメントから生じた有効磁界によって、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た。これを分子場理論、有効磁界を分子磁界または分子場(molecular field)と呼ぶ。

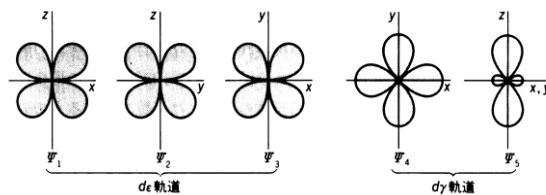


Fig. 6(a) 原子における 3d 軌道には、エネルギー的に縮退した dy および dx^2-y^2 軌道の 2 種類がある

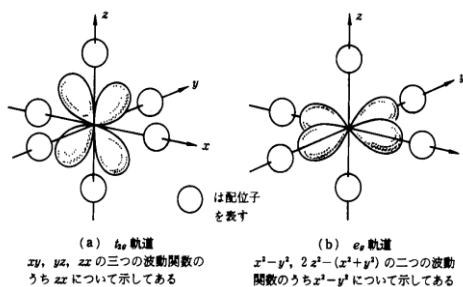


Fig. 6(b) 配位子の八面体で囲まれた遷移元素の 3d 軌道は、配位子の p 軌道と混成して、エネルギーの異なる t_{2g} および e_g 軌道に分裂する。

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 $H_{\text{eff}}=H+AM$ と表される。 A を分子場係数と呼ぶ。量子力学によれば、 A は J_{ex} を交換相互作用係数として $A=2zJ_{\text{ex}}/N(g\mu_B)^2$ で与えられる。この磁界によって生じる常磁性磁化 M は、 $M_0=Ng\mu_B J$ (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) を単位として、

$$M/M_0=B_J(g\mu_B H_{\text{eff}}/kT) \quad (1)$$

という式で表される。 $B_J(x)$ というのは、全角運動量子数 J をパラメータとするブリルアン関数*である。強磁性状態では外部磁界なしで自発磁化が生じるのであるから、 $H=0$ のときの有効磁界 $H_{\text{eff}}=AM$ を(1)に代入し

$$\begin{aligned} M/M_0 &= B_J(g\mu_B AMJ/kT) \\ &= B_J(2zJ_{\text{ex}}g\mu_B MJ/N(g\mu_B)^2 kT) = B_J(2zJ_{\text{ex}}MJ^2/Ng\mu_B JkT) \\ &= B_J((2zJ_{\text{ex}}J^2/kT) M/M_0) \end{aligned} \quad (2)$$

が成立しなければならない。

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、 $x=(2zJ_{\text{ex}}J^2/kT)(M/M_0)=y(2zJ_{\text{ex}}J^2/kT)$ 。従って(2)式は

$$y = (kT/2zJ_{\text{ex}}J^2) x \quad (3)$$

$$y = B_J(x) \quad (4)$$

の連立方程式となる。これを図解で示したのが Fig.7 である。

Fig. 7 の破線は、式(3)の関係を表す。この勾配は T に比例するの

で、温度が高いほど急に立ち上がる。一方、Fig.7 の実曲線は式(4)を表し、 x に対して非線形の関数で表される。両者の交点があれば解が存在し、自発磁化が生じる。両者の交点から自発磁化 M の大きさが温度 T の関数として求められる。低い温度 (T_1) では交点があり自発磁化が存在するが、高い温度 $T > T_c$ では交点がなく、自発磁化は存在しない。

Fig.8 は、こうして求められた自発磁化の温度変化の計算値を、実際の磁性体の磁化の温度変化の実測値と比べたものである。多くの強磁性体の磁化の温度依存性の実験値は、(金属であっても) 分子場理論によってよく説明できる。

局在電子系の常磁性体の磁化率 $\chi=M/H$ の温度変化は、キュリーの法則に従い、

$$\chi=C/T \quad (5)$$

で与えられる。Fig. 9 に示すように $1/\chi$ を T に対してプロットして原点を通れば常磁性である。 C はキュリー定数と呼ばれる。

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る。このときの磁化率は、キュリーワイスの法則 $\chi=C/(T-\Theta_p)$ で与えられる。 Θ_p のことを常磁性キュリー温度という。 $1/\chi$ を T に対してプロットしたとき Fig. 9 のように直線になるが、外挿して

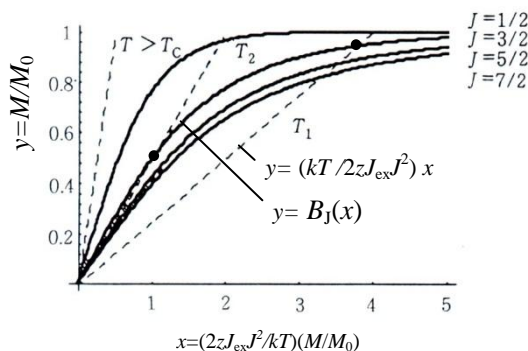


Fig. 7 分子場近似による自発磁化の求め方。横軸は kT で規格化した磁化。曲線はブリルアン関数。

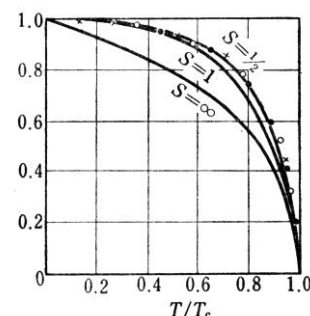


Fig. 8 自発磁化の温度変化 \times は鉄、 \bullet はニッケル、 \circ はコバルトの実測値、実線は J としてスピン $S=1/2, 1, \infty$ をとったときの計算値

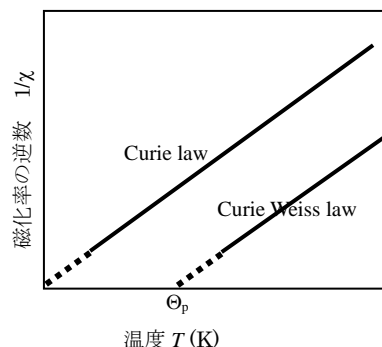


Fig. 9 キュリーの法則とキュリーワイスの法則

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

横軸を横切る値が Θ_p である。この値が正であれば強磁性である。

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る。有効磁界は $H_{\text{eff}}=H+AM$ で与えられる。一方、 M と H_{eff} の間にはキュリー則が成立するので、 $M/H_{\text{eff}}=C/T$ と表せる。これらを連立して解くと、

$$M/(H+AM)=C/T$$

となり、 $M=CH/(T-AC)$ が得られる。これより、

$$\chi=M/H=C/(T-AC)=C/(T-\Theta_p) \quad (6)$$

となって、キュリーワイス則が得られた。

2.5 交換相互作用

分子場理論のところでも述べたように、磁性体中の磁気モーメントが互いに揃え合うように働くのが交換相互作用(exchange interaction)である。なぜ「交換」というのであろうか。これはもともと、孤立した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する。

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 \mathcal{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 $\varphi_1(r_1)$ 、位置 r_2 にある電子2の波動関数を $\varphi_2(r_2)$ 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

$$K_{12} = \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \quad (7)$$

で与えられる。しかし、電子に印を付けることが出来ないのであるから、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があり、位置 r_1 に電子2がある場合と区別が付かないであろう。すなわち、数えすぎになっているのである。この数えすぎのエネルギー J_{12} を見積もると、

$$J_{12} = \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1) \quad (8)$$

となる。この補正が必要になるのは、スピンの同じときのみである。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ある。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 \mathcal{H} は、

$$\mathcal{H} = K_{12} - (1/2) J_{12} (1 + 4s_1 s_2) \quad (9)$$

のように表される。式(9)のハミルトニアンの固有値 H は s_1

と s_2 が同符号(従って、 $s_1 s_2 = +1/4$)ならば、 $K_{12} - J_{12}$ となるが、異符号(従って、 $s_1 s_2 = -1/4$)ならば K_{12} となる。 H と平均のエネルギー $H_0 = K_{12} - J_{12}/2$ との差、すなわち $-2J_{12} s_1 s_2$ のことを原子内交換エネルギーという。2つの電子のスピンが同じであれば、クーロン相互作用は $J_{12}/2$ だけ低くなり、スピンが逆向きであれば、 $J_{12}/2$ だけ高くなる。

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⁹である。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あるが、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ある。このとき交換エネルギーのハミルトニアン \mathcal{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 $\mathcal{H}_{\text{ex}} = -2J_{12} S_1 S_2$ で表され

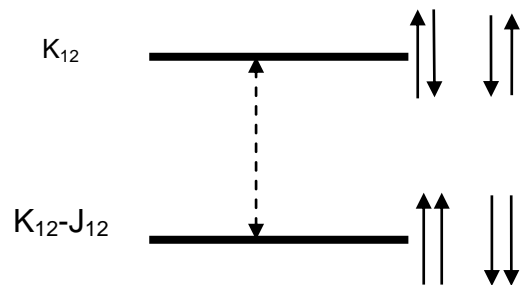


Fig. 10 交換相互作用によるエネルギーの低下

る。 J_{12} が正であれば、 \mathcal{H}_{ex} の固有値は2つの原子のスピンの S_1 と S_2 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くことになる。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く。

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) である。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あるが、電子雲のかさなりが大きい場合、前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いかない。このため直接交換の例は少ない。

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) である。

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る。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る。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ある。これを、超交換相互作用¹⁰と呼ぶ。電子の移動を通じて相互作用しているという意味で Anderson¹¹は運動交換 (kinetic exchange) と称した。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いう。(Fig. 11)

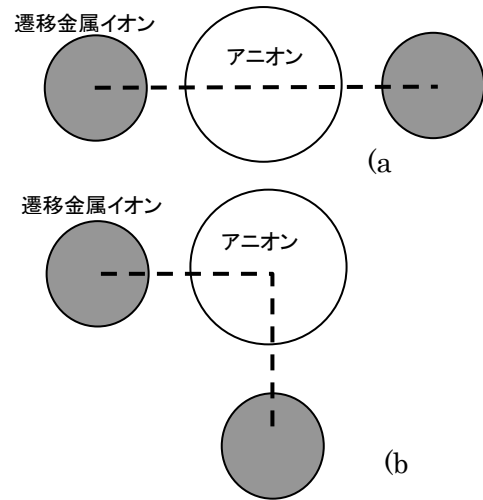


Fig. 11 超交換相互作用の模式図

伝導電子を介した間接交換相互作用を RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida) 相互作用という。Rudermann-Kittel 相互作用というのは伝導電子を介して核スピンの間に働く相互作用である¹²。Kasuya は、この考え方を希土類金属の4f電子系による磁性を説明するため適用した¹³。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にくい。

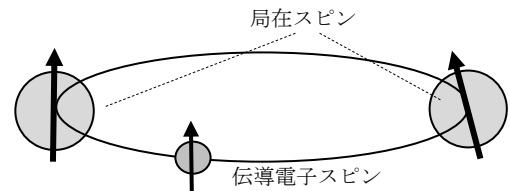


Fig. 12 間接交換相互作用

Fig.12 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の間接的な交換相互作用を行っていると考えられている。Yoshida は3d遷移金属を含む合金の磁性を説明するために、これと同じ概念を適用した¹⁴。

伝導電子を介した局在スピン間の磁氣的相互作用は Fig.13 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 で決められる。この振動をフリーデル振動または RKKY 振動という。

$$H_{\text{RKKY}} = -9\pi \frac{J^2}{\epsilon_F} \left(\frac{N_e}{N} \right)^2 f(2k_F R) S_1 \cdot S_2 \quad (10)$$

$$f(x) = \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (11)$$

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

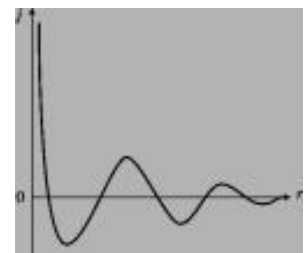


Fig. 13 フリーデル振動

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る。

ペロブスカイト型酸化物 LaMnO_3 は絶縁性の反強磁性体であるが、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る。この機構を説明するために導入されたのが、Zener による 2 重交換相互作用の考えである¹⁵。3d 電子帯のうち、 t_{2g} 軌道は局在性が強いが、 e_g 軌道は酸素の 2s, 2p 軌道と混成してバンドを作って隣接 Mn 原子にまで広がっている。フントの規則により、原子内の t_{2g} 軌道と e_g 軌道のスピンは平行になっている。すべての Mn 原子は 3 価($3d^4$)なので e_g バンドには 1 個の電子が存在するが、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が逆向き）に移動しようとするとき電子相関エネルギー U だけのエネルギーが必要であるため電子移動は起きずモット絶縁体となっている。

3 価の La を 2 価の Ca で置換すると、電荷補償のため Fig.14 のように、4 価の Mn が生じる。 $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ においては t_{2g} 軌道が満ち、 e_g 軌道は空であるから、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る。このとき隣接する Mn 原子の磁気モーメントのなす角 θ とすると、 e_g 電子の飛び移りの確率は $\cos(\theta/2)$ に比例する。 $\theta=0$ （スピンが平行）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る。これを 2 重交換相互作用という。(Fig. 14)

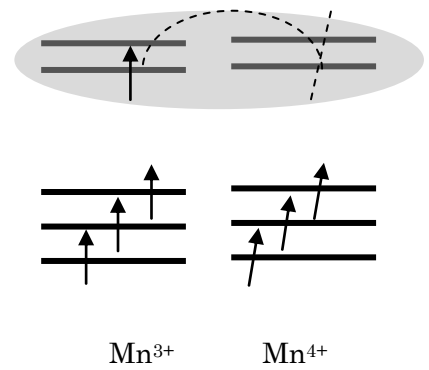


Fig. 14 二重交換相互作用

3 磁気ヒステリシス曲線と磁区¹⁶

3.1 磁気ヒステリシス

電子論の観点からだけでは磁性体の物性を完全には理解することが出来ない。強磁性体を特徴づけている非線形な応答、メモリ作用などは、巨視的な磁化の振る舞いを考えて始めて理解できる。Fig. 15 は強磁性体の $M-H$ 曲線の典型例である。初磁化状態において磁性体は磁化を示さない。これが O 点である。この状態において磁界 H を印加すると、 A のように磁化が増加して行き、 B 点付近の磁界を過ぎると傾きが緩くなり、ついには C 点付近で飽和磁化 M_s に達する。 S は saturation の意味である。 $O \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C$ の曲線を初磁化曲線と呼ぶ。 $O \rightarrow B$ の間であれば、 $M-H$ 関係は可逆であるが、いったん B を超えると M は H に対して非可逆となる。飽和した後、磁界を減少させても M はもとに戻らず、 D ($H=0$) において M_r という値をとる。 M_r の r は remanence の略で残留磁化と呼ばれている。 D の状態で逆方向に磁界をかけると、急激に減磁し E で磁化がゼロになる。このときの磁界 H_c を保磁力(coercivity)という。更に逆方向の磁界を増加すると F 点に達し、磁化は反対の方向に飽和する。 F 点で磁界を 0 にすると G という残留磁化状態に達する。この一周のループを磁気ヒステリシスという。ヒステリシスの面積は磁性体が蓄えるエネルギーを表している。

実際の例で見よう。VSM(試料振動型磁力計)で測定した Co 薄膜の磁化曲線を Fig. 16 に示す。面内に磁界を印加したときと、面直に磁界を印加したときで $M-H$ 曲線が異なることに注目して欲しい。面内に磁界を加えたときの磁化は非常に小さな磁界で飽和するのに対し、面直に磁界を加えたときは大きな磁界を印加しないと飽和しない。 $M-H$ の直線部が

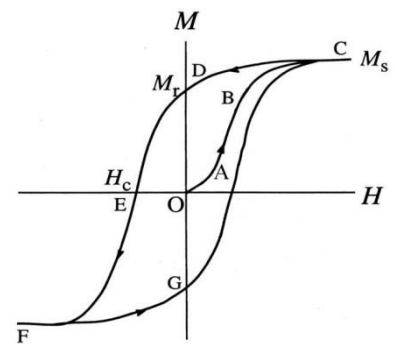


Fig. 15 典型的な M-H 曲線

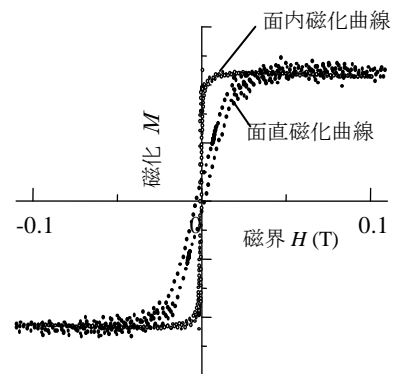


Fig. 16 Co 薄膜の VSM 磁化曲線

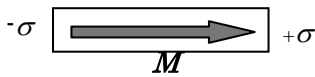


Fig. 17 (a) 磁化と磁極

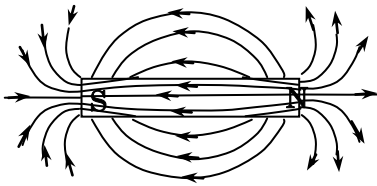


Fig. 17 (b) 棒磁石からの磁力線

傾いているのは反磁界のため実効磁界が減少しているためである。
 Fig. 17 (a)に示すような棒状の永久磁石(磁化 M)を考えたとき、端面には $\sigma = M$ という磁極が生じるが、Fig.17 (b)のように、この磁極からはガウスの定理によってトータルで σ / μ_0 の磁力線がわき出す。このうち $\sigma / 2\mu_0$ の磁力線は外へ向かっており、のこりの $\sigma / 2\mu_0$ は内側に向かっている。すなわち棒磁石の内部では、 M の向きと磁界の向きは逆になっている。この磁界を反磁界という。反磁界の大きさ H_d は磁化 M に比例するが、比例係数を反磁界係数と呼び N で表す。 N は磁性体の形状のみによる無次元量で方位によって異なる。 N の x, y, z 成分を N_x, N_y, N_z とすると、 $H_{di} = -N_i M_i / \mu_0$ ($i=x, y, z$) と表され、 N_x, N_y, N_z の間には、 $N_x + N_y + N_z = 1$ が成立する。球形の場合 $N_x = N_y = N_z = 1/3$ 、 z 方向に無限に長い円柱の場合 $N_x = N_y = 1/2, N_z = 0$ 、無限に広い薄膜の場合 $N_x = N_y = 0, N_z = 1$ となる。

薄膜の場合、面内に外部磁界 H_{ex} を与えたときには反磁界はないので、 H_{ex} がそのまま実効磁界となるが、面に垂直に磁界を加えたときは、 $H_{ex} - M / \mu_0$ が実効磁界になる。 $M-H$ ループを実効磁界に対してプロットすると、Fig. 18 に示すように、物質本来の磁気ヒステリシスを描くことができる。

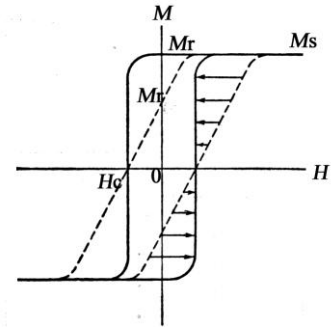


Fig. 18 反磁界補正 (近角: 強磁性体の物理より)

3.2 初期状態の磁化はなぜゼロかー磁区を考えるー

自発磁化をもつのが強磁性体である。それなら強磁性体はどれも「永久磁石」のように磁気を帯びているはずであるが、初期状態の磁化はなぜゼロなのだろうか。磁化が特定の方向を向くとすると、上に述べたように反磁界の向きは、磁化の向きとは反対向きなので、磁化は回転する静磁力を受けて不安定となる。しかし、たとえば、Fig. 19 のように磁化の方向が逆方向の縞状の磁区と呼ばれる領域に分かれるならば、反磁界がうち消し合って静磁エネルギーが低下して安定する。

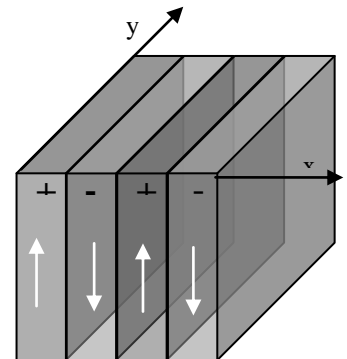


Fig. 19 縞状磁区ができると反磁界による静磁エネルギーが下がる。

Fig.20(a)のように環流磁区となっても静磁エネルギーを下げる可以降低。こうして、全体が磁区に分かれることにより、全体の磁化が消失している。これが初磁化状態である。磁区の内部では磁化は一定の方向を向いているが、任意の方向を向いている訳ではない。磁化は、結晶の方位と無関係な方向を向くことはできない。磁性体には磁気異方性という性質があり、磁化が特定の結晶軸方位(たとえば Fe では[001]方向および等価な方向)[100][010][100][0-10]の4つの方向の磁化をもつ磁区に分かれる。

3.3 磁化曲線を磁区で説明する

磁化曲線は Fig.20 の磁区という考えでどのように説明できるだろうか。磁界を増加して行くと、磁界が弱いうちは Fig.20(b)のように磁壁(磁区と磁区の境界)が移動して磁界の方向の磁区の

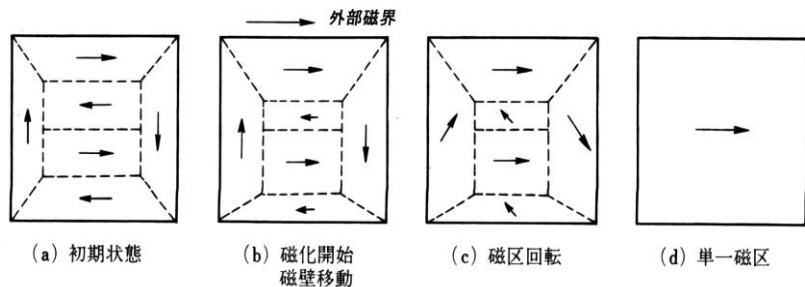


Fig.20 磁区と磁化過程 (佐藤・越田: 応用電子物性工学より)

体積が増えて行く。このとき磁壁は、磁性体内部の欠陥や不純物などにピン止めされながら、ガタガタと変化する。この不連続な磁化変化をバルクハウゼンジャンプという。(Fig. 21 参照)

これが Fig. 15 の O→B の磁化過程である。磁界が強くなると Fig.18(c) のように一つの磁区の中で磁化の回転が起きて、(d)のように全体が一つの磁区で覆われた状態になる。これを単一磁区の状態と呼び、磁気飽和に対応する。今度は磁気飽和の状態から、磁界を減少していくと、Fig. 22 のように静磁エネルギーの損を補うため、逆向きの磁区や 90°傾いた磁区の核が発生し、磁界の減少とともにこれらが成長しく。結晶成長における nucleation and growth と同じである。このとき、場所によって磁気異方性が揺らいでいたりすると、磁壁の移動が妨げられてピン留めされてしまう。このため、残留磁化が生じる。磁壁移動ではなく、磁化回転のみを考えると、保磁力は $H_C \approx 2Ku/M_S$ で与えられる。磁気異方性エネルギー Ku が大きいほど、磁化 M_S が小さいほど保磁力 H_C が大きくなる。

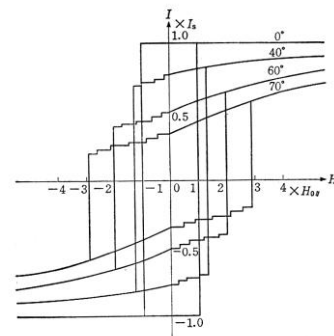


Fig. 21 バルクハウゼンジャンプ (近角: 強磁性体の物理より)

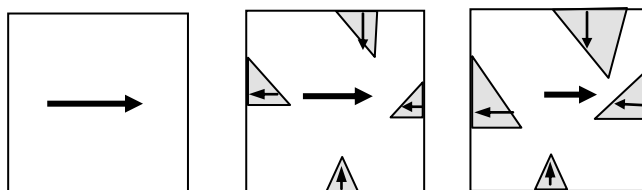


Fig. 22 磁界を減少したときの磁区変化

3.4 さまざまな磁区とマイクロマグネティクス

Fig. 23 は、結晶の対称性により磁区が変わる様子の例として、縞状磁区(stripe domain)と環流磁区(closure domain)を示している。磁性体を微細化して直径 $1\mu\text{m}$ 付近になると、スピンは面内に分布して vortex 状態となり中心部に垂直方向のスピンの成分をもつようになる。さらに微細化すると単磁区になる。

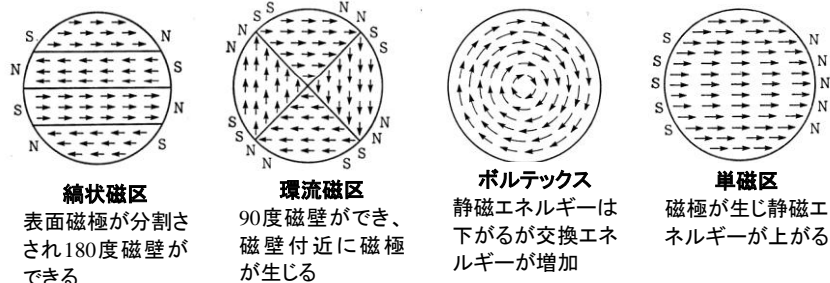


Fig. 23 さまざまな磁区

磁区の観察には、ビッター法といって、磁性微粒子を含むコロイドを磁性体上に滴下して光学

顕微鏡で観察する方法が古くから使われている。このほか磁気光学顕微鏡、ローレンツ電子顕微鏡、磁気力顕微鏡、走査型ホール顕微鏡、走査型 SQUID 顕微鏡、スピン偏極電子顕微鏡、X 線 MCD 顕微鏡などで観察することが可能である。Fig. 22 には、いくつかの例について筆者の MFM 観察結果を示す。

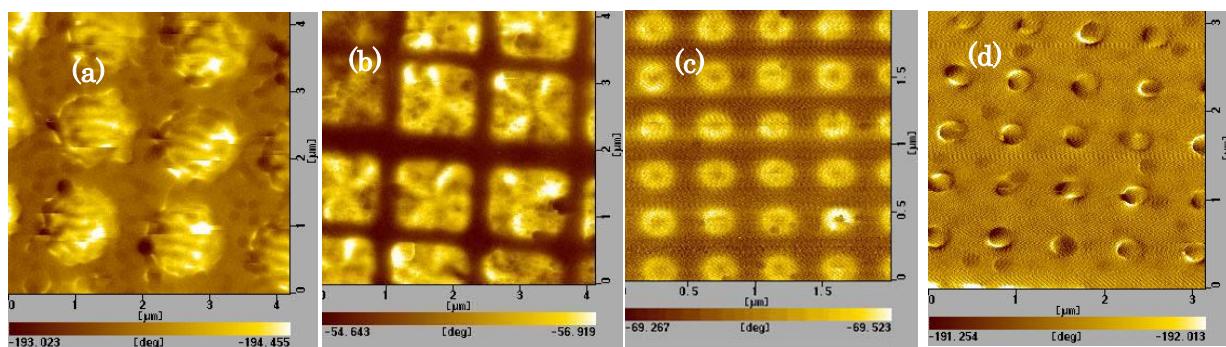


Fig. 24 MFM で観察した微細ドットのスピ構造 (a) 縞状磁区(Co 円形ドット $1.2\mu\text{m}\phi$)、(b) 環流磁区(パーマロイ正方形ドット $1.2\mu\text{m}$)、(c) ボルテックス(パーマロイ円形ドット $300\text{nm}\phi$)、(d) 単磁区(Co 円形ドット $100\text{nm}\phi$)

この実験結果を解析するために、Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式¹⁷を数値的に解く手法が用いら

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) + \frac{\alpha}{M_s} \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma: \text{ Gyromagnetic constant} \\ \alpha: \text{ Damping constant} \\ \mathbf{H}_{\text{eff}}: \text{ Effective field} \\ M_s: \text{ Saturation magnetization} \\ M_s = |\mathbf{M}|, \mathbf{M} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = 0 \end{array} \right. \quad (12)$$

れる。以下に、解析手法を紹介しておく。LLG 方程式は、磁気モーメントの歳差運動を記述する運動方程式に Landau-Lifshitz 型のダンピング項を追加したものであり、次式で示される。

ここで、有効磁界 \mathbf{H}_{eff} は、交換磁界 \mathbf{H}_A 、異方性磁界 \mathbf{H}^K 、反磁界 \mathbf{H}^D 、外部磁界 \mathbf{H}^E の和である。われわれは、磁性ドット配列の磁化状態を解析するツールとして、汎用の三次元 CAD で作成した任意の立体構造を入力し、磁化状態を解析できる LLG シミュレータを開発し解析を行った¹⁸。結果の一例を述べる。正方形のドット(1 辺 1000 nm)についての計算セルの大きさは、 $12.5 \times 12.5 \times 12.5$ nm, 厚さを 100 nm とした。緩和計算を行った後の磁化状態分布を Fig. 23 に示す。

(a) は 1 ドットのみを計算した結果で、(b) は 4 ドットを一度に計算した結果である。緩和計算は、すべてのセルの磁化を紙面に垂直な方向に向けた後、ステップ時間 1 psec で計算した。また、同図の矢印は各セルにおける磁化の向きを示しており、背景のグラデーションは、 $-\text{div} \mathbf{M}$ を描画したものである。いずれにおいても、渦 (Vortex) 状の還流磁区が形成される。正方形単一ドットの場合、Vortex の回転軸中心がほぼ中央に位置しているのに対し、4 ドットを一度に計算したものは、Vortex の回転軸中心にずれが生じている。さらに、隣接ドット間において、その回転方向が対称的に反転しているのがわかる。これは、Fig. 24 の実験結果をよく説明している。

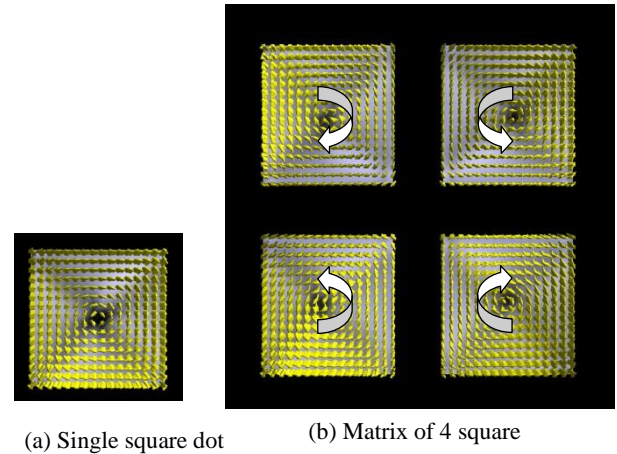


Fig. 25 正方形ドットにおける磁化状態の計算結果

このように、大部分のマクロな磁性現象は、磁気モーメントの古典的な運動方程式を解くことで説明できる。ただ、コンピュータの速度がかなり速くなったとはいえ、かなりの計算時間が必要なことを知っておいて欲しい。

4 磁性と電気伝導¹⁹

磁気抵抗効果(magnetoresistance)とは、磁界の存在下での電気抵抗の変化する現象である。非磁性の半導体や金属に見られる磁気抵抗効果は、ローレンツ力による効果と、散乱の異方性から生じる。一方、強磁性体の場合、電気抵抗が磁化の方向に依存し、電流の方向が磁化と平行のとき垂直の場合に比べて若干抵抗が大きいという異方性磁気抵抗効果(AMR=anisotropic magnetoresistance) が主として寄与する。

4.1 強磁性金属の電気輸送現象の現象論

一般に、導体中の電界成分 E_i と電流密度 J_j の間には、

$$E_i = \sum_j \rho_{ij} J_j \quad (13)$$

という関係が成立する。ここに ρ_{ij} は抵抗率テンソルの ij 成分である。今、一様な粒径をもった多結晶体を考え、磁化が z 方向に飽和しているものとする。対称性の議論から、抵抗率テンソルは次のように書ける。

$$[\rho_{ij}] = \begin{bmatrix} \rho_{\perp}(\mathbf{B}) & -\rho_H(\mathbf{B}) & 0 \\ \rho_H(\mathbf{B}) & \rho_{\perp}(\mathbf{B}) & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel}(\mathbf{B}) \end{bmatrix} \quad (14)$$

この形は、次式に対応する。

$$\mathbf{E} = \tilde{\rho} \mathbf{J} = \rho_{\perp}(\mathbf{B}) \mathbf{J} + [\rho_{\parallel}(\mathbf{B}) - \rho_{\perp}(\mathbf{B})][\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{J}] \boldsymbol{\alpha} + \rho_H(\mathbf{B}) \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{J} \quad (15)$$

ここに \mathbf{J} は電流ベクトル、 $\boldsymbol{\alpha}$ は磁化 \mathbf{M} の向きを表す単位ベクトルである。

抵抗率テンソルの ij 成分 $\rho_{ij}(\mathbf{B})$ は、磁束密度 \mathbf{B} の関数である。磁束密度 \mathbf{B} は外部磁界 \mathbf{H} と反磁場係数 D を使って次のように表される。

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}(1-D)) \quad [\text{SI}]; \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}(1-D) \quad [\text{cgs}] \quad (16)$$

抵抗率テンソルの各成分は、次のように \mathbf{B} に依存しない成分と \mathbf{B} に依存する成分に分けて表すことができる。

$$\begin{aligned} \rho_{\perp}(\mathbf{E}) &= \rho_{\perp} + \rho_{\perp}^{(0)}(\mathbf{B}) \\ \text{従って、} \rho_{\parallel}(\mathbf{E}) &= \rho_{\parallel} + \rho_{\parallel}^{(0)}(\mathbf{B}) \\ \rho_H(\mathbf{E}) &= \rho_H + \rho_H^{(0)}(\mathbf{B}) \end{aligned} \quad (17)$$

各式の右辺第1項は、磁化 \mathbf{M} にのみ依存する項で自発係数とか異常係数と呼ばれ、第2項は実効磁束密度 \mathbf{B} に依存する項で、正常係数と呼ばれる。 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ある。

まず異方性磁気抵抗(AMR)について述べる。式(17)に示す抵抗率テンソルの対角要素 ρ_{\parallel} と ρ_{\perp} とは一般に異なっているが、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示している。そこで、Fig.26に示すような配置を考え、 \mathbf{M}

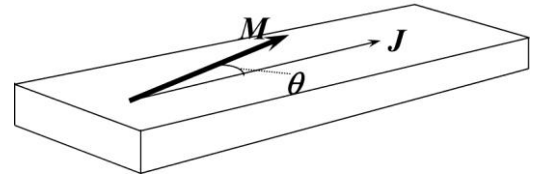


Fig.26 AMR の配置

と \mathbf{J} のなす角度を θ とすると、定義によって $\rho = \mathbf{E} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|^2}$ であるから、

$$\lim_{B \rightarrow 0} \rho = \frac{\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp}}{3} + \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \quad (18)$$

が得られる。磁気抵抗比は次式のように定義される。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\frac{1}{3}\rho_{\parallel} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}} \quad (19)$$

磁気抵抗比の符号は正負どちらも取りうる。大きさは2~3%程度である。Fig.27に強磁性金属の抵抗率の磁界依存性を模式的に示す。 $\mathbf{B} \rightarrow 0$ の外挿値を考えると、 \mathbf{B} が反磁界の影響を受

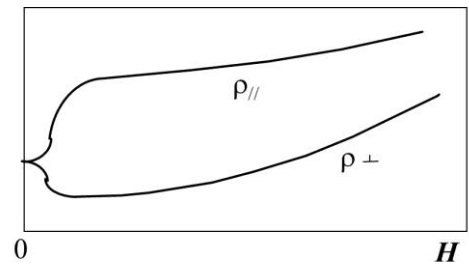


Fig. 27 強磁性金属の抵抗率の磁界依存性の異方性

けていることを考慮する必要がある。反磁場係数は磁界の方向と形状に依存するので、試料や実験条件によって異なることに注意しなければならない。

次に、異常ホール効果について述べる。(14)の非対角成分 ρ_H は、Fig.26 の配置において \mathbf{M} および \mathbf{J} に直交する方向に異常ホール電圧 \mathbf{E}_H

$$\mathbf{E}_H(\mathbf{B}=0) = \rho_H \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{J} \quad (20)$$

をもたらす。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

$$R_S = \frac{\rho_H}{\mu_0 M} [\text{SI}], \quad R_S = \frac{\rho_H}{4\pi M} [\text{cgs}]$$

のように定義される。Fig. 28 は典型的な異常ホール効果の磁界依存性である。磁気飽和後のホール抵抗の磁界依存性は正常ホール効果によるもので、ほぼ \mathbf{H} に対し、直線的に変化している。

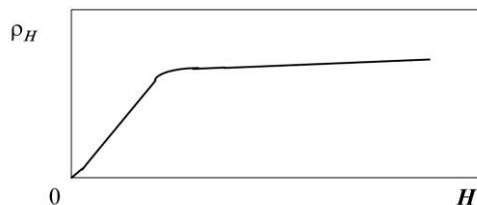


Fig. 28 典型的な異常ホール効果の磁界依存性

4.2 強磁性金属の電気輸送現象の物理的起源²⁰

通常の純金属の電気抵抗は Matthiessen の法則に従い、

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_p(T) \quad (21)$$

によって表される。第 1 項が不純物散乱による残留抵抗であり、第 2 項はフォノン散乱による温度 T における抵抗である。この規則からのずれは一般に小さく、フェルミ面での不純物散乱、フォノン散乱の異方性によってもたらされる。これに対して、強磁性金属の電気抵抗の起源としては、Kasuya らのスピン散乱 (spin disorder scattering) の考えと、Mott による 2 流体電流モデル (two current model) の 2 つが提案されている。前者では伝導電子と局在磁気モーメントとの sd 交換相互作用による散乱を考えており、磁気原子サイトにおけるスピンの依存する散乱を無視している。局在 d 電子系のスピンの向きがそろっていると周期性が保たれ、散乱は生じないが、スピンに揺らぎが起きると散乱が強くなる。希土類など局在性の強い系ではこのモデルでよく説明される。

一方、後者では、スピン依存の散乱ポテンシャルを考え、電流は \uparrow スピンと \downarrow スピンの伝導電子によってそれぞれ独立に運ばれると考える。散乱によって s 電子が d 電子帯に遷移するが、 \uparrow スピン d 電子帯と \downarrow スピン d 電子帯では空の DOS が異なるため、s 電子はスピンの向きに応じて異なる散乱確率を感じるようになる。このモデルは、Ni の抵抗率の温度変化や、Cu の低い抵抗率、さらには 3 元合金の残留抵抗の Matthiessen 則からのずれなどをよく説明する。 \uparrow スピンに対する抵抗率を ρ_\uparrow 、 \downarrow スピンに対する抵抗率を ρ_\downarrow とすると、全体の抵抗率 ρ は、並列抵抗の式によって、

$$\rho = \frac{\rho_\uparrow \rho_\downarrow}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow} \quad (22)$$

で表される。Fert らによれば、スピンを混ぜるような散乱 (たとえば電子マグノン相互作用、スピン軌道相互作用) によって両スピン間に運動量の移動が起きる過程を考えると、単純な 2 流体モデルはもはや成り立たず、(22)式は、両スピン間の移動に伴う抵抗率 $\rho_{\uparrow\downarrow}$ を用いて、

$$\rho = \frac{\rho_\uparrow \rho_\downarrow + \rho_{\uparrow\downarrow} (\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (23)$$

と書き換えなければならない²¹。ここに、

$$\rho_{\uparrow} = \frac{P_{\uparrow\uparrow}}{X_{\uparrow}^2} + \frac{P_{\uparrow\downarrow}}{X_{\uparrow}X_{\downarrow}}, \quad \rho_{\downarrow} = \frac{P_{\downarrow\downarrow}}{X_{\downarrow}^2} + \frac{P_{\uparrow\downarrow}}{X_{\uparrow}X_{\downarrow}}, \quad \rho_{\uparrow\downarrow} = -\frac{P_{\uparrow\downarrow}}{X_{\uparrow}X_{\downarrow}}$$

で、 $P_{\uparrow\uparrow}, P_{\downarrow\downarrow}, P_{\uparrow\downarrow}$ は、それぞれ、 $(k\uparrow)\rightarrow(k'\uparrow)$ 、 $(k\downarrow)\rightarrow(k'\downarrow)$ および $(k\uparrow)\rightarrow(k'\downarrow)$ のような電子散乱が起きる遷移確率のすべてにわたる積分であり、 X_{\uparrow} などは、駆動項すべてにわたる積分である。(詳細は Ziman を参照されたい。²²⁾

いま、単純な2流体モデルを考え、スピン軌道相互作用を用いて、式(15)の第2項に示されるような抵抗率が磁化の方向と電流方向のなす角度に依存する異方性磁気抵抗効果を説明することが行われている。これによれば、異方性磁気抵抗比(19)は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\rho} \approx \gamma \left(\frac{\rho_{\uparrow}}{\rho_{\downarrow}} - 1 \right) \quad (24)$$

と表される。ここに γ はスピン軌道相互作用係数である。単純遷移金属、遷移金属合金における実験結果の多くは上式で説明できる。

次に、異常ホール効果のメカニズムについては、Luttinger 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る。両散乱メカニズムにおける電子の軌跡を Fig.29 (a)(b)に示す。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。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る。

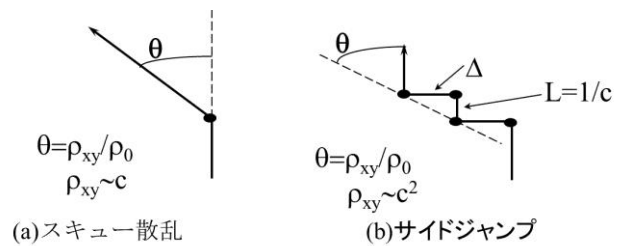


Fig. 29 スピン軌道相互作用による2つの散乱メカニズム

4.3 人工格子、多層膜、グラニューラー膜の巨大磁気抵抗効果(GMR)^{23,24}

a. 巨大磁気抵抗効果研究の経緯と特性

1988年にFertらのグループは、Fe/Crなど磁性金属/非磁性金属の人工格子において、大きな磁気抵抗比をもつ磁気抵抗効果を発見した。Fig. 30は、Baibichらが報告する磁化と磁気抵抗効果の対応を示している²⁵。Crの層厚を変化することによって磁気飽和の様子が変化するが、磁気飽和のしにくい試料において低温で50%におよぶ大きな磁気抵抗比 $R(H)/R(H=0)$ が見られている。室温でもこの比は16%におよび、巨大磁気抵抗効果(GMR=giant magnetoresistance)と名付けた。その後、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た。

GMRが前節で述べた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点である。このような点は、スピン軌道相互作用では説明できない。

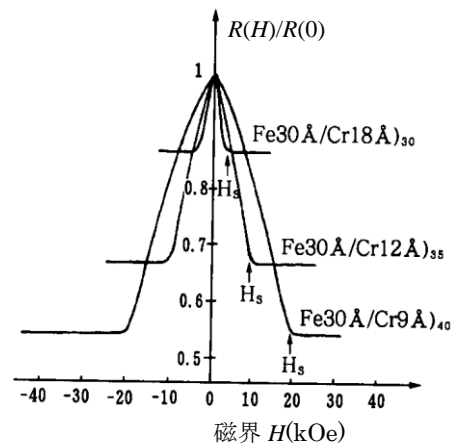


Fig. 30 Fe/Cr 人工格子の巨大磁気抵抗効果

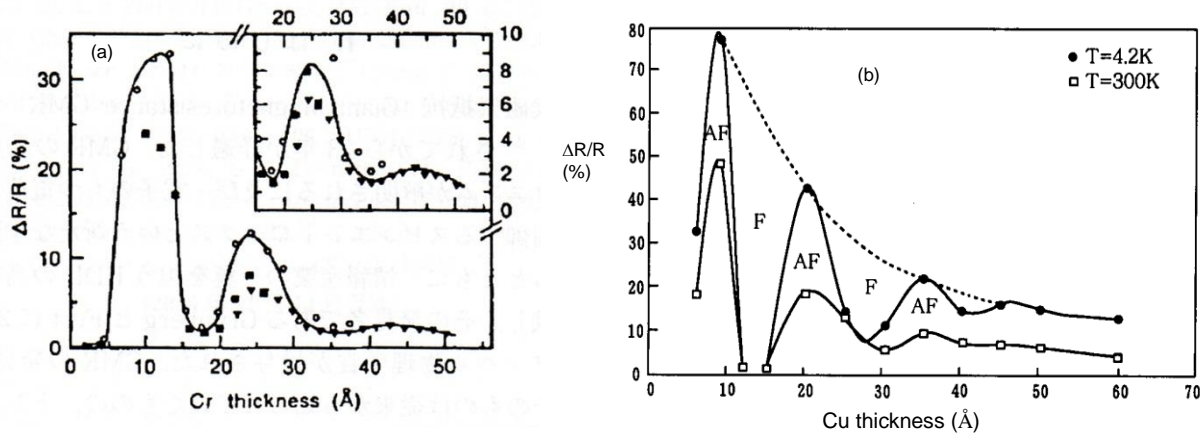


Fig. 31 人工格子における MR 比の非磁性層厚による振動
 (a) Fe/Cr における MR 比の Cr 層厚依存性, (b) Co/Cu における Cu 層厚依存性

Grünberg らは、GMR が発見される以前から 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ていたが、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も報告している²⁶。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指摘していた。

1991 年になって Parkin らは、Fig.31(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とを見いだした²⁷。同様の振動は Fert のグループによって Fig.31(b)に示すように Co/Cu 人工格子など磁性/非磁性金属人工格子に一般に見られている。

b. GMR の起源

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、前節で紹介した 2 流体電流モデルを考える。このモデルでは、↑ スピン電子と ↓ スピンとで、散乱確率が異なるというスピン依存散乱を考えている⁷。

Fig. 32(a)のように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、↑ スピン電子 (多数バンドの電子: 赤丸) の散乱は弱く、↑ スピン電子は系の中をスピントリップを伴うことなく通過できる。一方、磁化と反平行なスピンの持つ電子 (緑丸) は強い散乱を受け、平均自由行程は短く抵抗も高い。しかし、散乱の弱い ↑ 電子の電流経路と並列結合になっているので、全体としては低抵抗である。これに対して、Fig. 32(b)のように層間が反強磁性に結合した系では、↑ 電子の経路も ↓ 電子の経路も、弱い散乱と強い散乱を交互に受けるので、全体の抵抗は高くなる。もし、強い散乱によって平均自由行程が層厚より小さくなれば GMR は生じない。

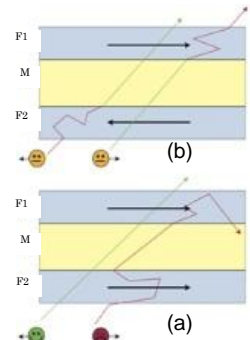


Fig.32 GMR の原理

1 つの磁性層から非磁性層で隔てられた向かい側の磁性層に電子が移るときスピンの保存されているとすると、そのときの電子の散乱の大きさは相手の層のスピンの平行なときと反平行なときとで異なる。これに対応して、平行のときの抵抗率を $\rho_{\uparrow\uparrow}$ 、反平行のときのそれを $\rho_{\uparrow\downarrow}$ とすると、 $\rho_{\uparrow\uparrow} \neq \rho_{\uparrow\downarrow}$ となる。弱磁界 ($H < H_s$) での反平行 (反強磁性結合) 状態の全体の抵抗率を ρ_{AP} 、飽和磁界以上 ($H > H_s$) での平行 (強磁性結合) 状態のそれを ρ_P とすると、

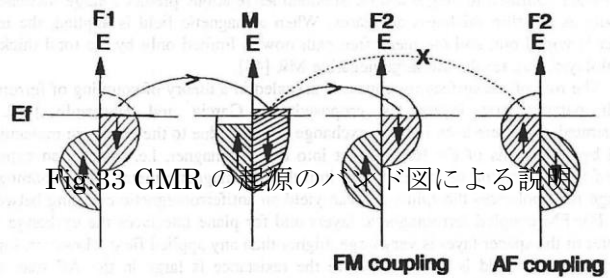
$$\rho_P = \frac{1}{4}(\rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}), \rho_{AP} = \frac{\rho_{\uparrow\uparrow}\rho_{\uparrow\downarrow}}{\rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}}$$

と表されるので、磁気抵抗比は、

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_P - \rho_{AP}}{\rho_{AP}} = -\frac{(\rho_{\uparrow\uparrow} - \rho_{\uparrow\downarrow})^2}{(\rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow})^2} < 0 \quad (25)$$

となり、負の磁気抵抗効果が現れる。

Fig.33 は、このことをバンド図で説明したものである²⁸。F1, F2 が磁性膜、M が非磁性膜である。強磁性状態では、多数スピンバンドと少数スピンバンドは交換分裂しており、フェルミ準位は少数スピン帯の中に存在する。移動に当たってスピンの保存されるものとする。F1 の少数スピン (↓) 電子が非磁性金属 M の少数スピン帯に移動し、非磁性金属はスピン偏極を受ける。この↓電子が F2 に移るとき、もし、その磁化が F1 と平行であれば、↓電子は散乱を受けずに、F2 の少数スピンバンドの空席に飛び移れるが、反平行であれば、↓電子のバンドが多数スピンバンドとなるため空席がなく、飛び移ることができない。



上記モデルは、スピン拡散長が十分長いこと、スピン依存散乱の非対称性 ($\rho_{\uparrow\uparrow} \neq \rho_{\uparrow\downarrow}$) が前提となっている。

これについては、いずれも理論的に裏付けがあり、実験的にも確認されている。また、スピン依存散乱の原因についても、さまざまな理論がたてられ、実験との対応づけも検討されている。

c. 振動的層間磁気結合の起源

層間結合の振動構造の機構については大きく見て2つの考え方がある。1つは、RKKY相互作用に起源を求めるもの。もう1つは、量子井戸に基づくモデルである。Fig.12 に示したように、RKKY相互作用は、伝導電子のスピン偏極を通じて局在スピン間に働く間接交換相互作用である。この相互作用は Fig.13 に示したように距離とともに正負に振動する。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。この結果層間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がわかった。²⁹

振動周期は、Bruno³⁰によれば非磁性金属のフェルミ面上における停留ベクトル(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) から決められる。この停留波数ベクトルを Qs とすると、振動周期 Λ は $\Lambda = 2\pi/Q_s$ で与えられる。実際、Fig.34 に示される Cu のフェルミ面上における2つの停留ベクトルは、実験で見られた2つの振動周期を説明している。

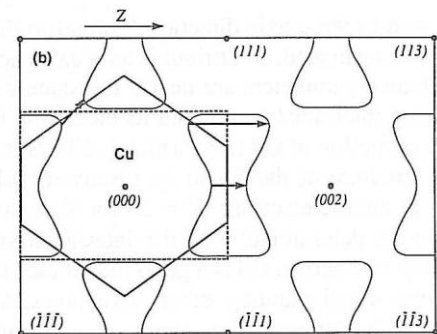


Fig.34 Cu の電子フェルミ面と2つの停留ベクトル

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量子井戸状態を考えるものである。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た³¹。量子閉じこめはとびとびのエネルギー準位を作り、そのエネルギーは磁性層間の距離によって変化するが、そのエネルギー準位の位置によって、磁化が磁性層間で

平行、反平行のどちらがエネルギーが低いかが決まる。

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されているが、おそらく、同じ物理現象を異なる断面から見ているものと考えられるので、今後の理論的考察を待ちたい。

人工格子、多層膜の磁気抵抗効果として、GMR のほかに磁気トンネル接合(MTJ)におけるトンネル磁気抵抗効果(TMR)があるが、これについては、小野輝男先生による磁気輸送の講義を参照されたい。

おわりに

この小稿では、磁性の基礎となる諸事項について、初心者向けに説明した。磁性はむずかしいという先入観を無くしていただければ幸いである。

参考書

- 小林久理眞：「したしむ磁性」(朝倉書店, 1999)
中村 伝：「磁性」(槇書店, 1965)
金森順次郎：「新物理学シリーズ 磁性」(培風館, 1969)
芳田 奎：「物性物理学シリーズ 磁性 I, II」(朝倉書店, 1972)
太田恵造：「磁気工学の基礎 I, II」(共立全書 1973)
近角聡信編：「磁性体ハンドブック」(朝倉書店, 1975)
近角聡信：「強磁性体の物理(上・下)」(裳華房 1977, 1984)
芳田 圭：「磁性」,(岩波書店, 1991)
高梨弘毅：「初等磁気工学講座」(日本磁気学会, 1996)
川西健次郎編：「磁気工学ハンドブック」(朝倉書店(1999)
近桂一郎、安岡弘志編：「実験物理学講座 6 磁気測定 I」(丸善, 2000)

-
- 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 R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983)
 - 4 J. Hubbard: Proc. Roy. Soc. **A281**, 401 (1964)
 - 5 J.K. Furdina: J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988)
 - 6 上村洗, 菅野暁, 田辺行人：「配位子場遷移とその応用」(裳華房, 1969)
 - 7 藤森淳：日本物理学会誌 **45**, 310 (1990)
 - 8 P.R. Weiss: Phys. Rev. **74**, 1493 (1948)
 - 9 W. Heisenberg: Z. Phys. **38**, 411 (1928); **49**, 619 (1928)
 - 10 H.A. Kramers: Physica **1**, 182 (1934)
 - 11 P.W. Anderson: Phys. Rev. **79**, 350 (1950)
 - 12 M.A. Ruderman and C. Kittel: Phys. Rev. **96**, 99 (1954)
 - 13 T. Kasuya: Prog. Theor. Phys. **16**, 45 (1956)
 - 14 K. Yoshida: Phys. Rev. **106**, 893 (1957)
 - 15 C. Zener: Phys. Rev. **81**, 446; **82**, 403; **83**, 299; **85**, 324 (1951)
 - 16 近角聡信：「強磁性体の物理(上・下)」(裳華房 1977, 1984)
 - 17 L. Landau, E. Lifshitz: Phys. Z. Sowietunion **8**, 154 (1935)
 - 18 K. Sato, T. Yamamoto, T. Tezuka, T. Ishibashi, Y. Morishita, A. Koukitu, K. Machida, T.

Yamaoka: *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, 10 (2006)

- ¹⁹ I.A. Campbell and A. Fert: *Transport Properties of Ferromagnets*, in *Handbook of Magnetism Vol. 3*, ed. E.P. Wohlfarth, (North Holland, 1982) pp751
- ²⁰ 井上順一郎 : 日本応用磁気学会誌第 88 回研究会資料(1995.1) p.51
- ²¹ A. Fert and I.A.Campbell, *J. Phys.* **F6**, 849 (1976).
- ²² J.M. Ziman: *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960, p.275
- ²³ 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
- ²⁴ 藤森啓安、高梨弘毅、三谷誠司 : 日本応用磁気学会誌 **19**, 4 (1995)
- ²⁵ M.N. Baibich, J.M. Broto, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuset, A. Friederich and J. Chazelas: *Phys. Rev.* **62** (1988) 2472.
- ²⁶ P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky and H. Sower: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 2442.
- ²⁷ S.S.P. Parkin, Z.G. Li, and D.J. Smith: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2472.
- ²⁸ M. Pardarvi-Horvath: *Magnetic Multilayers*, eds. L.H. Bennett and R.E. Watson, World Scientific, Singapore, 1994, p.355.
- ²⁹ S. Demokritov, J.A. Wolf and P. Grünberg: *Europhys. Lett.* **15**, 881 (1991)
- ³⁰ P. Bruno and Chappart: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1602 (1991)
- ³¹ J.E.Ortega, F.J.Himpfel, G.J. Mankey and R.F.Willis: *Phys. Rev.* **B47**, 1540 (1993).