

Katsuaki Sato  
Biennial Report  
2019-2020



Astronomy Clock  
Czech. Prague  
2019.6.22

KATSUAKI

# CONTENTS

## 原著論文

Shihao Wang , Masami Nishikawa , Takayuki Ishibashi , and Katsuaki Sato: Magneto-optical spectroscopy by the polarization modulation method using a multi-channel spectrometer; Japanese Journal of Applied Physics 59, SEEA02-1~SEEA02-4 (2020) 1

## 解説・報告

佐藤勝昭	解説	スピントロニクスとは	電気学会誌, 139, [9], (2019), 589-594	5
佐藤勝昭	解説	総論：スピントロニクスとは	電気評論誌, 105, [7], (2020), 7-13	11
佐藤勝昭	解説	応用物理の目で見る絵画の色	応用物理, 89, [7], (2020), 405-409	17
佐藤勝昭	報告	多様な安定相のエンジニアリングの新展開	応用物理 89 [11] 624 (2020)	22

## 基礎講座

佐藤勝昭	基礎講座	「磁石に親しもう (1)」	現代化学 No. 591, 2020年6月号, (2020) 62-66	23
佐藤勝昭	基礎講座	「磁石に親しもう (2)」	現代化学 No. 593, 2020年8月号, (2020) 58-62	28
佐藤勝昭	基礎講座	「磁石に親しもう (3)」	現代化学 No. 594, 2020年9月号, (2020) 62-67	33
佐藤勝昭	基礎講座	「磁石に親しもう (4)」	現代化学 No. 595, 2020年10月号, (2020) 54-59	39
佐藤勝昭	基礎講座	「磁石に親しもう (5)」	現代化学 No. 596, 2020年11月号, (2020) 48-53	45
佐藤勝昭	基礎講座	「磁石に親しもう (6)」	現代化学 No. 597, 2020年12月号, (2020) 66-72	51

## 講演予稿

佐藤勝昭	「ナノテクノロジープラットフォームのさらなる発展をめざして」			
	ナノテクノロジー総合シンポジウム (JAPANNANO2019) 2019.2.1 予稿			58
佐藤勝昭	「ヘテロエピタキシーの基礎と課題」			
	厳環境下 IoT 向け 3C-SiC 技術研究会第1回研究会 2019.7.5 予稿			60
佐藤勝昭	シンポジウム「多様な安定相のエンジニアリング」はじめに			
	第81回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン) 2020.9.8 予稿			69
Katsuaki Sato,	Introduction to “Future Materials Exploring Initiative-Engineering for Diverse Stable Phases-”,			
	Electronic Materials Symposium (EMS39) 2020.10.8 予稿			70



# Magneto-optical spectroscopy by the polarization modulation method using a multi-channel spectrometer

Shihao Wang<sup>1\*</sup>, Masami Nishikawa<sup>1</sup>, Takayuki Ishibashi<sup>1</sup>, and Katsuaki Sato<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan

<sup>2</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

\*E-mail: s163416@stn.nagaokaut.ac.jp

Received August 13, 2019; revised September 25, 2019; accepted November 7, 2019; published online December 19, 2019

In the conventional magneto-optical (MO) spectrometer, MO spectra are measured for each wavelength using monochromatic light, resulting in a long measurement time of more than 1 h. To shorten the measurement time, we propose an MO spectrometer using a multi-channel spectrometer combined with the polarization modulation method, by which both Faraday rotation and Faraday ellipticity spectra can be simultaneously obtained in several minutes from three optical spectra measured with linearly, left- and right-circularly polarized lights. In this study, a measurement of Faraday rotation and Faraday ellipticity spectra of a bismuth-substituted neodymium iron garnet thin film was demonstrated.

© 2019 The Japan Society of Applied Physics

## 1. Introduction

Since British scientist Michael Faraday discovered the Faraday effect in 1845,<sup>1)</sup> which is the magneto-optical (MO) effect in the transmission configuration, various magneto-optical materials have been researched and developed. Nowadays, the MO effect is widely applied to optical isolators, MO recording media etc.<sup>2-7)</sup>

The measurement of the MO effect is indispensable for the evaluation of magnetic materials because information on the electronic structures of the materials are obtained as well as the magnitude of the MO effect. There are several methods for quantitative measurement of the MO effect, such as an orthogonal analyzer method, a rotational analyzer method, a Faraday cell method, and a polarization modulation method.<sup>8-17)</sup> However, in order to measure the MO spectrum by those methods, the MO spectra had to be measured for each wavelength using a spectrometer while applying a magnetic field. Therefore, for example, the measurement time of 1–2 h was necessary for the visible region. Saito et al. succeeded in shortening the measurement time to several minutes by combining a multi-channel spectrometer with a conventional Faraday cell modulation method, which can measure an MO spectrum in a single magnetic field sweep with an accuracy of 0.004 degrees.<sup>18,19)</sup> However, Faraday rotation and Faraday ellipticity spectra had to be measured individually using different optical setups.

In this study, we combined a multi-channel spectrometer with the polarization modulation method<sup>17,20,21)</sup> in which rotation and ellipticity spectra can be simultaneously obtained from three spectra measured for linearly and left- and right-circular polarization. By using the polarization modulation method, it is possible to measure the rotation angle and the ellipticity with the same optical setup in addition to a short measurement time of several minutes. In this paper, we report on the MO spectrometer for the visible light region, and the calibration method for Faraday rotation and Faraday ellipticity.

## 2. Experimental methods

Figure 1 shows a schematic of the MO spectrometer utilizing the polarization modulation method. A 100 W halogen lamp (TH4-100, Olympus Co., Inc.) was used as a light source, and

a multi-channel spectrometer (USB2000 + VIS-NIR, Ocean Optics Inc.) having a detection range of 350–1000 nm, with a 2048-element linear silicon CCD array detector, was used as a light detector. For the MO measurement, collimating lenses (L1, L2, L3), pinhole, polarizer (Pol.), perforated electromagnet (EM), and an analyzer (Ana.) were used. A quarter wave plate (QW) was used to carry out the polarization modulation method. The QW will be rotated by a stepping motor (DS102, Suruga Seiki). The transmission axis of analyzer ( $\alpha$ ) forms an angle of  $45^\circ$  with the polarizer, and the QW will be set to  $-45^\circ$ ,  $0^\circ$  and  $+45^\circ$  with the polarizer for the measurement.

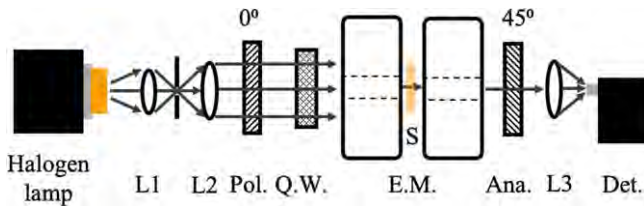
White light emitted from the light source is converted to parallel light by a combination of a pinhole and collimator lens, and then converted to linearly polarized light by a polarizer and passes through a quarter wavelength plate and a sample. The transmitted light from the sample passes through an analyzer and is then focused by a collimating lens on the end of the optical fiber connected to the multi-channel spectrometer.

The procedure of measurement of the Faraday rotation and Faraday ellipticity spectra is as follows. While applying a magnetic field to the sample, the optical axis of the QW was set to  $-45^\circ$ ,  $0^\circ$  and  $+45^\circ$ , corresponding to left-circularly, linearly and right-circularly polarized light, respectively. Those three polarized light intensity spectra were measured, and Faraday rotation angle ( $\theta_F$ ) and Faraday ellipticity angle ( $\eta_F$ ) are calculated by the following equations,<sup>17)</sup>

$$\theta_F \approx \frac{1}{2} \left\{ \frac{2I_{0^\circ} - (I_{45^\circ} + I_{-45^\circ})}{(I_{45^\circ} + I_{-45^\circ})} \right\}, \quad (1)$$

$$\eta_F = -\frac{(I_{45^\circ} - I_{-45^\circ})}{(I_{45^\circ} + I_{-45^\circ})}, \quad (2)$$

where  $I_{-45^\circ}$ ,  $I_0$  and  $I_{45^\circ}$  are light intensities when the optical axis of the QW is  $-45^\circ$ ,  $0^\circ$  and  $45^\circ$ . The units of the values obtained by Eqs. (1) and (2) are radians. In this article we convert them to angles for discussion. The exposure time of spectrum measurement was 1 ms, and 100 times of averaging were taken for noise reduction. In addition, MO spectra also measured for magnetic fields of  $+2.5$  and  $-2.5$  kOe were averaged. Total measurement time will not exceed 2 min, including applying magnetic fields, rotating the QW, and the



**Fig. 1.** (Color online) Magneto-optical multi-channel spectrometer using polarization modulation method.

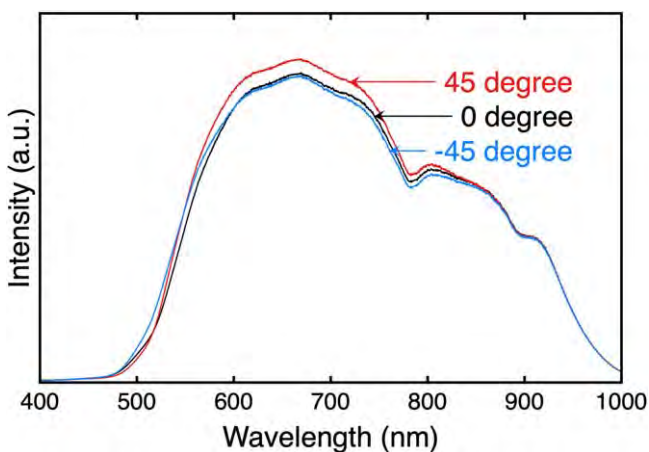
calculations. A bismuth-substituted neodymium iron garnet,  $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (Bi:NIG), thin film with a thickness of 200 nm prepared on a  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) substrate with (111) orientation by the metal-organic decomposition (MOD) method<sup>22-24</sup> was used as a sample.

**3. Calibration of MO spectrometer**

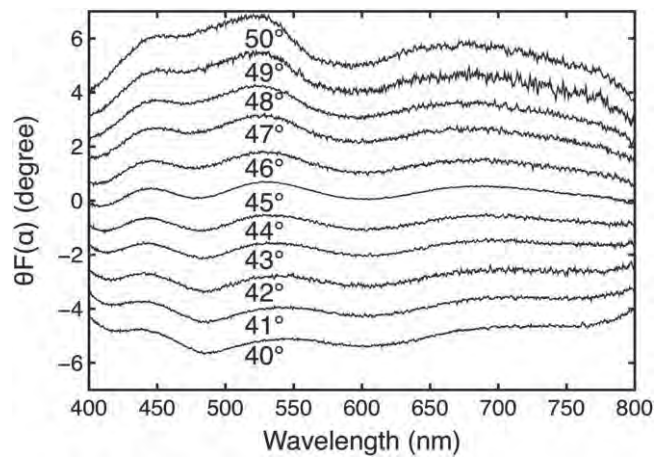
Figure 2 shows intensity spectra measured for  $I_{-45^\circ}$ ,  $I_{0^\circ}$  and  $I_{45^\circ}$ . They exhibit broad spectral structures between 400 and 1000 nm in wavelength, which is determined by the spectrum of the light source, the sensitivity of the multi-channel spectrometer, and the optical absorption of the Bi:NIG thin film. It can be seen that those light intensities changed depending on the wavelength and the polarization state of the light, which was caused by the Faraday effect of the Bi:NIG thin film. Since the wavelength range beyond 800 nm is outside the wavelength range of the polarizing plate and the QW, MO spectrometer in the wavelength range of 400 to 800 nm is discussed in the following. It should be noted that both rotation angle and ellipticity cannot be accurately measured at wavelength of  $<480$  nm for the garnet film, because there is huge optical absorption.<sup>25</sup> Although the polarization modulation method should obtain quantitative MO values in principle, it is considered that an accurate value could not be obtained due to deviations from ideal characteristics of optical elements. Therefore, calibration is required to obtain an accurate rotation angle and ellipticity angle. It will be described in the following part.

**3.1. Calibration method for Faraday rotation**

To calibrate Faraday rotation angles, several spectra were measured and calculated with rotating the transmission axis of analyzer from  $45^\circ$  to  $40^\circ$ – $50^\circ$  with  $1^\circ$  step without setting the sample as shown in Fig. 3. This result indicated that the



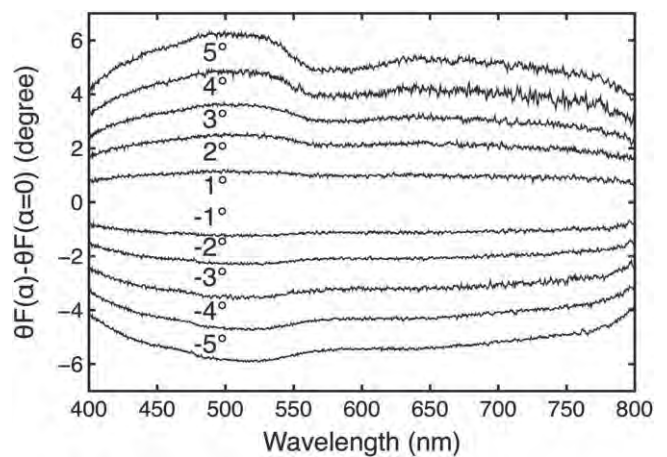
**Fig. 2.** (Color online) Light intensity spectra measured with angles of the  $\lambda/4$  plate of  $-45^\circ$ ,  $0^\circ$  and  $45^\circ$ .



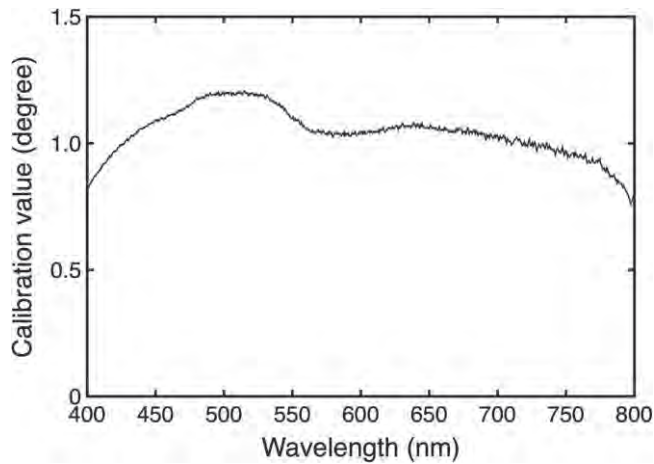
**Fig. 3.** Rotation spectra measured for  $\alpha = 40^\circ$ – $50^\circ$ .

rotation angles varied with the angle of the analyzer, however, those values deviated from the expected values and resulted in the wavy shaped spectra. One of the reasons why the spectrum of  $\alpha = 45^\circ$  does not reach  $y=0^\circ$  is due to an error in the angular relationship between the polarizer, the analyzer and the wave plate. On the other hand, with regard to the spectral shape, it is considered that the deviation of the phase characteristic of the wave plate from the ideal value is a major factor. However, those errors are expected to be canceled by averaging values measured with positive and negative magnetic fields. In this case we do not apply any magnetic field, these errors still exist in the spectra of Fig. 3 so we will eliminate them in the next part.

To obtain a calibration curve for Faraday rotation spectra, the spectrum measured with the angle of analyzer of  $45^\circ$  was subtracted from other spectra as shown in Fig. 4, which are equivalent to Faraday rotation of  $-5$ – $5^\circ$ , respectively. It can be seen that the spectral shape became smooth, but these 10 spectra in Fig. 4 do not show accurate values ( $y = -5^\circ, -4^\circ, \dots, 4^\circ, 5^\circ$ ). For this reason, a process of rotation angle calibration is required. From those spectra, a calibration curve corresponding to an angle of one degree was determined using the least squares method. Use the rotation angle in Fig. 4 as the vertical axis when  $\alpha = 40$ – $50^\circ$ , and the standard value as the horizontal axis ( $x = -5, -4, \dots, 4, 5$ ),



**Fig. 4.** Rotation spectra for  $\alpha = 40^\circ$ – $50^\circ$ , from which the spectrum for  $\alpha = 45^\circ$  was subtracted. And these spectra could be seen as the angle of rotation  $\theta_F = -5^\circ$ – $5^\circ$ .



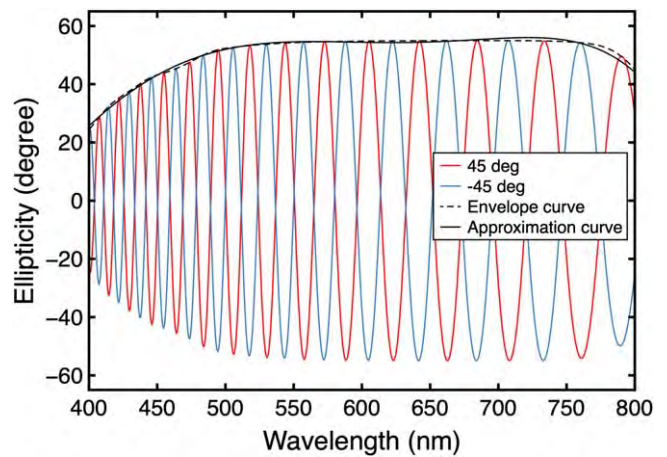
**Fig. 5.** Calibration spectrum corresponding to per 1° rotation angle. It can be seen that the rotation angle obtained in the experiment differed by this deviation.

then the slope of the curve in each wavelength will be the calibration value shown in Fig. 5. From this result, it is understood that the obtained spectrum shape has wavelength dependence, indicating the necessity of the calibration. Through the above calibration of measurement, by using the calibration value and spectrum of rotation angle, we are using a standard deviation to confirm the resolution of this system. To confirm the measurement resolution, setting the analyzer to 46°, measuring and calculate the rotation angle. Then, after calibration, the spectrum should match to  $y = 1$ . However, the rotation angle measured in the experiment has a deviation with respect to the theoretical value, so we calculated the standard deviation from the experimental value and it is smaller than  $0.01^\circ$  in the range of 500 to 600 nm. So, we can obtain a measurement resolution of  $0.01^\circ$  for the Faraday rotation angle in the range of 500 to 600 nm, with an averaging of 1000 spectra and the exposure time of 1 ms.

**3.2. Calibration method for Faraday ellipticity**

An optical setup for a calibration of ellipticity is shown in Fig. 6, where a sapphire plate with a thickness of 0.297 cm is used as a multi-order plate.<sup>26,27)</sup> The sapphire was set between a sample and the analyzer. Ellipticity spectra were measured without setting a sample when the optical axis of the sapphire plate of  $\pm 45^\circ$  with the polarizer with  $45^\circ$ .

Measured spectra are shown in Fig. 7. It can be seen maxima and minima values are appeared alternately and they were symmetric for signs. The envelope curve is providing calibration functions corresponding to the ellipticity of  $\pm 45^\circ$ . Consequently, a calibration curve corresponding to per 1°



**Fig. 7.** (Color online) Ellipticity spectra for angles of  $\pm 45^\circ$ . And the envelope curve and approximation curve are also plotted.

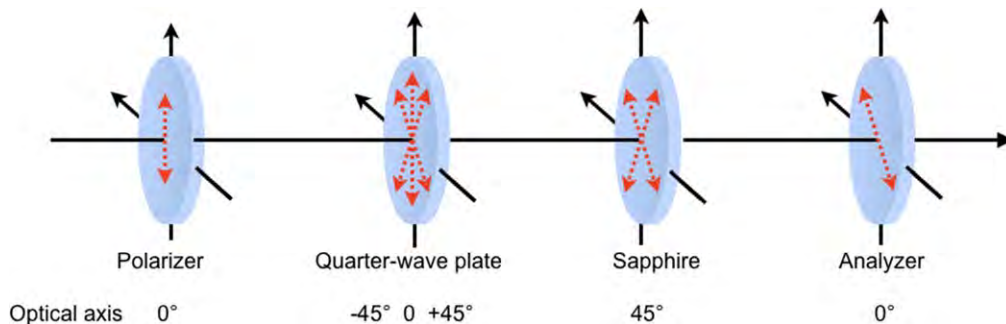
ellipticity was obtained as shown in Fig. 8, it is obtained by normalizing the approximate curve of Fig. 7. This calibration spectrum also exhibited wavelength dependence due to the same reason for the Faraday rotation. The correct ellipticity values can be obtained by dividing the experimental values by the calibration value.

**4. MO spectra of Bi:NIG thin film**

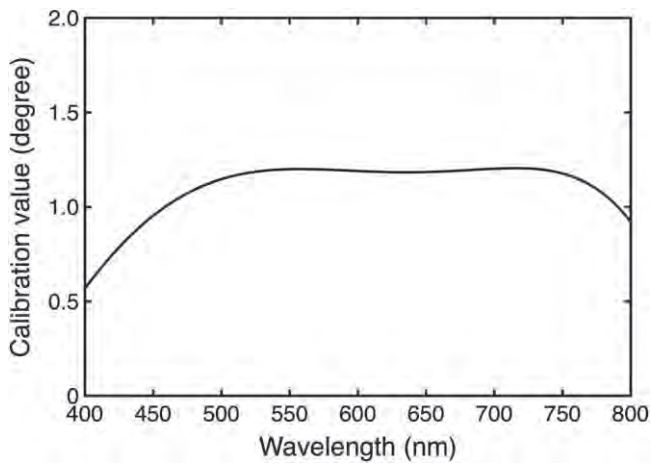
Faraday rotation and Faraday ellipticity spectra of a Bi:NIG thin film were measured with averaging of 100 and 1000 times, are shown in Fig. 9, together with Faraday rotation spectra measured with a conventional MO spectrometer using the differential detection technique. Faraday rotation angle of  $3.95^\circ$  was obtained at a wavelength of 525 nm, and Faraday ellipticity of  $12.17^\circ$  was obtained at 490 nm. From Fig. 9, the shape of these MO spectra are consistent with a typical MO response of Bi: NIG that had been reported.<sup>28-30)</sup> The Faraday rotation angles were consistent with that measured by the conventional method, except for a wavelength range shorter than 480 nm. In the range shorter than 480 nm, the Faraday rotation angles decreased and the noise level increased. The reason is due to a low transmittance of the Bi:NIG thin film, resulting that the signal to noise (S/N) ratio decreased. We consider that the S/N ratio could be improved by decreasing the stray light during the measurement.

**5. Conclusion**

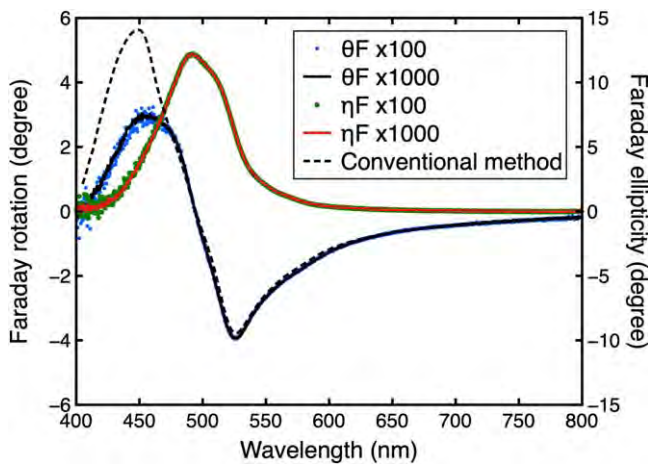
We proposed the MO spectrometer using the multi-channel spectrometer and the polarization modulation method. Measurements of the Faraday rotation and Faraday ellipticity



**Fig. 6.** (Color online) A diagram of the calibration for Faraday ellipticity.



**Fig. 8.** Calibration spectrum corresponding to per 1° ellipticity angle. It is obtained from the approximate curve in Fig. 7 after normalization.



**Fig. 9.** (Color online) Calibrated Faraday rotation and Faraday ellipticity spectra of Bi:NIG thin film. Faraday spectra measured by the conventional method is also plotted.

spectra were performed for the visible light region. It was shown that the measurement time of the MO spectrum can be shortened from the usual 1–2 h to 2 min by using the proposed MO spectrometer. Calibrations of Faraday rotation and Faraday ellipticity were demonstrated. The resolution of Faraday rotation approximately 0.01° was obtained with an averaging of 1000 spectra and the exposure time of 1 ms. Finally, it should be noted that measurement range is limited

to 400–800 nm in this study due to the wavelength range of the polarizing films. We expect that the measurement range could be expanded to 350–1100 nm by using the polarizing prisms, and moreover, near-infrared and ultraviolet regions could be measured by changing the multi-channel spectrometer.

**Acknowledgments**

This research was supported by the Japan Science and Technology Agency (JST) (No. 14532621).

- 1) M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **136**, 1 (1846).
- 2) L. J. Aplet. and J. W. Carson, *Appl. Opt.* **3**, 545 (1964).
- 3) T. Mizumoto, Y. Shoji, and R. Takei, *Materials* **5**, 985 (2012).
- 4) K. Aoshima et al., *J. Disp. Tech.* **11**, 129 (2015).
- 5) H. Dotsch et al., *J. Opt. Soc. Am.* **22**, 240 (2005).
- 6) V. I. Belotelov et al., *Nature Nanotech* **6**, 370 (2011).
- 7) Y. Suzuki, S. Takayama, F. Kirino, and N. Ohta, *IEEE Trans. Magn.* **23**, 2275 (1987).
- 8) J. Mort, F. Lüty, and F. C. Brown, *Phys. Rev.* **137**, A566 (1965).
- 9) J. C. Suits, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 19 (1971).
- 10) C. C. Robinson, *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 681 (1963).
- 11) M. Gomi, M. Abe, and S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, L821 (1981).
- 12) L. Chen et al., *Opt. Eng.* **36**, 3188 (1997).
- 13) L. Chen and J. A. Woollam, *Proc. SPIE* **1166**, 267 (1989).
- 14) J. W. D. Martens, W. L. Peeters, and P. Q. J. Nederpel, *J. Appl. Phys.* **55**, 1100 (1984).
- 15) M. Mansuripur, F. Zhou, and J. K. Erwin, *Appl. Opt.* **29**, 1308 (1990).
- 16) K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2403 (1981).
- 17) T. Ishibashi et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 093903 (2006).
- 18) G. Du, S. Saito, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013103 (2012).
- 19) S. Saito, T. Sasaki, S. Meguro, G. X. Du, and M. Takahashi, *IEEE Trans. Magn.* **49**, 3537 (2013).
- 20) X. Zhao et al., *Appl. Surf. Sci.* **223**, 73 (2004).
- 21) T. Ishibashi, Z. Kuang, Y. Konishi, K. Akahane, X. Zhao, T. Hasegawa, and K. Sato, *Plann. High. Educ.* **4**, 278 (2004).
- 22) A. Azevedo, S. Bharthulwar, W. R. Eppler, and M. H. Kryder, *IEEE Trans. Magn.* **30**, 4416 (1994).
- 23) K. Kim, C. Kim, D. Kang, and I. Shim, *Thin Solid Films* **422**, 230 (2002).
- 24) T. Ishibashi et al., *J. Appl. Phys.* **97**, 013516 (2005).
- 25) Y. Nagakubo, Y. Baba, Q. Liu, G. Lou, and T. Ishibashi, *J. Magn. Soc. Jpn.* **41**, 29 (2017).
- 26) G. A. Osborne, J. C. Cheng, and P. J. Stephens, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 10 (1973).
- 27) K. Sato, H. Hongu, H. Ikekame, Y. Tosaka, M. Watanabe, K. Takanashi, and H. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 989 (1993).
- 28) E. Jesenska, T. Yoshida, K. Shinozaki, T. Ishibashi, L. Beran, M. Zahradnik, R. Antos, M. Kučera, and M. Veis, *Opt. Mater. Expr.* **6**, 1986 (2016).
- 29) M. Sasaki, G. J. Lou, Q. Liu, M. Ninomiya, T. Kato, S. Iwata, and T. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 055501 (2016).
- 30) G. Lou, T. Kato, S. Iwata, and T. Ishibashi, *Opt. Mater. Expr.* **7**, 2248 (2017).

# スピントロニクスとは

佐藤 勝昭

東京農工大学

スピントロニクス, 磁気抵抗効果, スピン流

## 1. スピントロニクスとは何か<sup>(1)</sup>

電子のもつ 2 つの性質である電荷とスピンの両者を利用するエレクトロニクスの分野を「スピントロニクス」と呼ぶ。スピンと電子輸送を結びつける研究は 1950 年代から行われていた。強磁性体の異方性磁気抵抗効果、異常ホール効果、キュリー温度付近のスピン無秩序散乱などがその例である。しかし、当時の技術では、人工的に材料を作ってスピン依存輸送を制御するという事はできなかった。スピンと電子輸送の相互作用を積極的に制御しようという試みは 1960 年代に始まった。さらにナノテクノロジーが進展して初めて、スピントロニクス研究が本格化した。

## 2. スピントロニクスの歴史的経緯

### 2.1 電気輸送と磁気の関係

強磁性金属や合金において電気輸送に磁性がもたらす影響については 1960 年代から知られ、理論的考察もされていた。例えば、Ni のキュリー温度直下で電気抵抗の温度係数が増大する現象は、Fert らによってスピン 2 流体モデルとスピン散乱で説明されていた<sup>(2)</sup>。パーマロイなど強磁性体の AMR(異方性磁気抵抗効果) や異常ホール効果も 1950 年代から知られていた<sup>(3)</sup>。

スピントロニクスの草分けは 1960 年代に始まった磁性半導体の研究である<sup>(4)</sup>。スピネル系カルコゲナイド( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  など)やユーロピウムカルコゲナイド系( $\text{EuS}$  など)に代表される第 1 世代の磁性半導体が示す局在スピンと伝導電子スピンの相互作用による「負の磁気抵抗効果」や「光学吸収端の磁気赤色移行」が話題を集めた。しかし、キュリー温度の低さと、試料作製の困難さから実用的なデバイスには繋がらなかった。その後、1980 年代になると、第 2 世代の磁性半導体として  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  が研究された。光学吸収端付近に大きな磁気光学効果を示すため、光アイソレータ材料として検討された。1990 年代になり、 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  など Mn 添加の III-V 族磁性半導体に関心を集め、磁性の電氣的制御など多くの興味深い基礎研究が行われた。強磁性の起源について遍歴電子が局在スピンをそろえて回る RKKY 型の相互作用が提唱されたが、最近の研究では、不純物準位が関与したハーフメタルとしての解釈が主流になりつつある。キュリー

温度の低さや、低温成長に起因する結晶性の悪さが実用を阻んでいる。2000 年になり、いくつかの室温強磁性半導体が見出されたが、基礎研究の段階にとどまっている。

1990 年代に、半導体ヘテロ構造界面における 2 次元電子ガスを用いたスピン FET が提案された<sup>(5)</sup>。強磁性金属電極からのスピン注入、ラッシュバ効果を用いたスピン軌道相互作用のゲート電界制御などの新しい概念が持ち込まれた。各要素技術の基礎研究は進んだが、提案通りのスピン FET は未だに実現していない。

### 2.2 GMR の登場がスピントロニクスを変えた

スピントロニクスのイノベーションは、1988 年 Fert ら<sup>(6)</sup>, Grünberg ら<sup>(7)</sup>の磁性金属/非磁性金属ハイブリッド構造における巨大磁気抵抗効果(GMR) によって開かれた。数年のうちに GMR は、IBM のグループ<sup>(8)</sup>によりスピンバルブとしてハードディスクの高密度化に貢献した。これにより、人類はコイルを用いずに効率よく磁気情報を電気信号に変換する手段を得たのである。

次いで、Miyazaki ら<sup>(9)</sup>、および、Moodera ら<sup>(10)</sup>が独立に、室温におけるトンネル磁気抵抗効果(TMR)を発見し、新たな不揮発性メモリ素子 MRAM を生むきっかけとなった。

さらに、TMR は、MgO をトンネル障壁に採用する Yuasa ら<sup>(11)</sup>および Parkin<sup>(12)</sup>らの研究によって大幅な改善が得られ大きく進展した。MgO バリア TMR 素子は HDD の磁気ヘッド用のセンサーのほとんどに使われている。

### 2.3 スピン移行トルク (STT)

これに次ぐ革新的展開は、スピン移行トルク (STT)を用いた磁化反転現象の理論的予言<sup>(13,14)</sup> , と実験的検証<sup>(15)</sup> によりもたらされた。スピンの角運動量を強磁性電極の磁気モーメントに受け渡す現象を直接利用する STT-MRAM は、磁界発生用の電流線が不要であるため、DRAM をしのぐ高密度集積も可能となりサンプル出荷にまで至った。人類は、ついに、コイルなしに電気信号を磁気情報へ変換する道を手にしたのである。STT はさらにスピントルク発振子 (STO) という超小型発振子や、スピントルクダイオード (STD) など、高周波スピントロニクスの分野を切り開いた。STT では電流を流すのでジュール熱の発生を免れない。最近になり、電流の代わりに電圧を用いて磁気を制御する研究も進んできた<sup>(16)</sup>。

## 2-4 スピン流<sup>(17)</sup>

これまで、スピンの流れは電荷の流れに付随するものであったが、電荷の流れを伴わない純粹のスピンの存在が理論予測され、ここ 10 年ほどの間に実験的に検証された。純粹スピン流を用いれば、ジュール熱を伴わずに情報を伝送できるので、集積回路の高密度化・微細化による金属配線によるエネルギー散逸の問題を解決できるものと期待されている。

## 3. スピントロニクスとデバイス

### 3-1 巨大磁気抵抗素子<sup>(18)</sup>

Fert, Grünberg らが見出した巨大磁気抵抗効果(GMR)は、強磁性体極(F)/非磁性体(N)/強磁性体(F)の構造をもち、強磁性電極材料としては Fe、非磁性材料としては Cr が使われた。図 1 は電流が面内を流れる CIP (current-in-plane)-GMR の原理である。F 層同士の磁化が平行なら多数スピン電子は散乱を受けず、少数スピン電子のみ散乱され低抵抗である。隣り合う F 層の磁化が反平行だと両スピンの電子とも散乱を受けるので高抵抗である。

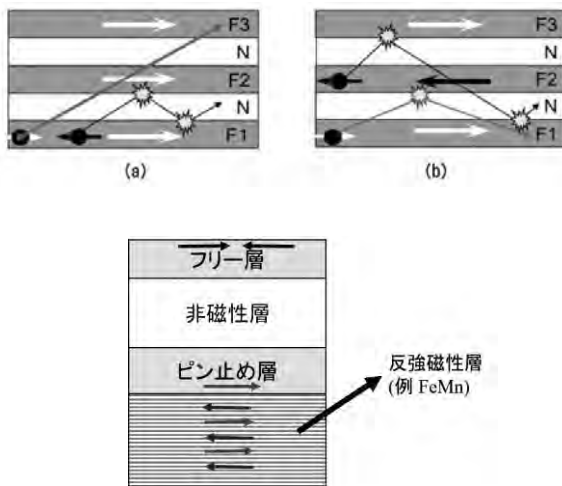


図 2 スピンバルブの仕組み

その後、IBM で開発された GMR を用いたスピンバルブ素子は、図 2 のようにフリー層/非磁性層/ピン止め層からなっている。磁化のピン止めには、反強磁性体との交換結合が使われた<sup>(19)</sup>。強磁性体としては、当初パーマロイ FeNi が使われ、その後、磁化の最も大きいとされる合金 CoFe が用いられた。非磁性体としては Cu が使われる。また、交換結合のための反強磁性層として Ru を強磁性体で挟んだ CoFe/Ru/CoFe という合成反強磁性構造(SAF)が使われる。

### 3-2 トンネル磁気抵抗素子

磁性と伝導の関係にさらなるブレイクスルーをもたらしたのは、宮崎による 1995 年の磁気トンネル接合(MTJ)における室温でのトンネル磁気抵抗効果(TMR)の発見で、MR 比は 18%に及んだ<sup>(9)</sup>。

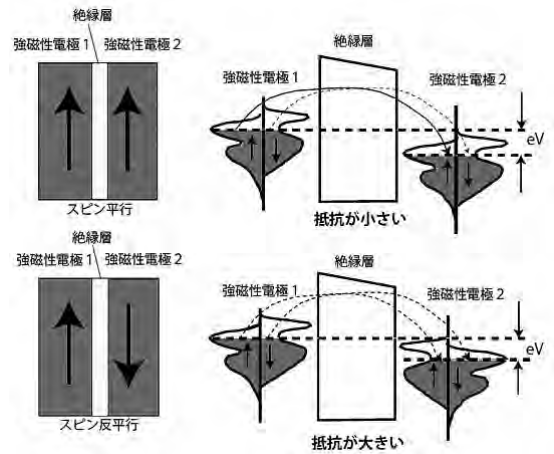


図 3 TMR の原理

TMR は図 3 に示すように強磁性体のバンド構造を使って説明される。フェルミ面における状態密度が上向きスピンと下向きスピンとで異なる。両電極のスピンの平行だと状態密度の大きな状態間の電子移動により低抵抗になる。一方、反平行では状態密度の大きな状態と小さな状態の間の移動のため高抵抗になる。

### 3-3 MgO バリア TMR 素子

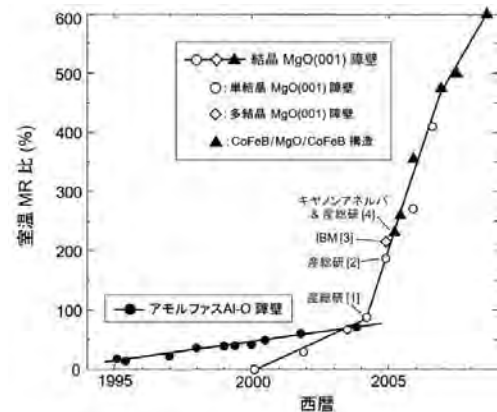


図 4. トンネル磁気抵抗比の経緯<sup>(20)</sup>

[1] Yuasa, Jpn.J. Appl. Phys. 43 L558 (2004). [2] Yuasa, Nature Mat. 3, 868 (2004) [3] Parkin, Nature Mat. 3, 862 (2004). [4] Djayaprawira, APL 86, 092502 (2005).

2004 年、TMR は革命的なブレイクスルーを迎える。湯浅らはそれまで用いられてきた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 比を実現した。その後も TMR は図 4 のように伸び続け、最近では 600%に達した。

湯浅らは、JST さきがけの研究者として Fe(001) / MgO(001) / Fe(001) のエピタキシャル成長に取り組み、トンネル層の乱れがほとんどない構造を得た<sup>(11)</sup>。その後、キャノンアネルバの研究者との共同研究で、CoFeB / MgO / CoFeB 構造を用いて量産に成功、現在ほとんどの HDD 読み取りヘッドにこの技術が使われている。



### 3.4 超高密度 HDD ヘッド用 CPP-GMR ヘッド

2Tb/in<sup>2</sup>を超える次世代高密度 HDD 用の磁気読み取りヘッドには、図 5 に示すように、MR 比が高く、かつ 0.1 Ω μm<sup>2</sup> 以下の低抵抗をもつ材料が要求される<sup>(21)</sup>。この目的にかなう素子として、CPP (current-perpendicular-to-plane)-GMR が研究されている。CPP-GMR 素子とは、電流を層に垂直に流す配置での巨大磁気抵抗素子である。

図 6 に示すように、CIP 素子では、電流を流す距離が数 μm であるのに対し、CPP 素子の電流パスの長さは数 10nm に過ぎず、抵抗が 1/100 になる。しかし、従来材料では、MR 比が小さく要求される特性を満たさない。MR 比は対向する 2 つの強磁性電極のスピンの偏極率の積に比例するので、高い MR 比を得るには強磁性体のスピン偏極率が高くなければならない。

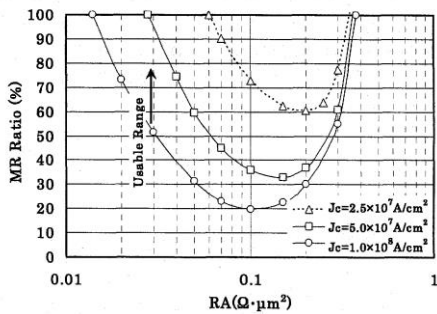


図 5 次世代磁気読み取りヘッドに求められる特性<sup>(21)</sup>

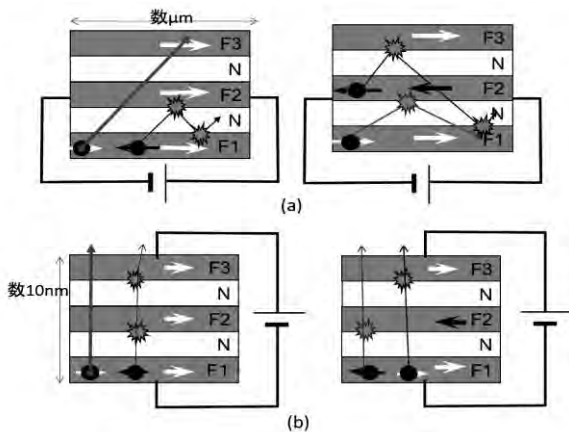


図 6 (a) CIP-GMR と (b) CPP-GMR

### 3.5 高いスピン偏極率を目指すハーフメタル<sup>(28)</sup>

高いスピン偏極率を持つ材料としてハーフメタルが研究されている。ハーフメタルにおいては、一方のスピンバンドにフェルミ面が存在し、もう一方のスピンバンドにフェルミ準位付近にバンドギャップが存在する。このため、理想的には 100% のスピン偏極率が生じる。ハーフメタルとしては、CrO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, LSMO, ハーフホイスラー合金 NiMnSb などが知られているが、GMR の電極として最もよ

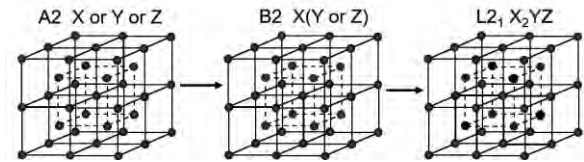


図 7 ホイスラー合金の 3 つの結晶構造

く研究されているのが Co<sub>2</sub>FeAl などのフルホイスラー合金である。

結晶構造は、本来、図 7 の L<sub>21</sub> のように、X(=Co など)、Y(=Fe, Mn など)、Z(=Al, Si など) の 3 つの副格子が規則正しく構造を作っているが、ときに B<sub>2</sub> のように Y と Z の規則が崩れたり、あるいは A<sub>2</sub> のように X, Y, Z の秩序がなくなったりする。ハーフメタルになるのは、L<sub>21</sub> または B<sub>2</sub> のみである。

ホイスラー合金を TMR 電極として用いる多くの試みが行われた。図 8 に示すように実際に高い TMR が得られるようになったのは、精密な結晶構造制御が行われるようになった 2006 年頃からである。今では MgO 絶縁層を用いて 1000% を超える TMR が報告されている。

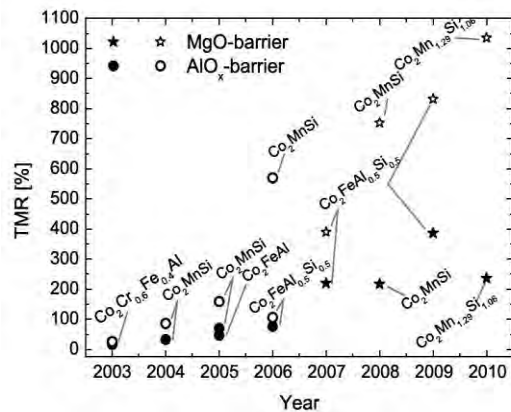


図 8 ホイスラー合金の TMR<sup>(23)</sup>

### 3.5 MRAM から STT-MRAM まで<sup>(24)</sup>

MRAM (magnetic random access memory) とは、記憶素子に磁性体を用いた不揮発性メモリの一種である。TMR 素子を用いた磁気トンネル接合 (MTJ) と半導体 CMOS が組み合わされた構造となっている。

直交する 2 つの書き込み線に電流を流し、得られた磁界

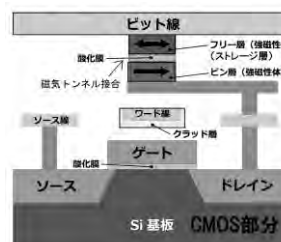


図 9 MRAM の模式図

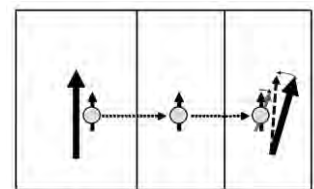


図 10 STT の原理図

が反転磁界  $H_K$  を超えると、磁気状態を書き換えることができる。MRAM は、アドレスアクセスタイムが 10ns 台、サイクルタイムが 20ns 台と DRAM の 5 倍程度で SRAM 並み高速な読み書きが可能である。また、フラッシュメモリの 10 分の 1 程度の低消費電力、高集積性が可能などの長所があり、**SRAM(高速アクセス性)、DRAM(高集積性)、フラッシュメモリ(不揮発性)**のすべての機能をカバーする「ユニバーサルメモリ」としての応用が期待されている。

しかし、電流で磁界を発生している限りは高集積化が難しいという欠点がある。この問題を解決したのがスピン移行トルク(STT)である。1996 年、新たなスピントロニクス分野としてスピン注入磁化反転のアイデアが Slonczewski<sup>(13)</sup>および Berger<sup>(14)</sup>らによって提案され、実験的に検証された。図 10 に示すように、強磁性電極 FM1 からスピン偏極した電流を、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に傾けられるときの反作用として、スピン角のトルクが対極電極の磁化に移行して、それがきっかけで磁化反転をもたらすのである。

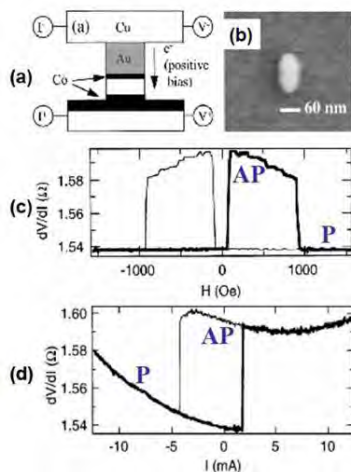


図 11 スピン注入磁化反転<sup>(25)</sup>

スピン注入磁化反転を実現するための素子は図 11(a)のような非常に小さな断面 (60nm×130nm) を持つ柱状の CPP-GMR 構造である。素子の電気抵抗は、図 11(c)に示されるように 2 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生じる。図 11(d) は電流を変化させたとき、電気抵抗が変化する様子を示している。+2mA 程度で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る。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る<sup>(25)</sup>。

開発当初は  $10^8 \text{A/cm}^2$  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たが、研究開発が進み CoFeB/MgO/CoFeB 垂直磁化の TMR 素子を用いて実用可能

な電流密度  $3.8 \text{MA/cm}^2$  にまで低減することができるようになった<sup>(26)</sup>。

従来の MRAM においては、電流が作る磁界を使って磁化反転を誘起して記録するので、微細化すると電流密度が増加し、電力消費が増えることが集積化のネックであった。これに対し、STT 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、微細化した場合には電流密度も小さくなるので、高集積化することが可能になった。STT を用いた MRAM は STT-MRAM と呼ばれる。

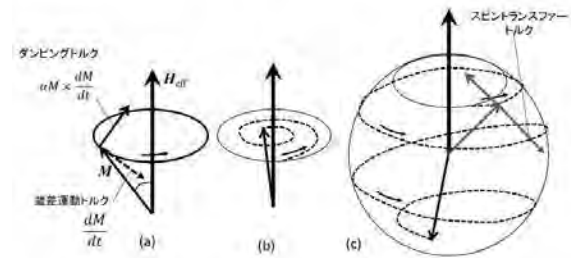


図 12 STT の動的解析

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を反転できるのは、磁気モーメントの歳差運動の力を使うからである。図 12 に示すように、磁性体の磁気モーメント  $M$  は、外部磁界  $H_{\text{eff}}$  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るが、 $M \times dM/dt$  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く。もし、この磁気モーメントが、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移行トルクを受け取ると、歳差運動はいつまでも続く。これが、**スピントルク振動子(STO)**の原理である。

スピン移行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。このように歳差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ある。このようなスピンの動的な振る舞いは角運動量の移行を考慮したランダウ・リフシッツ・ギルバート (LLG) 方程式によってよく説明できる。

最近になり、スピン軌道トルク (SOT) 磁化反転を用いた MRAM の開発が進められ、注目を集めている<sup>(27)</sup>。

## 4. スピン流の物理とデバイス<sup>(28)</sup>

### 4.1 スピン流とは

図 13 に示すように、強磁性体と非磁性体の接合を考え、強磁性体から非磁性体に向かって電子を流すとしよう。↑スピンをもつ電子が強磁性体から非磁性体へ移動すると、非磁性体の中では本来 ↑スピンと ↓スピンの電子の数は等しいはずなので、界面からスピン拡散長  $\lambda_s$  離れたところまでは

↑スピンの数と↓スピンの数にアンバランスな状態が生じる。このことをスピン注入が起きているという。このような電流に伴うスピンの流れを電流スピン流という。スピン注入があると非磁性体にはスピン蓄積が起きている。

もし、図 14 に示すように、↑スピンの電子が右方向に進み↓スピンの電子が左方向に進むとすれば、電荷の流れとしての電流は流れないが、スピンだけを見ると、↑スピンは右側に、↓スピンは左側に流れるので、 $J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$  で定義されるスピン流は右に向かって流れる。このように電流を伴わないスピンの流れを純スピン流と呼ぶ。

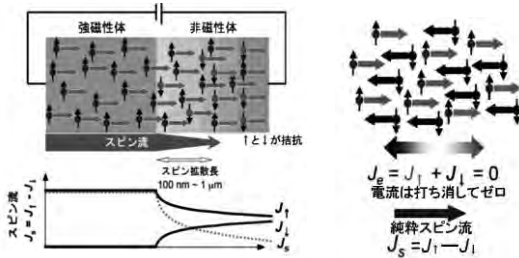


図 13 電流が運ぶスピン流 図 14 電流を伴わないスピン流

#### 4.2 スピンホール効果・逆スピンホール効果

スピン流の性質を端的に表しているのがスピンホール効果である。普通のホール効果は磁界下に置かれたキャリアがローレンツ力で電流に垂直な方向に曲げられる効果である。これに対して、スピンホール効果では、電流が流れるだけで、図 15 左図に示すように、スピン軌道相互作用によって、↑スピンと↓スピンの流れが左右に分離され、電流  $j_q$  に垂直の方向にスピン流  $j_s$  を生じる。

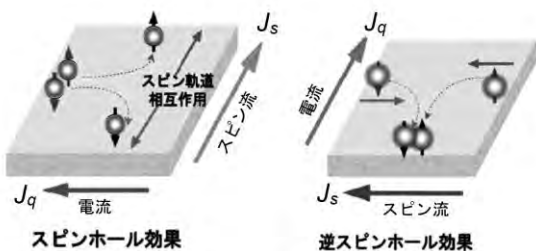


図 15 スピンホール効果と逆スピンホール効果

スピンホール効果は 1971 年に Dyakonov ら<sup>(29)</sup>によって提案され、2003 年に村上ら<sup>(30)</sup>が n-GaAs において理論的に予言した。一方、スピンホール効果とは逆に、スピン軌道相互作用の大きな導体にスピン流を流すと、垂直方向に電場が生じることが斎藤らにより発見され<sup>(31)</sup>、逆スピンホール効果と名付けられた。図 15 右図のように x 方向にスピン流  $j_s$  があると、↑スピンは左に、↓スピンは右に曲げられる。その結果、スピン流と垂直方向に電流  $j_q$  が生じる。

非局所配置でのスピン流の検出、熱スピン流によるスピンゼーベック効果など、スピン流の検出にこの逆スピンホール効果が果たした役割は大きい。

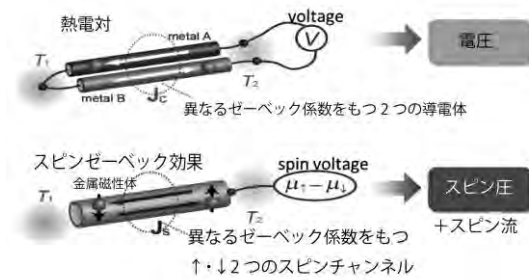


図 16 スピンゼーベック効果と通常の熱電対との比較<sup>(32)</sup>

#### 4.3 スピンゼーベック効果<sup>(32)</sup>

図 16 の上の図は、通常の熱電対で、温度勾配のもとにおかれた 2 つの導体が異なるゼーベック係数をもつときに、温度差に依存する電圧が得られる。一方、下の図では、温度差をつけた 1 本の導体中で↑スピンは右方向に流れ、↓スピンは左方向に流れている。従って電荷の流れは打ち消され、熱勾配の方向にスピン流のみが流れる。このスピン流を逆スピンホール効果で検出すれば、電圧として取り出せる。これがスピンゼーベック効果である。内田らは、温度勾配をつけたパーマロイに Pt を付けることによってこの効果を初めて観測した。

#### 4.4 スピンの整流性とスピンメカニクス

電流は時間を反転すると逆方向に流れるが、スピン流は時間反転対称性がないので変わらない。物質のランダムな運動をスピン流として一方向に整えれば、外部から大きなエネルギーを加えることなく、別のエネルギーに変換したり、情報処理したりできるようになる。

斎藤らは、MEMS にスピン流を取り入れたデバイスの設計にも着手した。メカニクスとスピンとの融合であることから、既存のスピン트로ニクスをさらに広げたスピンメカニクスと呼べる新たな研究領域を創造している。

斎藤らは液体金属を流すだけで電気エネルギーを取り出せるという、驚くべき現象を発見した<sup>(33)</sup>。数百  $\mu\text{m}$  の細い管に液体金属を流すと、管の壁付近で液体金属中に渦運動ができる。この渦が磁場として働いてスピン流が生成され、100 ナノボルトの電気信号が得られた。

### 5. そのほかのスピン트로ニクスの話題

#### 5.1 カーボン・スピン트로ニクス

カーボンナノチューブ、グラフェンなどナノカーボンにスピンが注入できることは白石らによって初めて実証された。炭素は軽元素なのでスピン軌道相互作用が小さく、理想的には長いスピン拡散長が期待されたが、現在までのところ数  $10\mu\text{m}$  にとどまっている。また、分子におけるスピントロニクスについては今後の研究課題である。詳細は白石による解説<sup>(34)</sup>を参照されたい。

## 5.2 ダイヤモンド・スピントロニクス

ダイヤモンドにおける炭素空孔 (V) と窒素原子 (N) で構成された NV-中心は、ダイヤモンドの広いバンドギャップにより深い欠陥準位を形成しているため、室温で動作する有望な量子情報デバイスとして注目を集めている。水口は、NV-中心が 5 qubit の操作を可能にするために結合する方法だけでなく、ダイヤモンドの p-i-n 接合で構成される特別設計の LED を使用して、室温動作する単一光子源を実現する方法を見出した<sup>(35)</sup>。

ダイヤモンド中の電子スピンは、数十ナノメートル程度の局所領域に閉じ込めることが可能であり、磁場や電場や温度を高い精度で検出できることから、ナノスケールの物質構造や生体構造を高精度でイメージングできるとされる量子センサーへの応用が期待されている。

## 5.3 ニューロモルフィック・スピントロニクス

ヒトの脳でのニューロンとシナプスによる情報処理を模倣したニューロモルフィック・コンピューティングは、脳が得意とする認識や学習といった膨大で曖昧・不完全な情報の処理を低消費電力で高速に実行できると期待されている。しかし、半導体素子を用いた従来型計算機では、膨大な演算量となり消費電力も膨大になる。半導体素子を置き換える次世代演算素子として、野村らは微小磁性体を用いた磁性論理演算素子を開発している<sup>(36)</sup>。

## 6. おわりに

このように、スピントロニクスは、beyond-CMOS の新しい革新的次世代デバイス技術の芽として熱い視線を浴びている。スピン科学は、ナノという舞台を得て、大きく育ちつつある。強磁性体における異常ホール効果、スピンホール効果、トポロジカル絶縁体などは、ベリー位相、ベリー接続という量子論における位相の概念で説明される。理論と実験がかみ合って、新しい世界が開かれる予感を感じる。

## 文献

- (1) K. Sato, E. Saitoh eds.: “Spintronics for Next Generation Innovative Devices” (Wiley 2015).
- (2) A. Fert and I.A. Campbell: Phys. Rev. Lett. 21, 1190 (1968).
- (3) R. Karplus and J.M. Luttinger: Phys. Rev. 95, 1154 (1954).
- (4) K. Sato: “Advances in Crystal Growth Research”, eds. Ki. Sato et al. (Elsevier, 2001) pp.303.
- (5) S. Datta, and B. Das: Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- (6) M.N. Baibich et al.: Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- (7) G. Binasch et al.: Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- (8) B. Dieny et al.: Phys. Rev. B43, 1297 (1991).
- (9) T. Miyazaki et al.: J. Magn. Magn. Mater. 139, L231 (1995).
- (10) J.C. Moodera et al.: Phys. Rev. Lett. 24, 3273 (1995).
- (11) S. Yuasa et al.: Jpn. J. Appl. Phys. Pt2, 43 L558 (2004).
- (12) S. Parkin et al.: Nature Mater. 3, 862 (2004).
- (13) J. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater. 159, L1 (1996).
- (14) L. Berger: Phys. Rev. B 54, 9353 (1996).
- (15) E. B. Myers et al.: Science 285, 865 (2000).
- (16) 塩田陽一他: まぐね (日本磁気学会誌) 8, 4 (2013)
- (17) 齊藤英治, 村上修一: スピン流とトポロジカル絶縁体 (共立出版, 2014)
- (18) K. Takanashi: “Spintronics for Next Generation Innovative Devices” eds. K. Sato and E. Saitoh (Wiley, 2015) Chap.1 pp.1-19.
- (19) B. Dieny et al.: Phys. Rev. B43, 1293 (1991).
- (20) S. Yuasa et al.: MRS Bulletin 43, 352 (2018).
- (21) Takagishi et al. IEEE Trans. Magn. 46, 2086 (2010).
- (22) Y.K. Takahashi and K. Hono: “Spintronics for Next Generation Innovative Devices” eds. K. Sato and E. Saitoh (Wiley, 2015) Chap.2 pp.23-41.
- (23) T. Graf et al.: Prog. Sol. St. Chem. 39 [1] 1 (2011).
- (24) S. Fukami et al.: IEEE Trans Magn. 50, 3401006 (2014).
- (25) F.J. Albert et al., Appl. Phys. Lett. 77, 3809 (2000).

- (26) S. Ikeda et al., Nature Mat. 9, 721 (2010).
- (27) S. Fukami et al.: Nature Mater. 15, 535 (2016).
- (28) K. Uchida and E. Saitoh: “Spintronics for Next Generation Innovative Devices” eds. K. Sato and E. Saitoh (Wiley, 2015) Chap.3 pp.43-75.
- (29) M.I. Dyakonov et al.: JETP Lett. 13 (1971) 467; Phys. Lett. A35, 459 (1971).
- (30) S. Murakami et al.: Science 301, 1348 (2003).
- (31) E. Saitoh et al.: Appl. Phys. Lett. 88, 182509 (2006).
- (32) K. Uchida et al.: Nature 455, 778 (2008).
- (33) R. Hasegawa et al.: Nature Phys. 12, pp.52–56 (2016)
- (34) M. Shiraishi: “Spintronics for Next Generation Innovative Devices” eds. K. Sato and E. Saitoh (Wiley, 2015) Chap. 9, pp.155-196.
- (35) N. Mizuochi: “Spintronics for Next Generation Innovative Devices” eds. K. Sato and E. Saitoh (Wiley, 2015) Chap.12, pp.227-236.
- (36) H. Nomura et al.: Appl. Phys. Express 10, 123004 (2017).



佐藤勝昭  
さとうかつあき

1966 京都大学大学院工学研究科修士課程修了  
1966 日本放送協会  
1984 東京農工大学助教授  
1989 同教授  
2005 同理事・副学長  
2007 同名誉教授  
2007 科学技術振興機構さきがけ研究総括 (2013 まで)  
2008 同研究広報主監 (2019 まで)  
2017 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム PD

# スピントロニクスとは

～ ナノテクノロジーが拓いた新しいパラダイム ～

国立大学法人・東京農工大学 佐藤勝昭

\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

「スピントロニクス」は、「エレクトロニクス」と「マグネティクス」という独立に発展してきた2つの分野のあいだに橋をかけ、融合することで、新たな機能を生み出した。たとえば、従来、電気と磁気の間の変換にはアンペールの法則とファラデーの電磁誘導則を利用するためコイルが使われたが、スピントロニクスによりコイル無しに電気と磁気の変換が行えるようになったのである

## 2. 磁性と電子輸送

磁性と電子輸送の融合の基礎研究は 1950 年代から始まっており、理論的考察も行われていた。例えば、Ni のキュリー温度直下で電気抵抗の温度係数が増大する現象は、Fert らによってスピン2流体モデルとスピン散乱で説明されていた<sup>1)</sup>。パーマロイなど強磁性体の AMR(異方性磁気抵抗効果) や異常ホール効果も 1950 年代から知られていた<sup>2)</sup>。

また、CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> や EuS に代表される磁性半導体において伝導電子と局在スピンの相互作用によってもたらされる負の磁気抵抗効果や、吸収端が自発磁化に依存して低エネルギー側に移行する現象などが注目されたが、動作温度の低さから研究は衰退した。1980 年代に GaMnAs など III-V 族ベースの磁性半導体が登場したが、基礎研究にとどまっている<sup>3)</sup>。

## 3. 巨大磁気抵抗効果(GMR)の登場

スピントロニクスにおけるブレークスルーはナノテクノロジーの進展によりもたらされた。

Grünberg らのグループは、非常に薄い非磁性金属 Cr 層を Fe 層ではさんだ Fe/Cr(8Å)/Fe の構造において、Fe の2層の磁化が Cr 層を通して反平行に結合していることを磁気ブリルアン散乱分光法によって見出した<sup>4)</sup>。この実験結果を受けて Fert のグループは、図1に示すような Fe と Cr からなる人工格子を

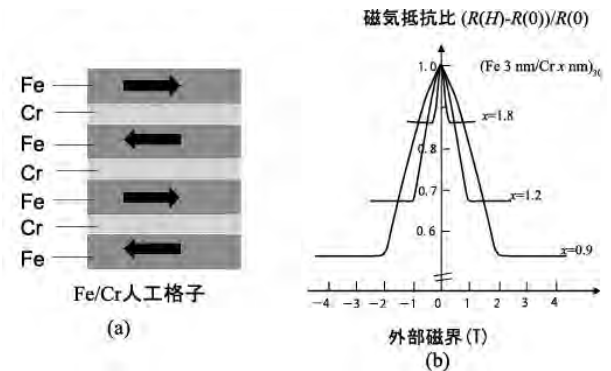


図1 Fe/Cr 人工格子の巨大磁気抵抗効果

作製し、磁界の印加によって電気抵抗値が 50%も変化する現象を発見し、巨大抵抗効果(GMR)と名付けた。1988年のことである<sup>5)</sup>。ほぼ同時に Grünberg も三層膜で GMR を見出した<sup>6)</sup>。この現象は、非磁性層で隔てられた2つの磁性層の磁化が反平行のときに強い外部磁界を加えると磁化の向きがそろい、界面でのスピン散乱が減ることにより抵抗が下がると説明された。詳細は本特集の三輪氏の解説を参照されたい。

Fert らが見出した GMR は、20kOe もの強い磁界を印加しないと大きな抵抗変化が得られず、センサとしては使えない。この問題を解決したのが IBM の Parkin らであった<sup>7)</sup>。彼らは、図2(a)に示すようなパーマロイ/銅/パーマロイ/鉄マンガン

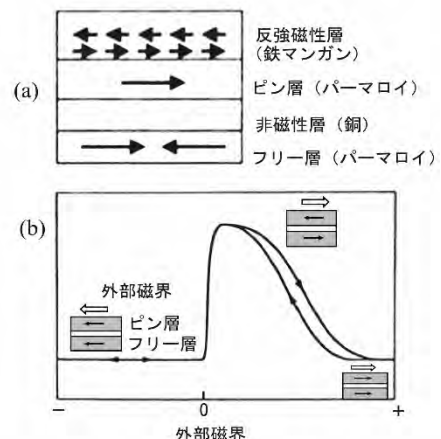


図2 スピンバルブの原理と動作

構造を作り、スピバルブと名付けた。

このデバイスは、非磁性層の銅層を、外部磁界で磁化が変化するフリー層と、外部磁界で磁化が変化しないピン層の二つのパーマロイ層で挟む構造となっている。ピン層には鉄マンガという反強磁性体が堆積されており界面に働く交換結合により磁化方向が固定され、フリー層のみがわずかな磁界で反転できるのである。

図 3 は、ハードディスク(HDD)の面記録密度の推移を表すグラフである。面記録密度を上げるために

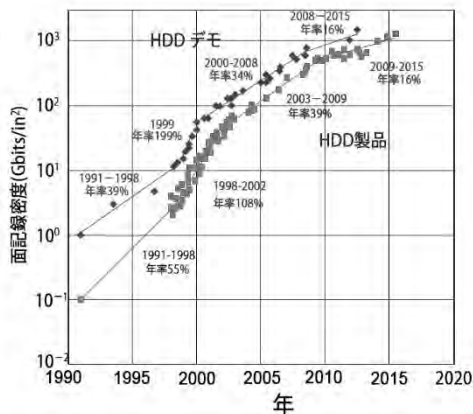


図 3. ハードディスクの面記録密度の推移  
Hai Li(CMU)の学位論文にもとづき作図

記録ビットのサイズをどんどん縮小してきたが、媒体からの洩れ磁界が弱くなって、1990 年前半になるとコイルでは十分な電気信号が取り出せなくなって、高密度化の限界が見え始めてきた。

そこに登場したのが、スピバルブを用いた読み出しヘッドである。これによって弱い洩れ磁場でも磁気媒体に記録された磁気情報を高感度で電気信号に変換できるようになった。図 3 の HDD デモのグラフに示すように 1991-1998 の期間には、HDD の面記録密度の伸びは年率 39%程度しかなかったものが、1999 年には年率 199%という急上昇を示したのである。GMR の登場によって、私たちは磁気情報をコイルによらず電気信号に変換する手段を手に入れたのである。

Fert と Grünberg は、HDD の記録密度向上のきっかけとなった GMR を発見したことが評価され、2007 年のノーベル物理学賞を授賞した。

#### 4 室温でのトンネル磁気抵抗(TMR)の発見

次いで、宮崎ら<sup>8)</sup>および Moodera ら<sup>9)</sup>は、独立に室温におけるトンネル磁気抵抗効果(TMR)を発見した。磁気トンネル接合素子(MTJ)とは、図 4(a)に示す

ように 2 枚の強磁性電極で極めて薄い絶縁層を挟んだトンネル接合である。TMR は、層に垂直方向の電気伝導が、両強磁性層の磁化が平行か反平行かで異なる現象である。

この現象は、1980 年代から知られており、先駆的な研究も行われていた<sup>10)</sup>。しかし当時の技術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。宮崎らは成膜技術を改良して、平坦でピンホールが少ない良質の Al-O 絶縁層の作製に成功し室温での TMR 観測につながった。

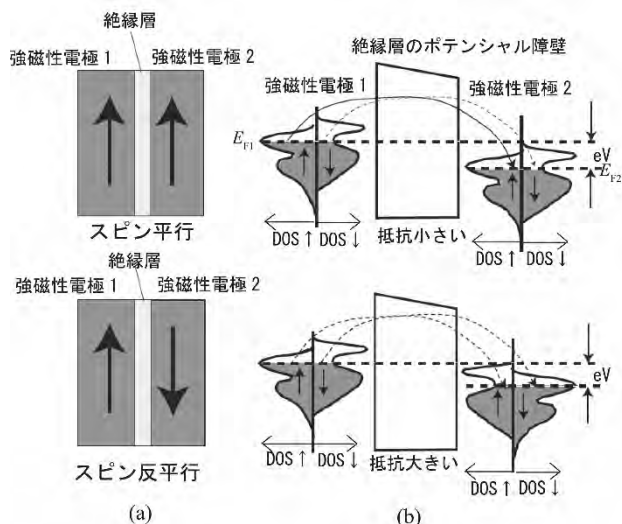


図 4 TMR の原理

TMR の動作は、図 4(b)に示すように、金属強磁性体のスピン偏極バンド構造を使って説明される。強磁性金属のバンド構造には、フェルミ面における状態密度 (DOS) が上向きスピンと下向きスピンの間で異なり、両電極の磁化が平行だと DOS の大きなスピンバンド間の電子移動により低抵抗になるが、反平行では DOS の大きなバンドと小さなバンドの間の移動のため高抵抗になる。

TMR のさらなる発展のきっかけになったのは、理論による予測であった。Butler ら<sup>11)</sup>および Mathon ら<sup>12)</sup>はトンネル障壁を MgO 単結晶とすることで、コヒーレントなトンネリングが生じ 1000%に及ぶ TMR 比が出現すると予測した。

多くの機関が試みたがよい結果をもたらさなかったが、湯浅ら<sup>13,14)</sup>および Parkin ら<sup>15)</sup>は、注意深い MgO 障壁層の形成技術を確認して磁気トンネル接合(MTJ)素子を作製、出力の大幅な改善をもたらした。

プロトタイプの MTJ 素子は MBE 法で作製されたが、その後量産性を備えたスパッタ装置で CoFeB/

MgO/ CoFeB の MTJ 素子を成膜できるようになり、現在では、HDD の磁気ヘッド用のセンサーのほとんどに使われている。これらの経緯については、本特集の湯浅氏の解説を参照されたい。

## 5 MRAM の登場

TMR の発見は、新たな不揮発性メモリ素子である磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)を生むきっかけとなった。MRAM は、図5に示すように TMR 素子を用いた磁気トンネル接合(MTJ)と半導体 CMOS が組み合わされた構造となっている。

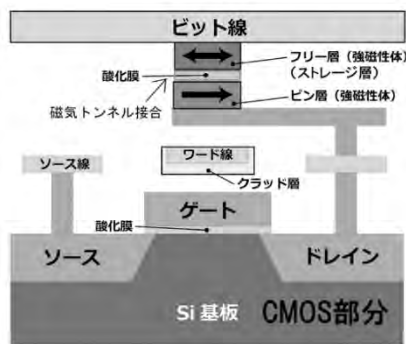


図5 MRAM の構成を表す図

直交する2つの書き込み線(ビット線とワード線)に電流を流し、得られた磁界が反転磁界  $H_K$  を超えると、磁気状態を書き換えることができる。フリー層に記録された情報を読み出すには、図の CMOS 部分にあるゲートに電圧を印加してトランジスタをオンにすると、磁気トンネル接合の3層構造を貫くように電流が流れる。このとき、電気抵抗が高い状態(ピン層とフリー層の磁化が反平行)、あるいは、電気抵抗が低い状態(両層の磁化が平行)のどちらかが出現する。この電気抵抗の違いを、データの違いとして読み出す。

MRAM は、アドレスアクセスタイムが 10ns 台、サイクルタイムが 20ns 台と DRAM の 5 倍程度で SRAM 並みの高速な読み書きが可能である。また、フラッシュメモリの 10 分の 1 程度の低消費電力、高集積性が可能などの長所があり、SRAM (高速アクセス性)、DRAM (高集積性)、フラッシュメモリ (不揮発性) のすべての機能をカバーする「ユニバーサルメモリ」としての応用が期待されている。

しかし、電流で磁界を発生している限りは高集積化が難しいという欠点がある。この問題を解決したのが次に述べるスピン移行トルク(STT)である。

## 6 スピン移行トルク (STT) の応用

1996 年、新たなスピントロニクス分野として

スピン注入磁化反転のアイデアが Slonczewski<sup>16)</sup>および Berger ら<sup>17)</sup>によって提案され、実験的に検証された。図6に示すように、強磁性電極 FM1 からスピン偏極した電流を、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に傾けられるときの反作用として、スピン角運動量のトルクが対極電極の磁化に移行して、それがきっかけで磁化反転をもたらすのである。これをスピン移行トルク(STT)という。

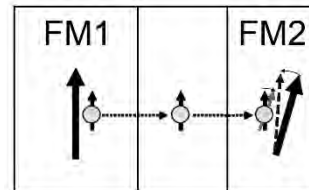


図6 スピン移行トルクの説明図

開発当初は  $10^8 \text{A/cm}^2$  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たが、現在では CoFeB/MgO/CoFeB 垂直磁化の TMR 素子を用いて実用可能な  $10^6 \text{A/cm}^2$  台の電流密度にまで低減することができるようになった<sup>18)</sup>。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ある。

STT を使うと、MTJ 素子に電流を流すだけで磁化反転できるので、微細化すれば電流密度も小さくできる、高集積化することが可能になった。図7に示すように、メモリーセルサイズが  $0.2 \mu\text{m}$  より小さくなると従来型の MRAM より書き込み電流を下げるができる。STT を用いた MRAM は STT-MRAM と呼ばれ、256 Mbit および 1Mbit の STT-MRAM が市販されている<sup>19)</sup>。

STT-MRAM の最近の展開については、本特集の湯浅氏の解説を参照されたい。

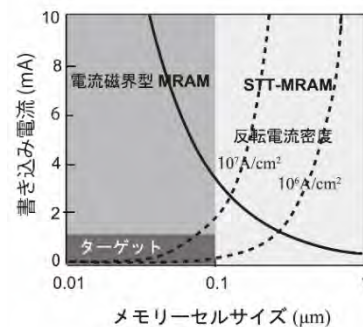


図7 STT-MRAMはメモリーセルサイズが小さいほど書き込みに要する電流が小さくなる

## 7 STTの動的解析とスピントルク発振素子

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を反転することができるのは、磁気モーメントが歳差運動をする力を使うからである。

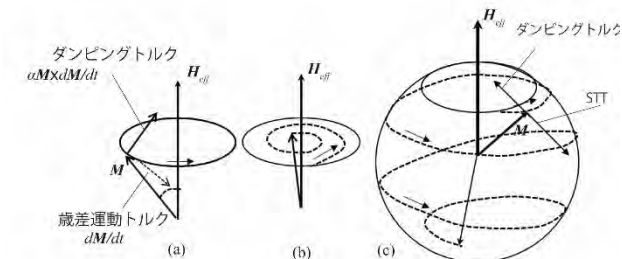


図8 スピン移行トルクと歳差運動

図8に示すように、磁性体の磁気モーメント $M$ は、外部磁場 $H_{\text{eff}}$ を加えるとその外積 $M \times H_{\text{eff}}$ で表されるトルクを受けて歳差運動を始める。そして、 $M \times dM/dt$ 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く。スピン移行トルクがダンピングトルクより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。このように歳差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となるのである。

もし、この磁気モーメントが、ダンピングトルクを丁度打ち消すようなスピン移行トルクを伝導電子スピンから受け取ると、歳差運動はいつまでも続く。これがスピントルク発振素子(STO)の原理である。

素子の抵抗はGMR効果を通じて、歳差運動の振動数で振動するので一定電流を流すと、素子の電圧がこの振動数で変化する。シンプルな構造で高周波の発振器を作ることが出来る。図9は産総研が開発したMTJを用いた磁気渦型STO素子である<sup>20)</sup>。

スピントルク発振素子は、HDDのさらなる記録密度向上のために研究されているマイクロ波アシスト磁気記録(MAMR)用の発振器として期待されている。

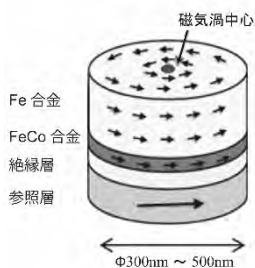


図9 磁気渦型スピントルク発振素子の模式

図

## 8 スピン流がスピントロニクスを変える

### 8.1 スピン流とは<sup>21)</sup>

図10に示すように、強磁性体と非磁性体の接合を考え、強磁性体から非磁性体に向かって電子を流すとして、 $\uparrow$ スピンをもつ電子が強磁性体から非磁性体へ移動すると、界面付近では $\uparrow$ スピンの数と $\downarrow$ スピンの数がアンバランスになり $J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$ で定義されるスピン流が生じる。非磁性体の中では本来 $\uparrow$ スピンと $\downarrow$ スピンの電子の数は等しいはずなので、やがてこの流れは消滅する。スピン流が $1/e$ になる距離をスピン拡散長といい $\lambda_s$ と表す。 $\lambda_s$ は $100\text{ nm} \sim 1\mu\text{m}$ という短い距離なので、微細加工技術が進展する以前にはスピン流 $J_s$ は電磁気学では考慮する必要がなかった。スピン注入があると非磁性体には磁性体との界面にスピン蓄積が起きている。

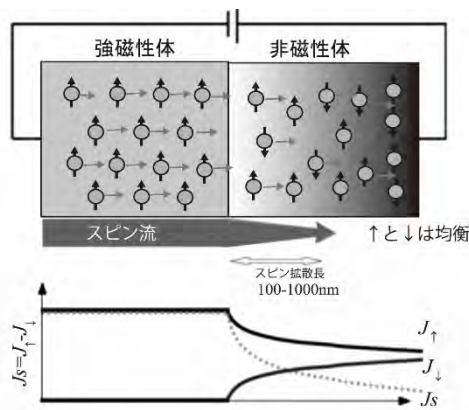


図10 電流が運ぶスピン流

一方、図11に示すように、 $\uparrow$ スピンの電子が右方向に進み $\downarrow$ スピンの電子が左方向に進むとすれば、電荷の流れとしての電流は流れないが、スピンだけを見ると、 $\uparrow$ スピンは右側に、 $\downarrow$ スピンは左側に流れるので、 $J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$ で定義されるスピン流は右に向かって流れる。このように電流を伴わないスピンの流れを純スピン流と呼ぶ。トポロジカル絶縁体の表面では、このような純スピン流が存在する。

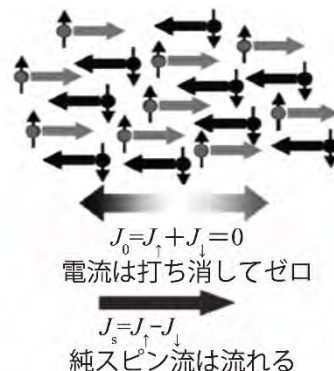


図11 電流を伴わないスピン流



## 8. 2 スピンホール効果・逆スピンホール効果

スピン流の性質を端的に表しているのがスピンホール効果である。通常のホール効果は磁界下に置かれたキャリアがローレンツ力で電流に垂直な方向に曲げられる効果であるが、スピンホール効果は図 12 に示すように、Pt などスピン軌道相互作用の大きな導体に電流を流すだけで、電流に垂直の方向にスピン流を生じる効果である。スピンホール効果は 1971 年に Dyakonov ら<sup>22)</sup>によって提案され、2003 年に村上<sup>23)</sup>が n-GaAs において理論的に予言した。

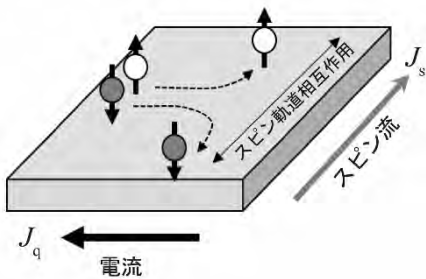


図 12 スピンホール効果

一方、スピンホール効果とは逆に、Pt などスピン軌道相互作用の大きな導体にスピン流を流すと、垂直方向に電界が生じることが齊藤ら<sup>24)</sup>により発見され、逆スピンホール効果と名付けられた。図 13 に示すように  $x$  方向にスピン流  $J_s$  があると、 $\uparrow$  スピンは左に、 $\downarrow$  スピンは右に曲げられる。その結果、スピン流と垂直方向に電流  $J_q$  が生じる。

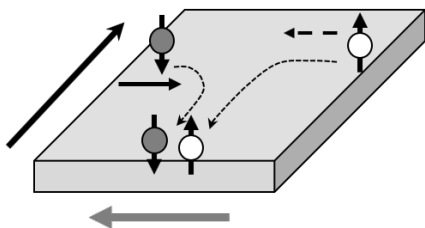


図 13 逆スピンホール効果

非局所配置でのスピン流の検出、熱スピン流によるスピントロニクス効果など、スピン流の検出にこの逆スピンホール効果が果たした役割は大きい。

スピン流、および、逆スピンホール効果の詳細は本特集の吉川・齊藤氏による解説を参照されたい。

## 8. 3 スピントロニクス効果

強磁性体に温度勾配をつけると熱流によるスピン流が生じる。このスピン流を Pt などスピン軌道相互作用の大きな金属に注入すると、逆スピンホール効

果によって電圧に変換できる。これをスピントロニクス効果と呼ぶ。内田らは、図 14 に示すように、温度勾配をつけたパーマロイに Pt 電極を付けることによって、この効果の観測に成功した<sup>25)</sup>。

強磁性体としては、パーマロイなどの金属だけでなく、磁性ガーネットのような絶縁性の磁性体でも観測される<sup>26)</sup>。この場合のスピン流は電子スピン流ではなく、磁性原子の局在スピンの振動が波として伝播するスピン波スピン流であると考えられる。

さらにスピントロニクス効果の逆効果であるスピントロニクス効果も発見され、「スピントロニクス」という新しい学問分野が拓かれた。スピン流のもたらす熱電現象の基礎と応用の詳細は、本特集の吉川・齊藤氏の解説を参照されたい。

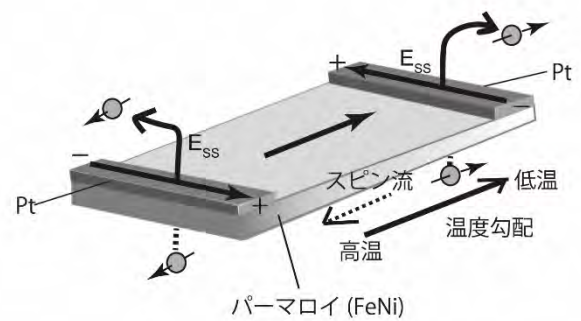


図 14 スピントロニクス効果

## 8. 4 スピンの整流性とスピントロニクス

電流は時間を反転すると逆方向に流れるが、スピン流は時間反転対称性がないので変わらない。物質のランダムな運動をスピン流として一方向に整えれば、外部から大きなエネルギーを加えることなく、別のエネルギーに変換したり、情報処理したりできるようになる。

齊藤らは、MEMS にスピン流を取り入れたデバイスの設計にも着手した。メカニクスとスピンとの融合であることから、既存のスピンロニクスをさらに広げた「スピントロニクス」と呼べる新たな研究領域を創造している。齊藤らは液体金属を流すだけで電気エネルギーを取り出せるという、驚くべき現象を発見した。数百  $\mu\text{m}$  の細い管に液体金属を流すと、管の壁付近で液体金属中に渦運動ができる。この渦が磁界として働いてスピン流が生成され、100nV の電気信号が得られた<sup>27)</sup>。

## 9 このほかのスピン트로ニクスのお話

### 9.1 ダイヤモンド・スピン트로ニクス

ダイヤモンドにおける炭素空孔 (V) と窒素原子 (N) で構成された NV-中心は、ダイヤモンドの広いバンドギャップにより深い欠陥準位を形成しているため、室温で動作する有望な量子情報デバイスとして注目を集めている。水口は、NV-中心が 5 qubit の操作を可能にするために結合する方法だけでなく、ダイヤモンドの p-i-n 接合で構成される特別設計の LED を使用して、室温動作する単一光子源を実現する方法を見出した<sup>28)</sup>。

ダイヤモンド中の電子スピンは、数十 nm 程度の局所領域に閉じ込めることが可能であり、磁界や電界や温度を高い精度で検出できることから、ナノスケールの物質構造や生体構造を高精度でイメージングできるとされる量子センサへの応用が期待されている。

### 9.2 ニューロモルフィックスピン트로ニクス

ソサエティ 5.0 時代を迎え、人工知能(AI)システムが飛躍的な進展を遂げたが、現在の AI 技術を支える深層学習などニューラルネットワーク演算は、潤沢な計算機資源と電力消費が必要なサーバ上で行われており、IoT 機器やモバイル端末などエッジ側での AI 処理のためには、省電力で高速な新たなアーキテクチャーが要求されている。この困難な課題に対し、ヒトの脳でのニューロンとシナプスによる情報処理を模倣したニューロモルフィック・コンピューティングが期待されている。ナノ磁性体やスピントルク発振器を用いたリザーバ・コンピューティング、スピン波を用いた機械学習など、多くの取り組みが行われており<sup>29)</sup>、今後の進展が期待されている。

## 10 おわりに

スピン트로ニクス特集にあたり、最新の展開については特集の各論に譲り、本稿ではこの分野の歴史的な進展の経緯を中心に解説した。筆者は、昨年、電気学会誌のスピン트로ニクス特集でも同趣旨の解説<sup>30)</sup>を書いたので、かなりの部分が重複してしまった点、お許しいただきたい。

この解説がスピン트로ニクスの分野になじみのない読者にとって導入の参考になれば幸いである。

## 参考文献

- 1) A. Fert and I.A. Campbell: Phys. Rev. Lett. Vol.21, p.1190 (1968).
- 2) R. Karplus and J.M. Luttinger: Phys. Rev. 95, 1154 (1954).
- 3) K. Sato: Crystal growth and characterization of magnetic semiconductors, “Advances in Crystal Growth Research”, eds. Ki. Sato et al. Elsevier p.303 (2001).
- 4) P. Grünberg, et al.: Phys. Rev. Lett. 57, 2442 (1986).
- 5) M.N. Baibich, et al.: Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- 6) G. Binasch, et al.: Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- 7) B. Dieny, et al.: J. Appl. Phys. 69, 4774 (1991)
- 8) T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139, L231 (1995).
- 9) J.S Moodera, et al.: Phys. Rev. Lett. 24, 3273 (1995)
- 10) S. Maekawa, et al.: IEEE Trans. Magn. MAG-18 707 (1982).
- 11) W. H. Butler et al., Phys. Rev. B 63 (2001) 054416,
- 12) J. Mathon and A. Umeski, Phys. Rev. B 63 (2001) 220403R
- 13) S. Yuasa, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 43 L558 (2004).
- 14) S Yuasa, et al.: Nature Mat.3, 868 (2004)
- 15) S.S. P. Parkin, et al.: Nature Mater. 3, 862 (2004).
- 16) J. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater. 159, L1 (1996)
- 17) L. Berger: Phys. Rev. B 54 (1996) 9353.
- 18) S. Ikeda et al.: Nature Mater. 9, 721 (2010).
- 19) <https://www.everspin.com/spin-transfer-torque-mram-products>
- 20) [https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2016/pr20161216/pr20161216.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20161216/pr20161216.html)
- 21) 齊藤英治・村上修一：「スピン流とトポロジカル絶縁体」(共立出版, 2014)
- 22) M.I. Dyakonov et al.: JETP Lett..13 467 (1971)
- 23) S. Murakami et al.; Science 301, 1348 (2003).
- 24) E. Saitoh et al.: Appl. Phys. Lett..88, 182509 (2006).
- 25) K. Uchida et al.: Nature 455, 778 (2008).
- 26) K. Uchida et al.: Appl. Phys. Lett. 97 172505 (2010).
- 27) R. Takahashi et al.: Nature Phys. 12,,52 (2016)
- 28) N. Mizuochi: “Spintronics for Next Generation Innovative Devices” eds. K. Sato and E. Saitoh, Wiley, Chap.12, p.227 (2015).
- 29) 特集「ニューロデバイスの最前線」日本磁気学会誌 (まぐね) 14, 312 (2020)
- 30) 佐藤勝昭：電気学会誌 **139**, 589 (2019)

# 応用物理の目で見る絵画の色

佐藤 勝昭

## まえがき

筆者は、東京農工大学の教員になる前は1984年まで日本放送協会(NHK)で放送技術の基礎研究をしていました。所属するNHK放送科学基礎研究所所長(当時)の樋渡涓二さんは「視聴科学」という新分野を作り出した方でしたが、同時に洋画家で、公募展「日府展」を運営する(社)日本画府の理事でした。筆者は彼の勧めで、東京都美術館で開催される「日府展」に油絵を出品、現在に至っています。

「日府展」では関連事業として、筆者と日本画府洋画部長の塚田稔さん(玉川大学名誉教授、元・脳科学研究所副所長)とで、市民講座(東京都美術館講堂で開催)を開催しています。筆者は、「絵の具の科学」(2013年)、「スケッチの楽しみ」(2015年)、「絵画技法と画材のはなし」(2017年)、「材料科学から読み解く北斎ブルー」(2018年)、「材料科学から絵画を読み解く〜ゴッホの作品を例として〜」(2019年)などを担当しました。

講演に使ったスライドは筆者のウェブサイトで公開しています。それが元・応用物理学会会長で豊田工業大学学長(当時)の榊裕之先生の目にとまり、2019年6月6日に同大大学院教養科目「科学・技術と人間・社会」の1コマとして「アートを科学する」という講義を行いました。本稿は、この講義内容に沿って書いたものです。

## ヒトが色を感じる仕組み

色のことを論じる前に、人間が色を感じる仕組みについて述べておきます。

カラーテレビでは、全ての色を赤(R)、緑(G)、青(B)の光の3原色で表しています。なぜ色を3原色で表せるのでしょうか。図1のように、網膜には桿体と呼ばれる光を感じる細胞と錐体と呼ばれる色を感じる細胞があり、錐体にはR・G・Bを感じる3種類があります。これら3種類の錐体の送り出す信号の強さの違いにより、さまざまな色を感じることができるのです。

3種類の錐体の分光感度曲線を図2に示します。錐体 $\beta$ (ベータ)と錐体 $\gamma$ (ガンマ)のスペクトルはそれぞれ青と緑にピークをもちますが、錐体 $\rho$ (ロー)のスペクトルはだいたい色にピークをもっていて、正確には赤ではありません。赤は $\gamma$ と $\rho$ の刺激から脳神経系の情報処理によって作り出されると考えられます。

ものの色が付くのは、選択吸収、選択反射など、物質が本来もつ性質によるほか、回折・干渉など、物質の構造的要因に基づき特定の色が付く構造色があります。本稿では、「絵画の色」ということで、絵の具の色を中心に、お話を進めたいと思います。

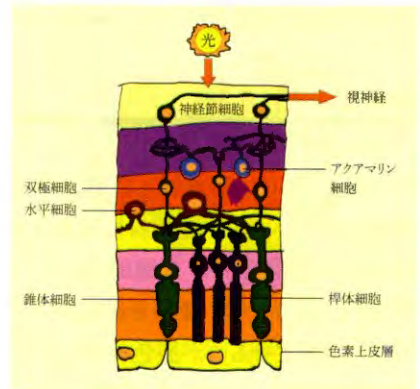


図1 網膜の細胞構成の模式図。佐藤勝昭：理科力をきたえるQ&A(サイエンス・アイ新書、2009)より。

## 光の3原色・色の3原色

光の3原色は赤・緑・青です。各色の強さを変えて混ぜ合わせるといろいろな色の光になるので、加法混色と呼ばれます。赤・緑・青の光を同じ強さで混ぜ合わせると白い光になります。カラーテレビでは、光の3原色が使われます。

一方、カラープリンタのカラーインクは色の3原色を用いています。マゼンタ(赤紫)・黄・シアン(青緑)の3色で、光の3原色の補色です。同じ割合で混ぜると黒になるので減法混色

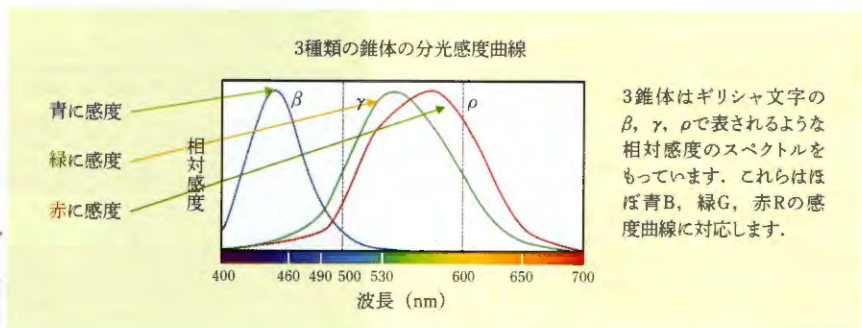


図2 網膜の3種類の錐体の分光感度曲線。佐藤勝昭：理科力をきたえるQ&Aより。

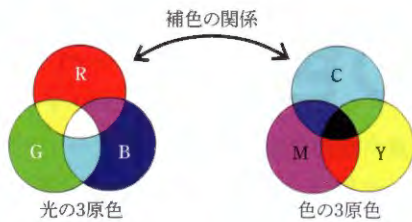


図3 光の3原色と色の3原色. 佐藤勝昭: 理科力をきたえる Q&A より.

と呼ばれます (図3).

### 絵の具の成り立ち

絵の具の成分は、表1に示すように、大きく分けて着色材と展色材から構成されています。着色材は顔料とも呼ばれ、無機顔料、有機顔料、レーキ顔料があります。顔料を紙やキャンバスに付着させるのが展色材で、その成分は固着材と溶剤です。固着材は、水彩、日本画、油彩、アクリルなどによって異なります。

図4は、絵の具の構成をわかりやすく示したものです。顔料と展色材の組み合わせで、さまざまな種類の絵の具ができています。

### 無機顔料の着色の仕組み

#### ①半導体の選択吸収

応用物理学のメンバーにはおなじみの半導体が顔料になることはご存じでしょうか。半導体にはある波長より短い光を強く吸収する性質があり、半導体の色は吸収された色の補色です。

光スペクトルに半導体の吸収波長領域を重ねたものを図5に示します。

無機 EL (Electroluminescence) に用いられる硫化亜鉛 (ZnS) のバンド

表1 絵の具の構成. ホルベイン工業技術部編: 絵具の科学 (中央公論美術出版, 1994) より.

着色材	展色材
無機顔料	固着材
天然無機顔料	アラビアゴム (水彩)
合成無機顔料	ニカワ (日本画)
有機顔料	乾性油 (油彩)
アゾ顔料	アクリル樹脂 (アクリル)
多環顔料	溶剤
レーキ顔料	水
染料を不溶化	テレピン油
	ペトロール

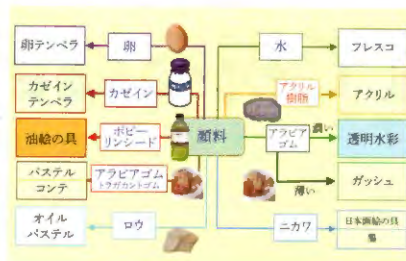


図4 絵の具の成り立ちの図解. ホルベイン工業技術部: 絵具の科学に基づく.

ギャップ  $E_g$  は 3.5 eV なので、光学吸収端の波長 354 nm より短い光が吸収され、それより長い波長は全部透過します。このため、可視光の全ての波長が透過するので無色透明で、粉末は白です。

絵の具のジンクホワイトという白色の顔料は酸化亜鉛 (ZnO) という半導体で、 $E_g$  は 3.2 eV です。

硫化カドミウム (CdS) では  $E_g = 2.6$  eV に相当する波長 477 nm より短波長の紫と青が吸収され、赤から緑の波長が透過するので黄色です。カドミウムイエローの顔料はまさにこの CdS なのです。

硫化水銀 (HgS) は  $E_g$  が 2 eV にあり、黄色より短い波長の光を吸収するので透過光は朱赤となり、バーミリオンという絵の具に使われています。

ゴッホの「ひまわり」の絵に使われている黄色の絵の具はクロムイエローです。この顔料はクロム酸鉛  $PbCrO_3$  という 2.12 eV 付近に  $E_g$  をもつ半導体です。酸化物イオンの 2p 軌道からなる

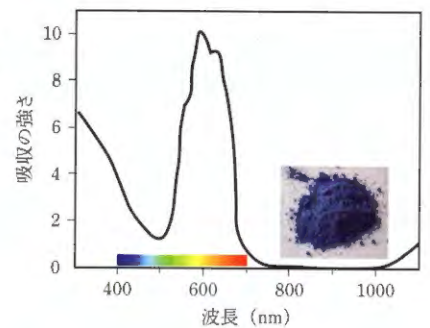


図6  $CoAl_2O_4$  における  $Co^{2+}$  の配位子場吸収スペクトル.

価電子帯から、クロムの 3d 軌道と鉛の 6s 軌道の混成軌道からなる伝導帯への間接遷移が吸収端をつくります。この吸収端が 580 nm より短波長の光を吸収するため透過光は黄色になっています。

クロムイエローは、鉛と 6 価クロムを含むため毒性が強く、現在では市販されておらず、安全性の高いパーマネントイエローが使われます。

#### ②配位子場遷移による選択吸収

「コバルトブルーの空」などと表現されるコバルトブルーに使われる顔料はアルミン酸コバルト  $CoAl_2O_4$  というスピネル構造の酸化物で、Co は 2 価 ( $3d^7$ ) で A サイト (四面体配位) に入ります。

図6に示すのは、 $CoAl_2O_4$  の吸収スペクトルです。600 nm 付近 (赤の波長領域) に見られる吸収帯は、四面体配位の  $Co^{2+}$  の基底状態  $^4A_2(e^4t_2^3)$  から、励起状態  $^4T_2(e^3t_2^4)$  への配位子

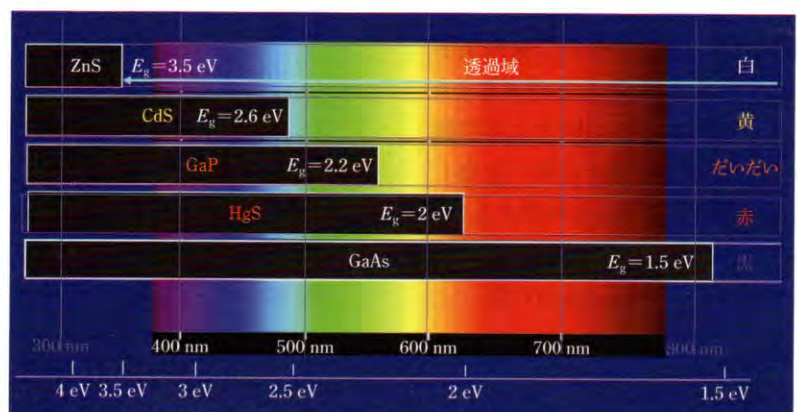


図5 半導体のバンドギャップと透過波長の範囲.

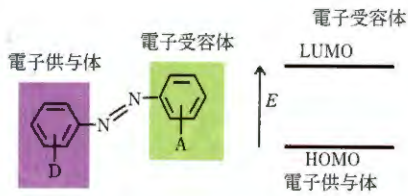


図7 アゾ顔料の電子構造と光学遷移。

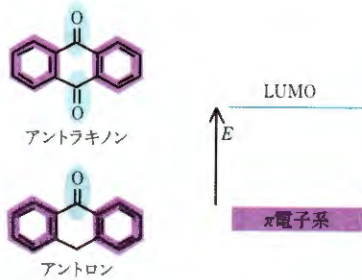


図8 多環顔料の電子構造。

場遷移の吸収、400 nm 付近（紫の波長領域）の吸収帯は励起状態<sup>4</sup>T<sub>1</sub>への配位子場遷移の吸収です。このため、可視光で透過するのは450 nm 付近のみとなります。これがコバルトブルーの青色の着色の原因です。

### 有機顔料の着色の仕組み

有機顔料は、大きく分けるとアゾ顔料と多環顔料に分類されますが、多環系にもさまざまなバリエーションがあります。

**アゾ顔料：**アゾは有機化合物の基で-N=N-の結合を表します。多くの赤～黄の顔料に使われていますが、これは窒素の共役によって、強い吸収（HOMO-LUMO ギャップ間遷移）が青の領域に生じるためと考えられます（図7）。

**多環顔料：**アゾ顔料に比し高い耐久性をもちます。多環縮合系顔料のうち、アントラキノン骨格をもつ顔料のほとんどは黄色からだいたい色になります（図8）。

これらの顔料の場合、その発色機構は多環芳香環のπ電子がカルボニル基または複素環のLUMOへ電荷移動遷移することによって生ずるとされます。

このうち、銅フタロシアニンは青～緑

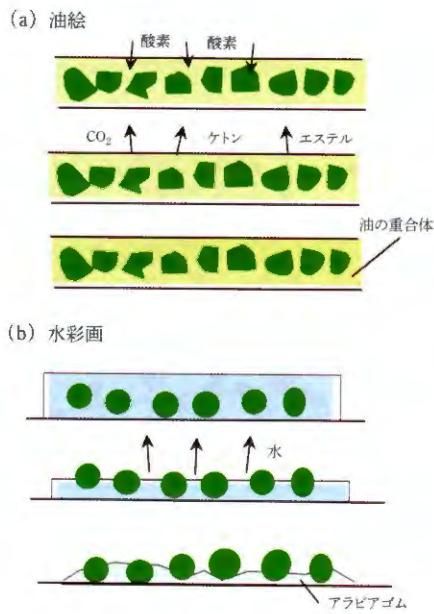


図9 絵の具の乾燥。(a)油絵、(b)水彩。ホルベイン工業技術部：絵具の科学に基づく。

の有力な顔料です。この場合は、銅イオンに固有の配位子場遷移を使います。

キノン構造を有するアリザリンは染料なので、塩化バリウム、タンニン酸、モリブデン酸などを作用させて不溶化して顔料として用います。

### 油絵と水彩の乾燥の違い

油絵が乾くというのは、図9(a)のように、展色材の乾性油が空気中の酸素を仲立ちとして重合し固化することで、固化した樹脂の中に顔料はコロイド状に懸濁しています。この樹脂を光が通り抜けて下面で反射して、さらに樹脂を通り抜けて出てくる光や樹脂表面で反射した光が重なり合って深みのある色彩になります。

一方、水彩画が乾くというのは、図9(b)のように糊を水に溶かした展色材の水が気化して顔料粒子を下地に固着することです。つまり、蒸発で乾くのです。このため、顔料を透過して反射する成分のほかに下地の紙からの反射も加わり、透明感のある色調になります。

### 葛飾北斎の用いた青色色素

葛飾北斎(1760～1849)の版画

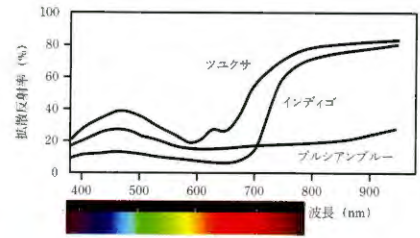


図10 浮世絵版画に使われる色素の拡散反射スペクトル。下山進，下山裕子：文化財情報学研究，第14号p.63(2017)による。



図11 ツユクサ。

「神奈川沖浪裏」は、波頭の形状の面白さだけでなく、使われた青色着色料についても「北斎ブルー」として注目されてきました。北斎ブルーの正体は、分析によってプルシアンブルーであることが明らかにされています。以下では、青色の絵の具の変遷を紹介しながら、浮世絵版画にプルシアンブルーが使われた経緯などをご紹介します。

### 浮世絵版画の青の色材

版画の色材には、主として染料が、一部には顔料も用いられています。浮世絵の青には、染料としては青花（ツユクサ）と藍（インディゴ）、顔料としてはペロ藍（プルシアンブルー）の3種類が使われています。

図10には、版画に用いられる3種類の青色の拡散反射スペクトルを示します。ツユクサは最も明るく、プルシアンブルーは最も暗いことがわかります。

#### ①ツユクサの青色のメカニズム

ツユクサ(図11)の青色色素はコンメリニンと呼ばれ、20世紀の初め頃から研究されました。1919年柴田らは金属にアントシアニンが配位した金属錯



図 12 アイ.

体が発色の原因であるという説を唱えました。その後、ロビンソンらによって、フラボノイドなどの共存物質との分子間相互作用で、色の深化と安定化が起きるという説が提唱されました。また、林らはコンメリニンを単離生成し Mg を含む金属錯体であると発表しました。配位子から Mg イオンへの電荷移動遷移が赤領域の吸収をもたらしていると考えられます。

### ②アイのもたらす色 (インディゴ)

アイ (図 12) の葉を発酵させて色素インディゴを水溶性とし、この溶液に糸などを浸したあと空気にさらすと、酸化して藍色に発色します。この液に繰り返し浸すことによって濃くなります。

日本の伝統的な色としては、藍に少量の黄の染料を加え、緑がからせたものを藍色と呼びます。藍のみで染めた色は伝統的に靛色と呼ばれます。

インディゴはツユクサに比べ反射率が低く暗い青色です。インディゴの吸収帯のピークは 610 nm にあり、赤～緑が吸収されるので青く色づきます。

この吸収帯は  $\text{HN}=\text{C}=\text{C}=\text{NH}$  に広がる  $\pi$  性の分子軌道の電子が光を吸って  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$  に広がる  $\pi^*$  性の分子軌道へ励起されることで生じています。

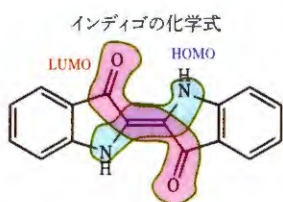


図 13 インディゴの分子軌道.

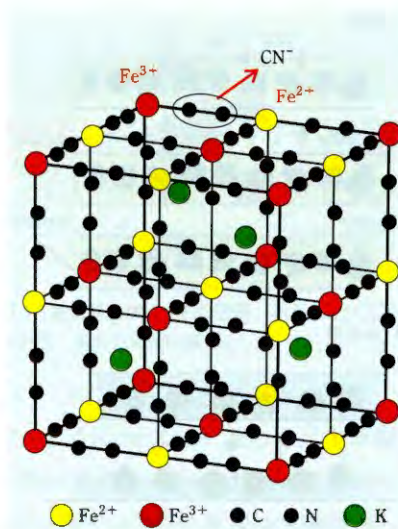


図 14 プルシアンブルーの結晶構造.

す。溶媒の種類によって HOMO - LUMO ギャップが変化します (図 13)。

### ③プルシアンブルー

1704 年頃、ベルリンの染料業者のディースバッハの同室にいたディッペルが、赤いコチニールレーキ顔料合成の際に、不足した「アルカリ」を渡し、硫酸鉄などと混合したところ、予期せぬ鮮烈な濃青色を呈する顔料ができたのです。

ディッペルの渡したアルカリは、動物の組織の乾留で製造したもので、不純物が含まれていました。動物の組織には、窒素を含む有機化合物と赤血球に由来する鉄分が含まれ、アルカリとともに強熱すると熱分解して黄血塩 (フェロシアン化アルカリ) ができます。これが、同時に混合された硫酸鉄と反応し、プルシアンブルーができたと考えられています。

同じく青色色素の代表である藍が植物染料の代表なのとは好対照に、プルシアンブルーは動物由来の色素だったのです。

その後、シアン (CN) 化合物であることがわかり、人工合成されるようになりました。プルシアンブルーは鉄のシアン化物 ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) です。図 14 に示すように、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  にシアン化物イオン  $\text{CN}^-$  が挟まれた井桁状の格子を形づくっています。

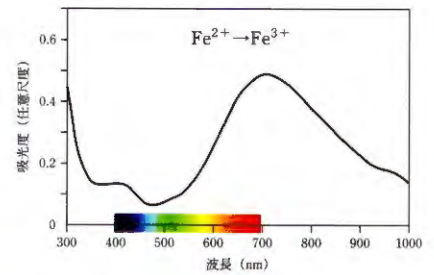


図 15  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  電荷移動遷移吸収のスペクトル.

この物質は水に溶けにくい無機高分子結晶です。鉄と錯イオンを形成しているため、一般のシアン化合物とは挙動が全く異なり、毒性はありません。

電子は金属に集まり、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の間を容易に移動できます。プルシアンブルーでは  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  間の電荷移動遷移による強い光吸収帯が波長 700 nm 付近に生じ、だいたい色が吸収されて青く見えます (図 15)。

この青は非常に「強い青」です。プルシアンブルーは着色力、隠蔽力ともに極端に大きく、ほかの顔料とは桁違いに強い色です。耐光性に優れ、化学的にも安定です。酸には強く、アルカリとはゆっくりと反応します。

### プルシアンブルーが版画の色材として適している理由

葛飾北斎の「富嶽三十六景」の空・海・滝は、濃い青から薄い青へとグラデーションがある「ぼかし摺」が使われていて、全てプルシアンブルーが使われています。

浮世絵の制作における摺の工程では、膠水と明礬の混合液で摺水引をしてにじみ止めした 1 枚の和紙に主版を用いて文字や輪郭線を摺り、これに複数の色版を用いて構図の各所に色を摺り込みます。色摺は色版に糊 (米を煮た糊) を置き、それに色材を加えてブラシで広げ、その上に文字や輪郭線を主版で摺った和紙を裏返して位置を合わせ、その背をバレンで擦って圧力を加え、色料を和紙に染みこませ着色します。

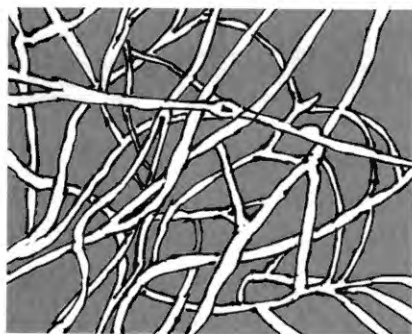


図 16 和紙の繊維の絡み合い。

和紙には、コウゾを原料にした奉書が使われています。繊維が長く強靱で破れにくいからです。図 16 に模式的に示すように、和紙には繊維と繊維の絡み合いによる空孔があり、ここに顔料が入り込んで色が定着します。プルシアンブルーはナノサイズの微粒子となって水によく分散し、この空孔に入り込みます。粒子が凝集すると濃青色、分散すると淡青色となります。この性質が浮世絵の「ぼかし摺」に向いており、北斎ブルーをもたらしたのです。

### 科学が解明したゴッホの作品の変色

ゴッホ (1853~1890) は、日本人にとって最も親しみのある外国人画家の 1 人です。しかし、現在私たちが目にするゴッホの油絵は、元の色からすっかり変色していたのです。

オランダ・アムステルダムにあるゴッホ美術館では、ゴッホの絵画の元の姿を明らかにするため、REVIGO プロジェクトを立ち上げました。

画面から取り出した微小な試料に対し蛍光 X 線解析装置などを使って、絵の具の成分を同定するとともに、ハイパースペクトラルカメラを使って表面を撮影しました。そのデータと古い文献にあるレシピに基づいて絵の具を再現しました。

この絵の具を試験片に塗布して、ゴッホの使った色がどのように塗り重ねられているかを調査しました。各画素において色の混合比がデジタル復元されました。



図 17 ゴッホ「アルル近郊のイリス畑」。提供：akg-images/AFLO

### 「イリス畑」のデジタル復元

ゴッホはエミールに宛てた手紙 (No. 622) で次のように書いています。

「町は無数のキンポウゲで飾られた広大な草原に囲まれています——黄色い海です。これらの牧草地の前景は紫色のアイリスでいっぱいの境界線によって区切られています」

作品の今の姿を図 17 に掲げます。草原は黄色い海とはいえませんし、アイリスも青色です。ゴッホは、花にあとから非常に薄くレッドレーキを塗り重ねていましたが、この色は完全に退色していました。退色したり変色したりした色をデジタル復元すると鮮明になりました。キンポウゲのクロムイエロー、アイリスの花に薄く塗り重ねた赤は完全に退色していたのです。復元された画像は、REVIGO の HP を参照してください (<https://www.vangoghmuseum.nl/en/knowledge-and-research/research-projects/revigo/research-results-revigo-paintings>)。

### 高校生からうれしいメール

佐藤先生、はじめまして。私は兵庫県の高校 1 年生です。今日、researchmap で偶然、先生の「絵の具の科学」という PDF を拝見しました。

私は高校では絵画部に所属しており、初めての油絵に四苦八苦しながら日々絵を描いています。

そして青色が好きなのは、青い画面の絵をたくさん描いています。しかし、今描いている絵がどうして

も暗くなってしまうのが不思議で、どうすれば思うような色が出るのか悩んでいました。

そんなとき、偶然先生の「絵の具の科学」にたどり着き、「透明色」と「不透明色」という概念を知り、謎が解けました。私は今まで透明色の色同士を混ぜながら塗っていたのです。なるほど、と合点がいき、また、絵の具や油絵の奥深さを知ることができました。

そして、絵を描くことが好きな自分ですが、理系・文系では、芸術を選択できない理系に進みたいという気持ちに悩みがありました。しかし、佐藤先生のおかげで、科学的に絵画を分析するということから、理系と絵画の相性のよさを発見しました！

どうしてもこの感動を先生に伝えたく、送らせていただきました。これからも佐藤先生のご活躍を祈っております。

### むすび

編集委員会からの依頼を受けて、物理と化学の両面から見た絵画について“やわらかい記事”を書きました。

私は画家であると同時に応用物理学研究者なので、以前から、絵の具の科学について調べていましたから、軽い気持ちでお受けしたのですが、内容が文献やインターネットの受け売りになってしまいました。

読者の皆様も、美術館で絵画を鑑賞するとき、ちょっと応用物理の目で視てみるのも面白いのではないのでしょうか。

### Profile



#### 佐藤 勝昭

(さとう かつあき)

東京農工大学名誉教授  
1966 年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。78 年京都大学博士 (工学)。  
66~84 年日本放送協会。  
84~07 年東京農工大学

07~18 年国立研究開発法人科学技術振興機構。70 年「日府展」洋画部初出品。現在、一般社団法人日本画府 (日府展) 理事・総務部長。日府賞、東京新聞賞、中日賞ほか。74~18 年個展 16 回開催。

# 編集委員・外部記者が見た！ 初のオンライン講演会

## シンポジウム

### 多様な安定相のエンジニアリングの新展開～環境・エネルギーデバイスと材料の未来～

9月8日(火) 10:00～17:45

このシンポジウムは、2019年7月のJST/CRDS戦略プロポーザル「未来材料開拓イニシアチブ～多様な安定相のエンジニアリング」を受けて企画されました。環境エネルギー材料探索範囲を未開拓の領域まで大きく拡大することで、高性能・高機能化、複数機能の共存、相反する機能の両立など材料に対する高度化の要求に応える未来の材料の創製を目指します。招待講演のいくつかを紹介します。

文・イラスト：「応用物理」外部記者クラブ  
佐藤 勝昭（農工大/JST）



産総研の加藤智久さんは、大出力パワーモジュール応用が大きく進んだ半導体材料であるSiCの結晶多形の制御について述べました。ドナーとアクセプタを同時にドーピングするコーディング法を昇華法に導入することで、4H多形だけを安定化させたまま低抵抗材料の成長条件を見いだしたことを報告しました。



名大の小山敏幸教授は、計算熱力学および計算組織学に基づく安定相・安定組織の材料デザインについて述べました。磁性材料・耐熱合金などでは、機能の発現に材料組織の制御が必要で、新材料探索には、CALPHAD法による双安定性の計算に加え、Phase-field法により組織の安定性を計算することが有効であることを述べました。



名大の宇佐美徳隆教授は、実用多結晶ウェーハについてデータ収集・機械学習・理論計算の連携により「多結晶材料情報学」の学理を構築する研究を進めています。また、多結晶ウェーハの蛍光イメージの画像処理から組織と欠陥の分布を可視化し、白色照明の入射角を変化させて多次元反射イメージを収集、画像処理を適用し結晶粒界を抽出しました。



豊田工大の竹内恒博教授は、熱電材料の設計指針と高性能材料開発の現状について述べました。大きな熱電変換性能指数（ZT）を得るための電子状態の条件と、結晶構造や格子振動の条件などが示されました。このような考えに立って、世界最高性能（ZT=3.7）を示すSi-Ge-X-Y熱電材料の開発に成功したことを述べました。



東工大の一杉太郎教授は、人類がこれまで合成した化合物は、考えうる化合物のほんの一部であるとし、マテリアル科学は宇宙開拓や深海探査のような人類のフロンティアであり、探索するためには材料科学にも宇宙探査機や深海探査艇のようなツールが必要で、実験室へのロボットの導入などの変革が必要であると述べました。



中部大の山田直臣教授は、GaNのGaをII族のZnやアルカリ土類とVI族のSnで置き換えた擬似3元系III族窒化物においては、合成が難しい未知材料が多いとして、4価元素がSnのIIISn<sub>2</sub>系のZnSnN<sub>2</sub>、MgSnN<sub>2</sub>などを紹介しました。MgSnN<sub>2</sub>は高压合成でNaCl構造（E<sub>g</sub>=2.3eV）、常圧薄膜ではウルツ鉱構造（E<sub>g</sub>=2.3eV）、キャリア濃度はMg/Snで制御可能であることなどを紹介しました。



京大の北川宏教授は、非平衡合成、ナノサイズ化、水素プロセス法などの手法により、バルクでは相分離する金属元素の組み合わせを、原子レベルで固溶化させる研究を進めています。この方法で作製した人工擬Rh合金（Pd-Ru）は、天然Rhを凌ぐNO<sub>x</sub>還元触媒活性を示し、第3元素を添加するとハイエントロピー効果によって1000℃の耐熱性が付与されることがわかりました。

このほか、物材機構の大島祐一さんは、ワイドギャップ半導体Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の準安定相の制御と応用を、東理大の小嗣真人准教授は、擬自由エネルギーを用いた多様な安定相の探索を、山梨大の入江寛教授はソーラー水素製造と材料開発を、電通大の早瀬修二特任教授はPbフリー-Snペロブスカイト太陽電池の研究開発動向を紹介しました。

## シンポジウム

### 第3世代異種材料接合と膜成長自在制御：界面ナノ・キベルネテス（舵手）

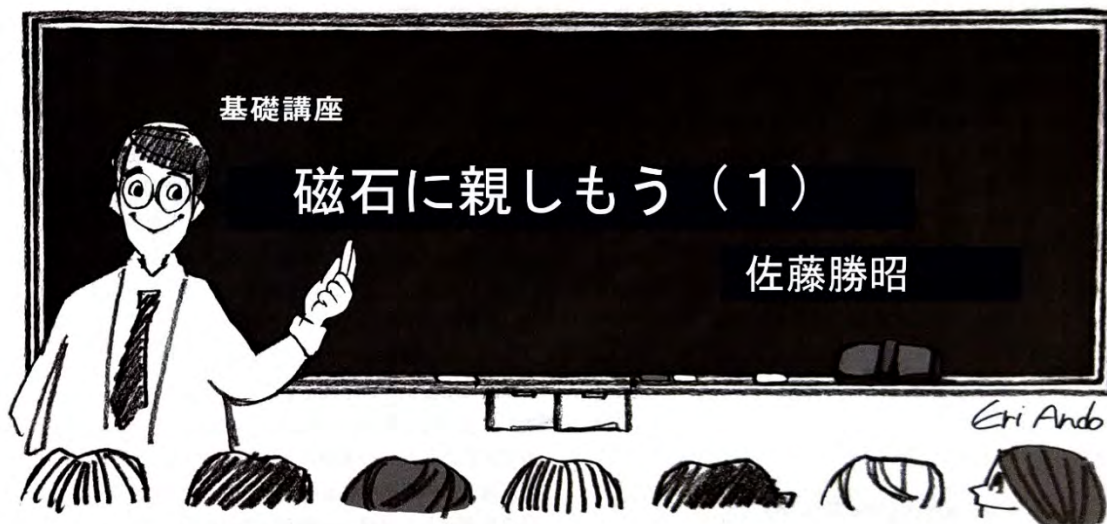
9月8日(火) 9:00～16:50

キベルネテスという普段あまり聞き慣れないタイトルから聴講者の集まりがどのようになるのか予想ができなかったが、応用物理学会秋季講演会初日にもかかわらず、朝から夕方まで全体を通して100人にもなる聴講者があり、また非常に活発な議論がなされていた。回線が切断するなどのトラブルもなくスムーズに進行し、成功したシンポジウムであったのではないかと感じた。

機関誌企画・編集委員会委員長  
川原村 敏幸（高知工大）







### 1. はじめに

この講座では、知っているようで実はよく知らない磁石と磁性体について、身近な話題から、最近の展開までを基礎に立ち返って4回にわたって、連載します。第1回は、磁石の用途などを手始めに、磁石の歴史から、人工の磁石、さらには、磁性の学びへの手がかりを示します。

### 2. 自動車と磁石<sup>1, 2)</sup>

身の回りには、多くの磁石や磁性体が使われています。特に重要な用途がモーターです。

地球規模の環境保持のため、温室効果ガスの削減が求められ、電気自動車EVやハイブリッドカーHVに注目されています。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に示すようにたくさんのモーターが使われています。窓

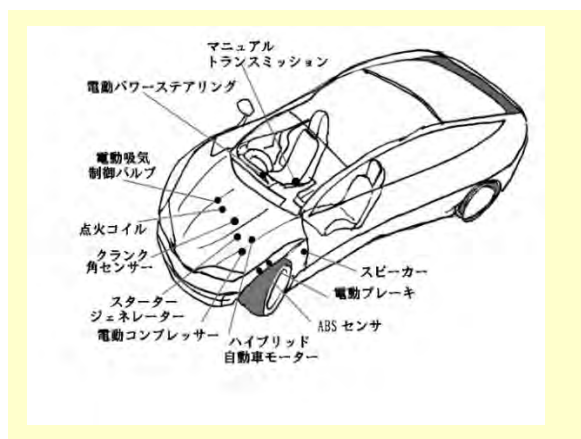


図1 自動車には多くのモーターが使われています。

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。

図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。中央には永久磁石が回転子として使われています。回転子を多数の固定子を取り囲んでいます。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。

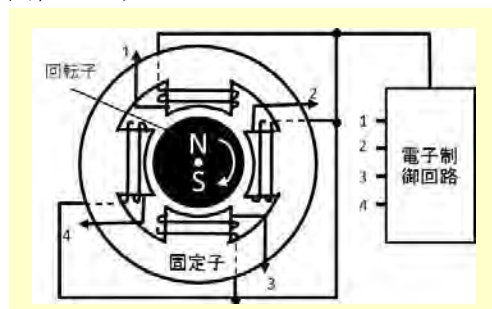


図2 ブラシレスモーターの模式図

### 3. 磁石の歴史

天然磁石(lodestone)を最初に論じたのはギリシャの哲学者タレス(紀元前 624-546 年)だといわれています。アリストテレスの記述によれば、タレスは「天然磁石には魂があって離れている物体(鉄)を引きつける」と説いたそうです<sup>3)</sup>。この天然磁石はギリシャの Magnesia 地方で羊飼いによって見いだされたとされ、magnetite(磁鉄鉱)や磁性(magnetism)の語源

になったといわれま  
す。因みに図1には天  
然の磁鉄鉱で、化学組  
成  $Fe_3O_4$  で表される  
スピネル構造の結晶  
の集まりです。

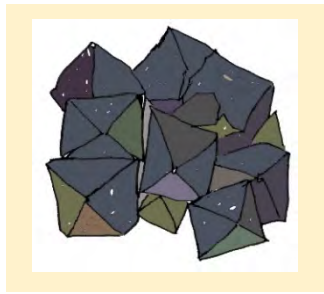


図3 天然の磁鉄鉱

中国では、紀元前  
3世紀に書かれた呂  
氏春秋という書物に「慈石が鉄を呼ぶ」という記  
述があります。慈州の地に見つかったので「慈石」  
と呼ばれたそうです。中国春秋時代の文献に現れ  
る「指南車」が方位磁石を用いていたのかどうか  
については諸説あり決着をみていませんが、12世  
紀の文献には方位磁石の作り方が記述されてお  
り、この頃には確立していたと考えられます。

#### 4. 人工の磁石<sup>4)</sup>

市販の磁石は、鉄やコバルトなど遷移金属の合金  
や、鉄を含む酸化物です。図4は、さまざまな磁石  
の最大エネルギー積（蓄えているエネルギーの大き  
さ）の変遷を示すグラフです。古くは、本多光太郎  
博士のKS磁石など、铸造でつくった鉄の合金を使  
っていました。その後、加藤与五郎・武井武両博士  
が発明したフェライト（酸化鉄）の磁石が出現しま  
した。1970年代の初め、希土類の1つであるサマ  
リウムSmと遷移金属（鉄の仲間）のコバルトCoの  
合金（ $SmCo_5$ 、 $Sm_2Co_7$ ）の磁石が出現、希土類磁石

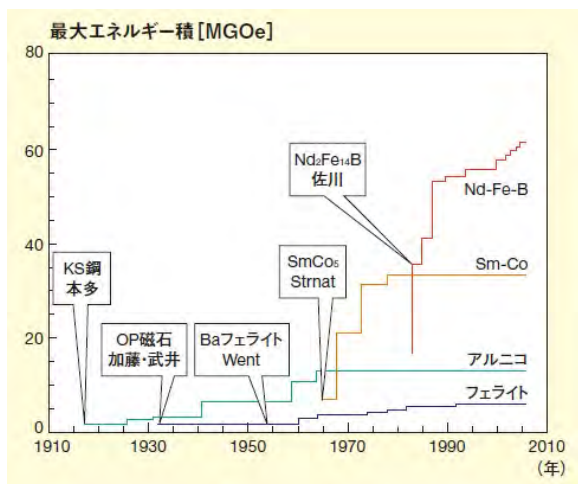


図4 人工磁石の特性の変遷

時代の幕が開きました。そして、1984年に日本の佐  
川真人博士によって、希土類の中でもサマリウムよ  
り豊富で安価なネオジムNdと安価な鉄を用いたネ  
オジム磁石が発明され、現在では磁石の主流となっ  
ています。

#### 5. 磁石の作り方<sup>4)</sup>

以前の磁石は铸造磁石がふつうでしたが、現在で  
は「焼結磁石」と「ボンド磁石」が使われています。

それぞれの磁石の製法は、図5、および、図6に  
示すとおりです。焼結磁石は、図5に示すように、  
原料を融かして鑄型に入れて鑄物をつくり、これを  
粉碎して粉末にし、磁場中でプレス成形し焼結した  
ものです。ボンド磁石は、図6に示すように、焼結  
磁石の粉末をプラスチックに混ぜて、強い圧力で押  
しだしてつくったものです。



図5 磁石の作りかた



図6 ボンド磁石のできるまで

## 6. 硬い磁性、軟らかい磁性<sup>5)</sup>

EV用の永久磁石としては、日本で開発されたネオジム磁石が最もよく使われています。この磁石は、希土類のネオジム(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プロシウム(Dy)など他の希土類が添加されています。磁力の強さを表す最大エネルギー積  $\text{BH}_{\text{max}}$  が最も高く小型で性能のよいモーターが作れるのです。

永久磁石に通常の方法で得られる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。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  $\mu_r$  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。

モーター用のソフト磁性体としては、小型モーター用にはパーマロイ(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。

磁性体の「硬さ」を説明するには磁気ヒステリシスの知識が必要です。第3回で詳しく述べます。

図7は、磁性体を特徴付ける磁気ヒステリシス曲線です<sup>6)</sup>。横軸は、外部磁場  $H$  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2回に説明しますが、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硬い(ハード)磁性体  $\text{SmCo}_5$  は磁化を反転させるのに 200 万  $\text{A/m}$ (約 25 kOe)もの磁界が必要なのでかたいと呼ばれます。一方、軟らかい(ソフト)磁性体センデルタでは地磁気の高さより小さい 10  $\text{A/m}$ (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。ハード磁性体は永久磁石や磁気記録に、ソフト磁性体はトランスの磁心や、インダクタなどに使われます。

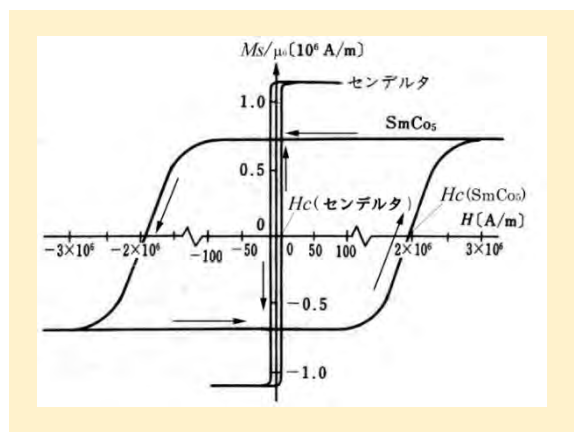
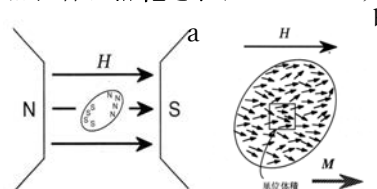


図7 ハード磁性体  $\text{SmCo}_5$  とソフト磁性体センデルタの磁気ヒステリシス曲線

### 磁化

磁性体に磁界  $H$  を加えたとき、図(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**といえます。



磁性体の中には図(b)に矢印で示す**磁気モーメント**がたくさんあります。磁気モーメントとは矢の先が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<sup>1)</sup>**といえます。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  $\mu_k$  とするとき、磁化  $M$  は式  $M = \sum \mu_k$  で定義されます。和は単位体積について行います。

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。

## 7. 様々な磁性体

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)の核スピンの強い磁場中で電磁波を受けて磁気共鳴することを用いてMRIという診断が行われています。また、リングは磁石にくっつきませんが、強磁場中に置くと浮き上がります。この性質は反磁性と呼ばれます。このように、どんな物質も磁性をもつのです。

実際、物質の磁性は、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。

### ・反磁性(diamagnetism)

銅など導電性の物体に磁場を加えると、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ています。このような性質を反磁性と呼びます。導電体の多くは反磁性を示します。反磁性は磁気秩序も示しません。

### ・常磁性(paramagnetism)

ルビー ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) のように遷移金属を含む絶縁物の多くは、ランダムな方向を向く磁気モーメントを持っており、強い磁場を加えると磁界方向に向きを変えて、磁場に引きつけられる性質、すなわち、常磁性を示します。液体酸素も常磁性をもつので磁石に引き寄せられます。

バナジウム、白金などの金属においては、自由電子が起源となるパウリの常磁性が見られません。常磁性も磁気秩序を持ちません。

### ・強磁性(ferromagnetism)

鉄やコバルトのように、磁場を加えなくても磁化を示す物質を**強磁性体**と呼びます。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。強磁性には磁気秩序があり、原子磁石どうしが向きをそろえようとする「交換相互作用」が働いています。キュリー温度を超えると、熱擾乱が交換相互作用に打ち勝って長距離磁気秩序を失うため常磁性となります。キュリー温度の直上では短距離の磁気秩序は残っています。

### ・反強磁性(antiferromagnetism)

隣り合う原子の磁気モーメントが逆向きにそろえ合うような磁気秩序を示し、全体では磁化が打ち消されている磁性を反強磁性と呼びます。ここでは、原子磁石どうしを逆向きにそろえるような交換相互作用が働いています。ネール温度を超えると、磁気秩序を失い常磁性になります。

### ・フェリ磁性(ferrimagnetism)

隣り合う原子磁石の向きが逆向きで、隣り合う原子の磁気モーメントの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をフェリ磁性と呼びます。スピネルフェライトや磁性ガーネットはその代表格です。

### ・らせん磁性(screw magnetism)

磁気モーメントが空間的に一定周期で回転しているような磁気秩序をもち、全体として磁化を持たないような磁性をらせん磁性と呼びます。Mnはこのような磁性を示します。

### ・スピン密度波(SDW :spin density wave wave)

電子のスピン大きさと向きが波状に分布している状態です。その結果、Crでは、全体として磁化が消滅しています。またMn<sub>3</sub>Siでは、一つの向きのスピンの優勢で正味の磁化を持ちます。スピン密度波の周期 $\lambda$ は結晶格子の周期 $a$ と一致しません。

### ・傾角反強磁性(canted antiferromagnetism)

反強磁性において逆向きの2つの原子磁石の向きが少し傾いていると、原子磁石との向きと垂直の方向に正味の磁化が生じる場合があります。これを傾角反強磁性、または、弱強磁性と呼びます。磁化方向に垂直な方向に傾ける交換相互作用をジャロシンスキー守谷相互作用と(DM相互作用)とよびます。希土類オルソフェライトなどに見られる磁性です。

このうち反磁性、常磁性は磁気秩序をもちません。つまり、磁気モーメントがそろえあっていません。反強磁性は、隣り合う原子の磁気モーメントが互いに逆向きにそろえ合うという磁気秩序をもつので全体では磁化が打ち消されている磁性です。

## 8. 磁性材料に使えるのはどの磁性か？

実際につかわれる磁石にくっつく磁性体は自発磁化（磁場を加えなくてももつ磁化）を示す強磁性体とフェリ磁性体だけです。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すが非常に弱い磁化しか示しません。反磁性、常磁性、反強磁性等は脇役に過ぎません。このため、磁性体というと自発磁化のある強磁性・フェリ磁性・傾角反強磁性を指し、そのほかは非磁性体と呼んでいます。

## 9. 磁気の世界における学術用語について

### ・磁場と磁界

磁気の学術用語や使われる単位系は、学術領域によって異なります。同じ magnetic field という英語が、物理学会では「磁場」と訳し、応用物理学会や電気系の学会では「磁界」と訳します。また、electric field の和訳も、「電場」と「電界」があります。superconductivity も電気系の学会では「超電導」、その他の学会では「超伝導」と書きます。この講座では磁場、電場、超伝導を使います。

### ・EH 対応系と EB 対応系と単位系<sup>6)</sup>

もうひとつ、やっかいなのが、電磁気学には、**EH** 対応系(電場 **E**、電束密度 **D**、磁場 **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)があることです。**EH** 対応系では、磁気系にも、電気系の電荷に対応する磁荷があるとして、クーロン力を考えて場を定義するやり方をとります。これに基づいた単位系が cgs-emu 系です。

一方、**EB** 対応系では、磁束密度は電流から発するという立場にたちます。この系では、**EH** 対応系の磁場 **H** を用いません。これに基づいた単位系が SI 系です。

磁場 **H** は、磁性体が存在する場において磁化電流を考えずにアンペールの法則が成立するように便宜的に導入されています。

### cgs-emu 単位系と S I 単位系

cgs-emu 系で、磁場 **H** の単位は [Oe] (エルステッド)、磁束密度の単位は [G] (ガウス) です。

一方、SI 系では、磁場の単位は [A/m]、磁束密度の単位は [T] (テスラ) です。

cgs-emu 系と、SI 系の変換は磁場 **H** については、

$$1 [Oe] = 1000 / 4\pi [A/m] = 79.7 [A/m]$$

$$1 [A/m] = 4\pi / 1000 [Oe] = 0.01256 [Oe]$$

です。一方、磁束密度 **B** については、SI と cgs の換算が簡単です。

$$1 [T] = 10000 [G]$$

## 10. まとめ

連載第1回では、おなじみの永久磁石から出発して、さまざまな磁性体があることを学びました。実際に役に立つ磁性体は、自発磁化をもつものに限られることや、磁性体を特徴付けるのは、磁気ヒステリシス曲線であること、保磁力の大きさによって磁性体の硬さ・柔らかさが生じていることを学びました。第2回以降において、磁性の起源や磁気ヒステリシスの起源などにせまります。

### 参考文献

1. 佐藤勝昭著、まぐね (日本磁気学会誌)、7、79 (2012)
2. 佐藤勝昭著、「磁気工学超入門—ようこそ、まぐねの国へ—」、第1章、共立出版 (2014)
3. Treaties of Geophysics, Vol.5 “Geomagnetism” (ed., N.Kono)
4. 佐藤勝昭著、「理科力をきたえる Q&A—きちんと答えられる大人になるための基礎知識」、第3章、SBクリエイティブ (2009)
5. 佐藤勝昭編著、「応用物性」、第5章、オーム社 (1991)
6. 小林久理眞著、「したしむ磁性」、付録 A.15、朝倉書店 (1999)



### 1. はじめに

基礎講座第2回では、磁石の磁力のもとをマイクロからナノの世界にまでたどって、ついに電子の世界にまで入ります。

### 2. 磁石の磁力のもと<sup>1)</sup>

図1(a)のように電線に電流を流すと、電線の周辺に磁場が発生します。磁場の強さが同じ点を結んだ「磁力線」は、図の点線のように電線を中心とする同心円状になります。磁界の大きさ  $H$  は電流  $I$  に比例し、電線の中心からの距離  $r_0$  に反比例して弱くなります。

図1(b)のように、電線を巻いて輪をつくり電流を流すと、輪の面に垂直な方向に、電流の強さに比例する磁界が発生します。これを発見者にちなんで「アンペールの法則」といいます。1Aの電流を半径0.5mの輪に流したときの中心の磁場は、1A/mです。

### 3. 磁石をどんどん分割すると

磁石の棒磁石を分割していくと、図2のようにどこまでいってもN極とS極の対が残ります。電気の場合はプラスとマイナスの電荷が単独でも存在しますが、磁気の場合はNとSの磁荷は単独では存在せず、必ず対で現れます。このNSの対がつくる磁力は、周回電流がつくる磁場と等価なのです。原子に

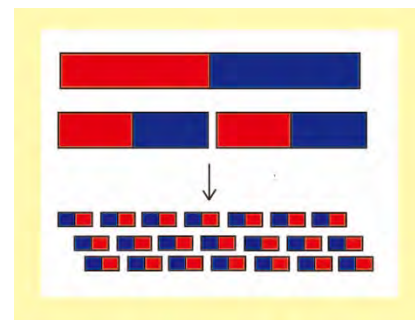


図2 磁石をどんどん分割してもNSの対が現れ、磁極の大きさは変わらない。

おいては、図3(a)のように原子核のまわりを電子が回っています。これは原子核のまわりに回転電流があるのと同じで、アンペールの法則にしたがって磁場をつくります。

しかし、電子の周回運動だけでは、磁石の磁気を説明することができません。ここに登場するのが、「電子のスピン」です。電子は図3(b)のコマのように自転しています。この自転をスピンといい、周回運動と同じように磁力をつくります。回転が右回りか左回りかで、それぞれ上向き、下向き2通りの磁力をもつのです。

原子の磁気モーメントは、電子の周回運動と、電子の自転の2つの回転によって説明されます。

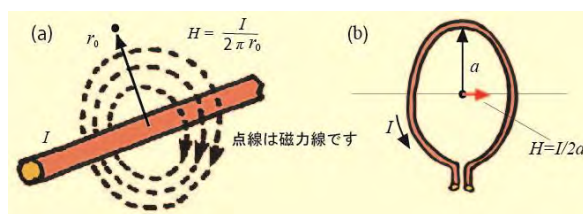


図1 電流がつくる磁界

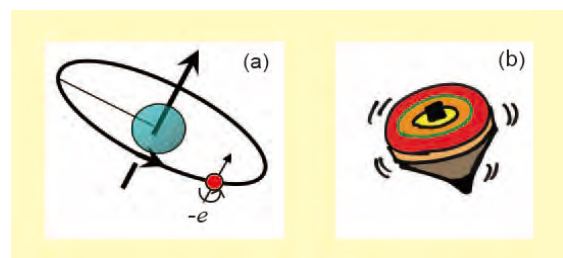


図3 磁石の起源は電子の公転と自転

#### 4. 磁気秩序の起源<sup>2)</sup>

原子磁石どうしの間にもそろえ合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。磁界を加えると少しずつ磁化が磁界のほうを向いて磁化が誘起されます。これが前回述べた常磁性です。

隣接する原子磁石の間にそのNSの向きを同じ方向にそろえ合う力が働くならば、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くなら、反強磁性になります。

第1回7節の強磁性の項で触れたように、原子磁石をそろえ合う力は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。

#### 5. 原子内交換相互作用

交換相互作用というのは、もとは原子内の電子と電子の間に働く相互作用で、2つの電子のスピンの向きが同じ向きか逆向きかでクーロン相互作用のエネルギーが異なることによって生じます。ここでは、量子力学にしたがって電子を波として扱います。

2つの電子(波動関数を $\phi_1$ ,  $\phi_2$ とする)の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン $H$ の固有値を計算しましょう。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

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

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、

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

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の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、

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

と表されます。

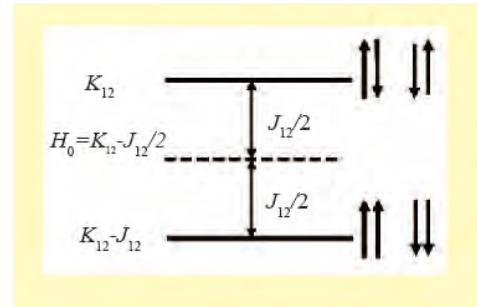


図4 原子内交換相互作用

式(3)のハミルトニアン $H$ の固有値 $E$ 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。図4に示すように、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。

#### 6. 原子間交換相互作用

ハイゼンベルグは、この原子内交換相互作用の概念を、原子間に拡張しました。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

$$H_{ex} = -2J_{12}S_1S_2 \quad (4)$$

で表します。

$J_{12}$ が正であれば、 $H_{ex}$ の固有値は2つの原子のスピンの $S_1$ 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。

#### 7. 固体におけるさまざまな交換相互作用

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どうしが十分に重なっておれば、直接交換が起きてよいのですが、この場合は、後に述べる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

ンで代表させるわけにいかないのです。このため直接交換の例はあまりみあたりません。

固体中では、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る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)の 3つの交換相互作用がみられます。以下ではこれら 3つについて解説します。

### (1)超交換相互作用

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。

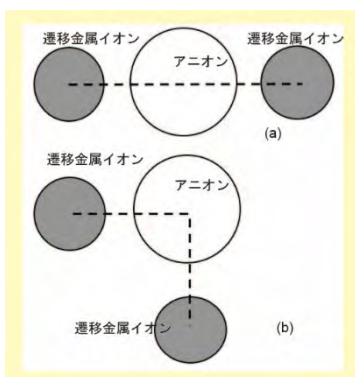


図 5 超交換相互作用

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<sup>3)</sup>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 Anderson<sup>4)</sup>は運動交換(kinetic exchange)と名付けました。Goodenough<sup>5)</sup>、金森<sup>6)</sup>は、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 5)

### (2)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間に働く交換相互作用です。Ruderman と

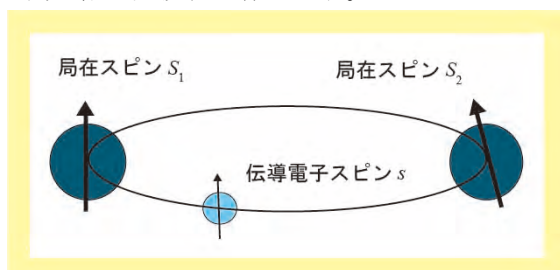


図 6 RKKY 相互作用

Kittel 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<sup>7)</sup>。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<sup>8)</sup>。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 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ます。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<sup>7)</sup>。

導電子を介した局在スピン間の間接交換相互作用は図 7 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

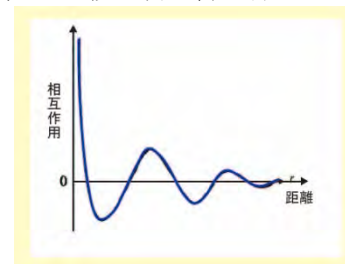


図 7 RKKY 振動

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。隣接スピン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。

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

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

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。

### (3) 2 重交換相互作用

ペロブスカイト型酸化物  $\text{LaMnO}_3$  は絶縁性の反強磁性体ですが、3 価の La の一部を 2 価の 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<sup>10)</sup>。

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の向き)に移動しよう

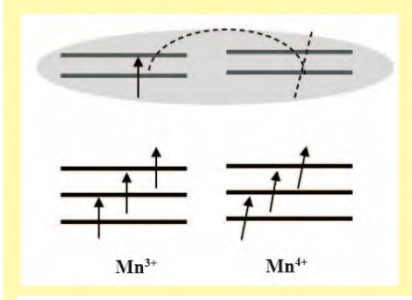


図8 二重交換相互作用

とすると電子相関エネルギーU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8の右のように、4価のMnが生じます。

Mn<sup>4+</sup>(3d<sup>3</sup>)においてはt<sub>2g</sub>軌道が満ち、e<sub>g</sub>軌道は空なので、他のMn<sup>3+</sup>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<sub>g</sub>電子の飛び移りの確率はcos(θ/2)に比例します。θ=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ります。これを2重交換相互作用といいます。

### 8. 自発磁化が生じるメカニズム：分子場理論

絶縁性の磁性体では、原子磁石が向きをそろえて並ぶとして、自発磁化の大きさが説明できます。

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(11)。ワイスは、図9(a)に示すように、強磁性体の中から一つの磁気モーメントを取り出し、その周りにおけるすべての磁気モーメントから生じた有効磁場H<sub>eff</sub>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場を分子場と呼びます。

磁化Mをもつ磁性体に外部磁場Hが加わったときの有効磁界はH<sub>eff</sub>=H+AMと表されます。Aを分子

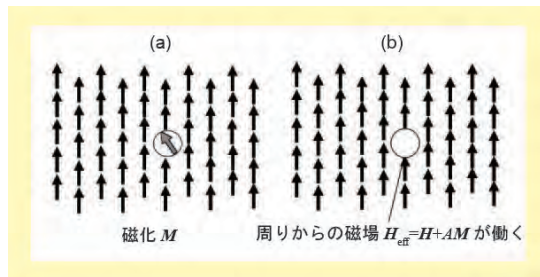


図9 ワイスの分子場

場係数と呼びます。量子力学によれば、AはA=2zJ<sub>ex</sub>/(N(gμ<sub>B</sub>)<sup>2</sup>)で与えられます。ここにJ<sub>ex</sub>は交換相互作用、zは配位数です。

この場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の磁化M<sub>0</sub>=Ngμ<sub>B</sub>Jで規格化して、

$$M/M_0 = B_J(g\mu_B H_{\text{eff}}/kT) \quad (7)$$

という式で表されます。ここで、B<sub>J</sub>(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という非線形関数(図10の曲線)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<sub>eff</sub>=AMを式(7)に代入し

$$\begin{aligned} M/M_0 &= B_J(g\mu_B AMJ/kT) \\ &= B_J((2zJ_{\text{ex}}J^2/kT) M/M_0) \end{aligned} \quad (8)$$

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<sub>0</sub>)、B<sub>J</sub>の引数をxと置くと、式(8)は

$$y = (kT/2zJ_{\text{ex}}J^2)x \quad (9)$$

$$y = B_J(x) \quad (10)$$

の連立方程式となります。

これを図解したのが図10です。この図の曲線は式(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10の細い直線は、式(9)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)とJ=5/2の曲線(4)の交点がある場合です。低い温度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<sub>c</sub>では交点がなく、自発磁化は存在しません。

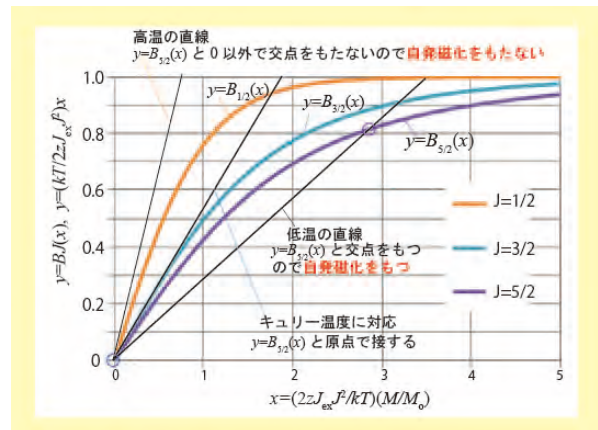


図10 分子場近似による自発磁化の求め方。横軸はkTで規格化した磁化。曲線はブリルアン関数。

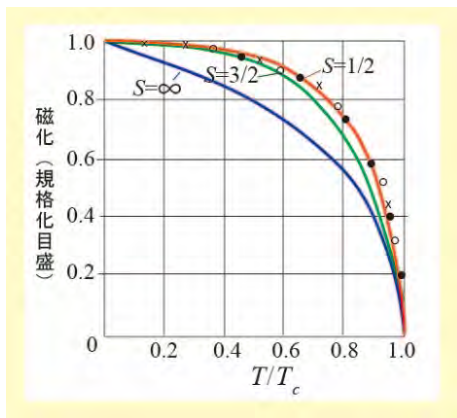


図 11 自発磁化の温度変化  
 ×は鉄、●はニッケル、○はコバルトの実測値、実線は  $J$  としてスピン  $S=1/2, 1, \infty$  をとったときの計算値

図 11 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。

金属の強磁性は、第 3 回で述べるように原子磁石の整列が原因ではなく電子が結晶全体に広がっていると考えたバンド電子モデルで初めて説明できるのですが、磁化の温度変化が分子場近似で説明できることは不思議です。

Stearns は、メスバウア効果の研究から、Fe の 3d 電子には局在性のものと非局在性のものがあるとしており<sup>12)</sup>、分子場近似に貢献しているのは局在性の 3d 電子の存在によるのかも知れません。

## 9. 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、キュリー則に従い、

$$\chi=C/T \quad (11)$$

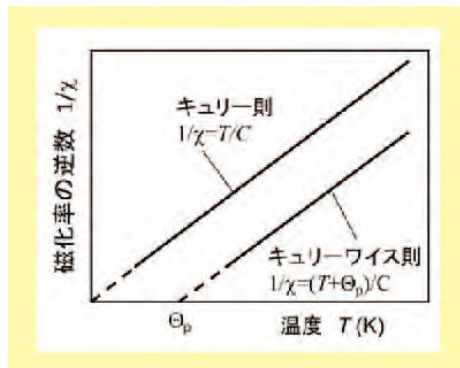


図 12 キュリー則とキュリーワイス則

で与えられます。もし、 $1/\chi$  を  $T$  に対してプロットして図 12 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、キュリーワイス則

$$\chi=C/(T-\Theta_p) \quad (12)$$

で与えられます。 $\Theta_p$  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 12 の下の直線のように、外挿して横軸を横切る値が  $\Theta_p$  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  $H_{\text{eff}}$  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、

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

$$\chi=M/H= C/(T-\Theta_p) \quad (13)$$

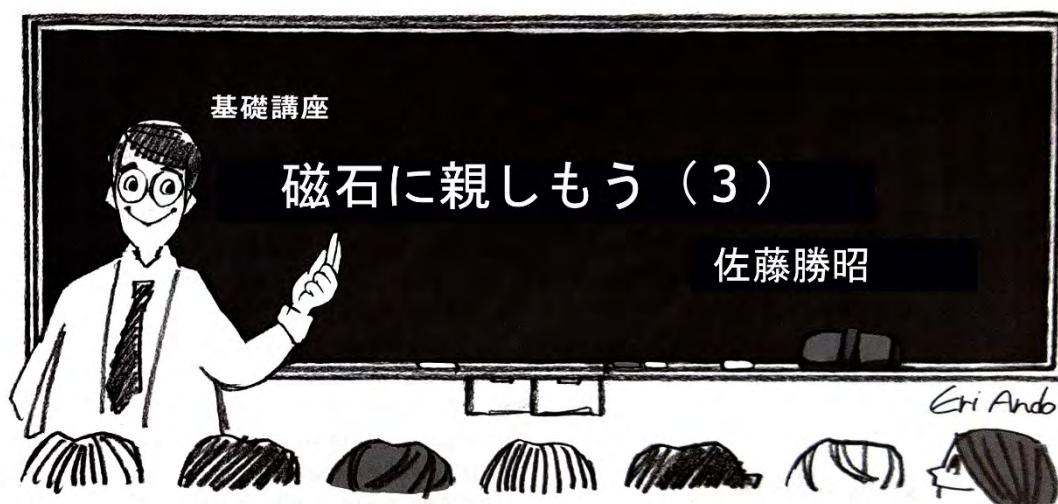
となって、キュリーワイス則が導かれました。

## 11. まとめ

今回の講座では、はじめに原子のミクロな描像にもとづいて原子の磁気モーメントの起源を明らかにし、ついで、強磁性や反強磁性のような磁気秩序が生じる原因である交換相互作用、自発磁化の生じるしくみや磁化の温度変化をワイスの分子場理論で説明しました。

## 参考文献

1. 佐藤勝昭：理科力をきたえるQ&A、第3章、SBクリエイティブ (2009)
2. 佐藤勝昭：磁気工学超入門、第2章、第3章、共立出版 (2014)
3. H.A. Kramers, Physica 1, 182 (1934)
4. P.W. Anderson: Phys. Rev. 79, 350 (1950)
5. Goodenough, J B (1955). Phys. Rev. 100: 564.
6. Kanamori, J (1957). Prog. Theoret. Phys. 17: 177-196, 197-222.
7. M.A. Ruderman and C. Kittel: Phys. Rev. 96, 99 (1954)
8. T. Kasuya: Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956)
9. K. Yoshida: Phys. Rev. 106, 893 (1957)
10. C. Zener: Phys. Rev. 81, 446; 82. 403; 83, 299; 85, 324 (1951)
11. P.R. Weiss: Phys. Rev. 74, 1493 (1948)
12. M.B. Stearns: Physics Today 31, 34 (1978)



## 1. はじめに

この連載の第2回では、原子磁石と分子場理論の立場に立って、交換相互作用で原子磁石が揃えあって強磁性が生じること、磁気転移温度（キュリー温度）以上の温度では、常磁性となり、キュリーワイスの法則が成り立つことをのべました。

今回は、金属磁性体のように、磁気モーメントを担う電子が原子の位置に束縛されないで雲のように磁性体全体に広がって分布するイメージに立って、鉄の磁性について学びます。このような系では、電子のエネルギーをバンドで扱う必要があります。化学系の初学者にとって、バンド理論はなじみが薄いので、バンド理論の手ほどきを文末に付録として紹介しました。

## 2. 鉄の強磁性の起源

表1は、さまざまな強磁性体の強磁性転移温度  $T_c$  と原子当たりの磁気モーメント  $n_e$  をまとめたものです。半導体や絶縁体では、原子当たりの磁気モーメント（ボーア磁子  $\mu_B$  単位）は、原子の磁気モーメントにほぼ一致しますが、高い転移温度を示す Fe, Co など遷移金属や  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ , MnBi など金属間化合物では原子当たり磁気モーメントは、かなり小さな非整数値をとることがわかります。

以下では、金属磁性体の代表格である Fe に焦点を当てて、その磁性の起源に迫ります。

表1. さまざまな強磁性体のキュリー温度  $T_c$  と原子当たり磁気モーメント  $n_e$

強磁性体	構造	$T_c$ (K)	$n_e$ ( $\mu_B$ )	電気伝導性
Fe	bcc	1043	2.219	金属
Co	hcp	1404	1.715	金属
Ni	fcc	631	0.604	金属
MnBi	NiAs	630	3.52	金属
PtMnSb	Heusler	582	5.14	金属
$\text{Cr}_3\text{Te}_4$	NiAs	316	1.79	金属
$\text{CdCr}_2\text{Se}_4$	spinel	129.5	3.0	半導体
EuO	NaCl	77	7.0	半導体
$\text{CrBr}_3$	trigonal	32.5	2.8	絶縁体

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原子当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。

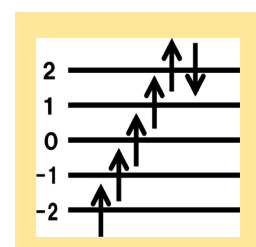


図1 フントの規則による  $3d^6$  電子系のスピンの配置

鉄原子は、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。

$3d$  遷移金属では軌道角運動量が消失しているので、磁気モーメントはスピンのみから生じています。

2 個の 4s 電子のスピンは打ち消しています。3d 電子が 6 個なので図 1 に示すように、フントの規則によって全スピン角運動量は  $S=4 \times 1/2=2$  です。

したがって、原子当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、

ところが、実験から求めた鉄 1 原子当たりの磁気モーメントは表 1 に示すように  $2.219 \mu_B$  しかないのです。鉄だけでなく、コバルト  $\text{Co}(1.715 \mu_B)$  やニッケル  $\text{Ni}(0.604 \mu_B)$  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。

金属では、電子が原子位置に束縛されないで金属全体に広がって「金属結合」に寄与しています。その結果、電子のエネルギーの値は帯状になり、バンドで表されます。

### 3. 非磁性金属と磁性金属のバンド構造

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。電子はフェルミエネルギー  $E_F$  まで占有しています。(付録参照)

図 2 (a) はアルカリ金属の状態密度を電子のエネルギーに対してプロットしたものです。アルカリ金属の s 軌道は結晶全体に広がり自由電子に近い状態です。この場合の状態密度はバンドの底  $E_C$  から測った電子エネルギーの平方根で表されます。電子は図 2 (a) で陰をつけた部分を占有します。

これに対し、Fe など遷移金属では s, p 電子のほかに 3d 電子をもちますが、3d 電子は比較的原子付

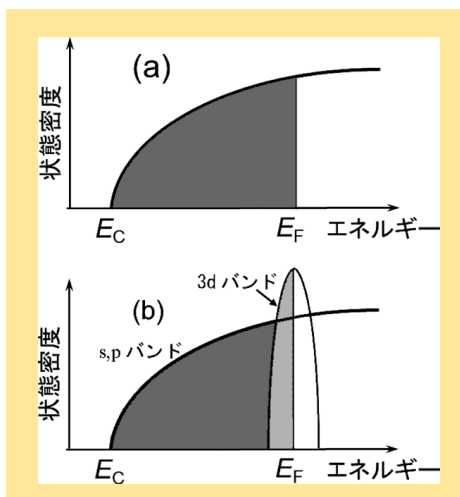


図2 (a) アルカリ金属の状態密度曲線と(b) 遷移金属の状態密度曲線

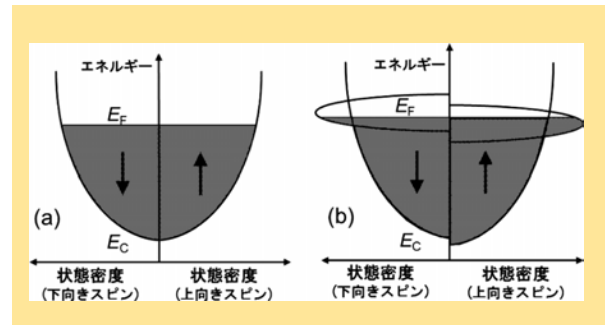


図3 (a) 非磁性金属、(b) 強磁性遷移金属のバンド状態密度の模式図

近に局在化しているので、図 2(b) に示すように幅が狭く状態密度が大きなバンドとなって sp バンドに重なって現れ、図 2(b) のようになります。

強磁性体のバンドを考える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作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 はスピンを考慮した状態密度曲線です。右半分が上向きスピン、左半分が下向きスピンをもつ電子の状態密度です。

磁性をもたない金属では図 3 (a) に示すように上向きスピンと下向きスピンの状態密度曲線は、左右対称となります。一方、強磁性金属の状態密度は図 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状態密度曲線の縦軸 (エネルギー) 位置が上下にずれています。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。

3d 電子系のほうが 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のクーロン相互作用が大きいことによります。

### 4. バンドモデルでわかる鉄の磁気モーメント

上の考えに従うと、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ります。すなわち

$$\mu=(n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\mu_B \quad (1)$$

です。ここに、 $\mu_B$  はボーア磁子です。図 4 は 3d 遷移金属および合金における原子当たりの磁気モーメ

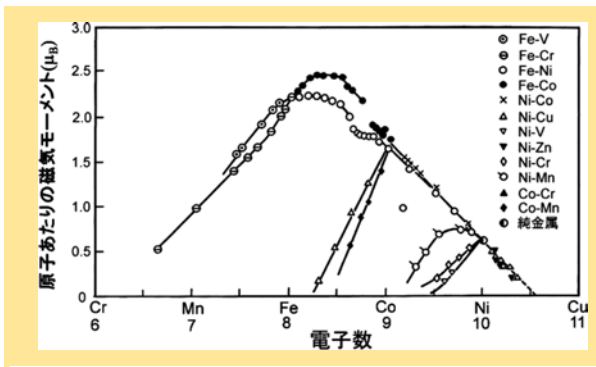


図4 スレーター・ポーリング曲線

ントの大きさをボーア磁子単位で、電子数に対してプロットした実測曲線（スレーター・ポーリング曲線です<sup>1)</sup>。図に示すように、3d 遷移金属の原子当たりの磁気モーメントは整数ではない値を取ります。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、上述のように上向きスピン電子と下向きスピン電子のバ

ンド占有の差として説明できます。

このような考え方をモデルの提唱者にちなんで **ストナーモデル**といいます<sup>2)</sup>。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) というように、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のみで磁性を説明す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一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。

図5は小口により 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)です<sup>4)</sup>。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。

## 5. まとめ

今回は、バンド電子モデルに立って、遷移金属の強磁性について述べました。

後ほどの回で、スピントロニクス of 最近の展開について述べますが、現在ハードディスクドライブの再生用磁気ヘッドに使われている TMR(トンネル磁気抵抗)素子の原理を理解するにもバンドの知識が必要です。

化学系の初学者のために、付録として、バンド電子モデルの手ほどきを述べます<sup>3)</sup>。

## 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. 佐藤勝昭: 「磁気工学超入門」第2章付録A, 共立出版 (2014)
4. 小口多美夫氏のご厚意による

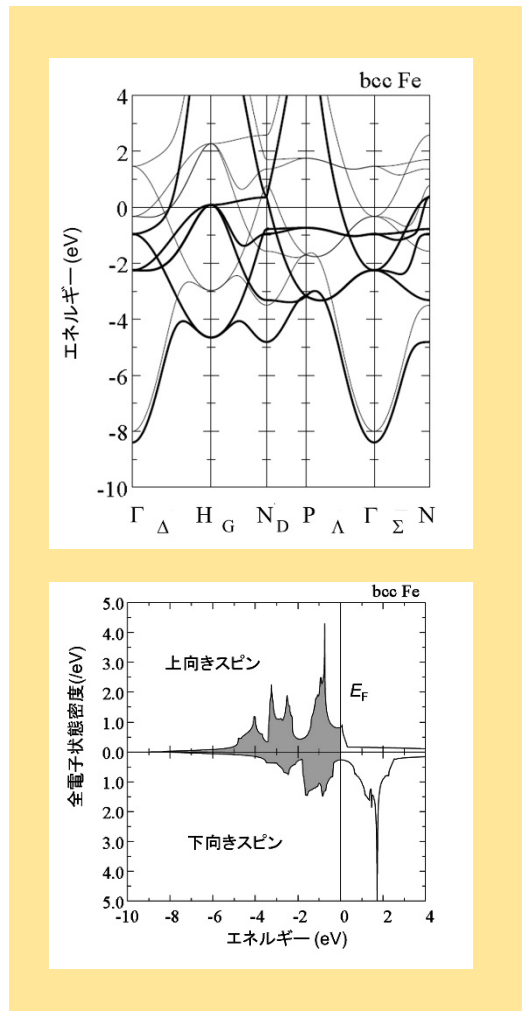


図5 (a) Fe のスピン偏極バンド構造と、(b) 状態密度曲線

## 付録 バンド電子モデルの手ほどき

### 金属の電子と金属結合

古典的には、電子は、図 A1(a) に示すように、プラスの電荷をもつ原子核にクーロン力で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、量子力学によれば、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考えます。原子が2個寄り集まり(c)から(d)のように接近すると、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るので、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、ある原子の位置に他の原子から来た負電荷をもつ電子が来ると原子核との間のクーロン力が遮蔽されて、もともといた電子に対する束縛力が弱くなり、電子はもっと広がってついには結晶全体に広がるのです。

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、 $1\text{cm}^3$  あたりになると  $2.5 \times 10^{22}$  個もの電子をもちます。これが金属の自由電子のイメージです。

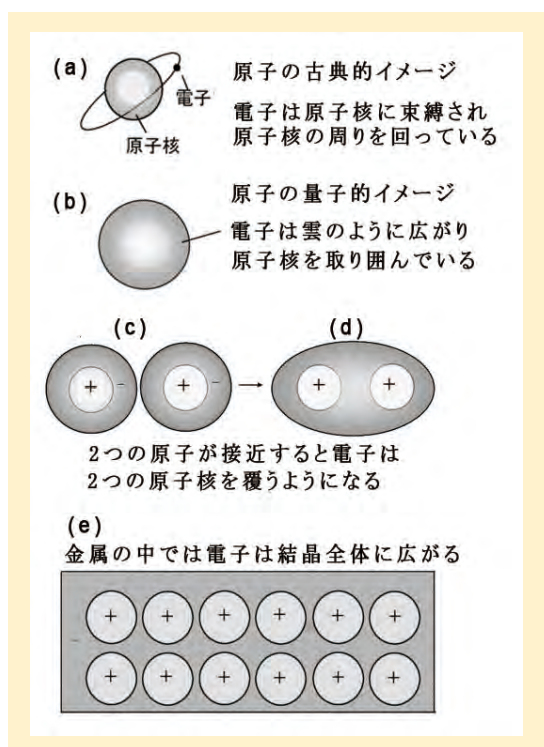


図 A1 金属中の電子の描像 金属原子が接近すると電子が原子核の束縛から離れ、結晶全体に広がる

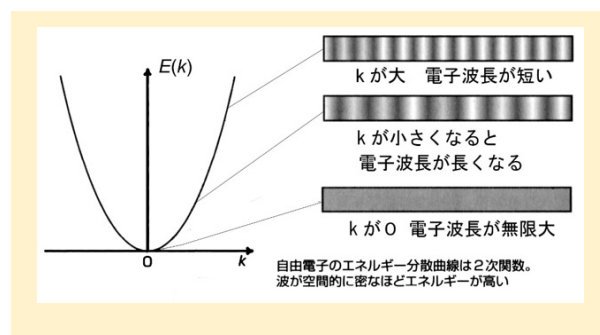


図 A3 自由電子の波動のエネルギーは、波数  $k$  の二乗に比例する。

### 自由電子の波数

金属の自由電子は、平面波として扱うことができます (図 A2)。電子の運動量  $p$  と電子の波の波長  $\lambda$  の関係は、 $p=h/\lambda$  で与えられます。バンド理論では、波長の代わりに、波長の逆数に  $2\pi$  をかけた  $k=2\pi/\lambda$  を用います。 $k$  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 A2 において、 $1\text{nm}$  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、 $k=1.25 \times 10^{10}\text{m}^{-1}$  となり、波長が短いほど単位長さの中に多くの波が入るので波数  $k$  は大きく、波長が長いと波数  $k$  は小さくなります。波数  $k$  は空間の周波数と考えることができます。

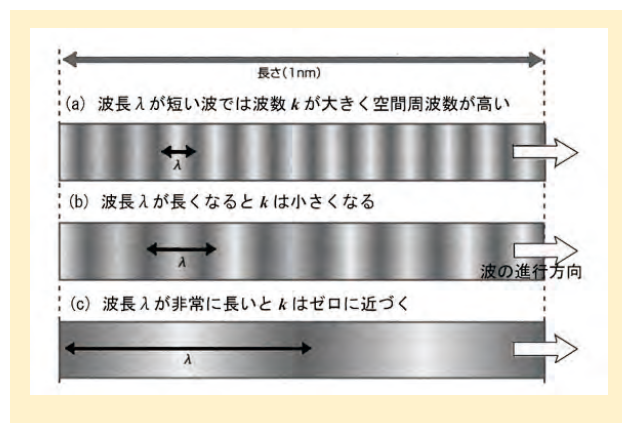


図 A2 バンド理論では、電子の波長の代わりに電子の波数  $k$  を使って表す。波数は空間周波数である。

### 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。

量子力学によれば、波の運動量はプランク定数  $h$

を用いて  $p=h/\lambda$  で表されるので、 $p=(h/2\pi)(2\pi/\lambda)=\hbar k$  と書き直せます。ここで  $\hbar$  はプランク定数  $h$  を  $2\pi$  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  $k$  の関数として、

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

と書き表せます。つまり、自由電子の波のエネルギーは波数  $k$  の 2 次関数で表されるのです。式(A.1)を図示したのが図 A3 です。このように横軸を波数で表す方法を、 $k$  空間での表示と呼びます。

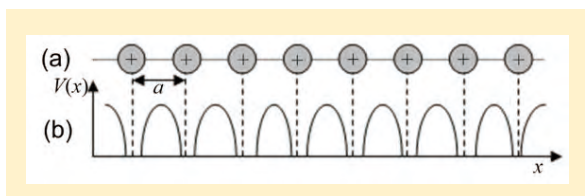


図 A4 周期的ポテンシャル 原子核の位置ではクーロン力のため、

### 周期ポテンシャルのもとでバンドが生じる

結晶には、図 A4(a)のように空間的に周期的に並んだ正電荷をもつ原子核が存在し、(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、 $p = \hbar \frac{\partial}{\partial x}$  を用い

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

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、式で書くと

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

です。波動関数が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  $a$  をもつ周期関数なので、

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (\text{A.4})$$

の関係が成り立ちます。

図 A5 は、ブロッホ関数の空間的な変動を表します。格子の周期で振幅変調された波で表されます。

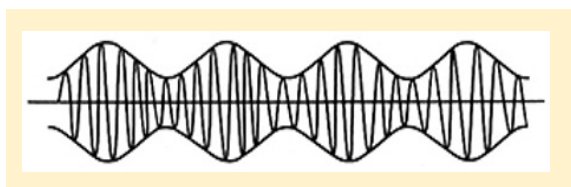


図 A5 ブロッホ関数の模式図 平面波の波動関数が格子の周期関数で振幅変調された波となっている。

いま、式(A.2)においてポテンシャル  $V(x)$  を 0 とおいた極限(空格子近似)を考えます。このときブロッホ関数の固有エネルギーは式(A1)ではなく、

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k + na^*)^2 \quad (\text{A.5})$$

( $n$  は任意の整数)

で与えられます。ここに  $a^*$  は逆格子の単位格子の大きさで

$$a^* = \frac{2\pi}{a} \quad (\text{A.6})$$

で表される  $k$  空間の格子定数です。結晶中の電子のエネルギーは、図 A6(a)のように  $k$  に任意の逆格子  $na^*$  を付け加えた量の 2 次時曲線で表されます。

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互作用による混じりが起き、図 A6(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、バンドギャップが生じます。

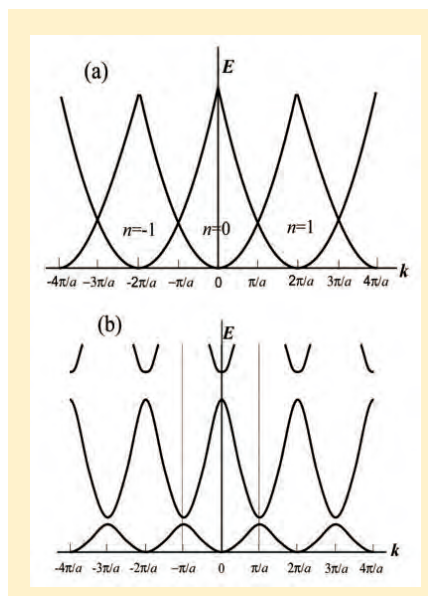
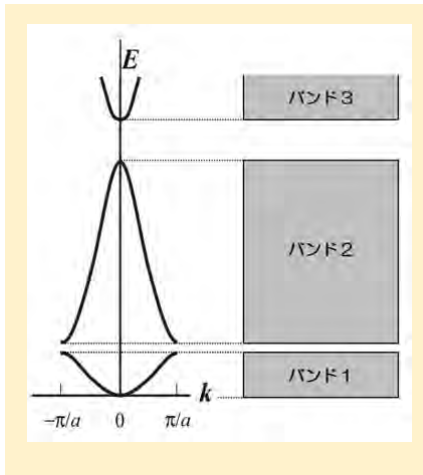


図 A6 ブロッホ関数に対応する電子バンド分散 (a) 空格子近似、(b) 周期ポテンシャル考慮

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 A6(b)に示したように、逆格子の周期で繰り返されるので、1 周期分 (これを第 1 ブリルアン域という)  $[-\pi/a, \pi/a]$  の範囲を切り出した図 A7 のエネルギー分散図を使うのが普通です。

電子のエネルギーが取り得る値は、右図の網をか



図A7 第1ブリルアン域におけるバンド構造

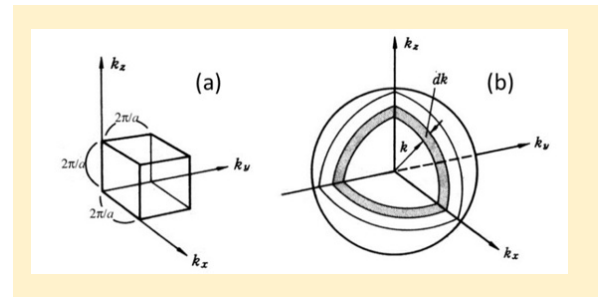
けたところに示すように幅を持っており、エネルギー帯（バンド）と呼び、バンドとバンドの間の電子がとれないエネルギー範囲をバンドギャップと呼びます。各バンドにはスピンも入れて2個の状態があるので、Naの場合、外殻電子は3s電子1個がバンド1の半分だけを占有し、バンド1が伝導帯となります。因みに、半導体のシリコンでは4個の外殻電子がバンド1とバンド2を占有し価電子帯となる一方、バンド3は電子が占有しない伝導帯となります。

### 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、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A8(a)のように、波数  $k$  の  $x, y, z$  のどの成分についても逆格子  $2\pi/a$  を単位として等間隔にとびとびの値をとります。従って、 $k$  空間における一辺  $2\pi/a$  の立方体には、スピンを含めて2つの状態が含まれると考えられます。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、 $k^2=k_x^2+k_y^2+k_z^2$  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  $k$  の球と  $k+dk$  の球の間にある状態の数を計



図A8 (a) $k$ 空間における単位格子 (b)半径が  $k$  の球と、半径が  $k+dk$  の球の間にある球殻(斜線部分)を考える

算すればよい。図A8(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  $4\pi k^2 dk / (2\pi/a)^3$  であるが、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、

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

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、

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

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。

### フェルミエネルギー

上で導いた状態密度(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。このときの占められた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、

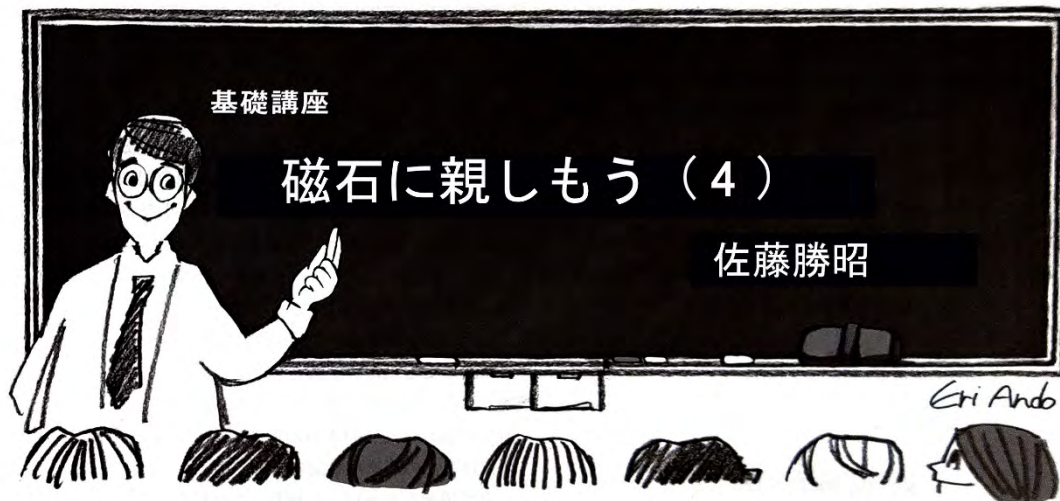
$$N = \int_0^{E_F} N(E) dE \quad (2A.8)$$

によって決定されます。この式に式(A.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

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

が得られます。





### 1. はじめに

前2回は磁石が示す磁性のミクロスコピックな起源を学びました。今回は、マクロスコピックな観点から磁性体の特徴である磁気ヒステリシスの起源に迫ります<sup>1)</sup>。

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、クリップは磁気を帯び、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(図1)。

どうしてはじめは磁気を帯びてないのに磁石でこすると磁石になるのでしょうか。これを説明するには磁区と磁壁について知らなければなりません。

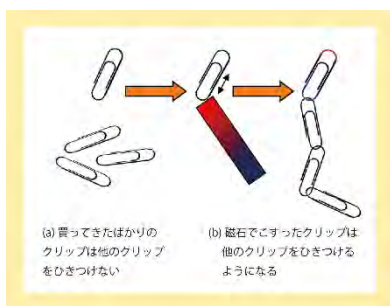


図1 鉄製のクリップを磁石でこすると磁気を帯びる

### 2. 磁性体は磁区に分かれている

クリップの鉄を偏光顕微鏡で拡大して見ると図2に模式的に示すように磁石の向きが異なるいくつか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なり、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場を加える

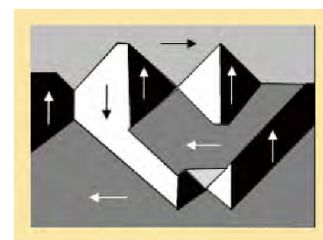


図2 初期状態の磁性体は様々な向きの磁区に分かれ磁化を打ち消している。

と、磁場の方向を向いた磁気領域が大きくなり、磁場を取り去っても完全にはもとに戻らないため、マクロな磁化が残り、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。初期状態(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。

### 3. 磁区に分かれるのはなぜか

強磁性体の中の原子磁石は図3のようにきちんと方位を揃えて配列して磁化  $M$  をもちます。磁性

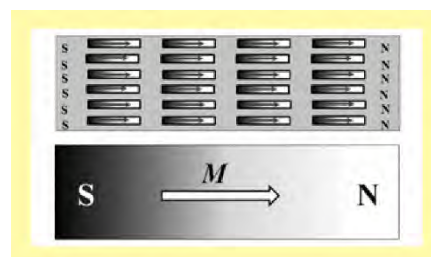


図3 磁性体の内部には多数の原子磁石があるが隣り合う原子磁石の磁極は互いに打ち消しあい両端に磁極が生じる

体の内部の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極と接しているので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。これは講座(2)で磁石を微細化したときと逆の過程ですね。

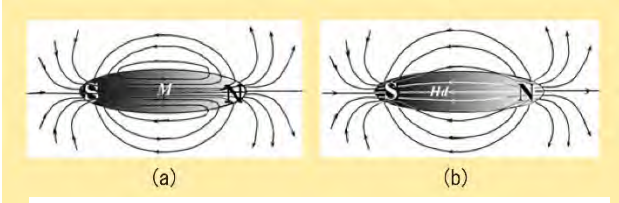


図4 (a)磁束線、(b)磁力線

磁性体内部の磁束密度(磁化  $M$  に等しい)と外部磁束密度  $B$  は連続なので、 $B$  の流れを表す**磁束線**は図4(a)のように外部と内部がつながっています。

これに対して、両端に生じたN、Sの磁極がつくる磁場による**磁力線**は磁性体の外も中も関係なく図4(b)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場は  $H=B/\mu_0$  なので、磁力線と磁束線は同じ向きですが、磁性体の内部の磁力線の向きは磁化  $M$  の向きと逆向きなのです。この逆向き磁場  $H_d$  のことを反磁場と呼びます。

反磁場  $H_d[A/m]$  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、

$$\mu_0 H_d = -NM \quad (1)$$

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

$$\mu_0 H_d = -\tilde{N}M \quad (2)$$

成分で書き表すと

$$\mu_0 \begin{pmatrix} H_{dx} \\ H_{dy} \\ H_{dz} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \quad (3)$$

となります。任意の形の磁性体の反磁場係数を計算で求めるのは難しく、図5に示すような単純な形状についてのみ正確な数値が求められています。反磁場は磁性体の形と向きで異なるのです。

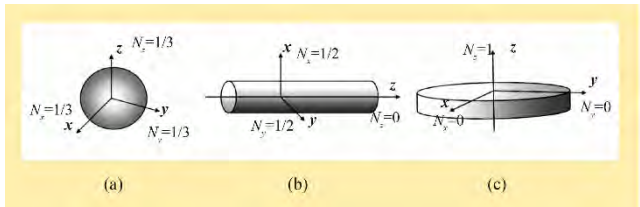


図5 反磁界係数は磁性体の形と向きで異なる

(a) 球形: どの方向にも等しく1/3なので反磁場は  $\mu_0 H_{dx} = \mu_0 H_{dy} = \mu_0 H_{dz} = -M/3$  (4) となります。

(b) z方向に無限に長い円柱: 長手方向には反磁場が働きませんが、長手に垂直な方向の反磁場係数は1/2です。したがって、円柱反磁場は、

$$\mu_0 H_{dx} = -\frac{1}{2}M_x, \mu_0 H_{dy} = -\frac{1}{2}M_y, \mu_0 H_{dz} = 0 \quad (5)$$

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反磁場が働かず安定です。

(c) z方向に垂直方向に無限に広い薄膜: 面内方向には反磁場が働かず、面直方向には1となります。

$$\mu_0 H_{dx} = 0, \mu_0 H_{dy} = 0, \mu_0 H_{dz} = -M_z \quad (6)$$

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。

### 磁区

磁性体内部の原子磁石に注目すると、図3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場の中に置かれているので不安定なのです。

そこで、図6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、反磁場が打ち消しあって静磁エネルギーが低くなり安定化します。これが磁区にわかれる理由です。図6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。

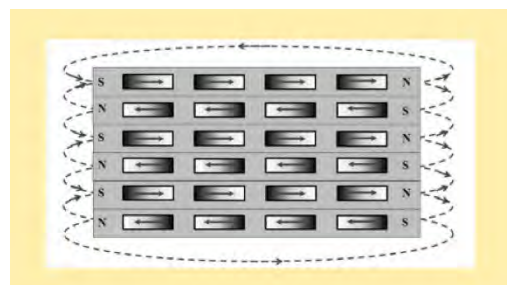


図6 縞状磁区: 右向きの磁化をもつ領域と左向きの磁化をもつ領域とに縞状に分かれると反磁界は打ち消しあって安定になる

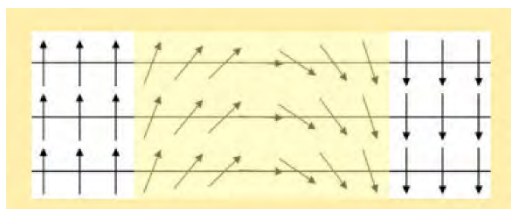


図7 磁壁内では原子磁石が徐々に回転して隣り合う磁区の磁化をつなぐ

### 磁壁

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。

だから、急に原子磁石の向きが  $180^\circ$  変わることはなく、図7に示すように数原子層にわたって徐々に回転して行きます。この遷移領域のことを**磁壁**といいます。図7のように磁化が面内で回転する磁壁をネール磁壁と呼びます。これに対して磁化が面直に方向に回転して行く磁壁をブロッホ磁壁と呼びます。

### 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8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。

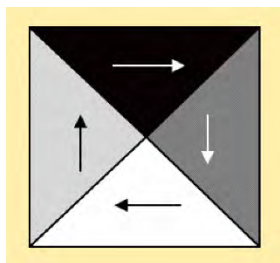


図8 環流磁区

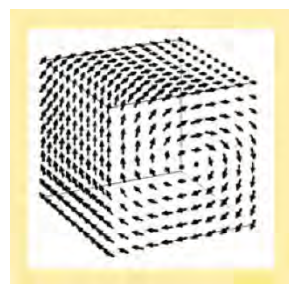


図9 ボルテックス

**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9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10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。

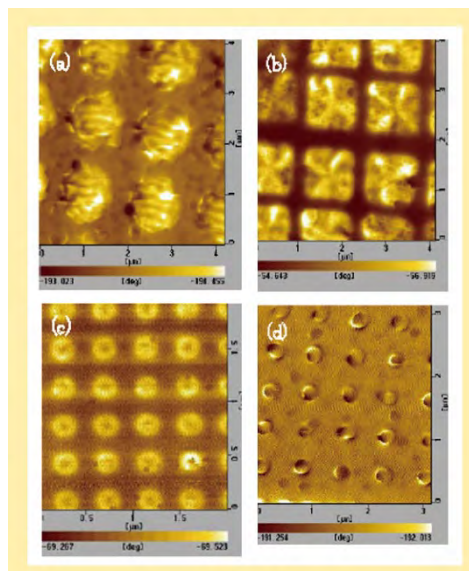


図10 さまざまな磁区

(a)縞状磁区、(b)環流磁区、(c)ボルテックス (d)単磁区（磁区に分かれない）

## 4. 磁気ヒステリシスの謎

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。

この基礎講座(1)に磁性体の磁気ヒステリシスを紹介しましたが、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。保磁力のもとには磁気異方性ですがそれだけでは説明できません。バルクの磁性体の磁化曲線は磁区と磁壁を考えて初めて説明できます。保磁力には、磁区の核発生や、磁壁移動のピン止め（ピンング）などが関わっています。

この項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謎に迫ります。

### 磁気記録とヒステリシス

コンピュータの記憶装置に用いられているハードディスク(HDD)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11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

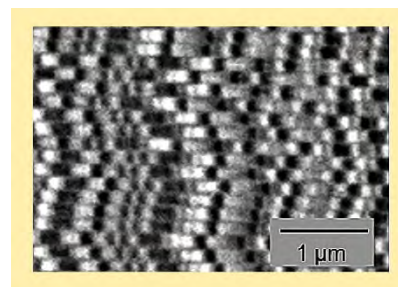


図11 垂直磁気記録された記録磁区のMFM像

顕微鏡(MFM)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です。NS の向きの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。

HDD でこのような磁気パターンを記録できることは磁気ヒステリシスを使って説明できます。

図 12 は、磁性体の磁化  $M$  を磁場  $H$  に対して描

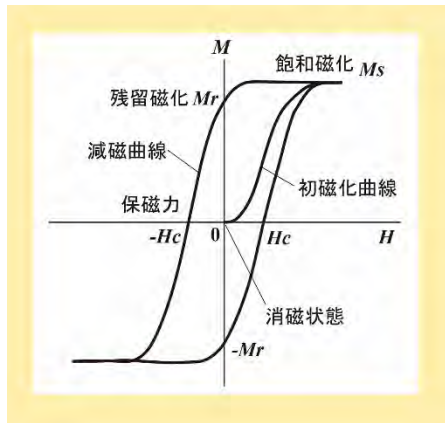


図 12 強磁性体の典型的な磁化曲線

いた磁化曲線です。消磁状態( $H=0, M=0$ )の磁性体に磁場  $H$  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。磁化は初磁化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、磁場を減じてももとはに戻らず、図の矢印で示すようなループを描きます。磁場をゼロにしたときに残っている磁化を残留磁化と呼び  $M_r$  で表します。添字 r は残留磁化を表す英語 (remanence) の頭文字です。

逆向きの磁場を加えると  $M$  は減磁曲線に沿って減少し、 $-H_c$  を加えたときにゼロになります。 $H_c$  を保磁力と呼びます。

さらに逆向き磁場を強めると逆方向に飽和し、そのあと磁場を弱めても  $M$  はマイナスの残留磁化をもちます。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、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、磁場の値が 0 に対して正負 2 つの残留磁化をもちますから、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。

## 5. 初磁化曲線と磁区

図 13 は、初磁化曲線を示したものです。図の A においては、反磁場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。

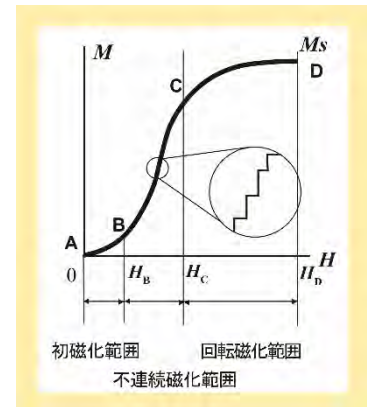


図 13 初磁化曲線

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 14(a)です。

いま、磁化容易方向に磁場を加える場合を考えます。図 13 の初磁化曲線の B 点に相当する磁場  $H_B$  より弱い磁場を加えた場合、磁化は磁場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、磁場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 14(b)に示すように磁壁(domain wall: 磁区と磁区の境界)が動いて、磁場の方向の磁化をもつ磁区が広がるとして説明できます。 $H_B$  より大きな磁場を加えると、 $M$  は急に立ち上がります。この領域では、 $M$  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場を減じても元に戻れないのです。この領域(図 13 の B→C、図 14(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。

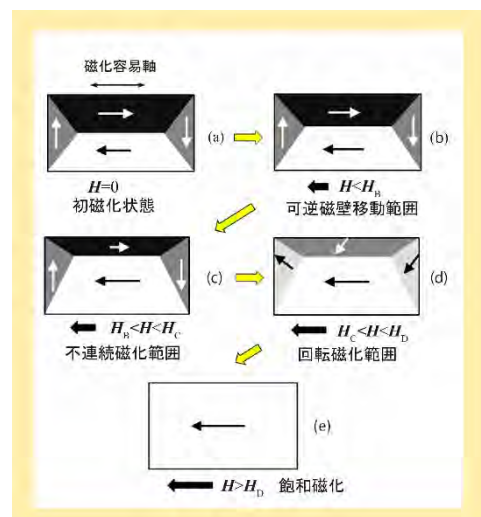


図 14 初磁化曲線の磁壁移動・磁化回転による説明

磁場が  $H_c$  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 14(d) に示すように磁区内の磁化が回転しているため、回転磁化範囲といえます。そして、ついには図 13 の D のように磁化は飽和します。これは、図 14(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。

## 6. 磁気異方性

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はいろいろありますが、その中で最も重要な役割を持つのが磁気異方性 (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。磁気異方性には、結晶磁気異方性、形状磁気異方性、成長誘導磁気異方性があります。

形状磁気異方性は反磁場にもとづく異方性で、3 節で述べたように棒状の場合は長手方向に磁化されやすい、薄膜の場合は面内方向に磁化されやすいというような形状に基づいて磁化方向が決まることを表しています。

成長誘導磁気異方性は、磁性体の成長時に誘導される磁気異方性です。基板結晶と格子不整合のある薄膜を成膜することによる界面に誘起される応力や、スパッタ成膜の際の特定の原子対の形成などが原因とされています。

以下では、結晶磁気異方性に焦点を当ててその起因について考察します。

### 結晶磁気異方性

結晶において、特定結晶軸が磁化しやすくなる性質を結晶磁気異方性といえます。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。

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異方性エネルギーを求めます。一軸異方性の磁性体に磁化容易方向から角度  $\theta$  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、

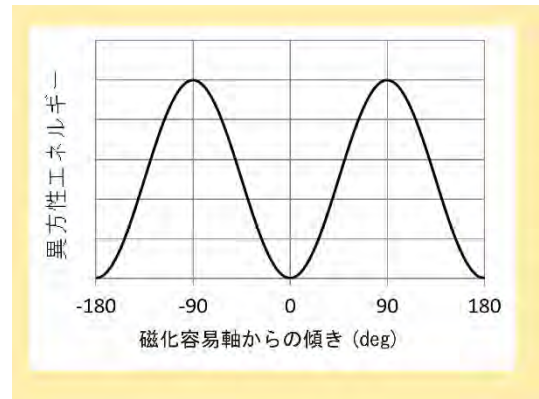


図 15 磁化容易軸からの傾きに対する磁気異方性エネルギーの関係

$$E_u = K_u \sin^2 \theta \quad (7)$$

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  $\theta$  の関数として表したのが図 15 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。

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  $F$  を求めると

$$F = \partial E_u / \partial \theta = K_u \sin 2\Delta\theta \sim 2K_u \Delta\theta \quad (8)$$

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  $H_K$  を異方性磁場といえます。このときの力は

$$\begin{aligned} F &= \partial E / \partial \theta = -\partial M_0 H_K \cos \Delta\theta / \partial \theta \\ &= M_0 H_K \sin \Delta\theta \sim M_0 H_K \Delta\theta \end{aligned} \quad (9)$$

となりますから両者を等しいと置いて、

$$H_K = 2K_u / M_0 \quad (10)$$

が得られます。異方性磁界は、異方性定数に比例し飽和磁化に反比例することが導かれました。

異方性磁界の値はどれくらいかを見積もってみましょう。

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  $K_u = 4.53 \times 10^5 [J/m^3]$ 、磁化は  $M_0 = 1.79 [Wb/m^2]$  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。

## 7. 保磁力のなぞ

残留磁化状態から逆方向に磁場を加えると図 12 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）ときの磁場を保磁力といい、 $H_c$  と書きます。添字 c は保磁力を表す英語 (coercivity) の頭文字です。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場  $H_K$  が大きいので、保磁力  $H_c$  も大きいと考えられますが、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ません。ここでは保磁力についての考え方を紹介します。

### (a) 単磁区ナノ粒子集合体の保磁力

3 節の図 10 の説明で、ナノサイズの磁性微粒子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 16 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・ウォルフファースのモデルです。

この場合、磁化容易軸に反転磁場を加えたときの保磁力  $H_c$  は異方性磁場  $H_K$  に等しいと考えられ、

$$H_c = \frac{2K_u}{M_0} \quad (11)$$

で与えられます。

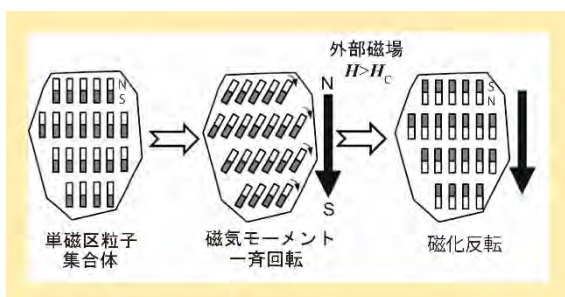


図 16 単磁区粒子集合体における反転機構の模式図

### (b) 磁壁の核発生がある場合の保磁力

いったん磁壁が導入されると、外部磁場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 17 にこの場合の磁区の様子を表します。反転核

が発生する外部磁場は、理想的には異方性磁場  $H_K$  に等しいはずですが、粒界における異方性磁場の低下や反磁場の局所的増大などによって、 $H_c$  は  $H_K$  よりも小さくなっています。式で書くと、

$$H_c = \alpha H_K - N M_0 \quad (12)$$

ここに  $\alpha$  ( $\alpha < 1$ ) は異方性磁場の局所的低下を表す因子、 $N$  は反磁界係数です。

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。

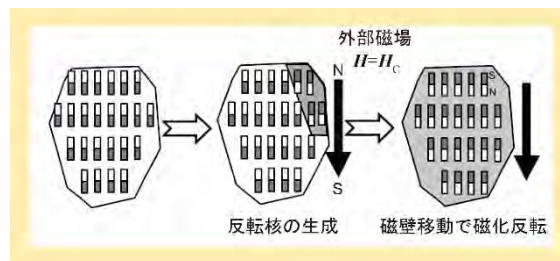


図 17 磁壁の核発生がある場合

### (c) 磁壁移動を妨げるサイトがある場合の保磁力

図 18 に示すように、ピンニングサイトがあると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の原因です。このエネルギー差は異方性エネルギーの差であると考えられます。ピンニングサイトは材料作製プロセスに依存します。

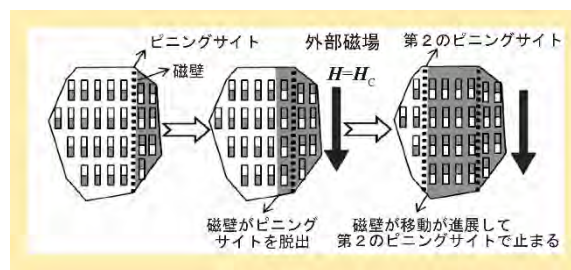


図 18 ピンニングサイトがある場合の磁化反転

## 8. まとめ

今回は、強磁性体における磁気ヒステリシスの原因を、磁区、磁壁、磁気異方性の観点から考察しました。

### 参考文献

- 1) 佐藤勝昭：磁気工学超入門—ようこそまぐねの国へ—、第 3 章、共立出版 (2014)



### 1. はじめに

前4回は磁性体が示す磁気的な諸性質について学びました。今回のテーマはスピントロニクスです。化学系の読者にはなじみの薄い分野ですが、電子の持つ2つの性質である電荷とスピンの絡み合いを考える分野だと理解してください。

スピントロニクスの最も重要な成果が、巨大磁気抵抗効果の発見です。これによってハードディスクの面記録密度の飛躍的に向上しました。今回はここから始め、最近のスピンの科学までを述べます。

### 2. 巨大磁気抵抗効果がハードディスクを変えた

図1はハードディスクのしくみを描いたものです。磁気ヘッドは書き込みヘッドと読み出しヘッドから構成されています。記録ヘッドはコイルを使って発生した磁場によって記録媒体に磁気記録します。記録した情報の読み出しに以前はコイルが使われていましたが、現在の磁気ヘッドには、図1に示すように読み出しヘッドには巨大磁気抵抗素子(GMR or TMR)が使われています。

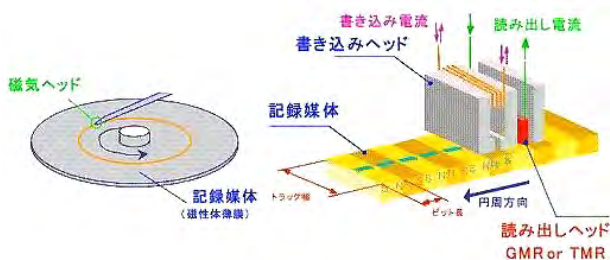


図1 ハードディスク (HDD) と磁気ヘッドのしくみ

図2は、ハードディスクの面記録密度の推移を表すグラフです。面記録密度を上げるには、記録されたビットの寸法を小さくしなければなりません、媒体からの洩れ磁場が弱いためコイルでは十分な電気信号が取り出せなくなっていたのです。このため1998年までは面密度は年55%程度の伸びしかありませんでしたが、巨大磁気抵抗効果(GMR)を用いた読み出しヘッドが搭載された1998年を境に弱い洩れ磁場でも電気信号に変換できるようになり、年率100%を超える面記録密度の急上昇が起きたのです。

GMRは、2つの強磁性層で数Åの薄い非磁性層を挟んだデバイスの電気抵抗が磁場によって大きく変化する現象です。GMRは微細構造の作製が可能になった20世紀末になって、初めて実現したのです。

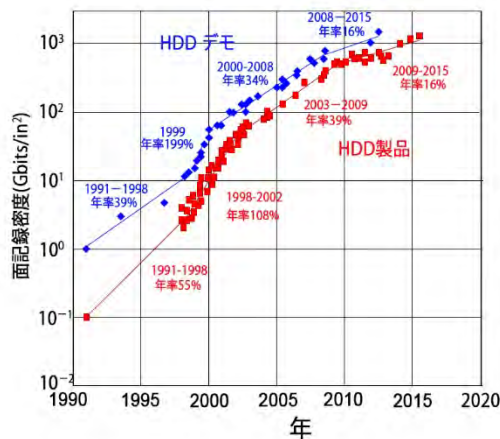


図2. ハードディスクの面記録密度の推移  
Hai Li(CMU)の学位論文による

### 3. 巨大磁気抵抗の発見

1986年ドイツのP. グリュンベルグのグループは、非常に薄い非磁性金属 Cr 層を Fe 層ではさんだ Fe/Cr(8Å)/Fe の構造において、Fe の 2 層の磁化が Cr 層を通して反平行に結合していることを磁気ブリルアン散乱分光法によって見出しました<sup>1)</sup>。

この実験結果を受けてフランスのA. フェールのグループは、図3に示すようなFeとCrからなる人工格子を作製し、磁場の印加によって電気抵抗値が50%も変化する現象を発見し、巨大抵抗効果(GMR)と名付けました<sup>2)</sup>。1988年のことです。

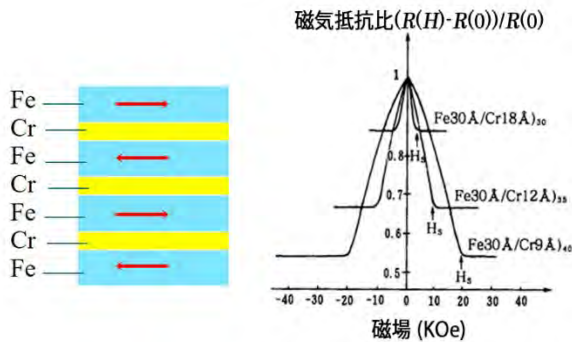


図3 Fe/Cr 人工格子の巨大磁気抵抗効果

同じ時期、ドイツのP. グリュンベルグのグループも Fe/Cr/Fe の 3 層膜を使い、磁場を印加することによって、電気抵抗が変化する効果を発見しました<sup>3)</sup>。

フェールは GMR について図4のように説明しました。強磁性体(F)/非磁性金属(N)/強磁性体(F)・・・の構造を考えます。F 層内において、多数スピン電子(F層の磁化と同じ向きのスピンをもつ電子)と少数スピン電子(磁化と逆向きのスピンを持つ電子)の2種類の電子の流れの寄与を別々に考えます。

隣り合う F 層同士の磁化が平行なら、多数スピン電子は隣の F 層に入っても散乱を受けないので低抵抗です。一方、少数スピン電子については隣の F 層の界面で散乱されて高抵抗です。全体としては低抵抗と高抵抗の並列なので、低抵抗になります。

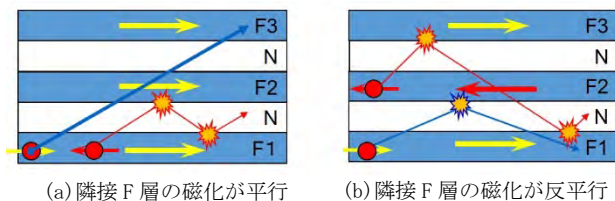


図4 巨大磁気抵抗効果の説明図

一方、隣り合う F 層の磁化が反平行だと、どちらのスピンを持つ電子も隣の F 層に入るとき界面で散乱を受けるので高抵抗になります。

隣り合う F 層の磁化が反平行の場合に磁場を加えて、磁化を平行にすると、図4の(b)から(a)への転移がおき、磁場による大きな電気抵抗の変化をもたらすのです。しかし、このままでは、2T もの強い磁場を印加しないと大きな抵抗変化を得られず、センサーとしては使えません。

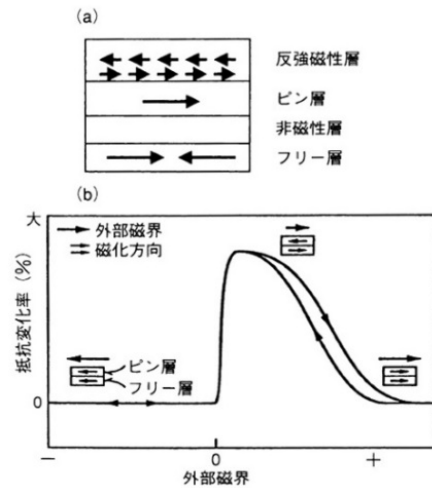


図5 スピンバルブの原理と動作

この問題を解決したのが IBM の Parkin らです。彼らは、図5(a)のような NiFe/Cu/NiFe/FeMn の非結晶型サンドイッチ構造を作り、スピンバルブと名付けました<sup>4)</sup>。このデバイスには、外部磁場で磁化が変化するフリー層と外部磁場で磁化が変化しないピン層の二つの磁性層で、非磁性層の Cu を挟む構造となっています。

2つの磁性層は同じパーマロイ (NiFe)ですが、一方の層に反強磁性体を堆積することで、反強磁性体と強磁性体の界面に働く交換結合により、図6(b)に示すように、わずかな磁界でフリー層が反転するのです。これを交換バイアスと呼びます。高感度なセンサーが実現し、GMR ヘッドとしてハードディスクの面記録密度の飛躍的向上に寄与しました。

グリュンベルクとフェールは、ハードディスクの記録密度向上のきっかけとなった GMR を発見したということが評価され、2007年のノーベル物理学賞を授賞しました。



#### 4. トンネル磁気抵抗の発見

さらなるブレークスルーをもたらしたのは宮崎ら<sup>5)</sup>、ムーデラら<sup>6)</sup>による磁気トンネル接合(MTJ)における室温でのトンネル磁気抵抗効果(TMR)の観測でした。

MTJ とは、図 6 左に示すような 2 枚の強磁性電極で極めて薄い絶縁層を挟んだトンネル接合です。TMR とは、層に垂直方向の電気伝導が、両強磁性層の磁化が平行か反平行かで大きく異なる現象です。この現象 (スピン偏極トンネリング) は、1980 年代から知られており、先駆的な研究も行われていました<sup>7)</sup>。しかし当時の技術では、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。

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室温での大きな TMR の観測につながったのです。この発見を機に TMR は、世界の注目するところとなり、直ちに固体磁気メモリ(MRAM)および高感度磁気ヘッドの実用化をめざす研究開発が進められたのです。

TMR の現象は、図 6 右図に示すように、金属強磁性体のバンド構造を使って説明されます。金属強磁性体では、フェルミ面における状態密度が上向きスピンと下向きスピンとで異なります。両電極の磁化が平行だと状態密度の大きなスピンバンド間の電子移動により低抵抗になります。一方、反平行では状態密度の大きなバンドと小さなバンドの間の移動のため高抵抗になるのです。

#### 5. MgO バリア TMR 素子

宮崎らの素子は、トンネル障壁として Al を酸化して得られるアモルファス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使っていました。

2004 年、TMR は革命的なブレークスルーを迎えます。湯浅らはトンネル障壁として、アモルファス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に代えて MgO 単結晶層を用いることで、200% におよぶ大きな TMR 比を実現したのです<sup>8,9)</sup>。その後も TMR は図 7 のように伸び続け、2010 年には 600% に達しています。

Fe/MgO/Fe 構造において 1000% におよぶ TMR が理論的に予測され、これを受けて多くの研究機関が挑戦していましたが、検証できませんでした。

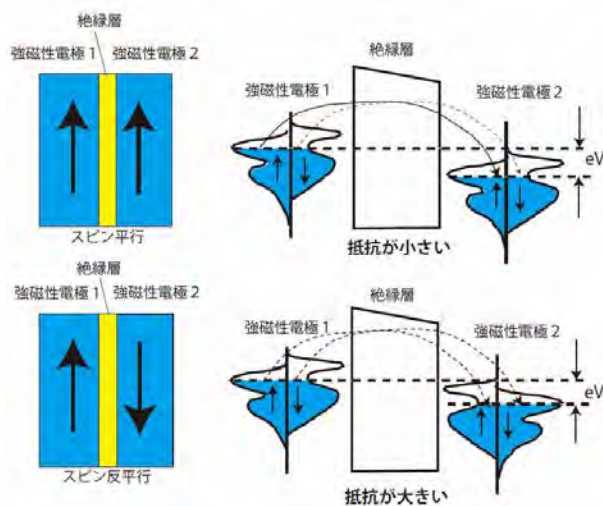


図 6 TMR の原理

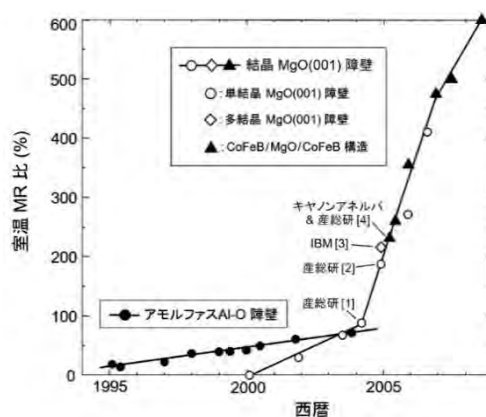


図 7. トンネル磁気抵抗比の経緯

[1] Yuasa, Jpn. J. Appl. Phys. 43 L558 (2004). [2] Yuasa, Nature Mat. 3, 868 (2004) [3] Parkin, Nature Mat. 3, 862 (2004). [4] Djayaprawira, APL 86, 092502 (2005).

湯浅らは、Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)のエピタキシャル成長に取り組み、トンネル層の乱れがほとんどなく、界面での Fe 酸化層も見られない結晶性のよい MgO の成膜技術を確立しました。

ほぼ同時期に IBM のパーキンらも MgO バリア MTJ による大きな TMR を報告しています<sup>10)</sup>。

その後、湯浅らは、キヤノンアネルバとの共同研究で、量産型のスパッタ装置を用いて、CoFeB/MgO/CoFeB 構造の MTJ の作製に成功、現在ほとんどすべての HDD 読み取りヘッドにこの技術が使われています。

#### 6. 固体磁気メモリ(MRAM)の登場

MRAM (magnetic random access memory)は記憶素子に磁性体を用いた不揮発メモリ的一种です。図 8 に示すように、MTJ と半導体の CMOS が組み合わせ

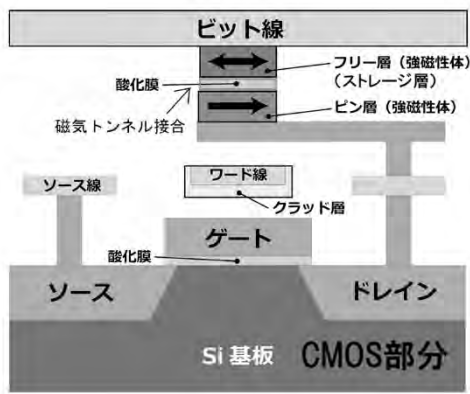


図8 MRAMの構成を表す図

された構造となっています。直交する2つの書き込み線に電流を流し、得られた磁場が反転磁場  $H_K$  を超えると、磁気状態を書き換えることができます。

MRAMはアドレスアクセスタイムが10 ns台で、サイクルタイムが20 ns台と、DRAMの5倍程度なのでSRAM並み高速な読み書きが可能です。また、フラッシュメモリの10分の1程度の低消費電力、高集積性が可能などの長所があり、SRAMの高速アクセシビリティ、DRAMの高集積性、フラッシュメモリの不揮発性の機能を合わせ持つ「ユニバーサルメモリ」としての応用が期待されています。

しかし、電流で磁界を発生する方法では高集積化が難しいという欠点があります。この問題を解決したのが次項のスピントルク(STT)でした。

### 7. スピン移行トルクとSTT-MRAMの製品化

1996年、新たなスピントロニクス分野としてスピン注入磁化反転のアイデアがスロンチエフスキー<sup>11)</sup>およびバージャーら<sup>12)</sup>によって提案され、実験的に検証されました。図9に示すように、強磁性電極FM1からスピン偏極した電流を、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の向きに傾けられますが、

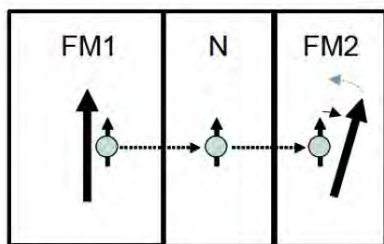


図9 スピン移行トルクの説明図

その反作用として電子が持っていたスピントルクがFM2の磁化に移行して、それがきっかけで磁化反転をもたらすとされています。

開発当初は  $10^8 \text{ A/cm}^2$  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てきましたが、現在ではCoFeB/MgO/CoFeB垂直磁化のTMR素子を用いて実用可能な  $10^6 \text{ MA/cm}^2$  台の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<sup>13)</sup>。

STT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、微細化すれば電流密度も小さくできるので、高集積化することが可能になりました。STTを用いたMRAMはSTT-MRAMと呼ばれます。米国エバースピンテクノロジー社は256 Mbitおよび1 MbitのSTT-MRAMを市販しています<sup>14)</sup>。

最近になり、スピン流を用いたスピン軌道トルク(SOT)磁化反転を用いたMRAMの開発が進められ、注目を集めています<sup>15)</sup>。

### 8. STTの動的解析とスピントルク発振素子

伝導電子のもつわずかなスピントルクだけで、なぜ相手の磁性体の磁気モーメントを反転できるのでしょうか。それは、磁気モーメントが歳差運動をする力を使うからできるのです。図10に示すように、磁性体の磁気モーメント  $M$  は、外部磁場  $H_{\text{eff}}$  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。そして、 $M \times dM/dt$  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。スピントルクがダンピングトルクより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。

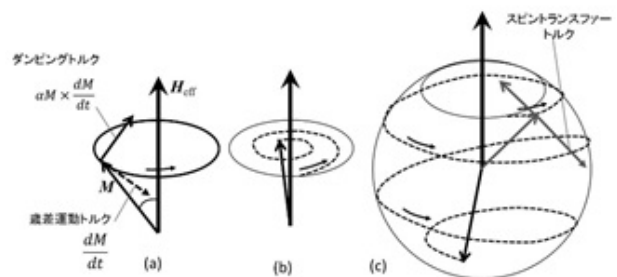


図10 スピン移行トルクと歳差運動

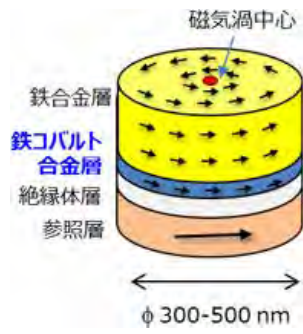


図 11 磁気渦型スピントルク発振素子の模式図

もし、この磁気モーメントが、ダンピングトルクを丁度打ち消すような方向のスピンの移行トルクを伝導電子スピンから受け取ると、歳差運動はいつまでも続きます。これがスピントルク発振素子(STO)です。図 11 は産総研が開発した磁気渦型 STO 素子を模式的に描いたものです<sup>16)</sup>。スピントルク発振素子は、ハードディスクのさらなる記録密度向上のために研究されているマイクロ波アシスト磁気記録(MAMR)用の発振器として期待されています。

### 9. スピン流が開く新しい物理

電荷の流れである電流に対応して、スピンの流れであるスピン流が存在するはずですが。たとえば、図 12 に示すように、強磁性体(たとえば Fe) に非磁性体(たとえば Al) を付けて電圧を加えることを考えましょう。

Fe の伝導電子は↑スピンの電子密度  $n_{\uparrow}$  が↓スピンの電子密度  $n_{\downarrow}$  より多いので、Al に流れ込んだところでは、↑スピン電流密度  $J_{\uparrow}$  の方が下向きスピン電流密度  $J_{\downarrow}$  より大きく、 $J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$  で定義されるスピンの流れが生じます。しかし、Al など非磁性金属の定常状態では、↑スピンの電子密度  $n_{\uparrow}$  と↓スピンの

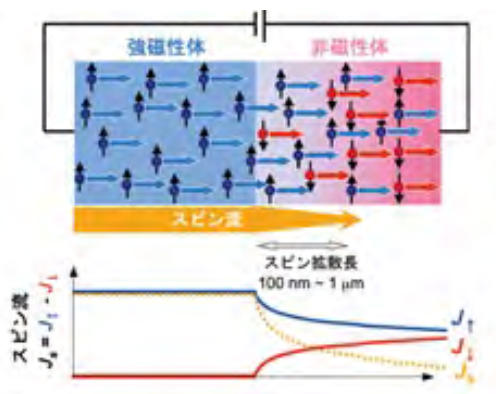


図 12 強磁性体と非磁性体の界面に存在するスピン流

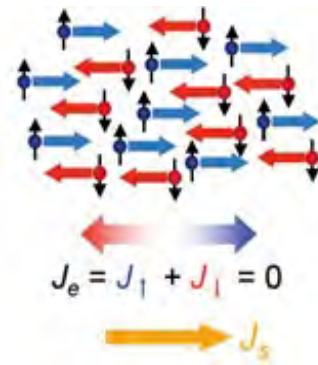


図 13 純スピン流

電子密度  $n_{\downarrow}$  は等しいので、あるスピン拡散長  $\lambda_s$  の距離(100nm の程度)だけスピン流が存在します。

図 13 に示すように、↑スピンの電子が右方向に進み↓スピンの電子が左方向に進むとすれば、電荷の流れとしての電流は流れませんが、スピンだけを見ると、↑スピンは右側に、↓スピンは左側に流れるので、 $J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$  で定義されるスピン流は右に向かって流れます。このように電流を伴わないスピンの流れを純スピン流と呼びます。

### 10. スピンホール効果と逆スピンホール効果

図 14 左に示すように Pt などスピン軌道相互作用の大きな金属に電子を流すと上向きスピンの電子と下向きスピンの電子の流れがスピン軌道相互作用で逆に曲げられ、電流と垂直の方向にスピン流が生じます。これをスピンホール効果と呼びます<sup>17)</sup>。

一方、右図のように何らかの形でスピン流が Pt などに流れ込むと、スピン流と垂直方向に電場を生じます。この現象を見出した齋藤は、逆スピンホール効果と名付けました<sup>18)</sup>。逆スピンホール効果を使うことによって、さまざまなスピン流を電圧に変換して観測できるようになりました。

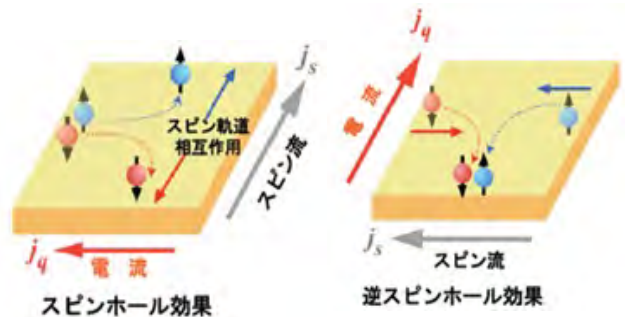


図 14 スピンホール効果と逆スピンホール効果

## 11. スピンゼーベック効果とスピン量子整流

強磁性体に温度勾配をつけると熱流によるスピンの流れが生じます。このスピン流をスピン軌道相互作用の大きな金属に注入すると、逆スピンホール効果によって電圧に変換することができます。これをスピンゼーベック効果と呼びます。内田らは、図 15 の上図に示すように、温度勾配をつけたパーマロイに Pt 電極を付けることによって、この効果の観測に成功しました<sup>19)</sup>。図 15 の下図右に示すように、温度勾配の低温側と高温側でスピンゼーベックの符号が反転しています。

強磁性体としては、パーマロイなどの金属だけでなく、磁性ガーネットのような絶縁性の磁性体でも観測されます<sup>20)</sup>。この場合のスピン流に電子の流れは関与せず、磁性原子の局在スピンの振動が波として伝播するスピン波スピン流と考えられています。

電流は時間を反転すると逆方向に流れますが、スピン流は時間反転対称性がないので変わりません。物質のランダムな運動をスピン流として一方向に整えれば、外部から大きなエネルギーを加えることなく、別のエネルギーに変換したり情報処理したりできるようになります。

管に液体金属を流すだけで、管の壁付近で液体金属中に渦運動ができ、電気エネルギーを取

り出せるという、驚くべき現象も発見されています<sup>21)</sup>

## 12. 終わりに

スピントロニクス領域で見出された数々の基礎物理法則は、新たなデバイス開発への道筋を示しており、次世代の革新的デバイス技術の芽として熱い視線を浴びています。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。理論と実験がかみ合っ、新しい世界が開かれる予感を感じます。

## 参考文献

- 1) P. Grünberg, et al.: Phys. Rev. Lett. 57, 2442 (1986).
- 2) M.N. Baibich, et al.: Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- 3) G. Binasch, et al.: Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- 4) B. Dieny, et al.: J. Appl. Phys. 69, 4774 (1991)
- 5) T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139, L231 (1995).
- 6) J.S Moodera, et al.: Phys. Rev. Lett. 24, 3273 (1995)
- 7) S. Maekawa, et al.: IEEE Trans. Magn. MAG-18 707 (1982).
- 8) S. Yuasa, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 43 L558 (2004).
- 9) S Yuasa, et al.: Nature Mat.3, 868 (2004)
- 10) S.S. P. Parkin, et al.: Nature Mater. 3, 862 (2004).
- 11) J. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater. 159, L1 (1996)
- 12) L. Berger: Phys. Rev. B 54 (1996) 9353.
- 13) S. Ikeda et al.: Nature Mater. 9, 721 (2010).
- 14) <https://www.everspin.com/spin-transfer-torque-mram-products>
- 15) S. Fukami et al.: Nature Mater. 15, 535 (2016).
- 16) [https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2016/pr20161216/pr20161216.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20161216/pr20161216.html)
- 17) M.I. Dyakonov et al.: JETP Lett. 13 467 (1971)
- 18) E. Saitoh et al.: Appl. Phys. Lett. 88, 182509 (2006).
- 19) K. Uchida et al.: Nature 455, 778 (2008).
- 20) K. Uchida et al.: Appl. Phys. Lett. 97 172505 (2010).
- 21) R. Takahashi et al.: Nature Phys. 12, 52 (2016)

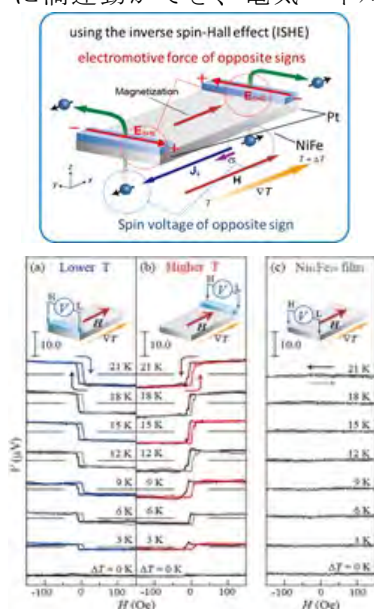


図 15 Pt 電極をつけたパーマロイにおけるスピンゼーベック効果



### 1. はじめに

今回のテーマは「光と磁気」です(文献1)。光が物質を透過するとき、あるいは、物質で反射される時、磁場によって光の状態が変化を受ける効果を磁気光学効果と呼びます。透過光の磁気光学効果がファラデー効果です。反射光の磁気光学効果が磁気カー効果です。磁石と聞くと、光が通らないというイメージを受けるかもしれませんが、光ファイバー通信用で光を一方通行にする光アイソレータには赤外線が透過する磁石である磁性ガーネット結晶が使われています。今回の基礎講座では、磁気光学効果の原理と応用について説明します。

### 2. 19世紀に発見された磁気光学効果

電気化学で化学分野の方にもおなじみの英国の科学者ファラデーは、光は電磁波であるから光も磁気の影響を受けるはずだと考え、図1に示すように、ガラス棒に光路と平行に磁場を加える実験をしました。すると、入射光の直線偏光が回転することを見出しました。ガラスに限らず多くの物質を磁場中に

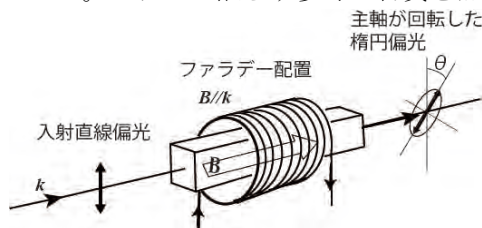


図1 ファラデー効果の説明図(文献1)

置くと直線偏光が回転します。これを磁気旋光とよび、回転角をファラデー回転角とよびます。出射光は正確には主軸が回転した楕円偏光です。楕円偏光を作る性質を磁気円二色性とよびます。磁気旋光と磁気円二色性をあわせてファラデー効果といいます。

ガラスのように自発磁化を持たない物質のファラデー回転角 $\theta_F$ は磁場 $H$ と光路長 $l$ に比例するので、

$$\theta_F = V l H \quad (1)$$

と書くことができます。ここに比例係数 $V$ はヴェルデ定数とよばれます。表1にいくつかの物質のヴェルデ定数を掲げます。例えば、長さ1mのガラス棒に100 A/m(=1.26 Oe)の磁場をかけたときのファラデー回転角は2.4minです。90°の回転角を得るには、

表1 いくつかの非磁性物質のヴェルデ定数(文献2)  
測定波長(\*)546.1 nm, 他は589.3 nm

状態	媒体	$V(\text{minA}^{-1})$
気体	酸素 $\text{O}_2$	$7.598 \cdot 10^{-6}$
	窒素 $\text{N}_2$	$8.861 \cdot 10^{-6}$
	メタン $\text{CH}_4$	$2.415 \cdot 10^{-5}$
液体	エチルアルコール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1.41 \cdot 10^{-2}$
	水 $\text{H}_2\text{O}$	$1.645 \cdot 10^{-2}$
	クロロホルム $\text{CHCl}_3$	$2.06 \cdot 10^{-2}$
固体	蛍石 $\text{CaF}_2$	$1.12 \cdot 10^{-2}$
	水晶 $\text{SiO}_2$ (//c-axis)	$2.091 \cdot 10^{-2}$
	クラウンガラス	$2.4 \cdot 10^{-2}$
	塩化銅 $\text{CuCl}$ (*)	$2.5 \cdot 10^{-1}$
	硫化亜鉛 $\text{ZnS}$	$2.84 \cdot 10^{-1}$

225kA/m(=2,835 Oe)の磁場が必要です。

### 3. 強磁性体の磁気光学効果

表2は強磁性体やフェリ磁性体の磁気飽和状態での光路長1cmあたりのファラデー回転角を示したも

のです。磁氣的に飽和した鉄のファラデー回転は1 cmあたり38万度に達します。旋光角の飽和値は物質定数です。もちろん1 cmもの厚さの鉄を光は透過しませんが、薄膜を作ればファラデー回転を観測することが可能なのです。例えば30 nmの鉄薄膜では光は約70%透過し旋光角は約1°となります。

Fe, Co, Ni, MnSb, MnBiはいずれも金属強磁性体なのでバルクでは光が透過しません。磁性ガーネット (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Gd<sub>2</sub>BiFe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)、オルソフェライト (YFeO<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub>) などではバンドギャップがあり光が通りますが、Fe<sup>3+</sup>イオンの配位子場遷移により可視光が吸収され、赤外光が透過します。このほかCrBr<sub>3</sub>, EuO, CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のいずれも光が通ります。

強磁性体の磁気飽和時の旋光角は物質定数ですが、飽和していない場合には、巨視的な磁化に関する量となります。従って、ファラデー効果を用いて磁化曲線を測ることができます。

軟磁性体では、保磁力が小さく、初磁化曲線の直線性がよいので、ファラデー回転角が外部磁場に比例するので、比例係数からヴェルデ定数を定義して使うことがあります。

表2 代表的な磁性体のファラデー回転角(文献1)

物質名	旋光角 (deg/cm)	測定波長 (nm)	測定温度 (K)	印加磁場 (T)
Fe	3.825 · 10 <sup>5</sup>	578	室温	2.4
Co	1.88 · 10 <sup>5</sup>	546	室温	3
Ni	1.3 · 10 <sup>5</sup>	826	120	0.27
MnSb	2.8 · 10 <sup>5</sup>	500	室温	
MnBi	5.0 · 10 <sup>5</sup>	633	室温	
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2.5 · 10 <sup>2</sup>	1150	100	
Gd <sub>2</sub> BiFe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1.01 · 10 <sup>4</sup>	800	室温	
YFeO <sub>3</sub>	4.9 · 10 <sup>3</sup>	633	室温	
NdFeO <sub>3</sub>	4.72 · 10 <sup>4</sup>	633	室温	
CrBr <sub>3</sub>	1.3 · 10 <sup>5</sup>	500	1.5	
EuO	5.0 · 10 <sup>5</sup>	660	4.2	2.08
CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	3.8 · 10 <sup>3</sup>	1000	4	0.6

#### 4. 磁気カー効果

磁気光学カー効果は、光が磁性体による反射されるときに受ける何らかの効果のことです。磁気光学カー効果には、図2に示すように(a)極カー効果、(b)縦カー効果、(c)横カー効果の3種類あります。

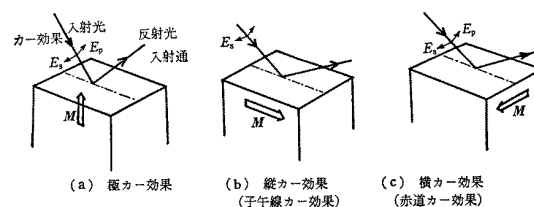


図2 3種類の磁気光学カー効果

極カー効果は磁化が反射の法線方向に向いている場合、縦カー効果は磁化が入射面内にある場合です。一般には入射した直線偏光は楕円偏光になり楕円の長軸がもとの偏光方向から回転します。このときの回転角をカー回転角、楕円偏光の短軸と長軸の比をカー楕円率角とよびます。横カー効果は磁化が入射面に垂直の場合で、偏光の回転は起きず、磁化の向きに依存して反射光強度が変化します。表3には、代表的な強磁性体の極カー効果の回転角 $\theta_K$ をまとめたものです。カー回転角はあまり大きくありません。

表3 代表的な磁性体の極カー回転角(文献1)

物質名	カー回転角 (deg)	測定波長 (nm)	測定温度 (K)	印加磁場 (T)
Fe	0.87	1653	室温	
Co	0.85	2000	室温	
Ni	0.19	400	室温	
Gd	0.16	288	室温	
MnBi	0.70	652	室温	
CoS <sub>2</sub>	1.1	1550	4.2	0.4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.32	1240	室温	
CrBr <sub>3</sub>	3.5	428	4.2	
EuO	6	590	12	
USb <sub>0.8</sub> Te <sub>0.2</sub>	9	1550	10	4.0
CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	4.5	1771	80	
a-GdCo	0.3	652	室温	
PtMnSb	2.1	708	室温	1.7

ません。FeもCoも $\theta_K$ は1°より小さな値です。

#### 5. 自然活性と磁気光学効果

水晶やブドウ糖液に直線偏光を入射すると、偏光が回転します。これを自然旋光性といいます。酒石酸の水溶液に直線偏光を入射すると楕円偏光になりますが、この性質を円二色性(CD)といいます。有機化学の分野ではキラリティを決めるのにCDが使われています。旋光性と円二色性をあわせて光学活性と呼びます。物質の分子構造などによって生じる光学活性を自然活性と呼びます。

ブドウ糖には右旋（光に向かってみたときに時計方向に旋光）と左旋（反時計方向に旋光）がありますが、4wt%の左旋ブドウ糖水溶液 10cm を波長 589.3nm の光が通過したときの旋光角は 94.4° です。

自然活性とファラデー効果はどのような違いがあるのでしょうか。図 3 は自然旋光性とファラデー回転のちがいを示すものです。自然旋光性では(a)に示すように、直線偏光がブドウ糖液を進むと光の電場ベクトルが回転しますが、鏡で反射させると戻り光は逆方向に回転し元に戻ってしまいます。このような性質を「相反性」といいます。

一方、磁場中の物質を通してファラデー回転を受けた電場ベクトルが鏡で反射され、再びファラデー

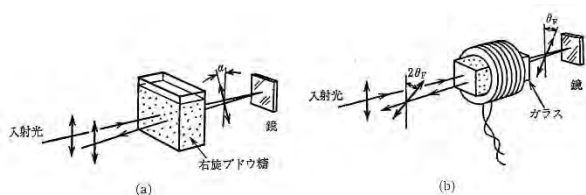


図 3 (a) 自然旋光性と (b) ファラデー回転 (文献 1)

回転を受けると、図(b)のように、戻り光の電場ベクトルは 2 倍の回転を受けます。これを「非相反性」といいます。

## 6. 旋光性と円二色性はなぜ起きるか

図 4 は旋光性と円二色性がなぜ起きるかを示す図です。直線偏光の電場ベクトルは図 4(a) の上下方向に直線的に振動していますが、振幅と回転速度が同じで回転方向だけ異なる右円偏光 R ベクトルと左円偏光 L に分解することができます。

図 4(b) のように、物質中で、L ベクトルと R ベクトルの位相角に違いがあると、合成ベクトルの軌跡は、入射光の偏光方向から傾いた直線偏光となります。右円偏光の位相角を  $\theta_+$ 、左円偏光の位相角を  $\theta_-$  とすると、その傾き  $\theta_F$  は

$$\theta_F = -(\theta_+ - \theta_-)/2 \quad (2)$$

となります。これが旋光性です。光の角振動数  $\omega$ 、右・左円偏光に対する屈折率をそれぞれ  $n_+$ 、 $n_-$ 、光路長  $l$  とすると、位相角は  $\theta_{\pm} = \omega n_{\pm} l / c$  なので

$$\theta_F = -\omega \Delta n l / 2c \quad (3)$$

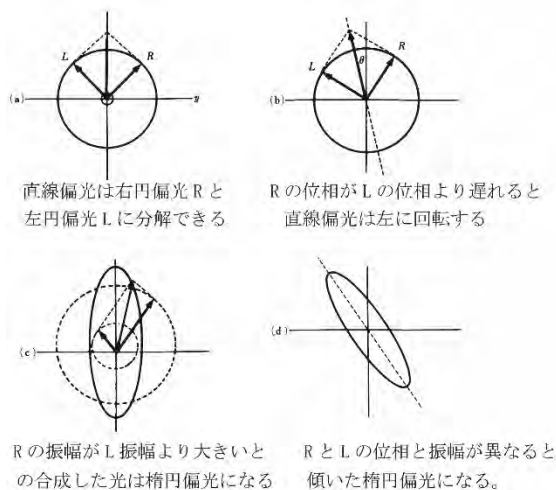


図 4 旋光性と円二色性の説明図 (文献 1)

となり、右・左円偏光の屈折率の差  $\Delta n = n_+ - n_-$  が回転角を与えることがわかります。

一方、図 4(c) のように R ベクトルと L ベクトルの振幅に違いがあると、合成ベクトルの軌跡は楕円を描きます。この性質を円二色性と呼びます。楕円の短軸と長軸の比の逆正接を楕円率角  $\eta_F$  といいます。

R ベクトルの振幅を  $E_+$ 、L ベクトルの振幅を  $E_-$  とすると楕円率角  $\eta_F$  は、

$$\eta_F = \tan^{-1}\{(E_+ - E_-)/(E_+ + E_-)\} \quad (4)$$

で与えられます。光の角振動数  $\omega$ 、右左円偏光に対する消光係数をそれぞれ  $\kappa_+$ 、 $\kappa_-$ 、光路長  $l$  とすると、

$$\eta_F = \left( e^{-\frac{\omega \kappa_+ l}{c}} - e^{-\frac{\omega \kappa_- l}{c}} \right) / \left( e^{-\frac{\omega \kappa_+ l}{c}} + e^{-\frac{\omega \kappa_- l}{c}} \right) \approx -\frac{\omega \Delta \kappa}{2c} l \quad (5)$$

ここに  $\Delta \kappa = \kappa_+ - \kappa_-$  は右左円偏光の消光係数差です。このように、左右円偏光に対する屈折率の差が旋光性を与え、消光係数の差が円二色性を与えます。

## 7. 磁気光学効果の電磁気学による説明

磁気光学効果は、磁場中の物質において、右・左円偏光に対する屈折率および消光係数に差が生じる現象です。これを説明するために誘電率のテンソルを導入します。電磁気学になじみのない読者は、結果の式(9)まで読み飛ばしていただいても結構です。

等方性の物質に磁場が光の進行方向(z 方向)に加わり、磁化  $\mathbf{M}$  が生じたとします。光の電場ベクトル  $\mathbf{E}$  は z 軸に垂直な面内にあるとし、このとき物質に生じる電束密度を  $\mathbf{D}$  は

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{E} \quad (6)$$

の式で表されます。

ここに、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、( ) 中の 3 行 3 列の行列は比誘電率テンソルです。

磁場によって物質内に磁化  $\mathbf{M}$  が生じたとすると、(6) 式のテンソルの対角成分  $\epsilon_{xx} = \epsilon'_{xx} + i\epsilon''_{xx}$  および  $\epsilon_{zz} = \epsilon'_{zz} + i\epsilon''_{zz}$  は  $\mathbf{M}$  の偶数次のべき級数で展開できます。一方、非対角成分  $\epsilon_{xy} = \epsilon'_{xy} + i\epsilon''_{xy}$  は  $\mathbf{M}$  の奇数次のべき級数で展開できます。このときマクスウェルの方程式は下の 2 式で表されます。

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

$e^{-i\omega(t-Nz/c)}$  の形で時間・空間に依存する電場  $\mathbf{E}$ 、磁場  $\mathbf{H}$  を考えます。  $N$  は複素屈折率で屈折率  $n$  と消光係数  $\kappa$  を使って  $N=n+i\kappa$  と表されます。

式(7)に代入すると  $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{H}$  についての固有方程式が得られ、解くと  $N$  の固有値として次式を得ます。

$$N_{\pm}^2 = \epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy} \quad (8)$$

差を取ると

$$(N_+^2 - N_-^2)/2 = N\Delta N = i\epsilon_{xy} = -\epsilon''_{xy} + i\epsilon'_{xy}$$

$$\Delta N = \Delta n + i\Delta\kappa = \frac{-\epsilon''_{xy} + i\epsilon'_{xy}}{n + i\kappa}$$

ファラデー回転とファラデー楕円率は、透明領域で用いるので  $\kappa=0$  として次式のように誘電率テンソルの非対角要素  $\epsilon_{xy}$  で表されます。

$$\begin{aligned} \theta_F &= \omega\epsilon''_{xy}l/2nc \\ \eta_F &= -\omega\epsilon'_{xy}l/2nc \end{aligned} \quad (9)$$

## 8. 誘電率の量子論

誘電率は、外部から高周波の電界という摂動を加えたときに電気分極がどのような応答を示すかを与えるものです。摂動を受ける前の物質では、正電荷（原子核）と負電荷（電子雲）の分布の中心が一致しています。ここに外部から電磁波が入ると、その電界の摂動によって電子雲の分布が変形するので、正電荷と負電荷の分布の中心がずれます。これによって電気分極が生じます。電磁波の電界はプラスマイナスに振動していますから、電気分極もそれに合わせて振動します。

電気分極をもたらしている電子雲の分布の変形

を図 5 に従って量子論によって解釈してみましょう。摂動を受ける前の物質中の電子の固有状態は、飛び飛びのエネルギー固有値を持ついくつかの波動関数

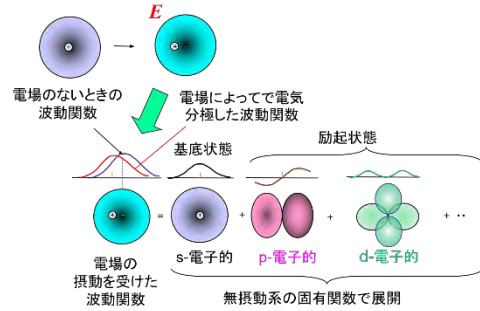


図 5 電気分極の量子論による解釈 (文献 3)

$|0\rangle$ ,  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle \dots$  で表されますが、通常は基底状態  $|0\rangle$  にあって、原子核のまわりに偶関数的な分布をしています。エネルギー準位の差のエネルギーをもつ光を吸収すると励起状態の波動関数  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  に遷移しますが、このとき波動関数の形が変わります。

エネルギー的に励起状態には届かない光を受けた場合にはリアルな遷移は起きないで、光の電界の摂動を受けて、励起状態  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle \dots$  の波動関数が基状態に底状態の波動関数  $|0\rangle$  に混じることによって電子雲の形が変形するのです。これによって電気分極が誘起されると考えるのです。励起状態の混じりやすさは、基底状態  $|0\rangle$  と励起状態  $|i\rangle$  との間の電気双極子遷移確率  $|\langle 0|x|n\rangle|^2$  に比例し、光のエネルギー  $\omega$  から基底状態  $|0\rangle$  と励起状態  $|n\rangle$  のエネルギー差  $\omega_{n0}$  を引いたものに反比例します。

計算の詳細は参考書に譲り、エネルギーがとびとびの準位で与えられるような局在電子系にける誘電率の対角成分は、

$$\epsilon_{xx}(\omega) = 1 - \frac{N_0 q^2}{m\epsilon_0} \sum_n \frac{(f_x)_{n0}}{(\omega + i/\tau)^2 - \omega_{n0}^2} \quad (10)$$

と、ローレンツ振動子の式と同じ形で表すことが出来ます。ここに  $(f_x)_{n0}$  は基底状態  $|0\rangle$  から励起状態  $|1\rangle$  への電気双極子遷移の振動子強度で

$$(f_x)_{n0} = \frac{2(m\omega_{n0})}{\hbar e^2} |\langle 0|x|n\rangle|^2 \quad (11)$$

によって表されます。

一方、非対角成分  $\epsilon_{xy}$  は、図 6 に示すように右まわり、左まわりに回転する円偏光電場の摂動によって、軌道角運動量  $l_z$  を持たない基底状態に、軌道角



運動量子数  $l_z$  が 1、または -1 であるような励起電子の回転する電子状態がバーチャルに混じり込んで来ることによって生じます。式を使って表すと、

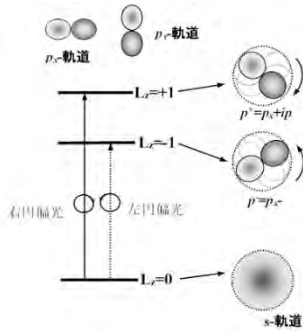


図 6 軌道角運動量の変化を伴う遷移の選択則(文献 3)

$$\epsilon_{xy}(\omega) = \frac{iN_0q^2}{2m\epsilon_0} \sum_n \frac{\omega_{n0}\{(f_+)_{n0} - (f_-)_{n0}\}}{\omega\{(\omega+i/\tau)^2 - \omega_{n0}^2\}} \quad (12)$$

のようにローレンツ型の分散曲線で表されます。ここに  $(f_+)_{n0}$ 、 $(f_-)_{n0}$  はそれぞれ基底状態  $|0\rangle$  と励起状態  $|n\rangle$  との間の直線偏光、右円偏光および左円偏光に対する電気双極子遷移の振動子強度で、

$$(f_{\pm})_{n0} = \frac{m\omega_{n0}|\langle 0|x \pm iy|n\rangle|^2}{\hbar e^2} \quad (13)$$

で与えられます。 $\langle 0|x \pm iy|n\rangle$  は基底状態  $|0\rangle$  と励起状態  $|n\rangle$  との間の円偏光による遷移行列です。+ が右円偏光、- が左円偏光に対応します。磁化は、選択則を通じて振動子強度の差  $\{(f_+)_{n0} - (f_-)_{n0}\}$  に影響を与え、磁気光学効果をもたらすのです。

式(10)から、誘電率の対角成分の実数部は分散型、虚数部は吸収型のスペクトルを示すことがわかります。一方、非対角成分について、式(12)を見ると、対角成分とは逆に実数部が吸収型、虚数部が分散型になっています。

一例として、図 7(a)に示すような電子構造を考えます。基底状態の軌道角運動量  $L=0$ 、励起状態の軌道角運動量  $L=1$  とします。磁化のないとき、右円偏光と左円偏光に対する遷移の差がないので磁気光学効果は生じません。スピン軌道相互作用によって、

励起状態の軌道縮退が解け、図 7(a)右図に示すように右円偏光による遷移の中心の振動数  $\omega_1$  と左円偏光による遷移の中心の振動数  $\omega_2$  が異なってきます。

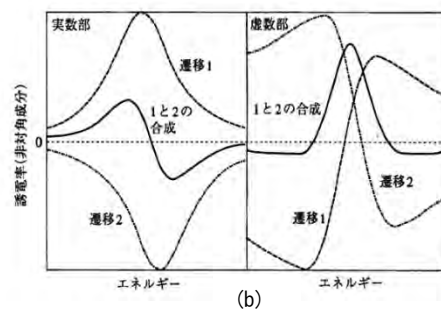
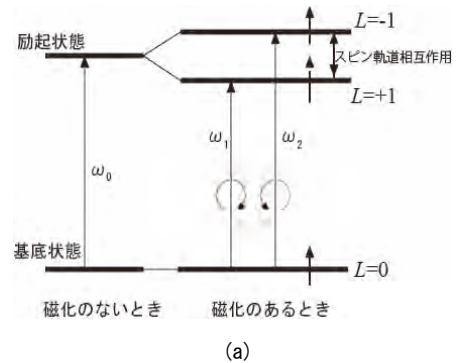


図 7 スピン軌道分裂と磁気光学効果

これによって、図 7(b)に示すように、誘電率テンソルの非対角成分のスペクトルは、実数部は分散型、虚数部は左右に翼のあるベル型になるのです。

## 9. 光通信と光アイソレータ

あらゆるものがインターネットに繋がる IoT 時代を迎え世界の情報量は 2013 年の 4ZB(ゼタバイト =  $10^8$  バイト)から 2020 年中には 40ZB を超えると予想されています。インターネットを支えているのは光ファイバー通信です。図 8 は、光ファイバー通信のしくみを表す概略図です(文献 4)。さまざまな情報機器からの電気信号は、半導体レーザーによって光信号に変換され、光ファイバーによって長距離先まで伝達されます。この光信号はフォトダイオードで受信され、電気信号に変換して情報機器に伝達されます。光ファイバー網の分岐点やさまざまな光学素子

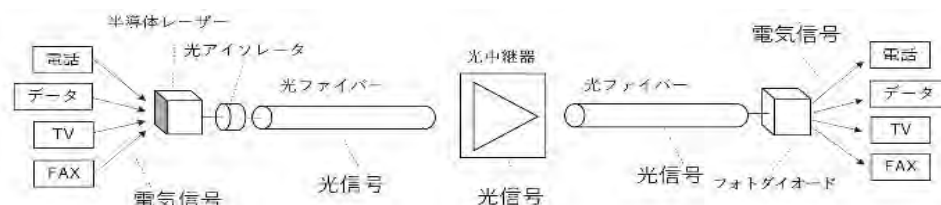


図 8 光ファイバー通信のしくみ(文献 4 にもとづく)

から反射された戻り光が半導体レーザーに入射する

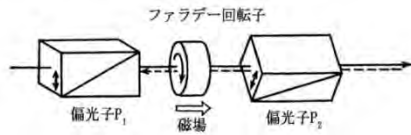


図9 光アイソレータのしくみ (文献1)

とノイズが発生し通信に使えません。戻り光をカットして光を一方通行にするのが光アイソレータです。

図9に示すように、光アイソレータは、偏光軸が45°傾いた2つの偏光子P<sub>1</sub>とP<sub>2</sub>でファラデー回転子をはさんだ構成になっています。ファラデー回転子としては、磁性ガーネット結晶が使われています。永久磁石を用いて飽和磁化状態とし、レーザー光の波長において直線偏光が45°回転するよう光路長が調整されています。図のように入射光は偏光子P<sub>1</sub>によって直線偏光にされ、ファラデー旋光子Fを透過します。入射直線偏光はこの旋光子によって正確に45°の回転を受け、透過方向が鉛直から45°傾けておかれた第2の偏光子(検光子)P<sub>2</sub>を通してファイバー光学系に導かれます。戻り光はさまざまな偏光成分をもっていますが、このうち鉛直から45°傾いた成分のみがP<sub>2</sub>を透過します。この偏光成分は、旋光子Fによってさらに45°の旋光を受けて、P<sub>1</sub>の透過方向とは垂直に向いた偏光となるため、光源側には光が戻らないのです。

### 10. 磁気光学による磁区と磁場のイメージング

磁気光学効果を使って磁区を観察することができます。この方法は、磁気力顕微鏡(MFM)やローレンツ電子顕微鏡に比べると、空間分解能に劣るものの、試料表面で反射された光の偏光状態から試料の磁化情報を得るという方法のため、測定の簡便性、迅速性で優位性があります。試料が光を透過する場合はファラデー効果を、透過しない場合は、カー効果(磁化の向きが試料表面に垂直の場合は極カー効果を、面内の場合は縦カー効果)を用います。

図10は縦カー効果の測定原理です。反射偏光は検光子で磁区のコントラストに変換されます(文献5)。磁気カー効果の旋光角は、4節で述べたようにあまり大きくありません。図11に示す円偏光変調法を用いると高感度のイメージを観測することができ

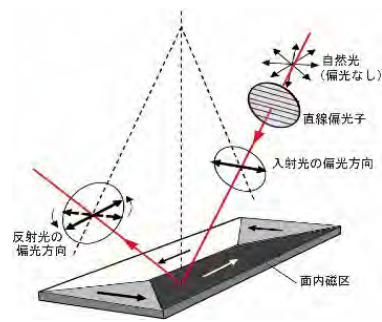


図10 縦カー効果を用いた面内磁区のイメージング (文献5)

ます(文献6)。

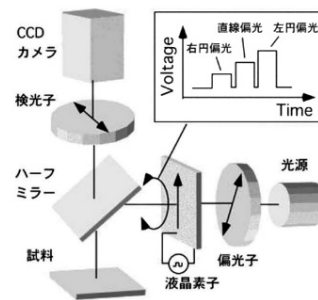


図11 円偏光変調法を用いた高感度磁気イメージング(文献6)

液晶素子に加える電圧を変化させ、右円偏光(RCP), 直線偏光(LP), 左円偏光(LCP)の3枚の光学像をCCDカメラで撮影し画像上のすべての点において、同じ位置のピクセルの光強度 $I_{RCP}$ ,  $I_{LP}$ ,  $I_{LCP}$ を用いて、ファラデー効果およびカー効果ともに回転角 $\theta$ と楕円率 $\eta$ を次式で計算します。

$$\theta = \frac{2I_{LP} - (I_{RCP} + I_{LCP})}{2(1 - \eta^2)(I_{RCP} + I_{LCP})} \quad (14)$$

$$\eta = \frac{I_{RCP} - I_{LCP}}{2(I_{RCP} + I_{LCP})} \quad (15)$$

こうして得られた $\theta$ と $\eta$ から画像を再構成することによって、回転角と楕円率の画像が得られます。図12にこの顕微鏡で観察したY<sub>2</sub>BiFe<sub>4</sub>GdO<sub>12</sub>薄膜の

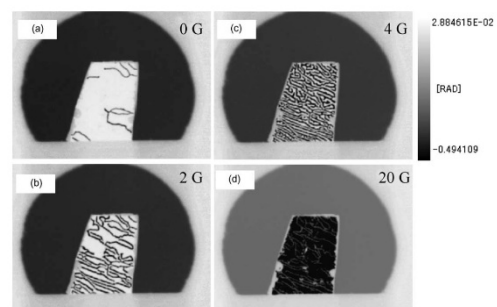


図12 Y<sub>2</sub>BiFe<sub>4</sub>GdO<sub>12</sub>に磁場を印加したときの磁区の変化 (文献7)

磁区が磁場によって成長していく様子です(文献7)。

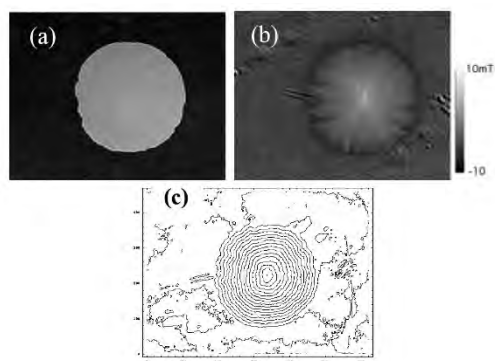


図13 MgB<sub>2</sub>の円形パターンに磁束が侵入する様の画像 (a) 転写膜なし、(b) 転写膜あり、(c) 電流分布の計算結果 (文献8)

また、この磁気光学顕微鏡と、透明で磁気光学効果の大きな磁気転写膜を組み合わせることによって、磁場分布の測定が可能で、磁気転写膜に磁場分布を転写し、磁気光学効果を利用して可視化するというものです。転写膜としてMOD法で作製したBi添加イットリウム鉄ガーネット薄膜を使って、定量的な磁場分布測定に成功しています。

図13に、超伝導体MgB<sub>2</sub>に磁束が侵入する様子をこの方法で観察したものを示します。(a)は転写膜がないときの画像、(b)は転写膜を透過した画像です。試料に侵入したわずか10mT (=100 ガウス)の磁束が観測されています。(c)は(b)からビオサバルの法則を使ってMgB<sub>2</sub>内部に誘起された電流分布を画像化したものです(文献8)。

## 11. 終わりに

基礎講座「磁石に親しもう」の最終回として、「光と磁気」を取り上げました。本稿では光と磁気の間接関係のうち、磁気光学効果に絞って、その原理を解説しましたが、やや難解だったかと存じます。詳しく知りたい方は、拙著(文献1)をご参照ください。光が透過する磁石である磁性ガーネットは光ファイバー通信を支える縁の下の力持ちです。また、磁気光学効果を用いた磁区観察や、転写膜を使った

磁場のイメージングについても紹介しました。

本稿では、光と磁気の間接関係のうち、光磁気記録について紹介できませんでした。この技術は、MOディスクとして実用化されました(文献9)。MOディスクは記録容量の少なさから最近使われなくなりましたが、光磁気技術はハードディスクの記録密度の限界を突破する光アシスト磁気記録(HAMR)の基礎技術として、再評価されています。

「光と磁気」の研究対象には、「非線形磁気光学効果」や「近接場磁気光学」などの新しい分野が加わりました(文献10)。最近では、「光とスピン」へとさらなる発展を遂げつつあります(文献11)。

6回にわたって基礎講座「磁石に親しもう」を連載しました。現代化学の読者が、磁性に関心を持って頂くきっかけになれば幸いです。

## 参考文献

1. 佐藤勝昭 著、「光と磁気(改訂版)」朝倉書店(2001)。
2. 国立天文台編「理科年表」丸善(1990)。
3. 佐藤勝昭 著、「磁気工学超入門」第4章4.2, 共立出版(2014)。
4. 西村憲一・白川英俊 著、「やさしい光ファイバ通信」, オーム社(2003)。
5. 竹澤昌晃, 電気学会論文誌A **129** [9] 565 (2009)。
6. 石橋隆幸, 光学 **42** [1] 13 (2013)。
7. R. Zhao et al., Applied Surface Science **223**, 73 (2004)。
8. K. Sato and T. Ishibashi, IEEJ Trans **EIS 124** [1] 1 (2004)。
9. 佐藤勝昭他 著, 「光磁気ディスク材料」工業調査会(1993)。
10. 菅野暁・小島憲道・佐藤勝昭・対馬国郎 編, 「新しい磁気と光の科学」第6章、第8章 講談社サイエンティフィク(2001)。
11. 佐藤勝昭, 0 plus E **35** [7] 704 (2013)。

# 「ナノテクノロジープラットフォームのさらなる発展をめざして」

1,2佐藤勝昭

<sup>1</sup>ナノテクノロジープラットフォーム・プログラムディレクター

<sup>2</sup>東京農工大学名誉教授

183-8538 東京都府中市晴見町3-8-1

## 要旨

本講演では文部科学省のすすめるナノテクノロジープラットフォーム事業の概略について述べ、この事業が科学技術コミュニティに設備共用の文化を定着させ、多くの秀でた成果を生み出していることを概説するとともに、さらなる今後の発展にむけての問題提起をする。

## I. はじめに

先進的で高度な微細構造解析装置・微細加工装置は、Society5.0をめざすIoTデバイスの開発などにはなくてはならない研究インフラであるが、その高度化とともに価格が高額になり、もはや通常の研究予算では購入できなくなっており、一部の国立研究機関・大学・研究室のみに偏在しその他の研究者に開放されてこなかった。また、これらの装置を維持するには高度の技術をもった専門の人材が必要であるが、大学・研究機関はこうした人材を維持することが困難になってきた。さらに、オープンイノベーション時代を迎え自前主義を捨てた大企業からも、公的資金で整備された高度のナノテク装置を利用したいという要望が強くなってきた。海外では、米国のNNCIに代表されるようなナノテクインフラ拠点ネットワークが整備され、装置を共用することで世界中の企業が集い、研究開発を進めており、わが国も、国の研究開発予算の大幅増が期待できない昨今、装置と知の共用による新しい研究開発文化を根付かせることが求められてきた。

このような状況を受けて、平成24年文部科学省はナノテクノロジープラットフォーム事業を発足した。本事業は、前身のナノ支援、ナノネットワーク事業を発展的に継承する形で、ナノテクノロジーの最先端の研究設備とその活用のノウハウを有する機関が緊密に連携して、設備の共用体制の構築を共同で進める10年間のプロジェクトである。各拠点は質の高い支援を行っており、わが国の研究者コミュニティになくてはならない研究インフラとして定着しつつある。

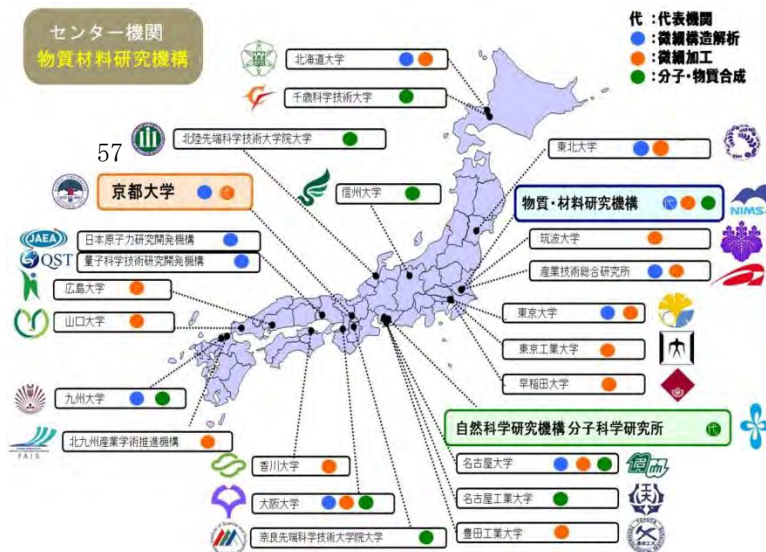


Fig.1 ナノテクノロジープラットフォーム参画機関

## II. ナノテクノロジープラットフォームの現状と課題

ナノプラットはFig.1に示すように、微細構造解析、微細加工、分子物質合成の3つのプラットフォームからなり、それぞれ十数ヶ所の実施機関と代表機関で構成され、25機関、38拠点が参画している。NIMSがセンター機関を担っており、総合調整・外部連携を受け持っている。登録されているすべての装置とその仕様は、ホームページで検索することができる。

本事業では、産学官の多様な利用者による設備の共同利用を促進し、産業界や研究現場が有する技術的課題の解決へのアプローチを提供するとともに、産学官連携や異分野融合を推進することを目標としている。

Fig.2は、前身のナノネット以来の利用件数の推移である。ナノネット時代は、1,000件程度であった利用件数が、ナノプラットになってから年々増加し最近では約3,000件に達しており、その1/4は企業の利用であることも特筆すべきであろう。

年間の予算規模（委託費）はおよそ16億円であるが、実際の活動規模は、各参画機関による運営費交付金からの充当約18億円や、ユーザーからの利用料約8億円、その他収入約4億円を含めると、この倍以上の46億円規模になっていると見積られる。このうち約45%が装置の運転資金に、約40%が支援に当たる技術スタッフの雇用に当てられている。

本事業から社会に貢献する多数の研究成果が出ている。毎年度末には有識者による委員会で「秀でた利用成果」5-6件と、このうちから最優秀賞が選ばれ、ナノテク総合シンポジウムにおいて表彰される。各年度の最優秀賞に輝いた成果をTable1に紹介する。

技術スタッフの「匠の技」を正當に評価し、キャリア開発を支援するのも本事業の重要なミッションである。平成29年度技術スタッフ表彰において優秀技術賞を受けたのは、東京大学微細構造解析PFの熊本 明仁さん、テーマは「原子分解能STEM-EDSマッピングによる原子カラムの可視化」であった。技術支援貢献賞には、山口大学微細加工PFの岸村 由紀子さんの「電子線リソグラフィを用いたパターン形成技術支援」と、北九州産業学術推進機構微細加工PFの安藤 秀幸、竹内 修三さんの「CMOS集積回路-MEMS試作支援」が選ばれた。

### III. 今後の課題

本事業は、平成29年度に中間評価を受け、事業全体については、非常に高い評価を受けた。ただし、科学技術の新たな成長（Society5.0等に対応した新材料、再生医療等の生命科学に向けた細胞工学等）に合わせてプラットフォームを整備すること、支援の質の向上や新たな支援要請への対応において隘路となっている状況を打開するため、機器の拡充や技術支援者数の増強を図ること、データ科学との連携を行うことなどの注文がついた。これらについてはPD/POペーパーを出して対応を図っている。ナノプラット事業は、「共用の文化」の初めての成功例である。この事業がモデルとなって、他分野への波及が進みつつある。しかし、設備長期使用にとともなう維持費の増加、陳腐化した装置の最新鋭へのリプレース、支援にあたるスタッフの任期付き雇用の問題などが顕在化している。これらについては、国の抜本的かつ継続的な政策を要望したい。

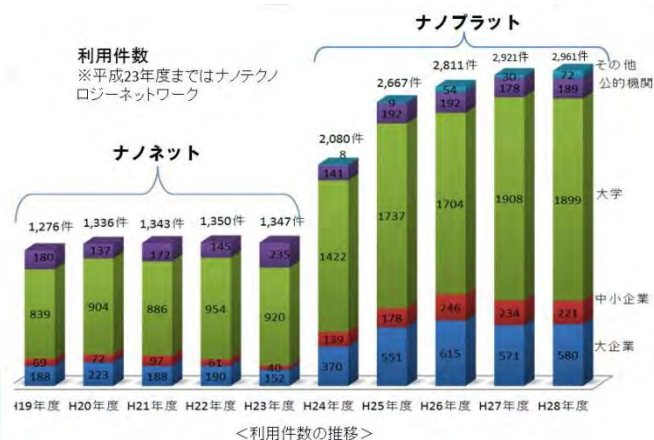


Fig.2 利用件数の推移

Table1 最優秀利用成果

年度	利用成果	ユーザー	実施機関
平成28	トレンチMOS構造を設けたGa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ショットキーバリアダイオード	ノバルクリスタルテクノロジー	NIMS
平成27	指定薬物3,4-ジクロロメチルフェニデートの合成と分析	科警研	分子研
平成26	フッ化物薄膜を用いた真空紫外光源	トクヤマ	名工大
平成25	シリコンエレクトレットマイクロホンの開発	リオン	東北大

## ヘテロエピタキシーの基礎と課題

佐藤勝昭\*

### 1. はじめに -3C-SiC on Si の課題<sup>1)</sup>-

SiC はパワーエレクトロニクスのために最もよく研究されている半導体である。SiC は、四面体結合の Si-C バイレーヤの積層の仕方によって、六方晶系から立方晶系、さらには菱面体晶系におよぶ多形を示す。多形によって Table1 のように多様な物性が生じる。

唯一の立方晶系は SiC バイレーヤの ABCABC 積層の時に生じ閃亜鉛鉱構造をとる。3C-SiC の電子の飽和速度が最も高い。これは対称性が高いことによってフォノン散乱が減少するからとされている。ただ、バンドギャップは全ての多形の中で最も低く絶縁破壊電界も低い。

Si 基板上への立方晶 SiC (3C-SiC) のヘテロエピタキシーが期待されているが、これは製造コスト低減と結晶の面積増大のためである。

しかし、格子パラメータの不整合と熱膨張係数の差によって、デバイス劣化をもたらす結晶欠陥およびウェハーの反りが起きる。3C-SiC エピ膜の結晶性の改善だけでなく、積層欠陥(SF)を減少することも課題である。

ここでは、ヘテロエピタキシー技術をエピタキシーの基礎に立ちかえて概説したい。3C-SiC の課題解決の一助になれば幸いである。

### 2. エピタキシー入門

#### ・エピタキシーとは

エピタキシーとは、基板結晶(下地)の上に基板結晶とある一定の結晶方位関係をもって結晶相を成長させる成長様式である。もともとは、鉱物学の分野で使われていた概念で、Landolt-Börnstein のハンドブックシリーズに、Epitaxial Data of Inorganic and Organic Crystals<sup>3)</sup> というのがあるが、その中で、例えば天然の鉱石の中で閃亜鉛鉱 ( $\alpha$ -ZnS) を基板として、黄銅鉱 (CuFeS<sub>2</sub>)、コベリン (CuS)、キューバ鉱 (CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)、ガレート (CuGaS<sub>2</sub>)、白鉄鉱 (FeS<sub>2</sub>)、黄鉄鉱 (FeS<sub>2</sub>)、磁硫鉄鉱 (Fe<sub>1-x</sub>S)、黄錫鉱 (Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>)、ウルツ鉱 ( $\beta$ -ZnS) などの堆積物が基板と一定の方位関係で成長しているようすが分類整理され収録されているように、自然界ではいろいろなエピタキシーが知られているのである。Table 1 にその抜粋を示す。

Table 1 Si と 3C-SiC, 6H-SiC, 4H-SiC の物性の比較<sup>2)</sup>

物性	Si	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	
バンドギャップ (eV)	1.12	2.23	3.02	3.26	
格子定数 (nm)	0.543	0.436	a=0.309 c=1.512	a=0.309 c=1.008	
絶縁破壊電界 (MV/cm <sup>-1</sup> )	0.3	1.5	3.0	2.8	
室温真性キャリア密度 (cm <sup>-3</sup> )	1x10 <sup>10</sup>	1.5x10 <sup>11</sup>	1.6x10 <sup>6</sup>	5x10 <sup>9</sup>	
電子移動度 (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1350	1000	450 ( $\perp$ c) 100 (//c)	1000 ( $\perp$ c) 1200 (//c)	
正孔移動度 (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	480	50	100	120	
飽和電子速度 (x10 <sup>7</sup> cms <sup>-1</sup> )	1	2.7	1.9	2.2	
熱伝導率 (Wcm <sup>-1</sup> )	1.48	4.9	4.9	4.9	
線膨張係数 (10 <sup>-6</sup> /K)	@300K	2.6	3.8	4.3 ( $\perp$ c)	NA
	@1500K	4.6	5.5		
比誘電率	11.7	9.72	9.7 ( $\perp$ c) 10.2 (//c)	9.7 ( $\perp$ c) 10.2 (//c)	

\* 東京農工大学名誉教授/JST-CRDS 特任フェロー/文科省ナノテクノロジープラットフォームPD

Table 2 自然界に見られるエピタキシーの例

Substrate	Deposit	Crystal plane of substrate	Crystal plane of deposit	Orientation of substrate	Orientation of deposit	Lattice constant (Å) of substrate	Lattice constant (Å) of deposit	Lattice mismatch (%)
$\alpha$ -ZnS (sphalerite)	CuFeS <sub>2</sub> (chalcopyrite)	(110)	(001)	[001]	[130]	5.43	4.15	-23.6
		(100)	(100)	[001]	[001]	10.86	10.32	-5.0
		(111)	(111)	[01 $\bar{1}$ ]	[01 $\bar{1}$ ]	7.68	10.32	-3.3
	CuS (covelline)	(110)	(00 $\bar{1}$ 0)	[001]	[00 $\cdot$ 1]	15.46	16.36	+5.8
		(011)	(0001)	[1 $\bar{1}$ 0]	[1 $\bar{1}$ 0]	3.84	3.80	-1.0
	CuFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (cubanite)	(011)	(001)	[100]	[010]	10.86	11.12	+2.4
	CuGaS <sub>2</sub> (gallate)	(100)	(001)	[001]	[100]	5.43	5.35	-1.5
		(111)	(001)	[01 $\bar{1}$ ]	[110]	3.84	3.79	-1.3
	Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub> (stannite)	(100)	(001)	[001]	[100]	5.43	5.47	+0.7
		(100)	(100)	[001]	[001]	10.86	10.74	-1.1

### ・人工的なエピタキシー

近代的な結晶成長の分野では、何らかの基板の上に人工的に結晶方位の揃った薄膜結晶が成長する様をエピタキシャル成長と称している。当初は directional overgrowth という用語が使われていたが、次第に epitaxial growth という用語に収束していった。ギリシャ語で epi は「上に」を意味する接頭辞、taxis は「整列」、「配向」を意味する語である。

1960 年代になると、半導体産業でシリコンのホモエピタキシーが開発され、基板より純度が高く欠陥も少ない高品質の薄膜結晶の上にトランジスタを作ることができるようになった。また、適切にドーピングした薄膜結晶を積み重ねることによって、よい接合が得られるようになった。

その後、GaAs デバイスの欠陥密度を低下させるために、GaAs 基板上に GaAs をホモエピタキシャル成長させることが一般化した。

### ・ホモエピタキシーとヘテロエピタキシー

成長したい薄膜と下地結晶が同じ場合をホモエピタキシー、異なる場合をヘテロエピタキシーという。ヘテロエピタキシーでは界面の欠陥制御が大きな問題になる。光デバイスの場合、多少の欠陥があってもデバイスとしての動作に問題がないのでヘテロエピタキシーが普通であるが、電子を走らせるデバイスでは、欠陥の少ないホモエピタキシーが好まれる。ホモエピタキシーの例は多くない。実際にはむしろ、成長したい薄膜と下地結晶が異なるヘテロエピタキシーの方が一般的である。先に述べた鉱物の場合にも、自然界でヘテロエピタキシーが起きているのである。

### ・ヘテロエピタキシーの分類<sup>4)</sup>

中島によれば、ヘテロエピタキシーは、次の 3 つに分類される。

(a) エピタキシャル膜と基板結晶の結晶構造が同じで格子定数が近いグループ。

この場合はあまり工夫しなくてもよい結晶が得られる。

Table 3 に格子定数の近い半導体材料の組み合わせを掲げる。結晶材料全体から見れば例は少ない。

(b) エピタキシャル膜と基板結晶の結晶構造が同じであるが格子不整合の程度が大きいグループ。

(この場合は、バッファ層を挿入して歪みを緩和するなどの工夫をしないとよい結晶が得られない。)

(c) エピタキシャル膜と基板結晶の結晶構造が異なるグループ。

(バッファ層として超格子層やアモルファス層を導入したり、ラテラル成長を利用したり、傾斜基板を用いたり大きな工夫をしないとよい結晶が得られない。)

Table 3 格子定数と結晶構造が近い材料の組み合わせの例<sup>5)</sup>

材料名	格子定数(Å)	結晶構造	材料名	格子定数(Å)	結晶構造
Si	5.4310	ダイヤモンド	GaP	5.4505	閃亜鉛鉱
			AlP	5.4635	閃亜鉛鉱
			CaF <sub>2</sub>	5.4638	蛍石
Ge	5.679	ダイヤモンド	GaAs	5.65325	閃亜鉛鉱
			AlAs	5.660	閃亜鉛鉱
			ZnSe	5.668	閃亜鉛鉱
			ErAs	5.7427	岩塩
InP	5.894	閃亜鉛鉱	CdS	5.825	閃亜鉛鉱
GaSb	6.094	閃亜鉛鉱	GdAs	5.860	岩塩
			AlSb	6.1355	閃亜鉛鉱
			InAs	6.0583	閃亜鉛鉱
			ZnTe	6.10	閃亜鉛鉱
$\alpha$ -Sn	6.4892	ダイヤモンド	CdSe	6.052	閃亜鉛鉱
			InSb	6.478	閃亜鉛鉱
			CdTe	6.482	閃亜鉛鉱
GaN	$a=3.180$ $c=5.166$	ウルツ鉱	AlN	$a=3.111$ $c=4.980$	ウルツ鉱

・材料の組み合わせの違いに起因する問題

材料の組み合わせの違いに起因するいくつかの問題が生じる。例えば、熱膨張係数の差によって、成長温度では格子整合しているが、室温では不整合となる場合がある。また、無極性の半導体（シリコン）と極性の半導体（例えば GaAs）の組み合わせでは、アンチフェイズドメイン（後述）の問題がある。さらに、同じ結晶構造の組み合わせであっても III-V 族基板上に II-VI 族の薄膜を成長する場合のように原子価の異なるヘテロ接合の場合、界面は理想的なステップ状ではなくなっている。

ここでは、ヘテロエピタキシーの全てのケースを網羅するのではなく、ヘテロエピタキシーにともなう結晶成長上の課題の典型的な例について紹介するとともに、その解決法を述べたい。

3. ヘテロエピタキシーと格子整合

基板とエピタキシャル膜の格子定数の差  $\Delta a$  と基板の格子定数  $a$  の比  $\Delta a/a$  を格子不整合度(lattice mismatch)という。エピタキシャル層の膜厚が十分薄い場合は、格子不整合が多少あったとしても、エピタキシャル層の格子が歪むことによって界面での格子の連続性を保って成長する。これをコヒーレント成長(coherent growth)またはコメンシュレート成長(commensurate growth)という。

エピタキシャル層の格子定数が基板の格子定数と一致した状態を擬似格子整合 (pseudomorphic)と表現することがある。この場合、格子体積を保存しようとして、界面に垂直な方向の格子定数が変化する。

コヒーレント成長している場合でも、膜厚がある値（臨界膜厚という）より大きくなると、歪みエネルギーを緩和するためにミスフィット転位(misfit dislocation)が発生して格子緩和し、本来の格子定数の値に近づく。Fig. 1

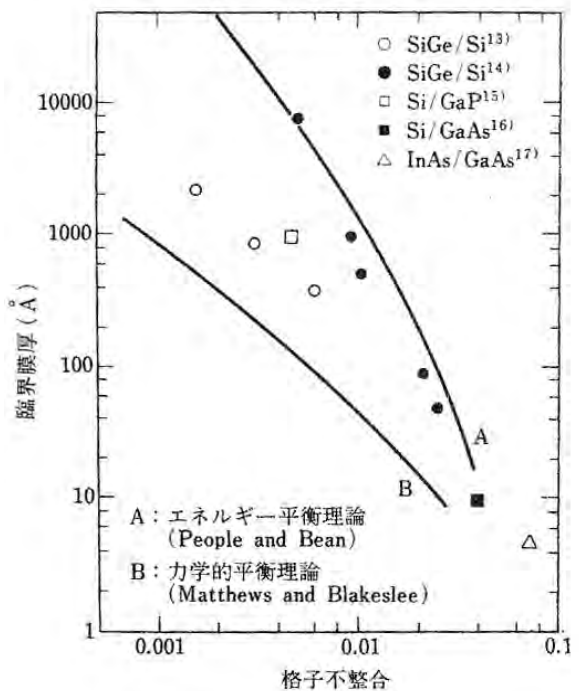


Fig. 1 種々の半導体の格子不整合度と臨界膜厚の関係<sup>4</sup>



界面膜厚と格子不整合度の関係がプロットされている<sup>6)</sup>。同じ組み合わせでも、かなりのばらつきがあるが、傾向は一致しており、臨界膜厚は格子不整合度の逆数にほぼ比例する。不整合度が 1%では臨界膜厚は 500-1000 Å程度であるが、0.1%になると数千 Å～数 μm にまで広がる。Mathews と Blakeslee は転位に働く力の力学的平衡により、臨界膜厚を計算した<sup>7)</sup>。その結果 Fig. 1 の曲線 B のようになり、実験結果よりやや小さな値を導く。一方、People と Bean は転位に蓄積されたエネルギーの平衡により臨界膜厚を計算し、Fig. 1 の曲線 A のような結果を得ている<sup>8)</sup>。実際の系では A, B 両曲線の間に分布している。

**[参考 1] Mathews の式**

歪みを受ける層が上下両層から挟まれている場合(ダブルヘテロ構造)の臨界膜厚  $h_c$  は

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1-\nu \cos^2 \alpha)}{(1+\nu) \cos \lambda} \left( \ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (1)$$

という式で表される。ここで  $b$  は転位のバーガスベクトル、 $\nu$  はポワソン比、 $f$  は格子不整合度  $|\Delta a/a|$ 、 $\alpha$  は転位線とバーガスベクトルのなす角、 $\lambda$  はすべり面と界面のなす角である。通常のスフィット転位(刃状転位 edge dislocation)を考えると、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\lambda=0^\circ$ であるから、理解膜厚は次式で表される。

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{1}{(1+\nu)} \left( \ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (2)$$

**[参考 2] People and Bean の式**

無転位の状態の歪みエネルギーと転位が発生して緩和が起こった場合の状態の歪みエネルギーが等しくなる膜厚として臨界膜厚を計算したもので、

$$h_c = \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \frac{b^2}{a} \frac{1}{f^2} \ln \frac{h_c}{b} \quad (3)$$

**・熱膨張係数差の補正**

上記の理論では、格子整合した場合に臨界膜厚は最大になるはずである。しかし実際には、臨界膜厚が最も厚くなるのは、格子不整合度が負にずれた値をもつ場合であることが、中嶋らによって示された<sup>9)</sup>。Fig. 2 は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  層を InP 基板上に成長したときにコヒーレント成長する場合を膜厚と格子不整合度をパラメータとして示したものである。この組み合わせでは格子不整合度が-0.08%の時に臨界膜厚が最大値をとるのである。このずれの原因は、基板とエピタキシャル層の熱膨張係数の差にある。ヤング率を  $E$ 、熱膨張係数の差を  $\Delta\alpha$ 、室温と成長温度の温度差を  $\Delta T$  とすると、結晶成長温度から室温までの冷却過程で、

$$\sigma = E \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T$$

だけの大きさの熱応力が生じる。熱応力はエピタキシャル層だけでなく、基板にも影響を与えるので、基板と膜両方の熱膨張による下記のような補正をしなければならない。

$$\Delta a/a = \frac{(a_{e0} + \alpha_e \Delta T) - (a_{s0} + \alpha_s \Delta T)}{(a_{s0} + \alpha_s \Delta T)} \quad (4)$$

ここで  $a_{e0}$  と  $a_{s0}$  はそれぞれエピタキシャル層と基板の室温での格子定数、 $\alpha_e$  と  $\alpha_s$  はそれぞれエピタキシャル

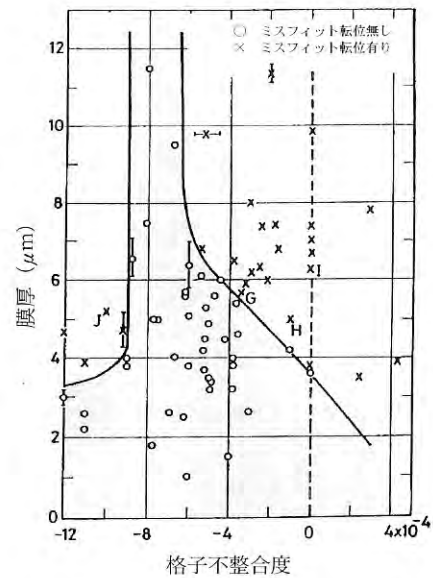
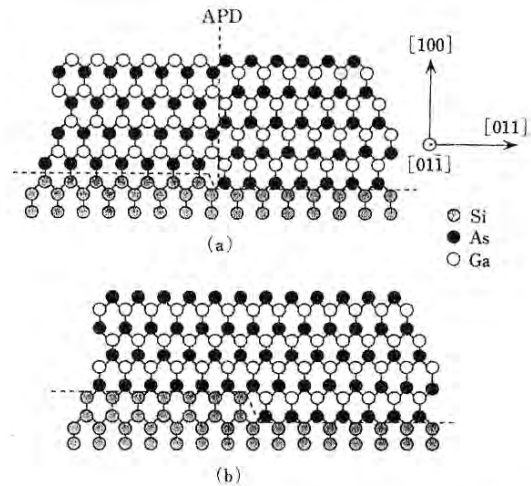


Fig. 2 膜厚と格子不整合度をパラメータとして示したミスフィット転位の発生しない領域 (○印)<sup>7)</sup>

#### 4. 極性・無極性ヘテロ成長

##### ・アンチフェーズドメイン

IV 族のような無極性(nonpolar)の基板に III-V 族など極性(polar)結晶層を成長する場合に原子配列の位相が入れ替わりが生じることがある。これは、基板のステップが Fig. 3(a)のように 1 原子から構成されるか、(b)のように 2 原子で構成されるかで極性結晶の原子配列が異なることが原因である。(a)の場合、最表面に Ga 原子が現れる領域と As 原子が現れる領域とに分かれるが、各領域を位相分域またはアンチフェーズドメイン(antiphase domain)と称している。領域の境界をアンチフェーズ境界(antiphase boundary)と称するが、境界には、(a)に示すように Ga-Ga, As-As のように同種原子から構成される結合が存在する。



(a) 1 原子ステップで構成される (100) Si 表面上の GaAs  
 (b) 2 原子ステップで構成される (100) Si 表面上の GaAs  
 (a) ではアンチフェーズドメインが発生する。

Fig. 3 GaAs/Si におけるアンチフェーズドメインの発生<sup>4</sup>

##### ・アンチフェーズドメインの解消法

GaAs/Si においてアンチフェーズドメインをなくすに

は、オフ基板を用いることで 1 つの領域のみを残すように結晶成長をさせることが可能である。Fig. 4 は{011} 方向にミスカットした Si(100)基板上に成長した GaAs のアンチフェーズドメインが成長とともに自己消滅する様を模式的に描いた図である<sup>10</sup>。

成長過程において、高温で As を付着させると Si (小白丸) の最表面は As (黒丸) で覆われていると考えられる。この上に Ga/As/Ga・・と積層していく。正常な格子点領域(A)では左手下方の 2 個の As 原子(黒丸)から伸びている結合手に Ga 原子(四角)が結合するのであるが、図の 1, 1'、2, 2'、3, 3' の格子点では、As(黒丸)と Ga(四角)から結合手が伸びているため、Ga、As のどちらの可能性もある。ここでは、このサイトを仮に Ga が占めるとする (四角に黒丸の記号) と、鎖線で示すアンチフェーズ境界は(111)面内にあり [100] 方向への成長とともに B 分域は消滅する。このことは、RHEED によって実証されている。

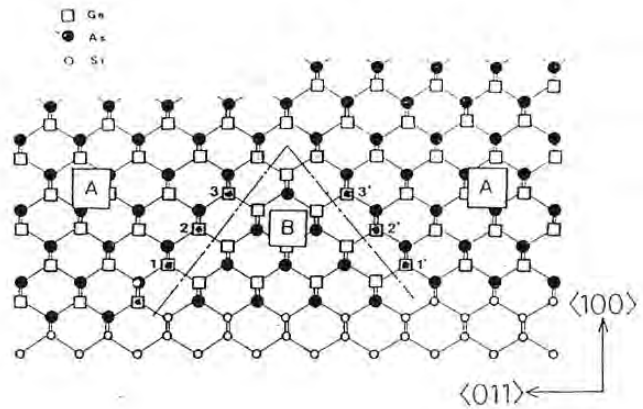


Fig. 4 GaAs/Si のアンチフェーズドメイン A,B のうち、B 分域が自己消滅する様子<sup>8</sup>

**[参考]** 無極性結晶にもあるアンチフェーズ：傾斜斜面の原子配列<sup>11</sup>

Si、Ge のような無極性結晶においても、1 原子ステップ単位で見ると、隣り合うステップは必ずしも等価ではない。Fig. 5 は(001)面において、[110]方向に傾斜している場合のステップ構造を示したものである。Si の単位胞における 001 方向の原子配置を考えると、格子定数を  $a$  として、 $z=0, a/4, a/2, 3a/4$  の 4 つの原子層があるので、1 原子あたりのステップ (これを single step または atomic step という) の高さは  $a/4$  となる。[110]方向に隣接した 2 個の Si(001)表面原子は未結合手 (DB=dangling bond)を出し合ってダイマー (2 量体)

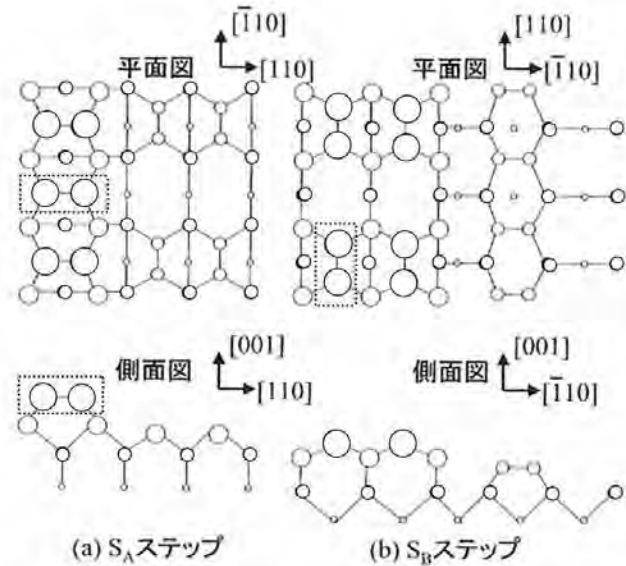


Fig. 5 (001)傾斜斜面の2種類の単原子ステップ(図で丸の大きいほど前にあることを示している。)

を形成し、 $2 \times 1$  表面再配列 (surface reconstruction) 構造をとるが、図の(a)のように上段テラスのダイマーの方向とステップ方向が垂直である場合を  $S_A$  ステップと称し、(b)のように上段テラスのダイマー方向が平行である場合を  $S_B$  ステップと称している。

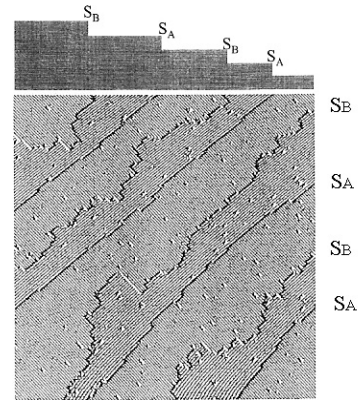


Fig.6 STM で観測した単原子ステップ。上図は断面の模式図

[参考] 3C-SiC のアンチフェーズドメイン<sup>12)</sup>

3C-SiC と Si(001)基板の界面に生じる面欠陥には2種類ある。一つはアンチフェーズ境界(APB)、もう一つは積層欠陥 (スタッキング・フォールト SF) である。

アンチフェーズドメインには2種類ある。STMで観測すると、Fig. 7に示すように、 $S_B$  ステップはギザギザの形状をとり、 $S_A$  ステップはスムーズな形状となる。Si 基板上的 GaAs の場合にはオフ基板の使用によって APB を消滅できたが、SiC の場合は、SF の伝搬方位が (-1-1 1) 面内に限定され対向する SF 同士の対消滅が起きないため、厚膜化で SF 密度を減少できない。これを解決したのが、アンジュレーション Si 基板の採用である。

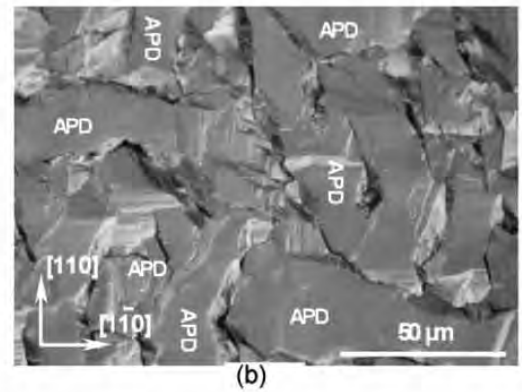
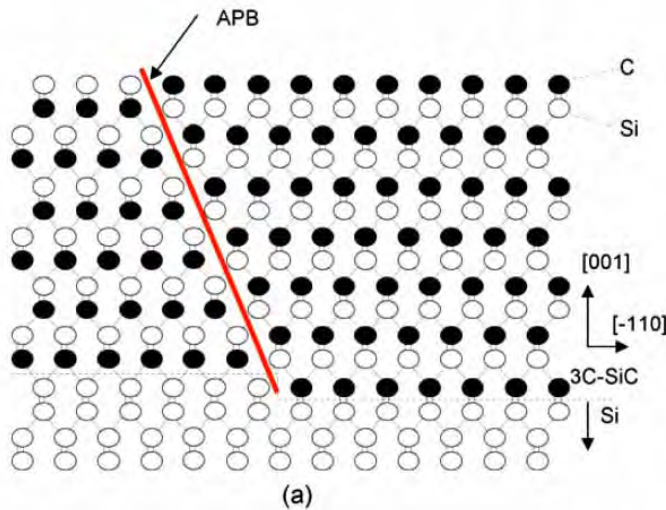


Fig. 7 (a) Si(001)基板上的の3C-SiCにおけるAPB (b)光学顕微鏡像

### 5. 格子不整合がエピタキシャル成長に与える影響

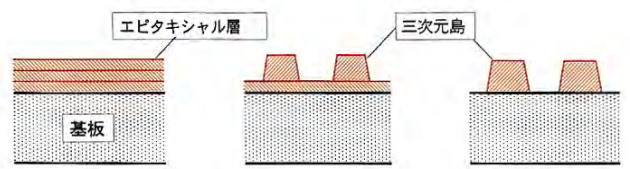
格子不整合があると、歪みによってミスフィット転位が発生したり、エピタキシャル層が湾曲する現象のほか、結晶の成長モードにも影響を与える。エピタキシャル成長の成長モードとしては、Fig. 8 に示すように Frank-van der Merwe (FM)モード（基板表面に2次元核が形成され、成長して表面全体を覆い、再びこの過程を繰り返して成長層が1原子層ずつ規則正しく層状成長するモード）、Stranski-Krastanov(SK)モード（成長初期は2次元核から層状成長し、ある厚さになると3次元的な島が形成され成長していくモード）、Volmer-Weber(VW)モード（成長初期から3次元核成長をするモード）の3つの型があることはよく知られている。格子不整合度はこの結晶成長モードに影響するのである。格子不整合度が小さい場合FWモードとなるが、格子不整合度が比較的大きく、表面エネルギー、界面エネルギーの比較的小さな材料系ではSKモードとなる。GaAs基板上にInAsの量子ドットを自己組織化成長するのはSKモードの例である。格子不整合度の大きいヘテロエピタキシャル成長ではVWモードとなる。中嶋らは、液滴モデルを用いて、InPSb/InP構造についてFig.9に示すような成長モードの層厚-組成状態図を作成した<sup>13</sup>。層数Lの小さい場合はInSb組成の増加とともにFWモードからSKモードに移行するが、Lが小さな場合FWからVWへ転移する。

格子不整合度  $f$  は成長速度にも影響する。成長速度  $R(t)$  は  $f$  に対して  $\exp(-Ef^2)$  のように指数関数的に変化する<sup>14</sup>。Fig. 10 は Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 YIG/GGG に見られる格子不整合度と成長速度の関係である<sup>15</sup>。

### 6. 異種原子価ヘテロ成長—III-V 族半導体基板上への II-VI 族半導体層のエピタキシャル成長

ZnSe は青色半導体材料として多くの研究がなされたが、最近では InGaN の登場ですっかり影が薄くなってしまった。II-VI 族には良質の基板材料がないので、多くの場合結晶構造が同じ閃亜鉛鉱構造をもち比較的格子定数が近い GaAs を用いることが多い。しかし、イオン結合性の強い II-VI 族と共有性の III-V 族のヘテロ界面には、界面準位など解決すべき多くの課題が残る。

ZnSe/GaAs の場合、GaAs にとって Zn、Se は、それぞれ、アクセプターおよびドナーであり、逆に ZnSe にとって Ga と As はそれぞれドナーおよびアクセプターである。界面は急峻ではなく、相互拡散が起きるので、界面付近には高密度の不純物が存在する。また、界面の ZnSe 側に Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> が形成されることも知られている。また、たとえ、急峻な界面が形成されたとしても、界面のバンドプロファイルは複雑であることが歪み超格子の第1原理バンド計算で示されている。



(a) Frank - van der Merwe 型 (b) Stranski - Krastanov型 (c) Volmer - Weber型

Fig.8 エピタキシャル成長の3つのモード

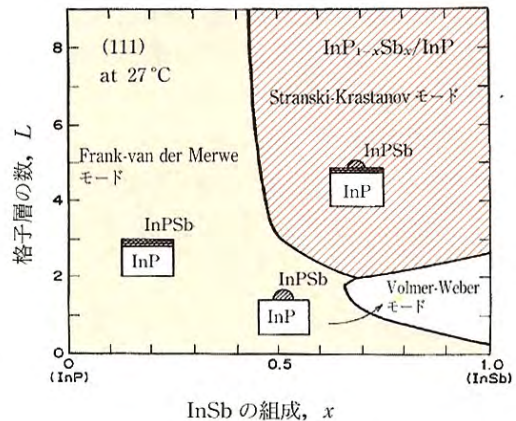


Fig.9 InP<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/InP 系における格子歪みと成長モードの関係を示す状態図

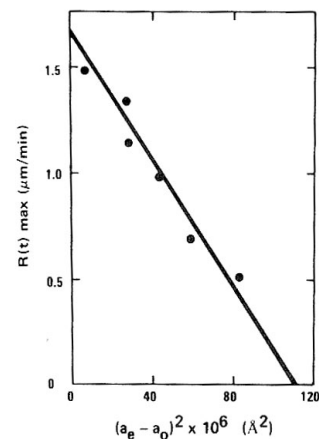


Fig.10 成長速度と格子不整合度の関係

## 7. 格子不整合度がある場合の成長技術

### ・二段階成長

基板と成長層の格子定数が異なる場合に最もよく使われる手段がバッファ層の挿入である。GaAs/Si の場合、バッファ層を低温(400°C以下)、低速度(0.1 μm/h 程度)で 10nm 程度成長させ、その後通常の成長条件に移る。この **2 段階成長**によってミスフィットに起因する結晶欠陥がバッファ層に閉じこめられて良質のエピタキシャル層を作製できる<sup>16</sup>。GaP/Si の場合、2%程度の N を添加することによって Si と格子整合することが明らかにされ、Si(cap)/GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaP(seed)/Si(基板)の構造をとることで欠陥のない GaPN を作製でき<sup>17</sup>、これを用いて MOSFET が形成できることが示されている<sup>18</sup>。

### ・低温緩衝層の効果<sup>19</sup>

格子定数の不整合や、熱膨張係数の差によって成長層に格子欠陥が生じたり、冷却時にクラックが入ったりすることを防ぐことを目的として、数百°Cの低温でバッファ層を成長し、引き続いて高温でエピ層を成長することが行われている。サファイア(α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上の GaN や Si の成長、Si 上の GaAs 成長で行われている。

GaN/サファイアの場合を Fig.11 に示す。低温成長によってアモルファスの AlN バッファ層を堆積。表面にできた微結晶が核となり、GaN の 2 次元成長に繋がる。

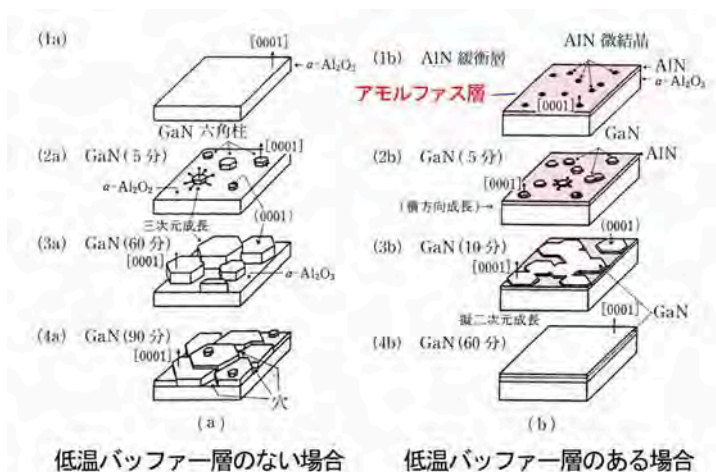


Fig.11 サファイア基板上への GaN 成長における低温緩衝層の効果

### ・歪超格子の利用

格子不整合があっても成長層が臨界膜厚より薄い層では、面内の格子定数が一致して pseudomorphic に成長する。この性質を利用して歪超格子をバッファ層として用いれば、格子定数の異なる2種類のエピタキシャル膜を格子整合させることが可能である。

GaN/Si のヘテロエピタキシーでは、Si 基板上に、高温成長 AlGaN/AlN 中間層を成長した後歪超格子を用いて応力緩和を行うことによって反りを最小限に抑えた GaN 厚膜の成長が行われている<sup>20</sup>。



Fig.12 AlGaN/GaN 歪み超格子の利用例

## 8. おわりに

この小文では、ヘテロエピタキシーとは何か、どのような物理的な課題があるのかについて、基礎となる事柄を述べた。全ての問題点を網羅することは出来ないが、3C-SiC 結晶成長の課題解決のご参考になれば幸いである。

## 参考文献

- <sup>1</sup> A. Severino: 3C-SiC epitaxial growth on large area silicon thin films, Silicon Carbide Epitaxy, 2012 ed. Francesco La Via (Research Signpost, 2012) Chap.7, pp.145-191.
- <sup>2</sup> 松波弘之他編：半導体 SiC 技術と応用(日刊工業新聞, 2011) p12 表 2.1.1
- <sup>3</sup> Landolt-Börnstein, New Series III-8, "Epitaxy Data of Inorganic and Organic Crystals", K-H Hellwege ed., Springer, 1972.
- <sup>4</sup> 中嶋一雄：エピタキシャル成長のメカニズム (中嶋一雄編, 共立出版、2002) 第 1 章 pp.1-20.
- <sup>5</sup> 竹田美和：エピタキシャル成長のメカニズム (中嶋一雄編, 共立出版、2002) 第 5 章 5.1 項 pp.171.
- <sup>6</sup> 梅野正義, 蘇我哲夫：結晶成長ハンドブック (小松 啓編, 共立出版, 1995) p. 699.
- <sup>7</sup> J.W. Mathews and A.E. Blakeslee: Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations; J. Cryst. Growth **27** (1974) 118-125.
- <sup>8</sup> R. People and J.C. Bean: Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  strained-layer heterostructures; Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 322-324.
- <sup>9</sup> K. Nakajima, S. Komiya, K. Akita, T. Yamaoka and O. Ryuzan: LPE Growth of Misfit Dislocation-Free Thick  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  Layers on InP; J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 1568-1572.
- <sup>10</sup> 川辺光央, 高杉英利, 上田登志雄, 横山 新, 板東義雄：GaAs on Si の初期成長過程；応用物理学会結晶工学分科会第 4 回結晶工学シンポジウムテキスト(1987.7.17) pp.1-8.
- <sup>11</sup> 嘉数 誠：エピタキシャル成長のメカニズム (中嶋一雄編, 共立出版、2002) 4.3.2 項 p.136.
- <sup>12</sup> H. Nagasawa: Bulk growth of 3C-SiC using vapor phase epitaxy, Silicon Carbide Epitaxy, 2012 ed. Francesco La Via (Research Signpost, 2012) Chap.8, pp.193-211..
- <sup>13</sup> K. Nakajima: Equilibrium Phase Diagrams for Stranski-Krastanov Structure Mode of III-V Ternary Quantum Dots; Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 1875-1883.
- <sup>14</sup> R.L. Moon: Crystal Growth, Second Edition, ed. by B. Pamplin, (Pergamon Press, Oxford, 1980) Chap. 11, pp. 421-461.
- <sup>15</sup> J. C. Brice, J. M. Robertson, W. T. Stacy and J. C. Verplanke: Strain induced effects in the LPE growth of garnets; J. Cryst. Growth **30** (1975) 66-76.
- <sup>16</sup> M. Akiyama, Y. Kawarada and K. Kaminishi: Growth of GaAs on Si by MOVCD; J. Cryst. Growth **68** (1984) 21-26.
- <sup>17</sup> K. Momoe, H. Yonezu, Y. Fujimoto, Y. Furukawa, Y. Motomura, K. Aiki: Dislocation-free and lattice-matched Si/GaP $_{1-x}$ N $_x$ /Si structure for photo-electronic integrated systems; Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 4151-4153.
- <sup>18</sup> Y. Furukawa, H. Yonezu, Y. Morisaki, S.-Y. Moon, S. Ishiji and A. Wakahara : Monolithic Implementation of Elemental Devices for Optoelectronic Integrated Circuit in Lattice-Matched Si/III-V-N Alloy Layers; Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L920-L922.
- <sup>19</sup> 竹田美和：エピタキシャル成長のメカニズム (中嶋一雄編, 共立出版、2002) 第 5 章 5.1.3 p.183.
- <sup>20</sup> 江川孝志：J.Vac.Soc.Jpn 54, 381 (2011)

# はじめに

## Introductory Talk

農工大<sup>1</sup>, 科学技術振興機構<sup>2</sup> ○佐藤 勝昭<sup>1,2</sup>

TUAT<sup>1</sup>, JST<sup>2</sup>, °Katsuaki Sato<sup>1,2</sup>

E-mail: katsuaki.sato@nifty.com

本シンポジウムは JST-CRDS の戦略プロポーザル「未来材料開拓イニシアチブ～多様な安定相のエンジニアリング」<sup>1</sup> (2019 年 7 月) を受け、結晶工学分科会の主導で開催されるものである。

様々な社会的問題 (エネルギー、環境、モビリティ、IoT など) の解決のために、新しい機能や高度の機能をもつ材料の開発が期待されている。たとえば、強度が強く高い靱性をもつ構造材料、導電性が高く熱伝導率が低い熱電材料、飽和磁化が高くかつ保磁力が大きい永久磁石材料などのように、複数の機能の共存、あるいは、相反する機能の両立など、これまで以上に高度な機能が要求されるようになってきている。これらの機能材料開発に対する高度な要求に対し、それぞれの応用分野における単純な元素構成、実現容易な安定相の利用など従来の材料探索範囲での新材料開発は困難になってきている。

このため、未知なる可能性を秘めている複雑な組成や未利用安定相の活用など未開拓の材料群へ対象を広げていくことが必要である。また、材料開発競争の激化から、新材料の探索から実際の材料作製に至る材料設計や作製プロセス設計も含めた開発期間の短縮も求められており、応用分野を越えた新材料創製の新たな指針の構築が必要になってきている。

最近になり、データ科学を駆使して効率的な材料設計を行うマテリアルズ・インフォマティクスや、同時に多様な組成の材料を作製するコンビナトリアル手法、ロボットなどの利用による効率的な実験が急速に発展してきた。このような新たな研究手法を活用することで、従来の実験手法では取り組みが困難だった未開拓の材料に対しても、目的の機能を有する組成・構造の選択や、それを安定な材料として実現する作製プロセスの構築を効率的に行うことが可能になると考えられる。プロポーザルでは、作製プロセスの制御や、基板と材料の界面や結晶粒界間に働く応力の利用などを通じて、準安定相を含む多様な安定相までを対象とすることを通じて、新規材料の創成をめざしている<sup>2</sup>。

このシンポジウムでは、上に述べた材料探索の諸課題の解決をめざし、安定相の制御、多形の制御、粒界制御、非平衡合成など、結晶工学のさまざまな技術を駆使して取り組む実例を紹介するとともに、新多元系材料のハイスループット探索など今後につながる新技术を紹介する。

このシンポジウムが、新たな学術領域や新たな研究開発プロジェクトの創成につながることを願ってやまない。

<sup>1</sup> <https://www.jst.go.jp/crds/pdf/2019/SP/CRDS-FY2019-SP-02.pdf>

<sup>2</sup> 馬場寿夫, 小名木伸晃, 佐藤勝昭, 他: Crystal Letters No.111 pp.33-36 (2019)

# Introduction to “Future Materials Exploring Initiative-Engineering for Diverse Stable Phases-“

Katsuaki Sato<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Center for Research and Development Strategy (CRDS), Japan Science and Technology Agency (JST), 7-Gobancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0076, Japan

<sup>2</sup> Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo 184-8588, Japan  
e-mail: katsuaki.sato@nifty.com

## Abstract

The strategic proposal (2019FY) “Future Materials Exploring Initiative-Engineering for Diverse Stable Phases“ compiled by JST/CRDS is briefly summarized.

## 1. Introduction

To pioneer future materials, the Center for Research and Development Strategy (CRDS) of Japan Science and Technology Agency (JST) has cooperated with experts, to hold workshops [1] and interviews, from the perspective of creating highly functional materials from diverse stable phases. Based on the analysis of them, in July 2019, a strategy proposal called “Future Materials Exploration Initiative-Engineering of diverse stable phases-” [2] was compiled.

## 2. Current situation and problems

Development of materials with new and advanced functions is expected to solve various social problems (energy, environment, mobility, IoT, etc.). For example, coexistence of multiple functions or conflicting functions such as structural materials with high strength and high toughness, thermoelectric materials with high electrical conductivity and low thermal conductivity, permanent magnet materials with high saturation magnetization and large coercive force, etc. Although various trials have been conducted in each application field and many high-performance materials were discovered as shown in Table 1, each is approaching its limits.

For this reason, it is necessary to expand the scope to untapped materials such as complex compositions with unknown possibilities and utilization of unused stable phases. In addition, due to intensifying competition in materials development, it is also required to shorten the development period, including materials design and manufacturing process design, from the search for new materials to the actual material fabrication, and it is necessary to build guidelines for creation of new materials beyond the fields of application.

Recent rapid progress in the search of new materials using materials informatics (MI) has lead materials with complex compositions with unknown possibilities as candidates [3]. However, it is not known whether the proposed candidate can be stably realized.

In this proposal it is aimed to create new materials by targeting diverse stable phases including metastable ones through control of the manufacturing process and utilizing artificial forces such as those acting at the interface between the substrate and the materials and at the interface between grain boundaries. Figure 1 outlines the research and development of this proposal.



### **3. Research and development issues to tackle**

#### **3.1 Expansion of material search range**

It is necessary to clarify the roles of major factors such as constituent elements and bonding states that have a great influence on the basic properties and functions of materials, the individual roles of multiple elements, and the complementary roles of added elements. To clarify the role of each of these elements, it is important to use high-throughput experiments and data science as well as theoretical calculation and materials informatics. There is an experimental challenge of high-throughput discovery of materials using AI and robots [4].

One of the search directions is multi-elementization. This makes it possible to increase the degree of freedom in the spatial arrangement of elements and create a complex composition/structure. Introduction of multinary elements leads to an increase in the entropy of the configuration, and the fabrication at a relatively low temperature is possible because the Gibbs free energy is lowered. Recently, Kitagawa et al. have succeeded in synthesizing a platinum group high-entropy alloy nano-catalyst by using multi-elements and showed the effectiveness of high entropy effect by multi-elementization [5].

#### **3.2 Visualization of reaction process and dynamic control of reaction path**

The introduction of multiple elements makes the phase diagram multidimensional, and various stable phases appear as shown in Fig.2. To freely create the desired stable phase, it is important to visualize the reaction product, atmosphere, phase change, etc. by in-situ observation/measurement (operando measurement) and grasp the situation. It is necessary to develop process equipment that enables such operando measurements, in-situ observation equipment that can detect reaction products and reaction atmospheres, and measurement technology that can trace dynamic changes in stable phases.

In addition, prediction of the reaction mechanism from the theoretical calculation of the reaction is important. Maeda et al. have tried to systematically search for unknown elementary reaction processes by quantum chemical calculation and have succeeded in automatically searching for unknown chemical reactions using a computer [6].

Based on these techniques and measured data, we can understand the dynamic changes of reaction processes and stable phases under various conditions and organize them as a new theory that handles reaction processes and stable phase changes in an integrated manner.

#### **3.3 Realization of target stable phase by using process control means**

Some stable phases have a low energy barrier to other stable phases in the thermal equilibrium state and become unstable in the usage environment, so it is necessary to construct a method to stabilize the desired stable phase. A crystal substrate with a specific crystal plane is used to force the atomic arrangement of epitaxial growth to be aligned, or to rapidly reduce the temperature and pressure from high-temperature /high-pressure conditions.

For example, a diamond single crystal has a metastable structure produced only under high temperature and high-pressure conditions, but a diamond thin film can be stabilized by stress due to lattice mismatch at the interface with the substrate instead of high pressure.

In addition, an experimental example in which the metastable phase  $\alpha\text{Ga}_2\text{O}_3$  is stabilized by using the mist CVD method is also an example of stabilization by process control [7].

#### **4. R&D promotion measures**

To promote the research and development described above, it is necessary to carry out integrated research and development from materials design to fabrication process design (reaction path design), operando measurement, characteristic evaluation, and data science. It is important to obtain a new guideline for material design and process design by looking at the application fields in a cross-cutting manner. Promotion of research under a leader who is fully aware of this and organizes the whole is desired. Although this kind of research is possible with a network system that spans related research institutes across diverse fields, it is desirable to build a research base for efficient research from the viewpoint of development,

In addition to researchers in various basic fields in universities and national research institutes, participation of researchers and engineers in industry is recommended in both academic and applicational research. The idea of expanding the search range to untapped materials and dynamically controlling various stable phases to create new functional materials is only a fragmentary activity in the world, and this research area is urgently needed in Japan. It is important to form a new community that spans materials design, process designs, measurements, and data science, as well as early implementation of equipment to accelerate this research and development.

#### **5. Summary**

The importance of exploring untapped materials with advanced functions from the viewpoint of engineering of various stable phases was described. We are innovating to dramatically expand the search space for crystal engineering. It is hoped that this will be realized as a policy such as strategic goals, with the understanding and support of all researchers involved in material search.

#### **Acknowledgements**

The author was one of the members of CRDS team for compilation of the strategic proposal and is grateful to Dr. Toshio Baba, a team leader of the proposal team.

#### **References**

- [1] Report of the JST/CRDS Workshop on “Creation of High-Performance Materials from Diverse Stable Phases”, (CRDS-FY2018-WR-11) Dec., 2018.
- [2] Strategic Proposal of the JST/CRDS “Future Materials Exploring Initiative-Engineering of Diverse Stable Phases-“ (CRDS-FY2019-SP-02) July, 2019.
- [3] T. Chikyow, “Present status of the materials informatics and its challenge for future materials science”, *Journal of Information and Knowledge Society* 27 pp.297-304 (2017).
- [4] T. Hitosugi, “High-throughput discovery of materials using AI and robots”, *Digest for Symposium at the 67<sup>th</sup> JSAP Spring Meeting (2020)*
- [5] D. Wu et al., “Platinum-Group-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.* 2020 (online)
- [6] O. Maeda, et al., “Automatic search of molecular reaction paths becomes possible.”, *Chemistry Today*, No.592 pp.32-37 (2011).
- [7] K. Kaneko et al., “Fabrication by Mist CVD Method and Evaluation of Corundum Structured Oxide Semiconductor Thin Films”, *J. Soc. Mat. Sci, Jpn* 59, pp.686-689 (2010)

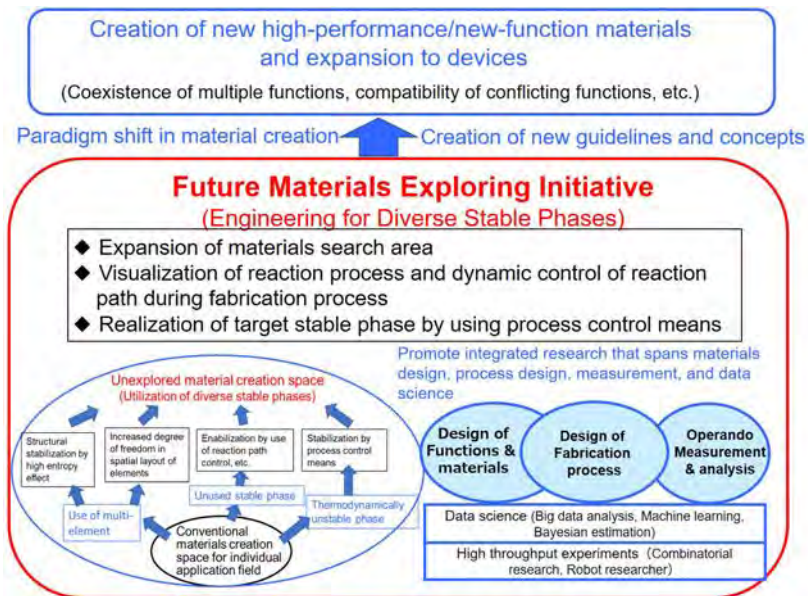


Fig.1 Outline of the proposal

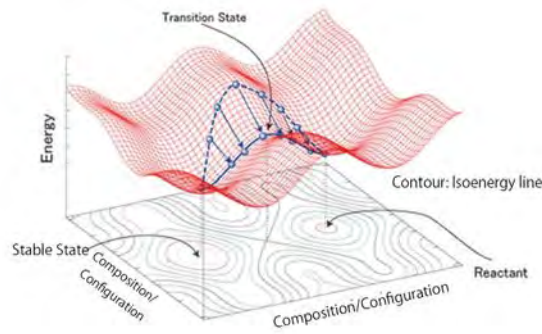


Fig.2 Appearance of new stable phases due to multi-elementization

Table 1 Examples of requirements for high-performance material development

Functional Materials	Feature requirements	Conventional material example	Examples of materials currently under development
Storage battery solid electrolyte	Coexistence of fast Li ion conduction and wide potential window	LiPS	LiSnSiPS
Cathode materials for storage batteries	High Li-absorption /release performance with safety	LiCoO	LiMnNiCoO
Solar cells	Coexistence of high conversion efficiency and long-term reliability	Si, GaAs	CIGS, CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>
Structural materials	Both weight reduction and high strength, high strength and toughness	HTSS	CoCrFeMnNi
Thermoelectric materials	Coexistence of high electrical conductivity and low thermal conductivity	BiTe, PbTe	PbNaGeTe
Permanent magnet materials	Coexistence of high saturation magnetization and large coercive force	NdFeB;Dy	NdLaCeFeB
Wide-gap semiconductors	Coexistence of High breakdown voltage and high speed operation	SiC, GaN	$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Phosphors	Coexistence of various emission wavelengths and high brightness	YAG	(Ca,Y)- $\alpha$ -SiAlON:Eu
Catalysts	Coexistence of high catalytic function, heat resistance, and low cost	Pt, Rh	PdRu, PdRuM
Water/gas separation membrane	High material selectivity and high throughput	Cellulose acetate	Zeolite, metal organic framework (MOF)
Organic semiconductors	Compatibility of high mobility and coating (large area)	Pentacene (small molecule)	PBTTT (polymer)