

## 2. 3 磁性材料

### 2.3.1 はじめに

「磁性」は、電子のスピン角運動量および軌道角運動量にその起源をもつので、本質的に量子力学現象であり、その理解は量子力学の最も高度な応用問題の1つとして多くの物理学者の関心を呼び、多くの理論的研究およびそれを裏付けるための実験的研究が行われた。その結果、現在では、ほとんどの主要な磁性体について磁気モーメントの起源や磁氣的相互作用の起源について説明できるようになってきた。

一方、材料としての磁性は、従来から、電力機器（変圧器、インダクタの磁心）、電動機器（モータ用磁気回路、永久磁石）、高周波機器（アンテナ、同調用インダクタ、マイクロ波サーキュレータ、電波吸収体など）、磁気記録（磁気ディスク、磁気テープなどの記録媒体および磁気ヘッド）など、極めて広い分野の機器に利用されていった。しかし、磁性材料として実用されているのは、自発磁化を有する強磁性体、フェリ磁性体（両者を併せて、広義の強磁性体と呼ぶ）に限られ、磁性材料を用いたデバイスも、巨視的な磁化を用いたものに限られて来た。このうち、磁気記録ヘッドや変圧器の磁心のように初透磁率（ $B$ と $H$ の間の比例係数）を利用するような応用では、保磁力 $H_c$ の小さな「軟質磁性体」が使われ、永久磁石では保磁力の大きな「硬質磁性体」が使われる。磁気記録媒体には中間的な大きさの保磁力をもつ「半硬質磁性体」が用いられる。保磁力は巨視的な磁区、磁壁などの動き易さが関わった量で、材料の本性というよりは、製法や熱処理などプロセスに依存する量である。従って、工学としての磁性材料研究は、強磁性体（または、フェリ磁性体）の磁区・磁壁制御、いわゆる技術磁化に限られ、金属工学、粉体冶金学、無機化学などの経験則に基づいて遂行されてきたといっても過言ではない。

磁気工学と磁性物理学の乖離の原因の1つは、磁性に関与する電子系には強い電子相関が働いていて単純な1電子モデルが適用できないため、直感的な理解が得にくく、磁性物理学は難解であるとの印象を与えてしまったためかもしれない。このため、磁性工学の教科書の多くが、金属磁性の起源についての記述を省略するか、直感的理解の得やすい局在スピンモデルで説明しようとするなど、磁性物理学の最近の進展を別次元のものと捕らえてきたのである。

磁性体の電子エネルギー構造やエネルギー準位間の遷移という観点に立った材料開発が重要な位置づけを持つようになったのは、磁気光学材料の開発が盛んとなった1980年代に至って初めてである。しかし、磁気光学材料においても1990年代になるまで量子工学という立場にたった研究はほとんどなかった。

なぜ磁性体においては、半導体で行われたような量子工学という立場からの研究がなされてこなかったのだろうか。それは、半導体では伝導電子系の広がり数が数10 nmもあるため、比較的容易に、同程度のサイズの微細構造を人工的に作ることが可能であったのに対し、磁性体では磁性を担っている電子（3d電子、4f電子）の広がり数はせいぜい数nm程度に過ぎず、量子効果が発現するようなサイズの構造を人工的に精度よく製作することが技術的に困難であったからである。磁性体において、量子現象が人工的に発現されるには、半導体に遅れること数年以上の技術的進展が必要であった。

1990年代になってようやく、磁性超薄膜、磁性体と非磁性体の人工格子、グラニューラ、磁性ドットなどの微細構造作製技術が進展し、非磁性の微小領域に量子的に閉じこめられた伝導電子が磁性層間の相互作用を制御するという事実が発見され、さらに、人工格子やグラニューラ膜で巨大磁気抵抗効果（GMR）が発見されるにいたって、ようやく磁性にも「量子工学」が重要な位置づけを持つようになったのである。

1988年に市場に登場した光磁気(MO)ディスクは、記録された磁化の検出手段として磁気光学効果が使われる。この効果は、電子状態間の光学遷移の選択則に磁性が関与することに

よって生じる現象なので、本質的に量子現象であるといえる。この選択則にはスピン-軌道相互作用が非常に重要な働きをしていることが明らかになっている。MO ディスクは、パーソナルコンピュータの急激な性能向上に伴って生じた膨大な情報蓄積のニーズから高密度化がすすみ、発売当初は5"両面で640MBであったものが、1966年には3.5"片面で640MBが市販され、さらに5"片面7GBの実用化を目指した研究が進められている。また、オーディオ用としてMO技術を利用したMDが登場し、カセットテープに取って代わろうという勢いで伸びている。

発売当初のMOディスクでは、「直接重ね書き(direct overwrite = DOW)が出来なかった。このため、記録の前に消去サイクルを必要とし、これが転送速度を下げる原因となっていたが、現在では、交換結合多層膜を用いた光強度変調型直接重ね書き(light intensity modulation direct overwrite = LIMDOW)が実用化され市場に現れている。さらなる高密度化を目指して交換結合多層膜を用いた「磁気誘起超解像(MSR)」の研究がなされている。このように現在では本質的に量子現象である交換相互作用さえも人工的に制御する技術が実用レベルで応用される状況になってきた。ナノメータ・オーダーの層厚をもつ磁性多層膜や人工規則格子においては、量子閉じこめによる磁気光学効果が見いだされ、次世代磁気光学材料への展開を開くものとして期待を集めている。

一方、磁気記録の主流であるハードディスクにおいては、再生用磁気ヘッドとして従来の誘導型のものに代えて磁気抵抗型のものが登場したことによって、高密度化が進んだ。最近では、スピバルブヘッドやGMRヘッドなど、巨大磁気抵抗効果(giant magneto-resistance = GMR)を用いたものが実用化されている。<sup>\*</sup> 特に、層間に交換結合がある多層膜系において、非磁性層の厚みを変化すると、層間の交換結合の強さが振動的に変化することが見いだされ、量子サイズ効果として研究が進められている。

このように磁性材料の研究開発もようやく「量子工学」を意識したものに変わりつつあるが、このような観点に立つ研究は緒についたばかりである。この節では、量子工学という観点に立って磁性材料の基礎から応用までを概観する。2.3.2節では、磁性の量子的起源について概説し、2.3.3節では秩序磁性の量子的起源(交換相互作用)について述べる。次に、2.3.4節では、強磁性体の電気輸送現象の一般論について概説する。次いで、2.3.5節では、巨大磁気抵抗効果GMRの現象と原理について、2.3.6節ではトンネル磁気抵抗効果について量子効果の観点から概略を紹介する。2.3.7節では、磁気光学効果の基礎について述べる。磁気光学効果には、電子準位間の光学遷移が関与するため、物質中の量子状態を比較的強く反映している。磁気光学効果の応用としての光磁気記録材料については2.3.8節で述べる。2.3.9節には、磁気光学効果において見られる量子サイズ効果が紹介されている。磁気光学効果のもう一つの応用である光アイソレータ、磁界センサー材料については2.3.10節に簡単にふれる。2.3.11節では、次世代の磁気光学技術として急速に注目を集めている非線形磁気光学効果について概説している。特に量子サイズ効果の観測手段として用いた実例についても紹介する。最後の2.3.12節で、今後量子材料としての展開が期待できるその他の現象や物質系を紹介する。

### 2.3.2 磁性の量子的起源<sup>1</sup>—(1)常磁性と反磁性

#### a. 常磁性の量子的起源

常磁性というのは、外部磁界を印加したときに磁界と平行な方向に磁化が誘起されるような弱い磁性である。常磁性には、ランジェバンの常磁性、バンブレックの常磁性、パウリのスピン常磁性の3種類がある。また、磁気秩序をもつ磁性体における磁気転移点以上の磁気状態も常磁性である。

<sup>\*</sup> このことについての詳細は3.7「磁性デバイス」の項を参照されたい。

## (1)局在電子系の常磁性：ランジェバンの常磁性

局在電子系<sup>†</sup>における磁気モーメントの配向に基づく常磁性をランジェバンの常磁性と呼ぶ。はじめランダムに配向していた磁気モーメントが外部磁界によって配向し、平均として磁界方向の磁化を生じるものである。ルビー $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ のように低濃度に磁性イオンを固溶した固体に見られる弱い磁性である。1つ1つの磁気モーメントの大きさ  $m$  は、量子力学の教えるところによれば、 $m = -g_J \mu_B J$  で与えられる。ここに  $J$  は全角運動量で  $J = L + S$  によって表される。 $L$  は軌道角運動量量子数、 $S$  はスピン角運動量量子数である。また、 $\mu_B$  はボーア磁子と呼ばれ、 $\mu_B = e\hbar/2m$  で表される。(ここで単位系としてはSI系を用いている。)

いま、大きさが  $m$  で表される磁気モーメントが  $N$  個あったとき、温度  $T$  において外部磁界  $B = \mu_0 H$  を印加したときの磁化  $M$  の大きさを量子統計力学によって計算すると、 $M$  は  $B/T$  の関数として次式で与えられる。

$$M = Ng_J J \mu_B B_J \left( \frac{g_J J \mu_B B}{kT} \right) \quad (1)$$

ここに  $B_J$  はブリルアン関数<sup>‡</sup>、 $g_J$  はランダウの  $g$  因子であって、

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

で与えられる。ブリルアン関数は  $B/T$  が大きいと1に飽和するような傾向を示す関数である。これは、磁気モーメントが全部そろってしまい、磁化が外部磁界によらず一定値に飽和することを表している。一方、 $B/T$  が小さいとき、ブリルアン関数は  $B/T$  の1次で近似でき、磁化率  $\chi = \mu_0 M/B$  は  $T$  の逆数に比例する。

$$\chi = \frac{\mu_0 N (g \mu_B)^2 J(J+1)}{3kT} \quad (2)$$

これをキュリーの法則という。このとき、磁化率の逆数  $1/\chi$  を温度  $T$  に対してプロットすると直線になり、その勾配の逆数から有効ボーア磁子数が得られる。有効磁子数は、全角運動量  $J$  を用いて、 $g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$  で表される。

局在電子系の磁気モーメントのもととなる原子内の与えられた殻内の電子の  $L, S$  はフント則によって規定される。この規則は、基底状態で電子が殻内の電子軌道を占めていく際に軌道およびスピン角運動量が満たすべき規則であり、以下に示す3つの項目からなる。

- ① パウリの排他律が許す限り、全スピン  $S$  が最大となるような電子配置をとる。
- ② 全スピンの値と矛盾しない範囲で、全軌道角運動量  $L$  を最大にするような電子配置をとる。
- ③ 全角運動量  $J$  の基底状態での値は、電子殻の占有が半分以下の場合、 $|L-S|$  となり、半分以上の場合、 $L+S$  となる。ちょうど半分の時は  $J=S$  である。

フント則は、原子内の電子間に働くパウリの排他律、クーロン相互作用、スピン軌道相互作用によって説明される。

固体中におかれた希土類イオンの4f電子系は結晶場の影響を受けないため、磁気モーメ

<sup>†</sup> 磁性に寄与する電子が物質中に広がってエネルギーバンドを形成するのでなく、磁性原子または磁性イオンの付近に束縛されている場合を局在電子系という。物質全体に広がった電子系を磁性の分野では遍歴電子系と呼んでいる。

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

ントは全角運動量  $J$  を使ってよく記述できる。これに対し、固体中の 3 d 遷移金属イオンでは、d 軌道が配位子との結合によって、 $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂しているため、 $L$  はもはや状態を表すよい量子数ではなく、磁気モーメントは  $S$  のみでよく説明できる。これを軌道角運動量の凍結という。もし、結晶場分裂が電子間のクーロンエネルギーよりも小さければ、結晶中でもフントの規則が成立し、電子は結晶場分裂した  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道の両軌道にスピンをそろえて入っていく。これを高スピン状態という。これに対し結晶場分裂が電子間のクーロン相互作用より十分に大きいと、エネルギーの低い軌道を先に埋めるようになるため低スピン状態が実現する。

## (2) 磁界で誘起される磁気分極：バンブレックの常磁性

バンブレックの常磁性は、基底状態で磁気モーメントを持たないような場合に見られる常磁性である。たとえば  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの場合  $4f^6$  電子配置なので基底状態は  ${}^7F_0$ 、従って、全角運動量  $J$  は 0 であるから本来磁気モーメントを持たないはずであるが、実験ではイオンは  $3.4 \mu_B$  の磁気モーメントを示す。これは、外部磁界による摂動を受けて、基底状態に  $J \neq 0$  の励起状態が混ざることによって磁化が生じるもので、磁化率  $\chi$  は

$$\chi = 2N_0 \sum_i \frac{|\langle i | \mu_z | 0 \rangle|^2}{E_i - E_0} \quad (3)$$

で与えられる。このような常磁性をバンブレックの常磁性、または、軌道常磁性と呼ぶ。磁化率は基底状態と励起状態の間の磁気モーメント演算子の行列要素の 2 乗に比例し、基底状態と励起状態とのエネルギー差に反比例する。このエネルギー差が  $kT$  より十分大きければ、この式は温度に依存しない正の磁化率を与える。この式は電界により誘起される電気分極の表式と全く同じ形をもち、磁界によって誘起された磁気分極と見られることから磁気分極効果とも呼ばれる。この磁性は、まさに量子効果によって生じているのである。

## (3) 伝導電子系の常磁性：パウリのスピン常磁性

パウリのスピン常磁性とは、金属などの縮退した伝導電子系に見られる弱い常磁性である。外部磁界  $B$  のないとき、 $\uparrow$  スピンの電子状態と  $\downarrow$  電子の電子状態のエネルギーは等しいが、磁界  $B$  が印加されるとゼーマンエネルギーの分だけわずかに分裂が起きる。

縮退していない  $n$  個の電子からなる電子気体の磁化率はランジェバン常磁性と同様に

$$\chi = n\mu_B^2/kT \quad (4)$$

となる。一方、金属のように縮退した電子ガスではパウリの原理のためにスピンの配向の自由度が妨げられ、磁化率は、

$$\chi = D(E_F)\mu_B^2 = \frac{3}{2}n\mu_B^2 \quad (5)$$

のように温度に関係しない一定値となる。ここに、 $E_F$  はフェルミエネルギー、 $D(E_F)$  は  $E_F$  における状態密度関数である。これをパウリのスピン常磁性または単純にパウリの常磁性と呼ぶ。パウリの常磁性は、フェルミ準位における状態密度で決まっているので、温度依存性をほとんどもたない。正常金属 ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  など) の場合には s p 電子がパウリ常磁性に寄与する。常磁性遷移金属 ( $\text{Mo}$ ,  $\text{Zr}$  など) の場合は d 電子のパウリ常磁性の寄与が大きい。d 電子系は状態密度が高いため、通常の s p 電子系のパウリ常磁性より 2 桁近く大きな値をとる。Cr から Ni までの 3 d 遷移金属では常磁性ではなく、反強磁性、強磁性などさまざまな秩序磁性を示す。

## (4) 有機物の常磁性

有機化合物においては $\pi$ 電子が結合を作っているが、構造的な理由から誘起遊離基（フリーラジカル）を有する場合、不対電子が存在して常磁性を示す。誘起常磁性の例としては、電子常磁性共鳴（EPR）の標準試料として用いられるDPPHがある。誘起常磁性体の磁化率はキュリーワイス則に従う。

## b. 反磁性

反磁性は外部磁界が変化した際に、変化を抑えるように逆向きの磁化が物質中に誘起されるような磁性をいう。一般に反磁性磁化率は小さい。通常の金属や縮退半導体では、外部磁界を打ち消すように伝導電子の閉軌道運動が起きる。これをランダウの反磁性と呼ぶ。伝導電子を持たない系では、閉殻の電子が磁界に垂直な面内で円運動することによる反磁性が観測される。

### (1) 伝導電子のランダウ反磁性

磁界の印加によって伝導電子のサイクロトロン周回運動が起き、伝導帯はいわゆるランダウ準位に量子化される。磁界のないとき連続的に状態密度は分布するが、磁界の存在のために磁界に垂直な面内に閉じこめられとびとびのランダウ準位に集束される。すなわち磁界の印加は電子の次元数を1つ下げる。これは3次元の場合であったが、2次元電子ガスに垂直方向の磁界を印加すると、2次元面内で自由運動していた電子は量子化され、離散的なエネルギー準位を形成する。これを量子化ホール効果とよぶ。詳細は第4章に記述される。

磁界の弱いとき、ランダウの反磁性磁化率は

$$\chi = -\frac{n\mu_B^2}{2} \quad (6)$$

で与えられる。この絶対値は、上に述べたパウリ常磁性の1/3に等しい。

磁界が強くなったとき、各ランダウ準位がフェルミ準位を横切る磁界はとびとびになる。このため磁化率は磁界に対して振動的に変化する。これをドハースファンアルフェン効果という。この効果を用いてフェルミ面の形状を決めることができる。

### (2) 閉殻電子のラーモア反磁性

希ガス原子、アルカリ金属イオンなど球対称の電荷分布をもつ閉殻の電子系に磁界を印加したとき、磁界の増大に対し電磁誘導による誘導起電力が生じ、これにより電荷の周回運動が誘起され逆向きの磁化を生じる。これによる原子1個あたりの磁化率は量子力学により

$$\chi = -\frac{Ze^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (7)$$

となることが導かれる。閉殻の反磁性は重い元素ほど大きい。

### (3) 有機物の反磁性

安定な電子構造を持つ有機化合物は反磁性を示す。反磁性磁化率は構成要素の原子特有の係数を用いて加算則でほぼ計算できる。

$$\chi_M = \sum n_A \chi_A + \sum \lambda \quad (8)$$

ここに $\chi_M$ はモル磁化率、 $n_A$ はA原子の数、 $\chi_A$ は原子磁化率（パスカル定数）、 $\lambda$ は化合物の構造に特有の補正項である。

## 2.3.3 磁性の量子的起源—(2)秩序磁性と交換相互作用—

この節では、秩序磁性（磁気モーメント同士が何らかの秩序をもって整列しているような

磁性)を紹介し、磁気秩序の原因となっている協力現象の量子的起源である交換相互作用について紹介しておく。

#### a. 秩序磁性の分類

原子のもつ磁気モーメント間に協力現象が働くと、磁気モーメントの整列によって何らかの秩序磁性を示す。秩序磁性には、強磁性、反強磁性、フェリ磁性、らせん磁性、スピン密度波状態、キャント反強磁性などがある。

##### (1) 強磁性<sup>2</sup>：

外部磁界を印加しなくても存在する磁化を自発磁化という。自発磁化をもつ磁性体を強磁性体という。強磁性は原子のもつ磁気モーメントが互いにそろえあう協力現象によって生じる。強磁性体の例としては、3d 遷移金属(Fe, Co, Ni)、遷移金属を含む合金や化合物(SmCo, PtCo, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, MnBi, CrO<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub> など)がある。実用磁性材料のほとんどは強磁性体である。強磁性体は温度を上げると磁気秩序を失い強磁性相から常磁性相に転移する。この相転移温度のことをキュリー温度と呼び、 $T_c$  と表す。

##### (2) 反強磁性：

一方、隣り合う磁気モーメントが互いに逆方向にそろうような協力現象が働くと、自発磁化は消失するが、その磁化率の振る舞いは常磁性とは異なったものになる。このような磁性体を反強磁性体と称する。反強磁性体においても強磁性体と同様、温度上昇により常磁性相に磁気相転移する。この磁気相転移温度をネール温度と呼び  $T_N$  で表す。反強磁性体では、異なった向きの磁気モーメントの片方に注目すると、モーメントは整列しており副格子磁化が存在する。反強磁性体の例としては、遷移金属の合金(FeMn, NiMn, IrMn など)、化合物(MnO, NiO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiF<sub>2</sub>, MnS など)がある。反強磁性体は自発磁化をもたないので従来工学的な応用にはつながらないと考えられていたが、1990年代になって巨大磁気抵抗効果(GMR)を用いたスピバルブが磁気ヘッドに利用されるようになり注目を集めることとなった<sup>3</sup>。スピバルブでは FeMn などの反強磁性体が交換結合を通じて強磁性層の磁化反転をピン止めするために用いられる。

##### (3) フェリ磁性：

反強磁性体のように隣り合う磁気モーメントの向きは逆方向に整列しているが、それらの大きさが異なる場合がある。この場合には、2つの副格子磁化は打ち消しあわないため、差し引き正味の磁気モーメントが残り自発磁化が生じる。このような磁性体を、フェリ磁性体という。フェリ磁性体の例をあげると、実用材料では、磁気テープ材料として用いられる $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、光アイソレータやマイクロ波素子に用いられるイットリウム鉄ガーネット(Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)などがある。また天然の磁鉄鉱(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、磁硫鉄鉱(Fe<sub>1-x</sub>S)など多くの遷移金属の化合物に見られる。

##### (4) らせん磁性：

隣り合う原子の磁気モーメントの向きが一定の角度  $2\pi/N$  ( $N$  は整数) で互いに傾いていて、 $N$  原子進むと 1 回転するような場合である。この場合も、巨視的な自発磁化は消滅するので、一般化した反強磁性であるとみなすことができる。Mn の磁気構造はらせん磁性であると考えられている。

##### (5) スピン密度波状態：

結晶中のスピンの大きさが位置の関数として正弦波的に変動するような磁性をスピン密度波(SDW)状態という。SDW の周期は結晶の格子周期と整合する場合(commensurate SDW)と整合しない場合(incommensurate SDW)とがある。Cr の磁性は SDW であると考えられている。

##### (6) キャント反強磁性：

反強磁性体において、副格子磁化が傾くような協力現象が起きることによって正味の

自発磁化が生じる場合を傾いた反強磁性(canted antiferromagnetism)という。MnP や YCrO<sub>3</sub> などにおいて低温において観測される。

## b. 分子場理論

### (1) 強磁性体

強磁性体の自発磁化は、「ある磁気モーメントに注目したとき、その周りのすべての磁気モーメントから生じた磁界（分子場）によって静磁的に配向される」という古典的なモデル（分子場近似 molecular field approximation, または、平均磁界近似 mean field approximation という）によって説明されてきた。これは、磁気モーメント間に働く相互作用を平均したものがあたかも磁界（分子場）として振る舞うという考えに基づいている。この立場に立つと、分子場  $H_E$  は磁化  $M$  に比例するので、

$$H_E = \lambda M \quad (9)$$

と表すことができる。ここに  $\lambda$  は分子場係数と呼ばれる温度に無関係な定数である。  $T > T_c$  での常磁性相において外部磁界  $H$  が加わったときの磁化  $M$  は常磁性磁化率を  $\chi_p$  として、

$$M = \chi_p (H + H_E) = \chi_p (H + \lambda M)$$

で与えられる。  $\chi_p$  が常磁性磁化率のキュリー則に従うとすると、  $\chi_p = C/T$  と表されるので、

$$MT = C(H + \lambda M)$$

となる。これより  $M$  を求め、磁化率  $\chi = M/H$  を見積もると

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - C\lambda)} = \frac{C}{T - T_c} \quad (10)$$

この式は、強磁性体の常磁性領域での磁化率の温度変化を表すキュリーワイスの法則である。この式でキュリー温度  $T_c$  は  $C\lambda$  として与えられる。  $C$  として(2)式の表式を代入することにより分子場係数と  $T_c$  の関係を次式のように求めることができる。

$$\lambda = \frac{T_c}{C} = \frac{3kT_c}{\mu_0 N g^2 J(J+1) \mu_B^2} \quad (11)$$

これから求めた分子場  $\lambda M$  の大きさは 1000 T にも達し、磁性イオン中の磁気双極子の発生する磁界に比べて4桁も大きく、仮想的なものであることがわかる。

### (2) 反強磁性体、フェリ磁性体

反強磁性体、フェリ磁性体では、副格子(sublattice)という概念を持ち込む。副格子というのは、原子の磁気モーメントのうち同じ向きのもを取り出した仮想的な格子である。いま、副格子Aと副格子Bからなる反強磁性体を考え、それぞれの副格子磁化を  $M_A, M_B$  とする。A B間には、磁化を反平行にそろえあう相互作用が存在するとして、分子場係数を  $-\lambda$ 、とすると次の連立方程式となる。

$$\begin{aligned} \mu_0 M_A &= \chi_p (B_a - \lambda \mu_0 M_B) \\ \mu_0 M_B &= \chi_p (B_a - \lambda \mu_0 M_A) \end{aligned} \quad (12)$$

ここに  $B_a$  は印加磁界  $B_a = \mu_0 H$  である。両式から

$$\mu_0 M_A = \mu_0 M_B = \frac{\chi_p}{1 + \lambda \chi_p} B_a \quad (13)$$

が導かれる。ここで、  $\chi_p$  にキュリー則を適用すると、

$$\chi = \frac{\mu_0 M_A}{B_a} = \frac{C}{T + C\lambda} \quad (14)$$

というキュリーワイス則が得られる。

磁性の定量的な理解は量子力学によって原子間交換相互作用(interatomic exchange

interaction)の概念が導入されてはじめて可能となった。以下に交換相互作用について述べる。

### c. 交換相互作用

原子間交換相互作用は、孤立原子における多電子状態のエネルギーを計算するために導入された原子内交換相互作用 (intraatomic exchange interaction) の概念に由来する。原子内交換相互作用は、本質的にクーロン相互作用である。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エネルギー $H$ は、

$$H = K_{12} - (1/2) J_{12}(1 + 4s_1s_2) \quad (15)$$

のように表される。ここに $K_{12}$ は、次式で与えられるクーロン積分であり、

$$K_{12} = \int dr_1 dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \left( -\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \quad (16)$$

$J_{12}$ は次式で与えられる交換積分で、電子が区別できないことからくる項である。

$$J_{12} = \int dr_1 dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \left( -\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \quad (17)$$

式(15)のハミルトニアン固有値は $s_1$ と $s_2$ が同符号(従って、 $s_1s_2=+1/4$ )ならば、 $K_{12}-J_{12}$ となるが、異符号(従って、 $s_1s_2=-1/4$ )ならば $K_{12}$ となる。 $H$ と平均のエネルギー( $H_0=K_{12}-J_{12}/2$ )との差 $-2J_{12}s_1s_2$ のことを原子内交換エネルギーという。

つぎに、原子間交換相互作用を考えてみよう。本来磁気秩序を考えるには物質系全体のスピンを考えねばならないのであるが、電子の軌道が原子に局在している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がハイゼンベルグ模型である。このとき交換エネルギー $H_{ex}$ は、原子内交換相互作用を一般化して見かけの交換積分 $J_{12}$ を用いて

$$H_{ex} = -2J_{12}S_1S_2 \quad (18)$$

で表される。 $J$ が正であれば相互作用は強磁性的、負であれば反強磁性的である。

交換積分の起源として、隣接原子のスピン間の直接交換 (direct exchange)、酸素などのアニオンのp電子軌道との混成を通してスピン同士がそろえあう超交換 (superexchange)、伝導電子との相互作用を通じてそろえあう間接交換 (indirect exchange)などが考えられる。また、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)も重要な相互作用である。ハイゼンベルグ模型では、等方的で対称な相互作用を考えているが、スピン間の相互作用には、このほかにこれよりも弱い相互作用として、反対称の相互作用、異方的相互作用などがある。反対称相互作用の例としては、オーソフェライトやオーソクロマイトのスピン再配列を支配している Dzyaloshinski-Moriya 相互作用、希土類化合物の磁性に寄与する異方性対称相互作用などがある。

### d. さまざまな交換相互作用

以下では、磁性体量子構造を考えるときの参考となる相互作用について解説する。

(1)遷移金属の強磁性とバンドの交換分裂: Fe・Co・Niなどの遷移金属の強磁性を原子位置に局在したスピン $S_1, S_2$ の間の直接交換相互作用として記述することはよい近似ではない。強磁性金属では原子あたりのモーメントがボーア磁子の非整数倍の値をとるからである。この問題を解決するために考えられたのが、遍歴電子(結晶全体に広がってバンドを作るような電子)モデル(集団電子モデルともいう)である。この代表がストーナーモデルである。このモデルでは、多数スピンのバンドと少数スピンのバンドが電子間の直接交換相互作用のために分裂し、熱平衡においてはフェルミエネルギーをそろえるため少数スピンバンドから多数スピンバンドへと電子が移動し(スピンの反転がとも



なう) その結果、両スピンバンドの占有数に差が生じて強磁性が生じる。多数スピンバンドの占有電子密度を  $n_{\uparrow}$ 、少数スピンバンドの占有電子密度を  $n_{\downarrow}$  とすると、磁気モーメント  $M$  は

$$M=(n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\mu_B \quad (19)$$

で表される。このため原子あたりの磁気モーメントは非整数となる。バンド計算結果を用いてストーナーモデルで計算した絶対 0 度での磁気モーメントは実験結果を非常によく説明する。最近発展しつつあるスピン依存トンネル接合素子、スピントランジスタなどにおいては、スピンに依存するバンド構造が前提になっている。

単体では秩序磁性を示さない Zr と Zn を組み合わせると金属間化合物  $ZrZn_2$  を作ると弱い遍歴強磁性と呼ぶ秩序磁性を示す。

- (2)絶縁体の超交換相互作用：YIG ( $Y_3Fe_5O_{12}$ )など遷移金属酸化物など絶縁性の磁性体では、原子（またはイオン）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（原子またはイオンの位置に束縛された局在電子系）モデルを使ってよく説明できる。酸化物磁性体では、局在電子系の磁気モーメントの間に働く相互作用は、遷移金属の 3d 電子どうしの重なりで生じるのではなく、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相互作用する。これを、超交換相互作用と称する。電子の移動を通じて相互作用しているという意味で Anderson は運動交換(kinetic exchange)と称した。
- (3)RKKY 相互作用：金属磁性体のうち希土類金属の磁性は 4f 電子が担うが、この電子は原子に強く束縛されているので、直接交換も超交換も起きにくい。この場合には、伝導電子である 5d 電子が 4f 電子と原子内交換相互作用することによってスピン偏極を受け、これが隣接の希土類原子の f 電子と相互作用するという形の間接的な交換相互作用を行っていると考えられている。これを RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)相互作用という。伝導電子を介した局在スピン間の磁氣的相互作用は、距離に対して余弦関数的に振動し、その周期は伝導電子のフェルミ波数で決められる。この振動をフリーデル振動または RKKY 振動という。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る。従来、交換相互作用は物質固有のものと考えられてきたが、最近の超薄膜技術の進展によって人工的に制御可能なものになってきた。
- (4)二重交換相互作用：ペロブスカイト型酸化物  $LaMnO_3$  は絶縁性の反強磁性体であるが、La の一部を Ca で置換した  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $0.2 < x < 0.4$ )を作ると、強磁性となるとともに金属的な高い伝導性が生じる。この機構を説明するために導入されたのが、Zener による 2 重交換相互作用の考えである。3d 電子帯のうち、 $t_{2g}$  軌道は局在性が強いが、 $e_g$  軌道は酸素の 2s, 2p 軌道と混成して隣接 Mn 原子にまで広がって d バンドを作っている。フントの規則により、原子内の  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道のスピンは平行になっている。 $LaMnO_3$  では、すべての Mn 原子は 3 価なので  $e_g$  バンドには 1 個の電子が存在し、この電子が隣接 Mn 原子の  $e_g$  軌道（反強磁性構造であるからスピンが逆向き）に移動しようとするとき電子相関エネルギー  $U$  だけのエネルギーが必要であるため電子移動は起きずモット絶縁体となっている。 $x$  が大きくなって 4 価の Mn が生じると、 $Mn^{4+}$  の  $e_g$  軌道は空であるから、他の  $Mn^{3+}$  から電子が移ることができ金属的な導電性を生じる。このとき隣接する Mn 原子の磁気モーメントのなす角  $\theta$  とすると、 $e_g$  電子の飛び移りの確率は  $\cos(\theta/2)$  に比例する。 $\theta=0$  (スピンが平行) のとき飛び移りが最も起きやすく、運動エネルギーの分だけエネルギーが下がるので強磁性となる。これを 2 重交換相互作用という。<sup>4</sup>

2.3.4 強磁性体の電気輸送現象<sup>5</sup>

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

## a. 強磁性金属の電気輸送現象の現象論

一般に、導体中の電界成分  $E_i$  と電流密度  $J_j$  の間には、

$$E_i = \sum_j \rho_{ij} J_j \quad (20)$$

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

$$[\rho_{ij}] = \begin{bmatrix} \rho_{\perp}(B) & -\rho_H(B) & 0 \\ \rho_H(B) & \rho_{\perp}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{//}(B) \end{bmatrix} \quad (21)$$

この形は、次式に対応する。

$$E = \rho_{\perp}(B)J + [\rho_{//}(B) - \rho_{\perp}(B)][\alpha \cdot J]\alpha + \rho_H(B)\alpha \times J \quad (22)$$

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

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

$$B = \mu_0(H + M(1-D)) \quad [\text{SI}]; \quad B = H + 4\pi M(1-D) \quad [\text{cgs}] \quad (23)$$

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

$$\begin{aligned} \rho_{\perp}(E) &= \rho_{\perp} + \rho_{\perp}^{(0)}(B) \\ \text{従って、} \rho_{//}(E) &= \rho_{//} + \rho_{//}^{(0)}(B) \\ \rho_{\perp}(E) &= \rho_H + \rho_H^{(0)}(B) \end{aligned} \quad (24)$$

各式の右辺第1項は、磁化  $M$  にのみ依存する項で自発係数とか異常係数と呼ばれ、第2項は実効磁束密度  $B$  に依存する項で、正常係数と呼ばれる。 $\rho_{//}$  は、電流が磁化に平行である場合の抵抗率の  $B \rightarrow 0$  外挿値。 $\rho_{\perp}$  は、電流が磁化に垂直である場合の抵抗率の  $B \rightarrow 0$  外挿値。 $\rho_H$  は異常ホール抵抗率である。

まず異方性磁気抵抗(AMR)について述べる。式(21)に示す抵抗率テンソルの対角要素  $\rho_{//}$  と  $\rho_{\perp}$  とは一般に異なっているが、これは、抵抗が磁化  $M$  と電流  $J$  の相対的な向きに依存していることを示している。そこで、図1に示すような配置を考え、 $M$  と  $J$  のなす角度を  $\theta$  とすると、定義によって  $\rho = E \cdot \frac{J}{|J|^2}$  であるから、(22)式を用いて

$$\lim_{B \rightarrow 0} \rho = \frac{\rho_{//} + 2\rho_{\perp}}{3} + \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) (\rho_{//} - \rho_{\perp}) \quad (25)$$

が得られる。磁気抵抗比は次式のように定義される。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{//} - \rho_{\perp}}{\frac{1}{3}\rho_{//} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}} \quad (26)$$

磁気抵抗比の符号は正負どちらも取りうる。大きさは2-3%程度である。図2に強磁性金属の抵抗率の磁界依存性を模式的に示す。 $B \rightarrow 0$ の外挿値を考えると、 $B$ が反磁界の影響を受けていることを考慮する必要がある。反磁場係数は磁界の方向と形状に依存するので、試料や実験条件によって異なることに注意しなければならない。

次に、異常ホール効果について述べる。(21)の非対角成分 $\pm\rho_H$ は、図1の配置において $M$ および $J$ に直交する方向に異常ホール電圧 $E_H$

$$E_H(B=0) = \rho_H \alpha \times J \quad (27)$$

をもたらす。正常ホール係数 $R_0 = \rho_H^0/B$ とのアナロジーから、異常ホール係数は

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

のように定義される。図3は典型的な異常ホール効果の磁界依存性である。磁気飽和後のホール抵抗の磁界依存性は正常ホール効果によるもので、ほぼ $H$ に対し、直線的に変化している。

#### b. 強磁性金属の電気輸送現象の物理的起源<sup>6</sup>

通常純金属の電気抵抗はMatthiessenの法則に従い、

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_p(T) \quad (28)$$

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

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

全体の抵抗率 $\rho$ は

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (29)$$

で表される。Fertらによれば、スピンを混ぜるような散乱(たとえば電子マグノン相互作用、スピン軌道相互作用)によって両スピン間に運動量のトランスファーが起きる過程を考えると、単純な2流体モデルはもはや成り立たず、(29)式は

§ 全磁化と平行な磁気モーメントを持つ電子(多数スピンバンドの電子)を $\uparrow$ で表し、反平行なもの(少数スピンバンドの電子)を $\downarrow$ で表す。

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (30)$$

と書き換えなければならない<sup>7</sup>。ここに、

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

で、 $P_{\uparrow\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow\downarrow}$ ,  $P_{\uparrow\downarrow}$ は、それぞれ、 $(k \uparrow) \rightarrow (k' \uparrow)$ 、 $(k \downarrow) \rightarrow (k' \downarrow)$ および $(k \uparrow) \rightarrow (k' \downarrow)$ のような電子散乱が起きる遷移確率のすべてにわたる積分であり、 $X_{\uparrow}$ などは、駆動項すべてにわたる積分である。(詳細は Ziman を参照されたい。<sup>8</sup>)

いま、単純な2流体モデルを考え、スピン軌道相互作用を用いて、式(22)の第2項に示されるような抵抗率が磁化の方向と電流方向のなす角度に依存する異方性磁気抵抗効果を説明することが行われている。これによれば、異方性磁気抵抗比(26)は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{//} - \rho_{\perp}}{\rho} \approx \gamma \left( \frac{\rho_{\uparrow}}{\rho_{\downarrow}} - 1 \right) \quad (31)$$

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

次に、異常ホール効果のメカニズムについては、Luttinger 以来多くの研究があり、スピン軌道相互作用に基づくスキュー散乱とサイドジャンプが原因であるとされる。両散乱メカニズムにおける電子の軌跡を図 4(a)(b)に示す。理論によれば、前者では  $\rho_H$  は  $\rho(T)$  に比例して温度変化するが、後者では  $\rho(T)^2$  に比例する。Fe などの実験では、低温部を除き  $\rho_H$  は  $\rho(T)^2$  に比例することが知られているので、主としてサイドジャンプの機構が働いていると考えられている。

### 2.3.5 人工格子、多層膜、グラニューラー膜の巨大磁気抵抗効果(GMR)<sup>9,10</sup>

#### a. 巨大磁気抵抗効果研究の経緯と特性

1988年に Fert らのグループは、Fe/Cr など磁性金属/非磁性金属の人工格子において、大きな磁気抵抗比をもつ磁気抵抗効果を発見した。図 5 は、Baibich らが報告する磁化と磁気抵抗効果の対応を示している<sup>11</sup>。Cr の層厚を変化することによって磁気飽和の様子が変化するが、磁気飽和のしにくい試料において低温で 50% におよぶ大きな磁気抵抗比  $R(H)/R(H=0)$  が見られている。室温でもこの比は 16% におよび、巨大磁気抵抗効果 (GMR=giant magnetoresistance) と名付けた。この後、同様の GMR は、Co/Cu のほか多くの磁性/非磁性金属人工格子、グラニューラー薄膜などで発見された。

GMR が前節で述べた異方性磁気抵抗効果(AMR)と異なる点は、(1)磁気抵抗比が桁違いに大きい、(2)抵抗測定の際の電流と磁界の相対角度に依存しない、(3)抵抗は常に磁界とともに減少する、という3点である。このような点は、スピン軌道相互作用では説明できない。

Grünberg らは、GMR が発見される以前から Fe/Cr/Fe の3層膜の研究を行い、1986年に Cr を介して2つの Fe 層間に反強磁性結合が存在することを見いだしていたが、その際、磁化が平行と反平行では電気抵抗に差があることも報告している<sup>12</sup>。すなわち、層間に反強磁性的結合がある場合に、飽和磁界が大きくなるとともに磁気抵抗効果が大きくなることを指摘していた。

1991年になって Parkin らは、図 6 に示すように Fe/Cr における層間相互作用の大きさが Cr 層の厚みに対し振動的に変化することを見いだした<sup>13</sup>。同様の振動は Co/Cu 人工格子など磁性/非磁性金属人工格子に一般に見られている。Grünberg らは図 7 のようなくさび形の厚さを持つ Cr を非磁性スペーサとする Fe/Cr/Fe サンドウィッチ膜を作り、磁気光学効果を用いて層間交換相互作用の大きさの Cr 層厚依存性を精密に測定した。この結果層間相互

作用の振動には約 1.8nm の長周期振動と周期約 0.3nm の短周期振動が重なっていることがわかった。

### b. GMR の起源

図 8 に示されるような磁性／非磁性金属人工格子における GMR の起源を説明する方法として、前節に紹介した 2 流体電流モデルを考える。このモデルでは、↑スピン電子と↓スピンとで、散乱確率が異なるというスピン依存散乱を考えている<sup>7</sup>。

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

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

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

と表されるので、磁気抵抗比は、

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_P - \rho_{AP}}{\rho_{AP}} = -\frac{(\rho_{\uparrow\uparrow} - \rho_{\uparrow\downarrow})^2}{(\rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow})^2} < 0 \quad (32)$$

となり、負の磁気抵抗効果が現れる。

図 9 は、このことをバンド図で説明したものである<sup>14</sup>。F1, F2 が磁性膜、M が非磁性膜である。強磁性状態では、多数スピンバンドと少数スピンバンドは交換分裂しており、フェルミ準位は少数スピン帯の中に存在する。移動に当たってスピンの保存されるものとする。F1 の少数スピン（↓）電子が非磁性金属 M の少数スピン帯に移動し、非磁性金属はスピン偏極を受ける。この↓電子が F2 に移るとき、もし、その磁化が F1 と平行であれば、↓電子は散乱を受けないで、F2 の少数スピンバンドの空席に飛び移れるが、反平行であれば、↓電子のバンドが多数スピンバンドとなるため空席がなく、飛び移ることができない。

上記モデルは、スピン拡散長が十分長いこと、スピン依存散乱の非対称性（ $\rho_{\uparrow\uparrow} \neq \rho_{\uparrow\downarrow}$ ）が前提となっている。これについては、いずれも理論的に裏付けがあり、実験的にも確認されている。また、スピン依存散乱の原因についても、さまざまな理論がたてられ、実験との対応づけも検討されている。

### c. 振動的層間磁気結合の起源

層間結合の振動構造の機構については大きく見て 2 つの考え方がある。1 つは、RKKY 相互作用に起源を求めるもの。もう 1 つは、量子井戸に基づくモデルである。RKKY 相互作用というのは、2.3.2 節に紹介したように、伝導電子のスピン偏極を通じて局在スピン間に働く間接交換相互作用である。この相互作用は距離とともに正負に振動するが、この振動のことはフリーデル振動と呼ばれている。振動周期は、Bruno<sup>15</sup>によれば非磁性金属のフェルミ面における停留ベクトル（フェルミ面上の 2 点間距離が極値をとるような 2 点を結

ぶ波数ベクトル) から決められる。この停留波数ベクトルを  $Q_s$  とすると、振動周期  $\Lambda$  は  $\Lambda = 2\pi/Q_s$  で与えられる。実際、図 10 に示される Cu のフェルミ面における 2 つの停留ベクトルは、実験で見られた 2 つの振動周期を説明している。

もう 1 つのモデルは、非磁性金属の伝導電子が磁性金属との界面で反射され干渉することによって定在波を作って閉じこめられるとする量子井戸状態を考えるものである。金属薄膜内に電子波が閉じこめられる現象は以前から知られていたが、Himpsel のグループは Co(100) 上に成膜した Cu 超薄膜に閉じこめられた量子状態を逆光電子分光 (図 11) により見だし、フェルミ準位における状態密度が、GMR 同様の振動構造を持つことを明らかにした<sup>16</sup>。量子閉じこめはとびとびのエネルギー準位を作り、そのエネルギーは磁性層間の距離によって変化するが、そのエネルギー準位の位置によって、磁化が磁性層間で平行、反平行のどちらがエネルギーが低いかが決まる。

このように、磁性層間結合の振動現象は、RKKY 振動、量子閉じこめの両面から解釈されているが、おそらく、同じ物理現象を異なる断面から見ているものと考えられるので、今後の理論的考察を待ちたい。

### 2.3.6 スピン依存トンネル磁気抵抗効果<sup>17</sup>

図 12 に示すような非常に薄い絶縁層を強磁性金属ではさんだ構造の強磁性金属/絶縁体/強磁性金属接合が大きな磁気抵抗比を示すことは、1975 年に Julliere らの Fe/Ge/Fe における極低温の実験によって発見された<sup>18</sup>。1982 年前川らは理論的に強磁性トンネル接合のスピンの依存電気輸送現象を論じた<sup>19</sup>。その後、末沢らは Ni/NiO/Co において室温で観測できることを示し<sup>20</sup>、その後さまざまなトンネル接合において同様の結果が報告された。しかしながら、磁性金属上に絶縁体の均一な超薄膜を作製することの困難から、実験の再現性は悪く、研究は進展しなかった。1995 年、宮崎らは、よく制御された Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co 接合において 4.2K で 30%、室温において 18% という大きな磁気抵抗比を見だし、これをきっかけにスピン依存トンネル接合がにわかに注目を集めることとなった。さらに、均一な絶縁層を広い面積で作製することの困難さをさけるために、微細加工技術によって、接合面積を直径数  $\mu\text{m}$  の小円とすることでより制御性を高める研究が進められており、磁気ヘッドへの導入も計画されている。

ここでは、トンネル接合の GMR の起源について紹介しておこう。前川らによると磁気抵抗比は人工格子の場合と同様

$$\frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P} = \frac{2P_1P_3}{1 - P_1P_3} \quad (33)$$

で与えられる。ここで  $P_1$ 、 $P_3$  はそれぞれ対抗する 1 および 3 の磁性層の分極率で、 $\uparrow \downarrow$  スピン電子の占有数  $n_\uparrow$ 、 $n_\downarrow$  を用いて

$$P = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow} \quad (34)$$

と表される。

Slonczewski は図 13 に示すように、半無限の電極 A, C が絶縁層 B をはさんだ 1 次元の方形ポテンシャルバリアモデルを用いて、トンネルコンダクタンス  $G$  の両磁性層の磁化がなす角  $\theta$  に対する依存性を計算した<sup>21</sup>。スピノール変換を考慮した量子力学的取り扱いにより、トンネルコンダクタンスは、

$$G = G_0'(1 + P_A'P_C'\cos\theta) \quad (35)$$

と表されることが導かれた。ここに、 $P_A'$ 、 $P_C'$  は両磁性層の有効スピン偏極で、

$$P_A' = \frac{k_{A\uparrow} - k_{A\downarrow}}{k_{A\uparrow} + k_{A\downarrow}} \alpha_A, \quad P_C' = \frac{k_{C\uparrow} - k_{C\downarrow}}{k_{C\uparrow} + k_{C\downarrow}} \alpha_C \quad (36)$$

によって定義される。 $k_{A\uparrow}, k_{C\uparrow}$ はA、C層の電子の波数、 $\alpha$ は障壁の高さに依存する係数である。 $G_0$ も電子の波数、障壁の高さに依存する。

末沢らの実験結果(図14)は、角度依存性がSlonczewskiの式(35)でよく表されることを示した。また、宮崎らは多くの著者のトンネル接合のデータを整理し、トンネルコンダクタンスがほぼ(35)に従うことを検証した<sup>17</sup>。また、 $G_0$ が障壁中の電子波数従って障壁の高さに依存することに着目し、I-V曲線のfittingからポテンシャル障壁を求め、 $Al_2O_3$ 本来の障壁高さは金属をつけることにより大幅に減少することを見いだしている。

図15は微小領域の磁気抵抗効果を示している。(a)(b)は $35\mu m \times 35\mu m$ の接合のGMRで、試料のばらつきを示している。(a)は通常の磁気抵抗曲線であるが、(b)は負の層間相互作用が働いていることを示唆している。(c)は $4\mu m \times 4\mu m$ の接合に見られるもので、そのH依存性の振る舞いについては理解が進んでいない。

### 2.3.7 磁気光学効果の基礎

磁気光学効果は物質の光学応答が磁化に依存する効果の総称である。磁気光学効果は、電子準位間の光学遷移を通じて磁性体における量子状態を比較的強く反映している。特に磁気光学スペクトルにはこのことが強く現れる。以下では、電磁気学に基づいて磁気光学効果の現象論を概説した後、古典電子論および量子論に基づく微視的立場で磁気光学効果の起源を説明する。詳細は参考書にゆずりたい<sup>22</sup>。

#### a. 磁気光学効果の現象論

##### (1) ファラデー効果

ファラデー効果は、ファラデー配置(磁化ベクトル $M$ の向きと、光の波動ベクトル $k$ とが平行であるような配置)をとったときの物質の磁化に基づく旋光性(直線偏光の傾きが回転する効果)と円二色性(直線偏光が楕円偏光になる効果)の総称である。ファラデー効果は、磁化をもつ物質の左右円偏光に対する応答に違いがあるとき生じる。

このことを図16によって示そう。旋光性は物質中での左右円偏光の速度が異なることによって起きる。(a)に示すように直線偏光は右円偏光と左円偏光に分解できる。この光が長さ $l$ の物質を透過した後、左右円偏光の位相が(b)に示すように異なっておれば両者を合成した軌跡は、入射光の偏光方向から傾いた直線偏光となっている。その傾き $\theta_F$ は、

$$\theta_F = -\frac{\theta_R - \theta_L}{2} = -\frac{\Delta\theta}{2} \quad (37)$$

となる。ここに $\theta_R$ は右円偏光の位相、 $\theta_L$ は左円偏光の位相である。一方、円二色性は左右円偏光に対する振幅の差から生じる。その結果、図(c)のように軌跡は楕円偏光となる。楕円率 $\eta_F$ は、

$$\eta_F = \frac{|E_R| - |E_L|}{|E_R| + |E_L|} \quad (38)$$

で与えられる。 $|E_R|$ は右円偏光の振幅、 $|E_L|$ は左円偏光の振幅である。

次式のように複素旋光角 $\Phi_F$ を定義すると式の取り扱いが簡単になる。

$$\Phi_F = \theta_F + i\eta_F \quad (39)$$

すると、式(37)(38)をまとめて、

$$\Phi_F \approx i \frac{E_R - E_L}{E_R + E_L} \quad (40)$$

と書くことができる。ここに $E_R$ および $E_L$ はそれぞれ右円偏光、左円偏光の複素振幅を表している。

右円偏光および左円偏光に対する複素屈折率をそれぞれ $N_+$ 、 $N_-$ とすると、(40)は次式の

ように書き換えられる。

$$\Phi_F = i \frac{\exp(i\omega N_+ \ell / c) - \exp(i\omega N_- \ell / c)}{\exp(i\omega N_+ \ell / c) + \exp(i\omega N_- \ell / c)} \approx -\frac{\omega(N_+ - N_-)\ell}{2c} = -\frac{\pi\Delta N\ell}{\lambda} \quad (41)$$

ここに $\Delta N = N_+ - N_-$ である。

つぎに旋光性と円二色性を誘電率テンソルを用いて記述する。光の電界  $E$  が印加されたときに物質に生じる電束密度を  $D$  とすると、 $D$  と  $E$  の関係は

$$D = \tilde{\varepsilon} \varepsilon_0 E \quad (42)$$

で表される。ここに $\varepsilon_0$ は真空の誘電率で、 $\tilde{\varepsilon}$ は比誘電率と呼ばれる。一般に $E$ も $D$ もベクトル量であるから係数 $\tilde{\varepsilon}$ は、2階のテンソルで表される。

等方性媒質が  $z$  方向の磁化を持つとき、その比誘電率 $\tilde{\varepsilon}$ は次式のテンソルで表される。

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (43)$$

ここに、対角成分は磁化  $M$  の偶数次、非対角成分は  $M$  の奇数次のべきで表される。対角成分はコットンムートン効果に、非対角成分はファラデー効果に寄与する。

この比誘電率を持った媒質を進む電磁波の伝搬は、次式のようなマクスウェルの方程式 (Maxwell's equation) で記述することができる。

$$\text{rot rot } E(\omega) + \frac{\tilde{\varepsilon}(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(\omega) = 0 \quad (44)$$

この式に(43)式で表される誘電率テンソルを代入し、いま、光の電界、磁界ベクトルとして  $\exp\{-i\omega(t-Nx/c)\}$  の形の時間・空間依存性を仮定して、固有方程式を作る。これを解くと、複素屈折率  $N (= n + i\kappa)$  の固有値として、次の2つのものを得る。

$$N_{\pm}^2 = \varepsilon_{xx} \pm i\varepsilon_{xy} \quad (45)$$

これらの2つの固有値  $N_+$ 、 $N_-$  に対応する電磁波の固有解は、それぞれ、右円偏光、左円偏光であることが導かれる。もし、 $\varepsilon_{xy} = 0$  であれば、 $N_+ = N_-$  となり、左右円偏光に対する媒質の応答の仕方が等しいこととなり光学活性は生じない。従って、 $\varepsilon_{xy}$  が光学活性をもたらすもとであることが理解されよう。(41)式より、複素旋光角 $\Phi_F$ は右円偏向と左円偏向に対する複素屈折率の差 $\Delta N$ によって記述できるので、これらの量を物質固有の量である $\varepsilon_{xy}$ によって表すことができる。 $\varepsilon$ の実数部を $\varepsilon'$ 、虚数部を $\varepsilon''$ と表すとすれば、式(45)から

$$\Delta N = N_+ - N_- = \sqrt{\varepsilon_{xx} + i\varepsilon_{xy}} - \sqrt{\varepsilon_{xx} - i\varepsilon_{xy}} \approx i \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \quad (46)$$

を得る。これを(41)式に代入して

$$\Phi_F = -\frac{\pi\Delta N\ell}{\lambda} = -\frac{i\pi\ell}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \quad (47)$$

が得られる。これを実数部、虚数部に分解して、 $\theta_F$ 、 $\eta_F$ は、

$$\theta_F = -\frac{\pi\ell}{\lambda} \cdot \frac{\kappa\varepsilon'_{xy} - n\varepsilon''_{xy}}{n^2 + \kappa^2} \quad (48)$$

$$\eta_F = -\frac{\pi\ell}{\lambda} \cdot \frac{n\varepsilon'_{xy} + \kappa\varepsilon''_{xy}}{n^2 + \kappa^2}$$

のように、 $\varepsilon_{xy}$  の実数部と虚数部の1次結合で表される。(ここに、 $\varepsilon_{xx} = n + i\kappa$ を用いた。) 通常ファラデー効果は透明物質で測定されるので、 $\kappa = 0$  とすると式(48)は簡単になって、



$$\theta_F = -\frac{\pi\ell}{n\lambda} \varepsilon''_{xy}$$

$$\eta_F = -\frac{\pi\ell}{n\lambda} \varepsilon'_{xy}$$
(49)

となり、ファラデー回転が $\varepsilon_{xy}$ の虚数部に、ファラデー楕円率（磁気円二色性）が $\varepsilon_{xy}$ の実数部に対応すると考えて良い。

## (2) 磁気カー効果

反射の磁気光学効果は、磁気カー効果と呼ばれる。図 17(a)に示すように、磁化の向きが反射面に垂直で、光が面に垂直に入射する場合を極カー効果、(b)に示すように磁化の向きが反射面内にある、かつ入射面に平行であるような場合を縦磁気カー効果、(c)に示すように、磁化の向きが反射面内にある、かつ入射面に垂直であるような場合を横磁気カー効果と呼ぶ。

はじめに、極磁気カー効果を考える。垂直入射の場合の右回り円偏光および左回り円偏光に対する振幅反射率は

$$\hat{r}_{\pm} = \frac{N_{\pm} - 1}{N_{\pm} + 1}$$
(50)

によって表すことができる。

磁気カー回転角 $\varphi_K$ と磁気カー楕円率 $\eta_K$ をひとまとめにした複素カー回転 $\Phi_K$ は、

$$\Phi_K = \varphi_K + i\eta_K = -\frac{\Delta\theta}{2} - i\frac{\Delta r}{2r} = -i\frac{\Delta\hat{r}}{2\hat{r}} \approx i\frac{1}{2} \ln\left(\frac{\hat{r}_-}{\hat{r}_+}\right)$$
(51)

で与えられる<sup>\*\*</sup>。この式に(45)を代入し、次式を得る。

$$\begin{aligned} \Phi_K &= -i\frac{1}{2} \ln\left(\frac{(N_- - 1)/(N_- + 1)}{(N_+ - 1)/(N_+ + 1)}\right) \approx -i\frac{1}{2} \ln\left(\frac{N^2 - 1 - \Delta N}{N^2 - 1 + \Delta N}\right) \\ &= -i\frac{1}{2} \ln\left(\frac{\varepsilon_{xx} - 1 - i\varepsilon_{xy}/\sqrt{\varepsilon_{xx}}}{\varepsilon_{xx} - 1 + i\varepsilon_{xy}/\sqrt{\varepsilon_{xx}}}\right) = -i\frac{1}{2} \ln\left(\frac{1 - i\varepsilon_{xy}/(\varepsilon_{xx} - 1)\sqrt{\varepsilon_{xx}}}{1 + i\varepsilon_{xy}/(\varepsilon_{xx} - 1)\sqrt{\varepsilon_{xx}}}\right) \approx \frac{\varepsilon_{xy}}{(1 - \varepsilon_{xx})\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \end{aligned}$$
(52)

この式から、カー効果が誘電率の非対角成分 $\varepsilon_{xy}$ に依存するばかりでなく、分母に来る対角成分 $\varepsilon_{xx}$ にも依存することが分かる。

次に、縦カー効果を考える。電界が入射面に平行に偏光している光（p偏光）が、磁化された表面から斜めに反射されたとき反射光のp成分は、通常の金属による反射の場合とほとんど同様に振る舞うのであるが、磁化が存在することによってわずかにs成分（入射面に垂直に振動する成分）が生じる。一般にこの第2の電界成分は反射p成分と同位相ではなく、一定の位相差を有する。従って、反射光は楕円の主軸がp面から少し回転しているような楕円偏光である。磁化の反転によって回転はp面について対称な方向に起きる。同様の効果は入射光がs偏光の場合にもいえる。この場合のカー回転、楕円率はs方位について対称に起きる。この効果の大きさは、入射角 $\varphi_0$ に依存する。

いま、入射光がp偏光で、入射面と反射面との交わる線をz軸とする。磁化はz軸に平行であるとする。法線方向をxとする。入射角 $\varphi_0$ とし、界面を透過した光の屈折角 $\varphi_2$ と

<sup>\*\*</sup>  $\hat{r} = r \exp(i\theta)$  を微分して  $\Delta\hat{r} = \left(\frac{\Delta r}{r} + i\Delta\theta\right) r \exp(i\theta) = \left(\frac{\Delta r}{r} + i\Delta\theta\right) \hat{r}$

従って、  $\frac{\Delta r}{r} + i\Delta\theta = \frac{\Delta\hat{r}}{\hat{r}} \approx \ln\left(1 + \frac{\Delta\hat{r}}{\hat{r}}\right) = \ln\frac{2\hat{r} + \Delta\hat{r}}{2\hat{r} - \Delta\hat{r}} = \ln\frac{\hat{r}_+}{\hat{r}_-} = -\ln\frac{\hat{r}_-}{\hat{r}_+}$

すると、複素カー回転角 $\Phi_K$ は $r_{sp}/r_{pp}$ によって表される。ここに、 $r_{sp}$ は入射 p 偏光成分に対し、反射 s 偏光成分が現れる比率を表し、 $r_{pp}$ は、入射 p 偏光に対し p 偏光が反射される比率を表す。誘電テンソルを用いて、

$$r_{pp} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{xx}} \cos \varphi_0 - \cos \varphi_2}{\sqrt{\varepsilon_{xx}} \cos \varphi_0 + \cos \varphi_2} \quad (53)$$

$$r_{sp} = \frac{\varepsilon_{xy} \cos \varphi_0 \sin \varphi_2}{\varepsilon_{xx} \cos \varphi_2 (\sqrt{\varepsilon_{xx}} \cos \varphi_2 + \cos \varphi_0) (\sqrt{\varepsilon_{xx}} \cos \varphi_0 + \cos \varphi_2)}$$

によって与えられる<sup>23</sup>。 $\varphi_0$ と $\varphi_2$ の間にはスネルの法則が成立する。すなわち、

$$\frac{\sin \varphi_0}{\sin \varphi_2} = \sqrt{\varepsilon_{xx}}$$

横磁気カー効果は、縦磁気光学効果と異なり、磁化の方向を逆にしても偏光の傾きには変化を生じないが、反射光の強度に変化が生じる効果である。

### (3) コットンムートン効果

ファラデー効果は光の進行方向と磁界とが平行な場合の磁気光学効果であったが、コットンムートン効果は光の進行方向と磁界とが垂直な場合（フォークト配置）の磁気光学効果である。この効果は磁化 $M$ の偶数次の効果であって磁界の向きに依存しない。いま、磁化のないとき等方性の物質を考える。磁化のない場合、この物質は複屈折を持たないが、磁化 $M$ が存在すると $M$ の方向に一軸異方性が誘起され、 $M$ 方向に振動する直線偏光（常光線）と $M$ に垂直の方向に振動する光（異常光線）とに対して屈折率の差が生じて、複屈折を起こす。これは磁化のある場合の誘電テンソルの対角成分 $\varepsilon_{xx}(M)$ と $\varepsilon_{zz}(M)$ が一般的には等しくないことから生じる。 $\varepsilon$ テンソルの対角成分はその対称性から $M$ について偶数次でなければならないので、複屈折によって生じる光学的遅延も $M$ の偶数次となる。コットンムートン効果は導波路型光アイソレータにおいて、モード変換部として用いることができる。以下に、コットンムートン効果をマクロな観点から扱う。

いま、 $z$ 軸を磁化 $M$ の方向にとる。光の進行方向が $x$ 軸正の方向であるとしてマクスウェルの方程式を解くと、永年方程式は

$$\left\{ \varepsilon_{xx} (\varepsilon_{xx} - N^2) + \varepsilon_{xy}^2 \right\} (\varepsilon_{zz} - N^2) = 0 \quad (54)$$

となり、次の2つの固有値 $N_1, N_2$ を持つことがわかる。

$$N_1^2 = \varepsilon_{xx} + \frac{\varepsilon_{xy}^2}{\varepsilon_{xx}} \quad (55)$$

$$N_2^2 = \varepsilon_{zz}$$

$N_1$ に対応する固有関数は

$$E_1 = A \exp\{-i\omega(t - N_1 x/c)\} (\varepsilon_{xy} \vec{i} - \varepsilon_{xx} \vec{j}) \quad (56)$$

となる。一方、 $N_2$ に対応する固有関数は

$$E_2 = A \exp\{-i\omega(t - N_2 x/c)\} \vec{k} \quad (57)$$

によって与えられる。 $\varepsilon_{xy}$ が0であれば $E_1$ は $y$ 方向に振動する直線偏光であるが、 $\varepsilon_{xy} \neq 0$ のとき $E_1$ は $x-y$ 面内に振動面を持つことになる。この結果、この波の波面の伝搬方向は $x$ 軸方向であるがエネルギーの伝搬方向は $x$ 軸から $-\tan^{-1}(\varepsilon_{xy}/\varepsilon_{xx})$ だけ傾いたものとなる。この光線は異常光線である。一方 $E_2$ は $x$ 方向に伝わり、伝搬方向（ $z$ 方向）に振動する正常光線である。

いま、簡単のため $\varepsilon_{xy}=0$ として光学的遅延（リターデーション） $\delta$ を計算すると

$$\begin{aligned}\delta &= \omega(N_1 - N_2)\ell/c = \omega(\sqrt{\varepsilon_{xx}} - \sqrt{\varepsilon_{zz}})\ell/c \\ &= \frac{\omega\ell}{2c} \cdot \frac{(\varepsilon_{xx}^{(2)} - \varepsilon_{zz}^{(2)})M^2}{\sqrt{\varepsilon_{xx}^{(0)}}}\end{aligned}\quad (58)$$

となる。ここに、 $\varepsilon_{xx}^{(i)}$ 、 $\varepsilon_{zz}^{(i)}$ は  $\varepsilon$ を  $M$  で展開したときの  $i$  次の係数である。 $\delta$ は  $M$  の偶数次の係数のみで表すことができる。

## b. 磁気光学効果のスペクトルとミクロな起源

### (1) 磁気光学効果の古典電子論的起源

磁気光学効果は誘電率の非対角成分 $\varepsilon_{xy}$ から生じる。一方、誘電率と導電率の間には、

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{i\sigma_{ij}}{\omega\varepsilon_0} [SI] = \delta_{ij} + \frac{4\pi i\sigma_{ij}}{\omega} [cgs] \quad (59)$$

の関係式が成立するので磁気光学効果は導電率の非対角成分 $\sigma_{xy}$  から生じるといってもよい。 $\sigma_{xy}$ は電界の  $x$  成分と電流の  $y$  成分を結び付けるテンソル要素である。

荷電粒子に対する古典的な運動方程式を考えることにより、 $\sigma_{xx}$ および $\sigma_{xy}$ として、

$$\begin{aligned}\sigma_{xx}(\omega) &= \frac{ne^2}{m^*} \cdot \frac{i(\omega + i/\tau)}{(\omega + i/\tau)^2 - \omega_c^2} \\ \sigma_{xy}(\omega) &= \frac{ne^2}{m^*} \cdot \frac{\omega_c}{(\omega + i/\tau)^2 - \omega_c^2}\end{aligned}\quad (60)$$

を得る。ここに、 $\omega_c (= eB/m^*)$ はサイクロトロン角周波数(cyclotron angular frequency)である。

この式を誘電率に書き換えると

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx}(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega + i/\tau)^2 - \omega_c^2} \\ \varepsilon_{xy}(\omega) &= \frac{i\omega_p^2\omega_c}{\omega\{(\omega + i/\tau)^2 - \omega_c^2\}}\end{aligned}\quad (61)$$

となる。ここに、 $(\omega_p = \sqrt{ne^2/m^*\varepsilon_0})$ は自由電子のプラズマ周波数である。

半導体のマグネトプラズマ共鳴(magneto-plasma resonance)などについてはこのような考え方で実験を説明できることがわかっているが、強磁性体の磁気光学効果は果たしてこのような古典電子論では  $5 \times 10^4$  テスラもの大きな内部磁界を仮定しなければ説明できない。古典的な電子の運動方程式によって強磁性体の磁気光学効果を説明することはできないことがわかった。この問題を解決に導いたのは次に述べる量子論であった。

### (2) 磁気光学効果の量子論的起源

動的誘電率は外部電界の印加に対する分極の時間応答を求めるものであるから、時間を含む摂動計算によって求めることができる。久保公式によれば分極率 $\chi_{xy}$ は電流密度  $J_x$  の自己相関関数のフーリエ変換で与えられる。

$$\begin{aligned}\chi_{\mu\nu}(\omega) &= -\frac{n_0}{i\omega\varepsilon_0} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int_0^\infty d\tau \exp\{(i\omega - \gamma)\tau\} \int_0^{1/kT} d\lambda \langle J_\nu(-i\hbar\lambda) J_\mu(\tau) \rangle_{AV} \\ &= -\frac{n_0}{i\omega\varepsilon_0} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int_0^\infty d\tau \exp\{(i\omega - \gamma)\tau\} \int_0^{1/kT} d\lambda \frac{\text{Tr}\{J_\nu(-i\hbar\lambda) J_\mu(\tau) \exp(-H_0/kT)\}}{\text{Tr} \exp(-H_0/kT)}\end{aligned}\quad (62)$$

ここに  $J_\nu(t)$  ( $\nu=x,y$ )は時間を含む電流密度の演算子であって、ハイゼンベルグの表示を用い

$$J_\nu(t) = \exp(iH_0 t / \hbar) J_\nu \exp(-iH_0 t / \hbar) \quad (63)$$

と書くことができる。また、(62)式の  $\text{Tr} A$  は演算子  $A$  の対角和を表し、次式で与えられる。

$$\text{Tr} A = \sum_n \langle n | A | n \rangle = \sum_n \int d\tau \psi_n^* A \psi_n \quad (64)$$

ただし、 $\psi_n$  は  $H_0$  の固有関数で、 $H_0 \psi_n = \hbar \omega_n \psi_n$  に従う。(63)、(64)を(62)に代入して、

$$\chi_{\mu\nu}(\omega) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{n_0}{\omega \varepsilon_0} \sum_{n,m} \frac{\exp(-\hbar \omega_m / kT) - \exp(-\hbar \omega_n / kT)}{\hbar(\omega_m - \omega_n) \text{Tr} \exp(-i H_0 / kT)} \cdot \frac{\langle n | J_\nu | m \rangle \langle m | J_\mu | n \rangle}{\omega + \omega_m - \omega_n + i\gamma} \quad (65)$$

が得られる。式の誘導の詳細は参考書を参照されたい。この式から誘電率テンソルの対角、非対角成分として次式が導かれる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx}(\omega) &= 1 + \chi_{xx}(\omega) = 1 - \frac{N_0 e^2}{m \varepsilon_0} \sum_{n < m} \frac{\rho_n (f_x)_{mn}}{(\omega + i/\tau)^2 - \omega_{mn}^2} \\ \varepsilon_{xy}(\omega) &= \chi_{xy}(\omega) = \frac{i N_0 e^2}{2m \varepsilon_0} \sum_{n < m} \frac{\rho_n \omega_{mn} \left\{ (f_+)_{mn} - (f_-)_{mn} \right\}}{\omega \left\{ (\omega + i/\tau)^2 - \omega_{mn}^2 \right\}} \end{aligned} \quad (66)$$

すなわち、誘電率のスペクトルはローレンツ型(Lorentzian)の分散曲線で表される。ここに  $(f_x)_{mn}, (f_+)_{mn}, (f_-)_{mn}$  は、それぞれ基底状態  $|n\rangle$  と励起状態  $|m\rangle$  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あって、

$$\begin{aligned} (f_x)_{mn} &= \frac{2m\omega_{mn}}{\hbar e^2} \left| (P_x)_{mn} \right|^2 \\ (f_\pm)_{mn} &= \frac{m\omega_{mn}}{\hbar e^2} \left| (P_\pm)_{mn} \right|^2 \end{aligned} \quad (67)$$

で与えられる。ここに、 $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$  である。また、 $(P)_{mn}$  は電気双極子遷移行列を表す。

$$\rho_n = \frac{\exp(-P_n / kT)}{\sum_n \exp(-P_n / kT)} \quad (68)$$

は、基底状態  $|n\rangle$  の分布関数である。

式(66)は、形の上では古典論から導かれた式(61)とよく似た式になっているが、 $\omega_c$  のような explicit な形では磁界の効果は現れていない。磁化は基底状態内の交換分裂(exchange splitting)を通じて式(68)の分布関数に影響を与えると同時に、選択則を通じて振動子強度の差  $(f_+)_{mn} - (f_-)_{mn}$  に影響を与え、磁気光学効果をもたらす。

いま、簡単のために  $T \rightarrow 0$  を考え、 $\rho_n = 1, \rho_m = 0$  とすると、式(66)は次式のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xx} &= 1 - \omega_p^2 \sum_{n < m} \frac{(f_x)_{mn}}{\omega^2 - \omega_{mn}^2 + \gamma^2 + i2\omega\gamma} \\
&= 1 - \sum_{n < m} \frac{(f_x)_{mn} (\omega^2 - \omega_{mn}^2 + \gamma^2)}{(\omega^2 - \omega_{mn}^2 + \gamma^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} + i \sum_{n < m} \frac{(f_x)_{mn} 2\omega\gamma}{(\omega^2 - \omega_{mn}^2 + \gamma^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2}, \\
\varepsilon_{xy} &= \frac{i\omega_p^2}{2} \sum_{n < m} \frac{\omega_{mn} (\Delta f)_{mn}}{\omega (\omega^2 - \omega_{mn}^2 + \gamma^2 + i2\omega\gamma)} \\
&= \omega_p^2 \sum_{n < m} \frac{\omega_{mn} (\Delta f)_{mn} \gamma}{(\omega^2 - \omega_{mn}^2 + \gamma^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} + \frac{i\omega_p^2}{2\omega} \sum_{n < m} \frac{\omega_{mn} (\Delta f)_{mn} (\omega^2 - \omega_{mn}^2 + \gamma^2)}{(\omega^2 - \omega_{mn}^2 + \gamma^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2},
\end{aligned} \tag{69}$$

ここに  $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_0$ 、 $\Delta f = f_+ - f_-$  である。この第1式から、誘電率の対角成分  $\varepsilon_{xx}$  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分かる。一方、非対角成分  $\varepsilon_{xy}$  については、(69)の第2式に見られるように、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る。

### (3) 誘電率の分散式の物理的解釈

誘電率が式(69)式で表されることの物理的な意味を考えてみよう。誘電率は物質の分極のしやすさを表す量である。図18(a)に示すように、分極というのは電磁波の電界による摂動を受けて電荷の分布が無摂動のときの分布からずれる様子を表している。どんな関数も正規直交関数系でフーリエ級数展開できることはよく知られている。従って、電界の摂動を受けて変化した新たな電子波動関数は、無摂動系の固有関数（基底状態および励起状態は正規直交完全系であることはいままでの間）を使ってフーリエ級数展開できる。ここで、どのような励起状態をどの程度混ぜるかを表しているのが振動子強度  $f$  とエネルギー分母  $(\omega - \omega_{mn})^{-1}$  である。このように考えると実際に遷移の起きる共鳴周波数より低い周波数の光に対しても、屈折率の変化が生じる理由が理解できる。すなわち、励起周波数より低い周波数の光によっても励起状態の波動関数が部分的に基底状態に取り込まれて、電子の空間分布が変化し分極が起きると解釈される。

式(66)の第1式から、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分かる。一方、非対角成分についての式(66)の第2式を見ると、全体に  $i$  がかかっている所以对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る。このことは式(45)で  $N^2 = \varepsilon_{xx} \pm i\varepsilon_{xy}$  のように、非対角成分に  $i$  がかかっていることと対応している。

式(66)の第2式から、誘電率に非対角成分が現れこれによって光学活性が生じるためには

- (a)  $\phi_n \rightarrow \phi_m$  遷移（振動数  $\omega_{mn}$ ）において、右円偏光に対する振動子強度  $(f_+)_{mn}$  と左円偏光に対する振動子強度  $(f_-)_{mn}$  とが異なる。
- (b) 右円偏光による遷移の分散の中心の振動数  $\omega_+$  と左円偏光による遷移の分散の中心の振動数  $\omega_-$  が異なる。
- (c) 分布関数  $\rho_m$  が状態によって異なる。

のいずれかの機構が寄与していればよいことが分かる。

以上の議論では磁界あるいは磁化の寄与はあらわにはなっていない。実は、磁化は、遷移行列（したがって、右左円偏光に対する振動子強度  $f_+$  と  $f_-$ ）とエネルギー分母  $\omega_m^2 - \omega^2$  ならびに分布関数  $\rho_m$  を通じて(66)式に寄与するのである。

量子力学の教えるところによれば、右まわり、あるいは、左回りの円偏光による遷移が起きるためには、基底状態と励起状態の軌道角運動量の量子数  $L$  の光の進行方向の成分  $L_z$  が 1 だけ異なっていなければならない。一方、固体中に置かれた遷移元素の d 電子の基底状態は軌道の角運動量をもたないことが知られているので、基底状態の軌道角運動量  $L_z$  は 0 と見なすことができる。  $L_z=0$  というのは、あたかも、s 電子のように球対称であると考えるてよい。これに対して、励起状態の  $L$  はさまざまな値を取り得る。いま、磁化の向きが z 方向にあるとすると、基底状態の  $L_z$  は 0 なので円偏光で許容遷移が起きるためには、図 19 に示すように励起状態の  $L_z$  は  $\pm 1$  でなければならない。

これは p 電子のような角度分布を持つ状態と考えればよい。いま、  $L_z=+1$  なる固有値に対応する p 電子状態は、  $p_+=p_x+ip_y$  であり、  $L_z=-1$  を固有値にもつのは  $p_-=p_x-ip_y$  であるが、これらの状態はそれぞれ電子が z 軸を中心に右回り、および左回りに回転している状態と考えられる。したがって、円偏光によって電子の回転運動を励起しているのであると理解してよい。式(66)は、円偏光によって、角運動量をもった回転する電子状態が基底状態に部分的に混じってくることによって、誘電率の非対角項が現れることを示している。

図 20(a)に示すように、磁界（または磁化）のないとき、  $L_z=+1$  と  $L_z=-1$  の状態は縮退している。磁界が存在すると、図 20(b)に示すようにゼーマン効果によって  $\uparrow$  スピンの状態のエネルギーと  $\downarrow$  スピンの状態のエネルギーとの間に分裂が起きるが、それだけでは、軌道状態の縮退は解けない。p 電子を例にとると、スピンの異なる  $p_{\uparrow}$  状態と  $p_{\downarrow}$  状態とのエネルギー分裂は起きるが、右回りの回転運動をする軌道 ( $p_+$ ) と左回りの回転運動をする軌道 ( $p_-$ ) とのエネルギー分裂は起きない。スピン軌道相互作用によってはじめて、スピンの向きと軌道角運動量とが結びつき、全角運動量  $J(=L+S)$  が状態を表す量子数となる。(図 4(b)) p 電子についていえば、  $J=3/2$  に対応するのが  $p_{+\uparrow}$  軌道、および、  $p_{-\downarrow}$  軌道であり、  $J=1/2$  に対応するのが  $p_{-\uparrow}$  軌道と  $p_{+\downarrow}$  軌道である。 $\uparrow$  スピンだけをみれば、図の場合、右回り運動をする電子が左回り運動をする電子よりエネルギーが高く、  $\downarrow$  スピンでは丁度逆の対応となる。したがって、基底状態の  $\uparrow$  スピン状態の数  $n_{\uparrow}$  と、  $\downarrow$  スピン状態の数  $n_{\downarrow}$  の分布を考慮せねばならない。もし、基底状態において  $n_{\uparrow}$  と  $n_{\downarrow}$  が同数であれば、遷移がおきても軌道状態の変化は打ち消してしまう。

上のような理由で、磁気光学効果を表す  $\epsilon_{xy}$  の表式には、スピン偏極率  $\langle \sigma \rangle = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$  がかかってくる。常磁性体では、  $\langle \sigma \rangle$  はブリュアン関数  $B_J(B/T)$  で表される。  $B/T$  の十分に小さいとき、この関数は  $B/T$  に比例するが、極低温または強磁界の極限では一定の値に収束する。一方、強磁性体では交換相互作用によって、一方のスピン状態の数が多数となっているので、磁化がある限り基底状態の  $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンの数に差があり

$$|n, L_z=0, \uparrow\rangle \rightarrow |m, L_z=+1, \uparrow\rangle$$

および

$$|n, L_z=0, \uparrow\rangle \rightarrow |m, L_z=-1, \uparrow\rangle$$

の遷移が優勢となる。この 2 つの遷移エネルギーの分裂の大きさは、ゼーマン効果によるものではなく励起状態のスピン軌道相互作用のみによるので、外部磁界によらない。有限温度では基底状態のスピンは  $\uparrow$  のみならず  $\downarrow$  も混じってくるので、温度上昇とともに磁気光学効果は減少する。温度変化の様子は、  $M_s(T)/M_s(0)$  の曲線で記述できる。

### 2.3.8 光磁気記録材料<sup>24</sup>

#### a. 光磁気ディスクの構造

近年、光磁気(MO)ディスク、ミニディスク(MD)という形で光磁気記録が実用化し、市場に定着してきた。光磁気ディスクでは、情報の記録にはキュリー温度記録<sup>††</sup>と呼ばれる熱磁気記録を用い、再生には磁気光学効果を用いている。光磁気ディスク媒体は、図 21 に示すように、溝をつけたプラスチック円盤に、誘電体保護膜/光磁気記録膜/誘電体保護膜/金属反射膜の順に 4 層膜を成膜しさらに樹脂で封止した構造になっている。

## b. 光磁気記録媒体

光磁気材料に要求されるのは、

- ① キュリー温度  $T_c$  が室温より 100-200 K 程度高温側にあつて、半導体レーザ光の集光によって容易に  $T_c$  以上に加熱できること、
- ② 垂直磁気異方性をもつこと、
- ③ 室温では  $H_c$  が十分高く外部磁界によって容易に磁化反転が起きないこと、
- ④ 磁気光学効果が比較的大きいこと、
- ⑤ 粒界がなく光の散乱に基づく雑音が小さいこと、
- ⑥ 広い面積にわたって特性が均一な膜を比較的安価に作れること、などである。

これらの条件を満たす光磁気記録膜として TbFeCo 系のアモルファス希土類遷移金属合金が用いられる。TbFeCo 系のアモルファス希土類遷移金属合金においては、遷移金属の磁気モーメントと、希土類の平均の磁気モーメントとは逆向きで一種のフェリ磁性になっている。遷移金属と希土類の磁気モーメントの温度変化は異なり補償温度を境に、高温側では遷移金属のモーメントが主であり、低温側では希土類のモーメントが主となっている。この膜は酸化しやすいので、誘電体の保護層で覆うことによって信頼性と安定性を確保している。図 22 に TbFe などいくつかの希土類遷移金属合金の磁気カー回転スペクトルを示す。磁気カー回転は最大  $0.5^\circ$  程度と小さいので、誘電体膜や金属反射膜と組み合わせた多層構造を作ることによってカー回転を強めて使っている。この場合、光磁気膜で反射された光だけでなく、光磁気膜を透過して金属膜で反射されて再び光磁気膜を透過して帰ってくる光も利用するので、200 nm 程度の薄い薄膜が使われる。最適化された 4 層構造においては、カー効果とファラデー効果の両方が寄与しているといってもよいが、むしろ、誘電率の非対角成分の実数部と虚数部の両方が寄与していると解釈される。

## c. 交換結合多層膜の光磁気ディスクへの応用<sup>25</sup>

希土類遷移金属合金系において、交換相互作用は希土類の磁気モーメント同士を平行に、遷移金属の磁気モーメント同士も平行にし、希土類の磁気モーメントと遷移金属のそれを反平行にするように働く。このため、一般に希土類遷移金属合金薄膜はフェリ磁性体である。(これは、重希土類について成り立つことで、軽希土類では、強磁性的に働くことが知られている。光磁気記録に使われる膜は主として重希土類を用いているので、以下、希土類という場合重希土類を指すものと考えていただきたい。)

組成や構成元素が異なる複数の磁性膜を積層して多層膜を作るとき、その界面が十分に清浄であれば、各層を構成する原子同士が電子を交換できるようになり、層間に交換相互作用が働くようになる。このような多層膜のことを「交換結合多層膜」と呼んでおり、交換結合を制御した材料という点で、広い意味の量子材料と見なすことができる。

組成や構成元素の異なる 2 種類のアモルファス希土類遷移金属合金層からなる交換結合

<sup>††</sup> 強磁性体、フェリ磁性体にレーザ光を集光してキュリー温度 (フェリ磁性体の場合はネール温度) 以上に加熱すると磁化を失う。このとき外部磁界があると、冷却の際に磁界の向きに磁気記録される。磁界を一定にして信号強度に応じて光を変調する記録方式(LIM 方式)と、光強度は一定で磁界の方を変調する方式(MFM 方式)の 2 種類がある。MO は前者、MD は後者の方式を採用している。

膜を考えよう。各層は独立の磁性膜として、それぞれの保磁力、飽和磁化をもつが、界面で隔てられた2つの層の希土類同士、遷移金属同士には互いに平行になろうとする交換力が働く。図 23<sup>26</sup>は、一例として、**A-type**(第1層に室温では遷移金属のモーメントが支配的であるような組成の層を、第2層に希土類のモーメントが支配的であるような層をおいた場合)と、**P-type**(第1層、第2層ともに遷移金属のモーメントが支配的な組成の膜)の2種類の2層膜における交換結合の様子を表している。**A-type**(上段)において、磁界0の場合左図(a)のように、全体の磁気モーメント間は反強磁性的な結合になるが、遷移金属同士、希土類同士は平行であるから界面磁壁はできない。十分強い磁界を印加した場合、右図(b)のように希土類同士、遷移金属同士は反平行になるため界面磁壁が生じる。一方、**P-type**(下段)において磁界0の場合、右図(c)のように各モーメント、全体のモーメントともに平行なので界面磁壁は生じない。もし、第2層の保磁力よりは大きい、第1層の保磁力より小さな磁界を加えると、両層の各原子の磁気モーメントは反平行になるので、界面磁壁が生じる。このように交換結合膜ではいろいろな磁化状態の組み合わせを作ることができる。また、磁化を見るのと、カー効果のように特定の構成元素からの寄与を見るのではヒステリシスループの形状も異なってくる。

光磁気ディスクでは、様々な形で交換結合が用いられる。1つは、機能分散である。熱磁気記録と、磁気光学読み出しとを、それぞれの機能に適した膜に分担させ、両層を適当に結合させる方法である。たとえば、キュリー温度が高く室温での磁化が大きいカー回転も大きい **GdFeCo** を読み出し層として用い、保磁力が大きくキュリー温度が低い記録感度が高い **TbFeCo** とを交換結合すると、記録感度、再生信号ともに大きな光磁気媒体を作ることができる。もう1つは、熱磁気転写の利用である。これを利用しているのが、光変調式直接重ね書き(**LIMDOW**)技術と磁気誘起超解像(**MSR**)技術である。

まず、**LIMDOW** ディスクについて述べる<sup>27</sup>。以前の光変調型光磁気ディスクは直接の重ね書き(オーバーライト)ができなかったが、このディスクでは図 24 に示すようなキュリー温度の異なる4層(①メモリ層/②記録層/③スイッチ層/④初期化層)からなる多層膜(あるいは5層以上の膜)を用い、光の強度を変調することにより重ね書きを行う。4層のキュリー温度は、 $T_{c4} > T_{c2} > T_{c1} > T_{c3} > RT$  の関係を満たす必要がある。

重ね書きのプロセスを図 25 に説明する<sup>28</sup>。初期状態で各層の磁化は左端の図のようであったとする。"0"を重ね書き記録するときは弱い光(強度  $P_L$ )を照射し、"1"を重ね書き記録するときは強い光(強度  $P_H$ )を照射する。光照射の後に続く冷却過程でどのようなプロセスが起きるかは、"0"については上段に、"1"については下段に示されている。

弱い光( $P_L$ )では、最上層(メモリ層)と第3層(スイッチ層)が常磁性に転移する。このとき記録層は  $T_c$  以下のままである。冷却していくとキュリー温度の高いメモリ層( $T_{c1}$ )がスイッチ層( $T_{c3}$ )より先に強磁性に転移し、メモリ層は交換結合によって記録層の磁化と同じ上向き("0")に記録される。最後にスイッチ層も"0"になる。従って、初期状態が 0、1 いずれであってもメモリ層には"0"が記録されることとなる。一方、強い光を照射すると、下段のように最下層(初期化層  $T_c = T_{c4}$ )を残して全ての層が常磁性となる。冷却していくとき"1"に相当する下向きのバイアス磁界をかけておくと、第2層(記録層)が最初にキュリー温度( $T_{c2}$ )以下となり下向き("1")に磁化される。次に第1層(メモリ層)が  $T_{c1}$  以下になるとき第2層との交換結合で"1"になる。さらに冷却すると最後に第3層(スイッチ層)が  $T_{c3}$  以下となるがこのとき第4層との結合で最3層(スイッチ層)は"0"となり、この時点ではもはやバイアス磁界はないので第2層(記録層)も"0"になる。この場合、最上層と第2層の間には界面磁壁が生じている。このタイプのオーバーライト **MO** ディスクは **ISO** 規格として市販されている。

次に、**MSR** ディスクについて述べる。これは、読み出しに用いるレーザの波長よりも小さなビットを読み出すための技術である<sup>29</sup>。このディスクは、交換結合した読み出し層/



記録層から構成されている。この技術のポイントは、読み出しの際のレーザ光による高温部分が一樣ではなく中心部付近に集中していることを利用している。これには、図 26 に示すように FAD（フロントアパーチャ検出）、RAD（リアアパーチャ検出）、CAD（センターアパーチャ検出）という 3 つの方式があるが<sup>30</sup>、ここでは最も簡単な CAD についてのみ紹介しておく。この場合、図 26(c) のように、記録層の上に面内磁気異方性をもつ読み出し膜を重ねておく。レーザ光で加熱すると中心部のみの異方性が変化し、交換結合により記録層から読み出し層に転写がおきる。転写された部分は光の波長よりかなり小さな領域であるから、回折限界以下の小さなビットを再生できるのである。この方法では、光が当たった部分以外は表面に垂直磁化が現れていないので、隣接するトラックからのクロストークに強いなどの特徴を持つ。

#### d. 次世代光磁気材料としての人工格子

レーザ光の波長が短くなり 400nm となれば、原理的には現行の波長 670nm の約 3 倍の密度の記録ができる。しかし、現行の光磁気材料である TbFeCo および GdFeCo は図 27 の点線および破線に示すように短波長ではカー効果が小さくなる傾向をもつ。これに対し Co/Pt 多層膜は、実線のように短波長で非常に大きな極カー効果を示すため、次世代材料として注目される<sup>31</sup>。Co/Pt 多層膜は、垂直磁気異方性を示し、耐食性に優れ、かつ短波長の磁気光学効果が大きい<sup>32</sup>。Co(5Å)/Pt(10Å)、Co(5Å)/Pt(18Å) および Co(40Å)/Pt(20Å) の人工格子膜の磁気光学スペクトルの形状は、界面に同一組成比の合金が形成されるとしてシミュレーションによって、再現することができる。これによれば、図 28 のシミュレーションが示すように Co(5Å)/Pt(10Å) では 6 Å、Co(5Å)/Pt(18Å) では 7.8 Å、Co(40Å)/Pt(20Å) では 11Å の合金層が存在するとして形状をよく説明できる<sup>33</sup>。ここでは、合金層があるとして説明したが、この解析だけでは界面合金層の形成と Pt の磁気偏極効果を区別できない。Co/Pd の場合シミュレーションの際に Pd が磁気偏極していると仮定しなければ説明できないことがわかっているので、同様のことは Co/Pt でも生じているはずであると考えられる。

#### 2.3.9 磁気光学における量子サイズ効果<sup>34 35</sup>

1990 年代に至って、原子層オーダーで制御されたエビタキシャル薄膜作製技術が飛躍的に進歩したことによって、磁性体にも量子サイズ効果が発現するようになった。図 29 は、Au (100) 面にエビタキシャル成長した Fe 超薄膜に Au の薄いキャップ層をかぶせた膜における磁気光学スペクトルの Fe 層厚依存性を示している。（キャップ層は酸化を防ぐためのもので、非常に薄いため磁気光学効果にあまり影響を持たない。）このような系の磁気光学効果は、下地層 (Au) の誘電率テンソルの対角成分を  $\epsilon_{xx}^S$ 、Fe 層の誘電率テンソルの非対角成分を  $\epsilon_{xy}$  として、 $d$  が十分小さいとき

$$\theta_K + i\eta_K = \frac{2d\omega}{c} \cdot \frac{i\epsilon_{xy}}{1 - \epsilon_{xy}^S} \quad (70)$$

で表される。下地の Au のプラズマ共鳴の周波数でこの式の分母が小さくなるため、磁気光学スペクトルに構造が現れる。さらに 3.5~4.5 eV にかけて、バルクの Fe には観測されないようなピークが現れ、層厚が大きくなるに従って高エネルギー側にシフトする。4eV 付近における Fe 1 層あたりのカー楕円率は図 30 のように Fe の層厚の増加とともに大きく振動する。この構造は、図 31 に示すように Au との接合を作ったことによって、Fe の空いた多数スピンバンドの電子が、Au のバンドギャップ内には入り込めなくなって、Fe 層内に定在波を作って閉じこめを受けることによって生じた量子井戸準位によるものと解釈されている。このような量子サイズ効果は逆光電子分光にも観測されている。

一方、Au や Cu などの非磁性金属層を 2 つの強磁性層で挟んだ交換結合膜において、層

間の交換結合の層厚依存性が GMR の振動として観測されることは 2.3.5 に述べたが、これに似た振動現象が磁気光学効果にも観測されている。図 32 はその 1 例である<sup>36</sup>。層間交換相互作用の非磁性層厚依存振動現象は、非磁性層の電子の磁性層界面での反射と干渉を考慮して解析され、非磁性層内に誘起される局所磁気モーメントは、図 33 のように層間距離  $d$  に対して、 $d^{-1}$  で単調に減少する項（1 回の反射による項）と、振動を伴いながら  $d^{-2}$  で減少する項（偶数回の反射による項）とから成り立つことが示されている。磁気光学効果には、 $d^{-1}$  の項は  $k$  保存則が成立しないため寄与せず、層厚に対し  $\pi/k$  の周期で振動しながら  $d^{-2}$  で減少する項のみが寄与する。振動周期は、始状態と終状態との  $k$  空間における等エネルギー差面の停留ベクトルから決められる。カー回転の層厚依存性に見られた 2 つの振動周期は、これによって説明されている。

超薄膜の作製による磁気光学効果の増強効果は理論的に見積もられており増大因子  $\alpha$  は

$$\alpha \approx \frac{W^{(3)}}{W^{(2)}} \cdot \sqrt{\frac{W^{(3)}}{\Gamma}} \cdot \frac{1}{N} \quad (71)$$

によって表される。ここに、 $W^{(3)}$  および  $W^{(2)}$  は、それぞれ、3 次元のバンド幅および 2 次元のサブバンド幅、 $\Gamma$  は励起寿命に相当するエネルギーの不確定性の大きさ、 $N$  は磁性層の原子層数である。 $W^{(3)}$ 、 $W^{(2)}$  としてそれぞれ 23eV、17eV、 $\Gamma$  として 0.3eV、 $N$  として 3 を代入することによって、 $\alpha=4$  という見積もりを得ているが、この値は観測値 2 とオーダー的に一致する。

以上は 3 層膜の場合であったが、Fe、Au をそれぞれ  $x$  層ずつ積層した Fe( $x$ ML)/Au( $x$ ML) 人工格子では、図 34 に示されるような磁気光学効果スペクトルが観測された<sup>37,38</sup>。 $x$  が 10 より大きいところでは、Au のプラズマ端による増強効果が 2.5eV 付近にはっきりと観測されるが、その他には顕著な構造を示さない。ところが、 $x$  が 8、6 では、4eV 付近に明瞭な構造が現れ、 $x$  の減少とともに低エネルギー側にシフトしていく様子がはっきりと観測される。これより  $|\sigma_{xy}|$  のスペクトルに書き直したのから、そのピーク位置を層厚に対してプロットしたものが図 35 に黒丸で示されている。 $x$  の大きなところでは、先に述べた Au/Fe/Au に見られるピーク（白丸）とよく似た挙動を示し、量子サイズ効果の寄与が大きいことがわかる、一方、 $x$  の小さいところでは両者にずれが見られる。 $x=1$  の場合、Fe/Au 人工格子は、天然には存在しない  $Ll_0$  型の FeAu 人工規則合金になることが報告されており、この場合には、電子状態は量子閉じこめというよりは、新たなバンド状態に移行すると見られる。従って、 $x=2\sim 5$  付近では人工周期のバンド系と量子閉じこめ系の間状態が実現していると考えられよう。

### 2.3.10 光アイソレーター・磁界センサー材料

光ファイバー通信は、現在では大容量の長距離有線伝送の主役になった。また、小規模の光通信ネットワークは、オフィスや大学などで LAN(local area network) として使われるようになってきた。光ファイバー通信の送信器の光源には半導体レーザーが用いられている。光学系のいろいろな端面からの反射光が半導体レーザーに戻ってくると、レーザーの発振が不安定になり、ノイズを発生することが問題となっている。これを防ぐためには、光を一方向にのみ伝送するような光学素子を用いればよい。特に、最近は光増幅ファイバー（たとえば、EDFA= erbium-doped fiber amplifier）の採用にともなってアイソレーターの必要性がますます高まってきている。

図 36 に光アイソレーターの構成図を示す。アイソレーターは偏光方向が互いに  $45^\circ$  傾いた 2 枚の偏光子の間にファラデー回転子を置き永久磁石によって磁界を印加したものとなっている。素子の長さや磁界を調整して、直線偏光がちょうど  $45^\circ$  回転するように設計されている。レーザーから出た光は、偏光子で直線偏光となり、ファラデー回転子で  $45^\circ$  の

旋光を受けて、第二の偏光子（検光子）を通過する。反射して戻ってきた光は、ファラデー回転子でさらに  $45^\circ$  回転させられるので、第一の偏光子の偏光方向と直角となって、レーザーへの戻りが阻止される。

ファラデー素子は磁界、あるいは、電流のセンサーとして用いることができる。とくに高圧線の電流の測定のために光ファイバーを用いたリモートセンサーとして用いられる。電流の流れる電線のそばに図 37 のような偏光子／ファラデー回転子／偏光子構造のファラデー素子を置くと、電流のつくる磁界に応じて偏光が回転するので、電流を光強度の変化として高感度に検出できる。

アイソレーターや磁界センサーのファラデー回転子材料は、吸収が小さく、回転の大きなものであることが望まれる。単位長あたりの回転角を、単位長あたりの減衰量で割ったものをファラデー回転子の性能指数という。YIG (=  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ : イットリウム鉄ガーネット) をはじめとする希土類鉄ガーネットは、 $0.7\mu\text{m}$  より波長の長い光を透過し、かつ大きなファラデー回転を示すのでよく用いられる。図 38 に YIG の磁気光学スペクトルを示す<sup>39</sup>。この物質における磁気光学効果の起源は、ガーネット構造を構成している酸素 4 面体および酸素八面体に囲まれた Fe イオンにおける酸素の 2p 軌道から Fe の 3d 軌道への電荷移動型の光学遷移によるとされる。

この材料の  $0.8\mu\text{m}$  における性能指数は約  $2^\circ/\text{dB}$  である。希土類鉄ガーネットの希土類サイトを Bi (ビスマス) で置換すると、図 39 のように置換量に対し直線的に回転角が増加する<sup>40</sup>。Bi 置換による吸収の増加はわずかなので、性能指数の非常に高いものが得られている。例えば  $\text{Gd}_{1.8}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  の  $0.8\mu\text{m}$  での性能指数は  $44^\circ/\text{dB}$  に達する。Bi 添加による磁気光学効果の増強は、Bi の 6p 軌道が酸素 2p 軌道と混成することによって、光学遷移に参与するスピン軌道相互作用が増大したことが原因であると考えられている<sup>41</sup>。

もし、Gd を全部 Bi で置換することができれば、より大きな性能指数が得られるであろう。しかし、100% Bi 置換のバルク結晶は熱平衡では存在しない。しかし、適当な基板を選んでゆっくりと成膜すると、基板に対し pseudomorphic に  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜を作製することができる。奥田らはイオンビームスパッタ法で  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の成膜に成功している<sup>42</sup>。

ファラデー素子の温度が変化すると回転角が  $45^\circ$  からずれるため性能が悪くなる。これを抑えるために、温度係数の符号が異なる 2 枚のファラデー素子を組み合わせて使うことが行われる。また、永久磁石の持つ温度特性を利用して温度変化を相殺することも行われる。光通信の高度化にともない、より小型でアイソレーション比の高い材料の開発が望まれている。最近では 60dB 以上のアイソレーション比が要求されており、二段化したものが実用化されている。

また、半導体レーザーの短波長化にどう対応するかが課題となる。YIG 系は、図 40 に示すように、酸素から Fe への電荷移動吸収帯の存在のため  $0.7\mu\text{m}$  以下の波長の透過率は極端に低くなる<sup>43</sup>。このため、従来とは違った材料の探索が必要となる。その一つの方向が、希薄磁性半導体  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  である。この物質では吸収端の励起子のゼーマン効果が、伝導電子と Mn イオンとの交換相互作用のため非常に大きく ( $g$  値が自由電子の場合の 100 倍に達する) なっており、その結果大きなファラデー効果を示す。図 41 に示すように Mn の濃度を変えることによりファラデー効果が最大になる波長を変えることができる点も特徴である<sup>44</sup>。すでに、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  結晶を用いた  $0.6\mu\text{m}$  帯用アイソレータ、 $(\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  結晶を用いた  $0.9\mu\text{m}$  帯用アイソレータ (EDFA の励起光源用) も開発・市販されている<sup>45</sup>。この物質は CdTe という半導体をベースにしているため、将来半導体レーザーとの一体化の可能性もあり期待される。

さらに、最近ではこの材料を用いて多重量子井戸構造を作ったり、超微粒子にしてガラスに分散することにより量子サイズ効果を発現する試みも行われているが<sup>46</sup>、実用材料に

は至っていない。

将来の OEIC (光集積回路) をめざして、導波路型光アイソレーターの研究も進められている。この素子は、ガーネット基板上に非相反部 (ファラデー回転素子) と相反部 (コットンムートン素子) が集積された構成になっている<sup>47</sup>。

### 2.3.11 非線形磁気光学効果<sup>48</sup>

#### (1) 非線形磁気光学効果の波動方程式

線形の磁気光学効果の場合、媒体中の電界ベクトル  $E$  は波動方程式、

$$\text{rot rot } E(\omega) + \frac{\tilde{\varepsilon}(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(\omega) = 0 \quad (72)$$

に従う。いま、縦カー配置を考え、座標軸としては、面の放線方向を  $z$  軸、光の入射面を  $xz$  面とし、磁化  $M$  は  $x$  方向に向いているとする。このとき、誘電率テンソルは

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} & -\varepsilon_{yz} \\ 0 & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{xx} \end{pmatrix} \quad (73)$$

で与えられる。ここに対角成分  $\varepsilon_{xx}$  は、磁化の反転に対して対称であるのに対し非対角成分  $\varepsilon_{yz}$  は磁化の反転に対して反対称である。いま、入射角  $\theta_i$  で直線偏光が入射したときの反射光の複素カー回転角  $\Psi_K$  は

$$\tan \Psi_K^{(1)}(\omega) = -\frac{\chi_1^{(1)}}{\chi_0^{(1)}} \cdot \frac{\sin \theta_i \cos \theta_i}{\sqrt{\cos^2 \theta_i + \chi_0^{(1)}}} \cdot \frac{\cos(2\theta_i) + \chi_0^{(1)}}{\cos(2\theta_i) + \chi_0^{(1)} \cos^2 \theta_i} \quad (74)$$

で与えられる。ここに、 $\chi_1^{(1)} = \varepsilon_{yz}$ 、 $\chi_0^{(1)} = \varepsilon_{xx} - 1 = N^2 - 1$  である。

これに対し、非線形磁気光学効果は、SHG 過程で磁性体表面に生じた非線形分極がもとになって左右円偏光に対する光学応答の差が生じる。

この場合の波動方程式は、表面に非線形分極  $P^{(2)}(2\omega)$  が存在してこれが強制振動項として働くと考えて、次式のように表すことができる。

$$\text{rot rot } E(2\omega) + \frac{\tilde{\varepsilon}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(2\omega) = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{(2)}(2\omega) \quad (75)$$

ここに  $P^{(2)}(2\omega)$  は入射光の電界  $E(\omega)$  によって磁性体に誘起された非線形分極で、

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E_j^{(1)}(\omega) \cdot E_k^{(1)}(\omega) \quad (76)$$

のように表される。

もし物質が反転対称を持っているならばバルクの  $P^{(2)}(2\omega)$  は存在しないが、界面においては対称性が破れるため非線形分極  $P^{(2)}(2\omega)$  は有限の値を持つ、つまり、非線形分極は界面にのみ形成される。

式(75)の解は、斉次方程式の一般解と、非斉次方程式の特殊解の和となる。斉次方程式

の解は、線形の場合と同様に透過第2高調波に対する複素屈折率

$$N_t^\pm = \varepsilon_{xx}(2\omega) \pm i\varepsilon_{yz}(2\omega) \sin \theta_{2t} \quad (77)$$

を与える。一方、非斉次部分は屈折率 $N^\pm$ には依存せず2次の表面応答関数 $\chi^{(2)}$ のみに結びつく特殊解を与える。ここで、フレネルの公式を使って左右円偏光について反射光の電界の振幅を計算し、線形の場合と同様に

$$\tan \Psi_K^{(2)} = \theta_K^{(2)} + i\eta_K^{(2)} = i \frac{E_r^{+(2)}(2\omega) - E_r^{-(2)}(2\omega)}{E_r^{+(2)}(2\omega) + E_r^{-(2)}(2\omega)} \quad (78)$$

の式を使って複素カー一回転角を求める。いま、縦カー配置について考察する。光は入射角 $\theta_i$ で斜め入射するものとし、磁化 $M$ は入射面と試料面に平行、入射光は $p$ 偏光していると仮定する。 $M=0$ ならば、界面非線形分極 $P^{(2)}$ が表面に垂直な場合に最大のSHG効率が得られる。Pustogowaらによれば、反射光の電界の振幅は次式で与えられる<sup>49</sup>。

$$E_r^{(2)\pm}(2\omega) = -\frac{P^{(2)\pm}(2\omega) \sin \theta_s}{\varepsilon_0 c^2} \frac{F_1^\pm}{F_3^\pm F_2^\pm} \quad (79)$$

ここに、 $F_1^\pm$ 、 $F_2^\pm$ 、 $F_3^\pm$ は、 $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ および $\theta_i$ のやや複雑な関数であって、次式のよう表される。

$$\left. \begin{aligned} F_1^\pm &= \sin^2 \theta_i + \frac{1 + \chi^{(1)\pm}(2\omega)}{1 + \chi_0^{(1)\pm}(2\omega)} S_1^\pm(\theta_i) S_2^\pm(\theta_i) \\ &+ \frac{\chi^{(1)\pm}(2\omega) - \chi_0^{(\pm)}(2\omega)}{\chi^{(1)\pm}(\omega) - \chi_0^{(\pm)}(\omega)} \left[ \frac{1 + \chi^{(1)\pm}(2\omega)}{1 + \chi_0^{(1)\pm}(2\omega)} [1 + \chi^{(1)\pm}(\omega)] - 2 \sin^2 \theta_i \right] S_1^\pm(\theta_i) S_2^\pm(\theta_i) \\ F_2^\pm &= [1 + \chi^{(1)\pm}(2\omega)] S_1^\pm(\theta_i) + [1 + \chi^{(1)\pm}(\omega)] S_2^\pm(\theta_i) \\ F_3^\pm &= [1 + \chi^{(1)\pm}(2\omega)] \cos \theta_i \end{aligned} \right\} (80)$$

上の式で $S_1^\pm(\theta_i) \equiv \sqrt{1 + \chi^{(1)\pm}(\omega) - \sin^2 \theta_i}$ 、 $S_2^\pm(\theta_i) \equiv \sqrt{1 + \chi^{(1)\pm}(2\omega) - \sin^2 \theta_i}$ である。

式(78)の $E_r^\pm$ を式(77)に代入することによって非線形複素カー一回転角 $\Psi_K^{(2)}$ は次式のように表すことができる。

$$\tan \Psi_K^{(2)} = i \left( \frac{\chi^{(2)+} F_1^+ F_2^- F_3^- - \chi^{(2)-} F_1^- F_2^+ F_3^+}{\chi^{(2)+} F_1^+ F_2^- F_3^- + \chi^{(2)-} F_1^- F_2^+ F_3^+} \right) = i \left( \frac{\chi^{(2)odd}}{\chi^{(2)even}} + \text{高次項} \right) \quad (81)$$

ここに $c^{(2)even}$  および  $c^{(2)odd}$  は、 $c^{(2)\pm} = c^{(2)even} \pm ic^{(2)odd}$  と表したときの実数部と虚数部で、前者は非磁性項 ( $M$ について偶)、後者は磁性項 ( $M$ について奇) である。

上式からわかるように非線形カー効果は線形の場合と異なって主として $c^{(2)odd}/c^{(2)even}$ が寄与する。この項は反転対称をもつバルク結晶では0であるが、表面・界面では有限の値

を持つ。この表面敏感性の故に、これを表面磁性の研究に役立てることができる。

線形磁気光学効果と非線形磁気光学効果の際だった違いは、線形の場合は式(74)に示したように  $1/\sqrt{\cos^2 \theta_i + \chi_0^{(1)}}$  の因子がかかることによって、 $\Psi_K^{(1)}$  を小さくしているのに対し、非線形の場合はこのような因子が存在しないことである。これは非線形磁気光学効果が、左右円偏光に対する屈折率の差から生じるのではなく式(75)の強制振動項である界面の非線形分極  $P^{(2)}(2\omega)$  から生じていることが原因であると考えられる。また、 $P^{(2)}$  は  $c^{(2)}$  から生じているので、非線形光学効果が表面に敏感であることもよく理解できる。

## (2) ミクロな視点から見た非線形光学効果<sup>50</sup>

SHG の過程を電子遷移の観点から眺めてみよう。前に述べたように SHG は3つのフォトンが関与する過程である。Hübner らは摂動論によって2次の非線形感受率  $\chi_{ijk}^{(2)}$  として次の式を導いた<sup>51</sup>。

$$\chi_{xzz}^{(2)}(q, 2\omega; \vec{M}) \sim \frac{\lambda_{so}}{\hbar\omega} \sum_{\sigma} \langle k+2q|x|k \rangle \langle k|z|k+q \rangle \langle k+q|z|k+2q \rangle \frac{F_{\sigma}}{\varepsilon_{k+2q,\sigma} - \varepsilon_{k,\sigma} - 2\hbar\omega} \quad (82)$$

ここに

$$F_{\sigma} = \frac{f(\varepsilon_{k+2q}) - f(\varepsilon_{k+q})}{\varepsilon_{k+2q,\sigma} - \varepsilon_{k+q,\sigma} - \hbar\omega} - \frac{f(\varepsilon_{k+q}) - f(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k+q,\sigma} - \varepsilon_{k,\sigma} - \hbar\omega}$$

ここに  $\lambda_{so}$  はスピン軌道結合の強さである。式(82)の3つの行列要素から、電気感受率が対称性の破れをどの程度敏感に感じるかが決まる。s 電子、d 電子の空間的な分布の違いのために SHG の偏光依存性の違いが生じる。

式(82)は、1 番目のバンドの波数  $k$ 、スピン  $\sigma$  で指定される基底状態  $|kl\sigma\rangle$  にある電子系が、 $\hbar\omega$  のエネルギーをもつ1つのフォトンによって中間状態  $|k+q/l'\sigma\rangle$  に遷移、さらに、 $\hbar\omega$  のエネルギーをもつ2つ目のフォトンで励起状態  $|k+2q/l''\sigma\rangle$  に遷移し、 $2\hbar\omega$  のエネルギーをもつ3つ目のフォトンを出して基底状態に戻る過程と解釈することができる。透明な誘電体の場合、 $2\hbar\omega$  はバンドギャップ ( $E_g$ ) より小さいため中間状態にも励起状態にも実過程としては滞在せず仮想的な過程として SHG が起きる。これに対し、金属の場合には準位が連続的に分布するので、SHG には主として実過程の遷移が寄与する。すなわち、1つ目のフォトンでフェルミ面の下の満ちた状態からフェルミ面への遷移が起き、もう一つのフォトンでフェルミ面から、フェルミ面の上の空いた準位へと遷移、2倍のエネルギーのフォトンを出してもとに戻る。式(82)のスピンに依存するエネルギー分母のために、SHG は金属のスピン偏極したバンド構造を反映したものになる。図 41 に示すように、貴金属では、フェルミ面は広がった s 電子的なバンドの中にあり、狭い d 電子帯はフェルミ面より数 eV 下に存在する。この場合の励起過程としては、低エネルギーのフォトンについては、s(filled)  $\rightarrow E_F(s) \rightarrow$  s(empty) の過程が、高エネルギーのフォトンについては d(filled)  $\rightarrow E_F(s) \rightarrow$  s(empty) の過程がそれぞれ関与している。一方、遷移金属では、フェルミ面が狭い d 電子帯に存在するため、低エネルギーフォトンについては d(filled)  $\rightarrow E_F(d) \rightarrow$  d(filled) の過程が、高エネルギーフォトンについては s(filled)  $\rightarrow E_F(d) \rightarrow$  s(empty) の過程が関与している。非線形磁気光学効果は、d 電子状態のスピン分極とスピン軌道相互作用を通じて生じるので、たとえば、

貴金属と遷移金属の界面において貴金属に誘起された磁化による非線形磁気光学効果を求めるには、波長の短い光を使った方がよいことがわかる。

### (3) 非線形磁気光学効果の実験例

以下には、非線形磁気光学効果の数例を示す。

#### a. Fe 超薄膜および単結晶の巨大非線形カー効果<sup>52</sup>

Rasing らは、スパッタ法で作製した Fe/Cr 膜において非線形磁気光学効果を測定した。図 42 は縦カー効果 (挿図) の配置で s 偏光 (波長 770 nm) を 45° 斜め入射したときの出射光の第 2 高調波成分の偏光性を検光子を回転させて測定した出力の偏光依存性である。この曲線は磁化の向きに依存して大きなシフトを示す。 $M_+$  と  $M_-$  の 2 つの曲線が極小をとる角度の差は、カー回転角  $\theta_K^{(2)}$  の 2 倍を与える。図の場合、非線形カー回転角  $\theta_K^{(2)}$  は 17° であることがわかる。同じ配置で線形の縦カー回転角  $\theta_K^{(1)}$  を測定したところ 0.03° であったという。

#### b. Cu/Co/Cu サンドイッチ膜の非線形カー効果の量子振動<sup>53</sup>

磁性超薄膜における電子のスピン依存量子閉じこめについては、すでに論じたので、ここでは詳細には立ち入らず、Cu/Co/Cu(001) サンドイッチ構造膜における量子井戸状態の電子が関与する非線形磁気光学効果のあらましのみを紹介する。

Rasing らは Cu(001) 基板上に成長した Co(10ML) に Cu キャップ層を付けた 2 層膜について、非線形磁気光学応答  $\rho^{(2)}$  (pp)、および  $\rho^{(2)}$  (sp) の Cu 層厚依存性を測定した。図 43 に示すようにこれらの応答には人工格子の巨大磁気抵抗効果 (GMR) に見られるような振動構造が観測された。しかし、線形磁気光学効果には振動構造は見られなかった。この振動には、5ML と 2-3ML の 2 つの振動周期が見られる。長い周期は光電子スペクトルに見られるものと同じであり、短い周期は以前に Co/Cu/Co 系で線形カー効果に見られているものと同じであることから、Cu 層にスピン偏極量子閉じこめをうけることによって誘起された磁化が原因であると解釈される。線形効果では見られないものが非線形効果で見られたことについては、超薄膜における量子効果が界面付近の状態密度に主に影響することが原因であるとされている。非線形磁気光学効果はスピン依存量子サイズ効果の感度の高い測定手段であることが実証された。

### 2.3.12 展望

この節では、はじめにすべての磁性の基本となっている量子現象について紹介し、次に、磁性体の電気輸送現象、特に人工格子の GMR についてその特性と起源につき概説し、さらにスピン依存トンネル接合の GMR について述べた。このあと、電子状態間のスピン依存光学遷移という立場から古典論と量子論に基づいて磁気光学効果を扱いその基礎と応用、さらには量子サイズ効果が関与する磁気光学効果について述べた。

磁気光学効果を利用した光磁気ディスクや光アイソレータの高性能化に量子工学を用いた実用材料の利用は今後の課題であろう。また、人工格子の GMR、ここではふれなかった層間結合のない場合の spin valve などの GMR は、高密度磁気記録材料として実用化が進みつつある。特に、微小領域の精密な制御によって、さらに高感度のトンネル接合型 GMR デバイスの開発が進むものと予想されている。

このほか、まだ、デバイスには直接応用されていないが、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 (La,Sr)MnO<sub>3</sub> に見られる CMR と呼ばれる巨大磁気抵抗効果にも注目が集まっている。また、半導体に注入されたスピンをゲート電圧を返ることで制御する可能性など、スピン・エレクトロニクスへのアプローチも行われている。従来のエレクトロニクスにスピンの自由度を付与することで、新しい量子材料のパラダイムが開けるのではないかと期待される。



- 図1 磁気抵抗効果測定の実験配置
- 図2 強磁性金属の抵抗率の磁界依存性
- 図3 異常ホール効果の磁界依存性
- 図4 異常ホール効果をもたらす(a) スキュー散乱と (b)サイドジャンプにおける電子の軌跡
- 図5 Fe/Cr 人工格子における(a)磁化曲線と(b)電気抵抗の磁界依存性[11]
- 図6 Fe/Cr 人工格子における磁気抵抗効果と飽和磁界の Cr 層厚依存性
- 図7 (a)Fe/Cr/Fe くさび形サンドウィッチ構造と(b)この構造における層間相互作用  $J_1+J_2$  の Cr 層厚依存性
- 図8 2 流体モデルによる磁性/非磁性人工格子の GMR の説明。(a) $H=0$  のとき隣り合う Co 層のスピンは反平行で、スピン散乱が強い。(b) $H>H_s$ (飽和磁界)のとき隣り合う Co 層のスピンは平行になるためスピン散乱が減少する。[10]
- 図9 GMR の起源：強磁性(F1)/非磁性(M)/強磁性(F2)構造のバンド構造とスピン依存散乱。F1 と F2 の磁化が(a) 強磁性結合している場合と、(b)反強磁性結合している場合[14]
- 図10 Cu のフェルミ面と、2つの RKKY 振動周期に対応する2つの停留ベクトル  $Q_s$
- 図11 Cu/Co(110)の逆光電子スペクトルの Cu 層厚依存性[16]
- 図12 強磁性トンネル接合構造の模式図
- 図13 Slonczewski の接合モデル：(a)層1と層3の磁化が平行の場合と、(b)反平行の場合のスピン依存状態密度と電子の移動を表す模式図[21]
- 図14 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co トンネル接合のトンネルコンダクタンスの磁界方向依存性[20]
- 図15 微小トンネル接合の磁気抵抗効果[17]
- 図16 旋光性と円二色性の起源[22]
- 図17 3種類の磁気カー効果[22]
- 図18 誘電率の量子的起源[24]
- 図19 電子構造と磁気光学効果[24]
- 図20 磁気光学効果におけるスピン軌道相互作用の重要性[24]
- 図21 光磁気ディスク媒体の構造[24]
- 図22 希土類遷移金属合金の磁気カー回転スペクトル[24]
- 図23 交換結合膜における界面磁壁[27]
- 図24 交換結合4層膜を用いた LIMDOW(光変調直接重ね書きディスク)の媒体構成[27]
- 図25 LIMDOW(光変調直接重ね書きディスク)における重ね書きのプロセス[28]
- 図26 MSR(磁気超解像)の各種方式の概念図(a)FAD, (b)RAD, (c)CAD [30]
- 図27 TbFeCo、GdFeCo および Co/Pt 人工格子の磁気光学スペクトル[31]
- 図28 (a)Co/Pt 人工格子の磁気光学スペクトルの実験値、(b)界面合金層を仮定して行った磁気光学スペクトルの計算値[33]
- 図29 Au (100) 上にエビタキシャル成長した Fe 超薄膜に Au の薄いキャップ層をかぶせた膜における磁気光学スペクトルの Fe 層厚依存性[34]
- 図30 Au/Fe/Au において 4eV で観察したカー楕円率の Fe 層厚依存振動[35]
- 図31 Fe と Au の電子構造と量子準位の形成[34]
- 図32 Fe/Au/Fe における磁気光学効果の非磁性層厚依存性[36]
- 図33 非磁性層内に誘起される局在磁気モーメントの非磁性層厚依存性の理論的予測[36]
- 図34 Fe (xML) /Au (xML) 人工格子の磁気光学スペクトル[38]
- 図35 Fe/Au 人工格子(○)および Au/Fe/Au サンドイッチ膜(●)の磁気光学スペクトルのピーク位置の層厚依存性。
- 図36 光アイソレータの構造図[22]
- 図37 ファラデー効果を利用した磁界センサー[22]
- 図38 YIG の磁気光学スペクトル[39]
- 図39 Bi-置換量と回転角の関係[40]
- 図40 YIG における電荷移動吸収帯[43]
- 図41 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 結晶の吸収端での磁気光学効果[44]
- 図42 貴金属と遷移金属のバンド構造の違いと非線形光学過程[50]
- 図43 Fe/Cr 膜における第2高調波成分の偏光性の磁化方向依存性[52]
- 図1 Cu/Co/Cu(001)サンドイッチ構造膜における非線形磁気光学応答  $\rho^{(2)}$ (pp)、および  $\rho^{(2)}$ (sp) の Cu 層厚依存性[53]

- 1 より詳細には、磁性に関する標準的な教科書を参照されたい。
- 2 たとえば、芳田奎：磁性 I、II（物性物理学シリーズ）、朝倉書店
- 3 近角総信：強磁性体の物理 上下、裳華房
- 4 B. Dieny et al.: Phys. Rev. B43 (1991) 1297-1300.
- 5 C. Zener: Phys. Rev. 82 (1951) 403
- 6 I.A. Campbell and A. Fert: Transport Properties of Ferromagnets, in Handbook of Magnetism Vol. 3, ed. E.P. Wohlfarth, pp751
- 7 井上順一郎：日本応用磁気学会誌第 88 回研究会資料(1995.1) p.51
- 8 A.Fert and I.A.Campbell, J. Phys. F6 (1976) 849.
- 9 J.M. Ziman: Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford, 1960, p.275
- 10 藤森啓安、新庄輝也、山本良一、前川禎通、松井正顕編：金属人工格子、アグネ技術センター、東京、1995
- 11 藤森啓安、高梨弘毅、三谷誠司：日本応用磁気学会誌 19, 4 (1995)
- 12 M.N. Baibich, J.M. Broto, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuset, A. Friederich and J. Chazelas: Phys. Rev. 62 (1988) 2472.
- 13 P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky and H. Sower: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2442.
- 14 S.S.P. Parkin, Z.G. Li, and D.J. Smith: Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2472.
- 15 M. Pardarvi-Horvath: Magnetic Multilayers, eds. L.H. Bennett and R.E. Watson, World Scientific, Singapore, 1994, p.355.
- 16 P. Bruno and Chappart: Phys. Rev. Lett. 67, 1602 (1991)
- 17 J.E.Ortega, F.J.Himpfel, G.J. Mankey and R.F.Willis: Phys. Rev. B47, 1540 (1993).
- 18 宮崎照宣：日本応用磁気学会誌 20, 896 (1996)
- 19 M. Julliere: Phys. Lett. 54A, 225 (1975)
- 20 S. Maekawa and V.Gafvert: IEEE Trans Magn. MAG-18, 707 (1982)
- 21 Y.Suezawa and Y.Gondo: Proc. Int. Symp. Phys. Magn. Mater., Sendai, 1987 (World Scientific, 1987)p.303.
- 22 J.C.Slonchewsky: Phys. Rev. B39, 6995 (1989)
- 23 佐藤勝昭：光と磁気（朝倉書店、東京、1988）
- 24 C.C. Robinson: J. Opt. Soc. Amer. 53, 681 (1963)
- 25 佐藤勝昭、片山利一、深道和明、阿部正紀、五味学：光磁気ディスク材料（工業調査会、東京、1993）
- 26 綱島滋：日本応用磁気学会誌 15, 822 (1991)
- 27 T. Kobayashi, H. Tsuji, S. Tsunashima and S. Uchiyama: Jpn. J. Appl. Phys. 20, 2089 (1981)
- 28 中木義幸、深見達也、徳永隆志、田口元久、堤和彦：日本応用磁気学会誌 14, 165 (1990)
- 29 堤和彦：日本応用磁気学会誌 15, 831 (1991)
- 30 K.Aratan, A. Fukumoto, M. Ohta, M. Kaneko and K. Watanabe: Proc. SPIE 1499, 209 (1991)
- 31 A.Takahashi: J. Magn. Soc. Jpn. 19, Supl. S1, 273 (1995)
- 32 金子正彦：表面技術 45, 33 (1994)
- 33 P. F. Carcia: J. Appl. Phys. 63, 1426 (1988)
- 34 K.Sato: J. Magn. Soc. Jpn. 17, Suppl. S1, 11 (1993)
- 35 鈴木義茂、片山利一：応用物理学会誌 63, 1261 (1994)
- 36 片山利一、鈴木義茂：日本応用磁気学会誌 20, 764 (1996)
- 37 Y. Suzuki, T.Katayama, A. Thiaville, K. Sato, M. Tanioka and S. Yoshida: J. Magn. Magn. Mater. 121, 539 (1993)
- 38 K.Sato, J. Abe, H. Ikekame, K. Takanashi, S. Mitani and H. Fujimori: J. Magn. Soc. Jpn. 20, Suppl. S1, 35 (1996)
- 39 K. Takanashi, S. Mitani, H. Fujimori, K. Sato and Y. Suzuki: Proc. ICM97 (to be published)
- 40 J. F. Dillon, Jr.: J. Phys. Radium 20, 374 (1959)
- 41 五味学、阿部正紀：応用磁気セミナー資料集（日本応用磁気学会 1988.12.8-9） p.45
- 42 品川公成：日本応用磁気学会第 38 回研究会資料(1985.1) p7
- 43 T. Okuda: J. Appl. Phys. 67, 4944 (1990)
- 44 D.L. Wood and J.P. Remeika: J. Appl. Phys. 38, 1038 (1967)
- 45 小柳剛、中村公夫、山野浩司、松原覚衛：日本応用磁気学会誌 12, 187 (1988)
- 46 K.Onodera: Electron Lett. 30, 1954 (1994)
- 47 岡泰夫：日本応用磁気学会誌 17, 869 (1993)
- 48 腰塚直己：日本応用磁気学会誌 9, 397 (1985)

- 48 佐藤勝昭：日本応用磁気学会誌 21, 879 (1997)
- 49 U. Pustogowa, W.Hübner and K.-H. Bennemann: Phys. Rev. **B49**, 10031 (1994)
- 50 U. Pustogowa, T.A. Luce, W. Hübner and K.H. Bennemann: J. Appl. Phys. 79, 6177 (1996)
- 51 K.H.Bennemann and W. Hübner: J. Mag. Soc. Japan **20** (Suppl. S1), 19 (1996)
- 52 Th. Rasing, M. Groot Koerkamp and B. Koopmans: J. Appl. Phys. **79**, 6181 (1996)
- 53 Th. Rasing: J. Mag. Soc. Japan **20** (Suppl. S1), 13 (1996)