

磁性とスピニエレクトロニクスの基礎

Fundamentals of magnetism and spin-electronics

佐藤勝昭

Katsuaki Sato

東京農工大学

Tokyo University of Agriculture and Technology

E-mail: satokats@cc.tuat.ac.jp

1. はじめに

この小稿は、半導体分野の研究者がスピニエレクトロニクスを学ぶための磁性に関する基礎を提供することを目的としている。半導体の人には「磁性はわかりにくい」という。まず、基礎となる原子の磁気モーメント、原子間交換相互作用などの概念が難しい。それも、金属磁性体と絶縁性磁性体とで異なった電子状態を考える必要があり概念がつかみにくい。スピニに依存するバンド構造、それにもとづくハーフメタルの概念や、スピニに依存するトンネル電気伝導、スピニ注入磁化反転のように、難解な先端的な話題が多い。その一方では、強磁性体の特徴ともいえる磁気ヒステリシスや磁区が、物質固有のものではなく形状、サイズ、構造に対する感性をもち、ミクロな磁性では説明できず、巨視的な磁気モーメントの運動を考えなければならないこと・・・等々、大学、特に工学部、の学士課程では教えきれないくらい多岐にわたる物理現象が関連していることが、「わかりにくさ」の原因である。この解説では、細かい枝葉の厳密性には目をつぶって、磁性についてのおよその概念をつかんでいただくことをめざす。この小稿ではスピニエレクトロニクスの重要課題である磁性体の電子輸送現象、および、磁性半導体の評価に用いられる磁気光学効果については扱わず、磁性の起源と磁気ヒステリシスと磁区の話に話を限ることとする。

2. 磁性の起源

2.1 バンドモデル*

磁性体といえば、だれもが鉄 Fe を思い浮かべる。Fe は金属である。一般に金属であればエネルギーバンドモデルでは伝導帯の電子状態の一部が占有され残りが空いているような電子構造を持つはずである。

Fig.1(a)はアルカリ金属のように、s 電子から成るエネルギーバンドにおける状態密度(density of states=DOS)を電子のエネルギーを横軸にして表している。陰の付いている部分が(絶対零度で)占有されたバンドである。

一方、Fe のような遷移金属では、s, p 電子の他に部分的に占有された 3d 電子殻があるが、3d 電子は、比較的原子付近に局在化しているので、Fig. 1(b)に示すように幅が狭く状態密度が高いバンドとなって、sp バンドに重なって現れる。この図は、磁性を持たない場合の遷移金属のバンド状態密度図の概念図である。

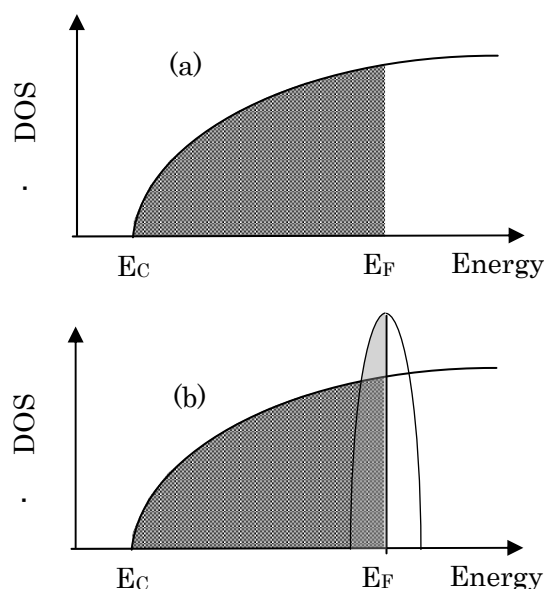


Fig.1 (a) アルカリ金属の状態密度曲線と

(b) 遷移金属の状態密度曲線

*通常の磁性の教科書は、原子磁石から出発して常磁性を説明し、原子間交換相互作用をつかって強磁性、反強磁性などを説明し、分子場理論で磁化の温度変化、キュリー温度などを説明する局在電子モデルに基づいており、金属のバンドモデルにもとづく遍歴電子磁性に触れるのはその後になっている。一方、半導体を学んできた研究者にとっては、バンドモデルを出発点にすることに慣れている。またスピニエレクトロニクスにおいては、スピニ偏極バンドをベースに考えることが多い。ここでは、バンドモデルにもとづく金属磁性を出発点にとって、電子相関の強い極限として局在モデルを扱う。

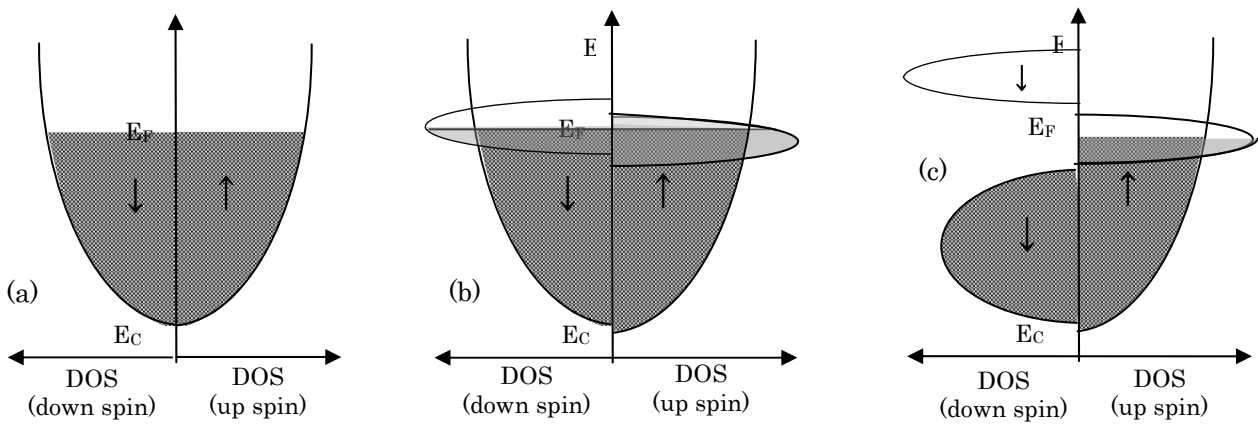


Fig. 2 (a)非磁性金属、(b)強磁性遷移金属、(c)ハーフメタルのバンド状態密度

磁性がある場合のエネルギーバンドを考えるに当たっては、電子のスピンごとにバンドを考えなければならない。Fig.2 にスピンを考慮したバンド状態密度曲線を示す。慣習に従って、Fig.1 を 90 度回転して、縦軸にエネルギーを、横軸に状態密度を示す。右側が上向きスピン、左側が下向きスピンを持つ電子の状態密度である。普通の非磁性金属では図(a)のように、左右対称となる。これに対し、強磁性体では、図(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とに分裂する。分裂は、狭い 3dバンドで大きく、広い spバンドでは小さい。上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの分裂のことを、交換分裂(exchange splitting)という。3d電子系の交換分裂が大きいのは、この電子系の局在性が高く、電子同士の間の距離が近いため、クーロン相互作用が大きいことによる。この結果、フェルミ準位以下の占有されたバンドの状態密度を比べると、上向きスピンバンドの占有が下向きバンドよりも大きいことになる。上向きスピンバンドと下向きバンドの占有された電子密度の差 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}$ が磁気モーメントの原因である。すなわち $\mu=(n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\mu_B$ となる。ここに、 μ_B はボーア磁子である。このため、3d遷移金属の原子あたりの磁気モーメントはボーア磁子を単位とした場合に整数ではない値をとる。Feでは $2.219\mu_B$ 、Coでは $1.715\mu_B$ 、Niでは $0.604\mu_B$ である。このようなバンド構造によって金属の強磁性を説明する考え方をストナーモデルという。

図(c)に示すのは、ハーフメタルと呼ばれる特殊な磁性体のバンド状態密度図である。たとえば、磁気トンネル接合(MTJ)素子のところで出てくるホイスラー合金 Co_2CrAl などがその例で、上向きスピンのバンドを見る限り金属のように伝導帯の一部が占有された構造をとるのに対し、下向きスピンのバンドにおいては、半導体のように電子に占有された価電子帯と電子に占有されない伝導帯がバンドギャップを隔てて分かれており、フェルミ準位はバンドギャップの中に存在する。このような構造をとると、フェルミ準位における電子状態は 100%スピン偏極する。MTJにおいて磁気抵抗比はスピン偏極率の関数で与えられるので、ハーフメタルが注目される。

2.2 ハバードモデル

通常のバンド計算では、電子間の位置の相関を平均的なものに置き換える近似を行うので、真の電子間相互作用は求まらない。バンドモデルが適用できるのは、金属磁性体に限られる。MnO や NiO のような絶縁性の磁性体を単純にバンド計算すると金属になってしまう。これは、電子相関が考慮されていないからである。電子相関とは、フント(Hunt)の規則のように電子同士のクーロン相互作用がスピンに依存することから生じる。つまり、同じ向きのスピンをもつ 2 つの電子は同じ軌道に入ることがないので重なりが小さくクーロン相互作用も小さいが、逆向きスピンの 2 つの電子は同じ軌道を運動できるのでクーロン相互作用が強くなって、エネルギー的に不安定になるため、電子の移動を妨げる効果である。この 2 つの状態の間のエネルギー

一差を電子相関エネルギーと呼び U で表す。 U は数 eV のオーダーである。

バンドモデルに電子相関を導入する手法がハバードモデル (Hubbard model) である。Fig. 3 は、横軸を Δ/U にとったとき、電子のエネルギー準位が Δ/U に対しどのような変わるかを示した図である。ここに Δ はバンド幅で電子の移動のしやすさの尺度である。 T_0 は満ちたバンドの平均エネルギーである。

バンド幅が電子相関エネルギーに比べ十分小さきとき、すなわち、 $\Delta/U \ll 2/3^{1/2}$ のときは禁制帯 (Hubbard gap) が現れ、系は絶縁体となる。 $\Delta/U \rightarrow 0$ は局在性の強い極限で、電子移動が起きるには U だけ余分のエネルギーが必要である。このため、電子は原子付近に束縛され、局在電子系として振る舞う。下のバンドを lower Hubbard band、上のバンドを upper Hubbard band と呼ぶ。

一方、バンド幅が電子相関エネルギーに比べ十分大きい場合、すなわち $\Delta/U \gg 2/3^{1/2}$ においては、禁制帯がなくなり金属となり、1 電子バンドによってよく説明できる。

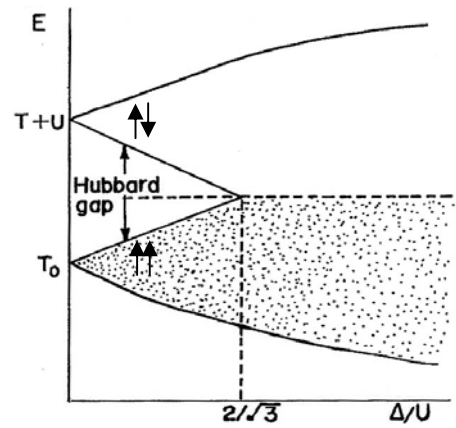


Fig. 3 電子相関を考慮したエネルギーバンド図

2.3 局在電子系の磁性

孤立した原子のもつ磁気モーメントは、原子内の多数の電子の持つ軌道角運動量とスピン角運動量の総和から生じている。多数の電子があっても閉殻ではすべてうち消し合って磁気モーメントに寄与しない。遷移元素や希土類元素では、3d や 4f の不完全内殻があり電子間相互作用のためHundの規則が成立するため、磁気モーメントは打ち消されないで残る。このような孤立原子に近い局在電子状態は、気体だけでなく、固体においても希薄に遷移元素を含む常磁性の絶縁体などにおいて観測される。(例えば、ルビー: Al_2O_3 の Al の一部が Cr で置き換わったものがルビーである) ただし、固体中に置かれた 3d 遷移元素の 3d 軌道は、周りを取り囲んで結合している酸素や硫黄などの配位子 (ligand) の p 電子と共有結合を作るため、孤立原子の磁気モーメントの場合と異なって軌道角運動量は消失 (quench) しており、磁気モーメントはスピン角運動量のみでよく表すことができる。

MnO は、化学量論組成として Mn を含んでいる絶縁性の化合物磁性体 (反強磁性) である。原子あたりの磁気モーメントは $5\mu_B$ であり、局在電子系と考えられる。 Mn^{2+} においては 3d 電子 5 個がスピンを揃えて lower Hubbard band の 5 個の軌道を占有している。ここに 1 個電子を付け加えようとする、逆向きのスピンを付け加えなければならないので、upper Hubbard band に入り、電子相関 U だけエネルギーを損する。このため MnO は絶縁体になる。しかし、 MnO は Mott-Hubbard 絶縁体ではなく、電荷移動型絶縁体と考えられている。禁制帯は純粋なハバードギャップではなく、酸化物イオンの p 軌道からなる価電子帯が満ちたバンドの頂にくるので、ギャップはこの状態と 3d 電子系の upper Hubbard band の間に開いている。これを電荷移動型ギャップという。電荷移動 (charge transfer) というのは配位子から遷移元素に電子が 1 つ飛び移るという意味である。

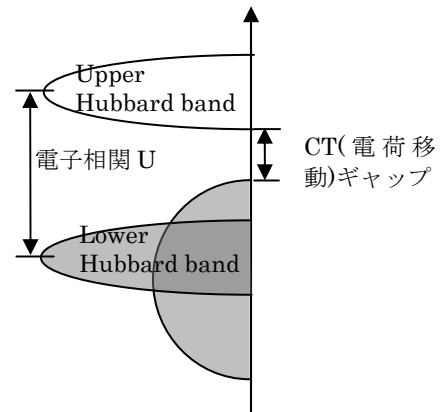


Fig. 4 電荷移動型絶縁体のエネルギーバンド構造

局在 3d 電子系では、 $3d^n$ 多電子系の多重項 (multiplet) という状態が基底状態になる。遷移元素のイオンの電子状態は、元素を取り囲む配位子との混成の影響を受けて縮退が解け分裂する。これを結晶場分裂 (crystal field splitting) または配位子場分裂 (ligand field splitting) という。3d 軌道には、 d_{xy} および d_{z^2} 軌道の 2 種類があるが、

配位子のp軌道との混成を受けて、 t_{2g} と e_g 軌道に分裂する。

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

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

2.4 M-T 曲線とキュリーワイス則の分子場理論による説明

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

ワイスは、強磁性体の中から1つの磁気モーメントを取り出し、その周りにおけるすべての磁気モーメントから生じた有効磁界によって、考えている磁気モーメントが常磁性的に分極するならば自己完結的に強磁性が説明できると考えた。これを分子場理論、有効磁界を分子磁界または分子場(molecular field)と呼ぶ。

磁化 M をもつ磁性体に外部磁界 H が加わったときの有効磁界は $H_{\text{eff}}=H+AM$ と表される。 A を分子場係数と呼ぶ。量子力学によれば、 A は J_{ex} を交換相互作用係数として $A=2zJ_{\text{ex}}/N(g\mu_B)^2$ で与えられる。この磁界によって生じる常磁性磁化 M は、

$$M=M_0B_J(g\mu_B H_{\text{eff}}/kT) \quad (1)$$

という式で表される。 $M_0=Ng\mu_B J$ はすべての磁気モーメントが整列したときに期待される磁化である。 $B_J(x)$ というのは、全角運動量子数 J をパラメータとするブリルアン関数[†]である。

$H=0$ のとき $H_{\text{eff}}=AM$ であるから、自発磁化が生じるには、(1)を変形し

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

が成立しなければならない。

ここで左辺を y とおき($y=M/M_0$)、 B_J の引数を x と置くと、 $x=(2zJ_{\text{ex}}J^2/kT)(M/M_0)=y(2zJ_{\text{ex}}J^2/kT)$ 。従って(2)式は

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

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

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

の連立方程式となる。

式(3)は Fig. 5 の破線で表される。破線の直線の勾配は T に比例するので、温度が高いほど急に立ち上がる。一方、式(4)は Fig.5 の実曲線のように非線形の関数で表される。両者の交点があれば解が存在し、自発磁化が生じる。

両者の交点から自発磁化 M の大きさが温度 T の関数として求められる。低い温度 (T_1) では交点が求まり、自発磁化が存在するが、高い温度 $T > T_c$ では交点がなく、自発磁化は存在しない。Fig.6 は、こうして求められた自発磁化の温度変化の計算値を、実際の磁性体の磁化の温度変化の実測値と比べたものである。多くの強磁性体の磁化の温度依存性の実験値は、(金属であっても) 分子場理論によってよく説明できる。

局在電子系の常磁性体の磁化率 χ の温度変化はキュリーの法則に従い、

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

で与えられる。Fig. 7 に示すように $1/\chi$ を T に対してプロットして原点を通れば常磁性である。 C はキュリー定数と呼ばれる。

強磁性体のキュリー温度以上では、磁気モーメントがランダムになり常磁性になる。このときの磁化率は、キュリーワイスの法則 $\chi = C/(T - \Theta_p)$ で与えられる。 Θ_p のことを常磁性キュリー温度という。 $1/\chi$ を T に対してプロットしたとき直線になるが、外挿して横軸を横切る値が Θ_p である。この値が正であれば強磁性である。

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

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

となり、 $M = CH/(T - AC)$ が得られる。これより、

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

となって、キュリーワイス則が得られた。

2.5 交換相互作用

分子場理論のところで述べたように、磁性体中の磁気モーメントが互いに揃え合うように働くのが交換相互作用(exchange interaction)である。なぜ「交換」というのであろうか。これはもともと、孤立した原子内の多電子系において、電子と電子の間に働くクーロン相互作用の総和を考えると、電子同士が区別できないことによる「数えすぎ」を補正するために導入された項に由来する。

2つの電子(波動関数を φ_1 , φ_2 とする)の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン H の固有値を計算しよう。まず、空間的な位置 r_1 にある電子1の波動関数を $\varphi_1(r_1)$ 、位置 r_2 にある電子2の波動関数を $\varphi_2(r_2)$ とすると、これらの2つの電子の間に働くクーロン相互作用のエネルギー K_{12} は

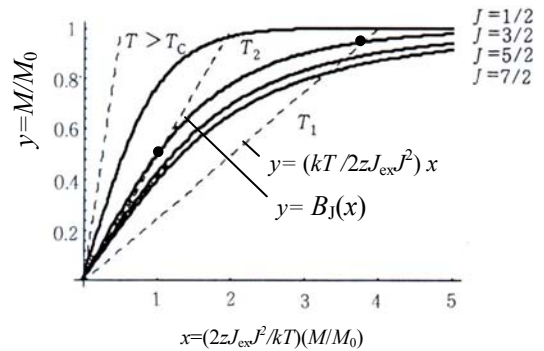


Fig. 5 分子場近似による自発磁化の求め方。横軸は kT で規格化した磁化。曲線は Brillouin 関数。

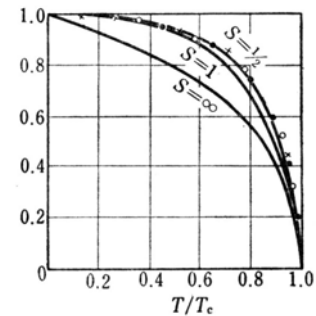


Fig. 6 自発磁化の温度変化
×は鉄、●はニッケル、○はコバルトの実測値、実線は J として $S=1/2, 1, \infty$ をとったときの計算値

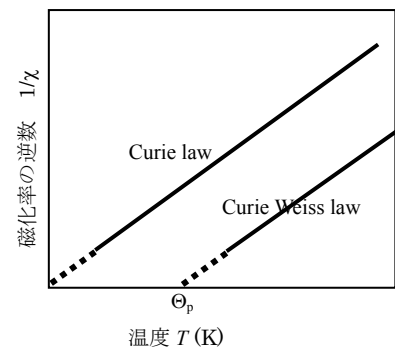


Fig. 7 キュリーの法則とキュリーワイスの法則

$$K_{12} = \int dr_1 dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \quad (7)$$

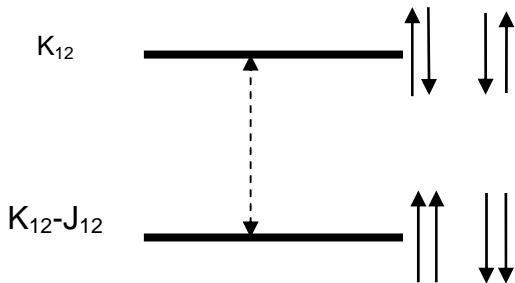
で与えられる。しかし、電子に印を付けることが出来ないのであるから、もし電子1と電子2とが同じスピンを持っていたとしたら、空間的な位置 r_2 に電子1があり、位置 r_1 に電子2がある場合と区別が付かないであろう。すなわち、数えすぎになっているのである。この数えすぎのエネルギー J_{12} を見積もると、

$$J_{12} = \int dr_1 dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \quad (8)$$

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

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

のように表される。式(7)のハミルトニアンの固有値 H は s_1 と s_2 が同符号（従って、 $s_1 s_2 = +1/4$ ）ならば、 $K_{12} - J_{12}$ と



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

Fig. 8 交換相互作用によるエネルギーの低下

この原子内交換相互作用の概念を、原子間に拡張したのが、ハイゼンベルグのモデルである。物質の磁気秩序を考えるには物質系全体のスピンを考えねばならないのであるが、電子の軌道が原子に局在しているとみなして、電子

のスピンを各原子 i の位置に局在した全スピン S_i で代表させて、原子1の全スピン S_1 と原子2の全スピン S_2 との間に原子間交換相互作用が働くと考えるのである。このとき交換エネルギーのハミルトニアン \mathcal{H}_{ex} は、原子内交換相互作用を一般化した「見かけの交換積分」 J_{12} を用いて $\mathcal{H}_{ex} = -2J_{12}S_1 S_2$ で表される。 J_{12} が正であれば、 \mathcal{H}_{ex} の固有値は2つの原子のスピン S_1 と S_2 が平行のときに負となり、エネルギーが低くなるので、2つの原子スピン間には強磁性相互作用が働くことになる。一方、 J_{12} が負であれば反平行のときエネルギーが下がり、2つのスピン間には反強磁性相互作用が働く。

原子間の交換積分の起源として最も単純なのが、隣接原子のスピン間の**直接交換** (direct exchange) である。隣接原子間の電子雲のかさなりが十分に大きければ、直接交換が起きてよいのであるが、このような場合、前に紹介したストーナーモデルのように非局在電子間の交換相互作用を通してのバンドの分裂の方がよい近似となるので、意外にもこの直接交換の例は少ない。

固体中でよく起きるのが、遷移元素の3d電子が酸素などのアニオンのp電子軌道との混成を通して働く**超交換相互作用** (superexchange)、および、伝導電子との相互作用を通じてそろえあう**間接交換相互作用** (indirect exchange) (RKKY相互作用)、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) などである。

イットリウム鉄ガーネットYIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)など多くの遷移金属酸化物は絶縁性のフェリ磁性体となる。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。酸化物磁性体において原子スピン間に働くのは、配位子のp電子が遷移金属イオンの3d軌道に仮想的に遷移した中間状態を介しての交換相互作用である。これを、超交換相互作用と呼ぶ。電子の移動を通じて相互作用しているという意味でAndersonは運動交換(kinetic exchange)と称した。Goodenoughによれば、アニオンを介して180度の位置にある2つの遷移元素の間に働く超交換相互作用は反強磁性的であり、90度の位置にある場合は強磁性的であるという。

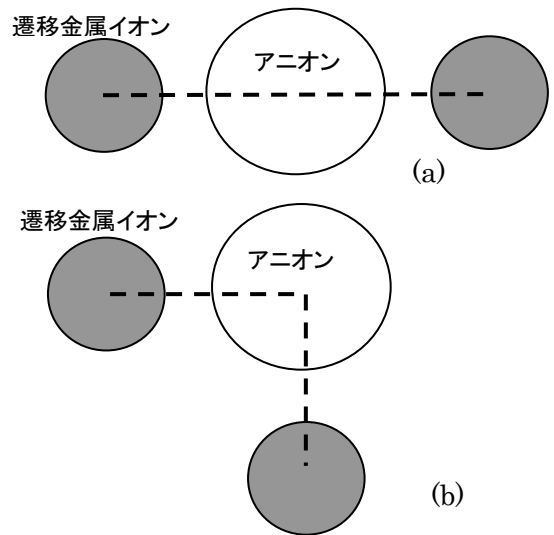


Fig. 9 超交換相互作用の模式図

伝導電子を介した間接交換相互作用を RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)相互作用という。Rudermann-Kittel 相互作用というのは伝導電子を介して核スピンの間に働く相互作用である。Kasuya は、この考え方を希土類金属の 4f 電子系による磁性を説明するため適用した。4f 電子は原子に強く束縛されているので、直接交換も超交換も起きにくい。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。Yoshida は 3d 遷移金属を含む合金の磁性を説明するために、これと同じ概念を適用した。

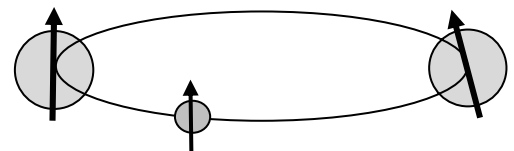


Fig. 10 間接交換相互作用

伝導電子を介した局在スピン間の磁氣的相互作用はFig.11のように距離に対して余弦関数的に振動し、その周期は伝導電子のフェルミ波数 k_F で決められる。この振動をフリーデル振動またはRKKY振動という。

$$H_{\text{RKKY}} = -9\pi \frac{J^2}{\epsilon_F} \left(\frac{N_e}{N} \right)^2 f(2k_F R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (10)$$

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

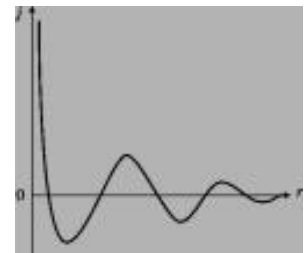


Fig. 11 フリーデル振動

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。また、InMnAs 系磁性半導体においては FET 構造を作りゲート電極に加える電圧でキャリア濃度を制御することによって磁性転移温度の制御を行うことが可能となった。

ペロブスカイト型酸化物 LaMnO_3 は絶縁性の反強磁性体であるが、Laの一部をCaで置換した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 < x < 0.4$)を作ると、強磁性となるとともに金属的な高い伝導性が生じる。この機構を説明するために導入されたのが、Zenerによる2重交換相互作用の考えである。3d電子帯のうち、 t_{2g} 軌道は局在性が強いが、 e_g 軌道は酸素の2s, 2p軌道と混成してバンドを作って隣接Mn原子にまで広がっている。フントの規則により、原子内の t_{2g} 軌道と e_g 軌道のスピンは平行になっている。 LaMnO_3 では、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、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が逆向き）に移動しようとするとき電子移動に必要なエネルギー U だけのエネルギーが必要であるため電子移動は起きずモット絶縁体となっている。3価のLaを2価のCaで置換すると、電荷補償のため、4価のMnが生じる。Mn⁴⁺(3d³)においては t_{2g} 軌道が満ち、 e_g 軌道は空であるから、他のMn³⁺から電子が移ることができ、金属的な導電性を生じる。このとき隣接するMn原子の磁気モーメントのなす角 θ とすると、 e_g 電子の飛び移りの確率は $\cos(\theta/2)$ に比例する。 $\theta=0$ （スピンの向きが平行）のとき飛び移りが最も起きやすく、運動エネルギーの分だけエネルギーが下がるので強磁性となる。これを2重交換相互作用という。（Fig. 12）

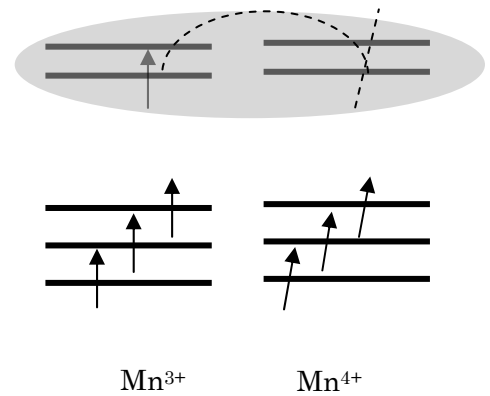


Fig. 12 二重交換相互作用

3 磁気ヒステリシス曲線と磁区

3.1 磁気ヒステリシス

これまで述べてきたのは、電子論の観点から見た磁性の起源であった。しかし、これだけでは磁性体を理解することが出来ない。強磁性体を特徴づけている非線形な応答、メモリ作用などは、巨視的な磁化の振る舞いを考えて始めて理解できる。

Fig. 13 は強磁性体の M - H 曲線の典型例である。初磁化状態において磁性体は磁化を示さない。これがO点である。この状態において磁界 H を印加すると、Aのように磁化が増加して行き、B点付近の磁界を過ぎると傾きが緩くなり、ついにはC点付近で飽和磁化 M_s に達する。Sはsaturationの意味である。O→A→B→Cの曲線を初磁化曲線と呼ぶ。O→Bの間であれば、 M - H 関係は可逆であるが、いったんBを超えると M は H に対して非可逆となる。飽和した後、磁界を減少させても M はもとに戻らず、D ($H=0$) において M_r という値をとる。 M_r のrはremanenceの略で残留磁化と呼ばれている。Dの状態に逆方向に磁界をかけると、急激に減磁しEで磁化がゼロになる。このときの磁界 H_c を保磁力(coercivity)という。更に逆方向の磁界を増加するとF点に達し、磁化は反対の方向に飽和する。F点で磁界を0にするとGという残留磁化状態に達する。これがヒステリシスループである。この一周のループを磁気ヒステリシスという。ヒステリシスの面積はエネルギーを表している。いったん飽和したものを初磁化状態にすることを消磁(demagnetization)という。磁界を正負に振りその振幅を徐々に減少させることにより消磁できる。

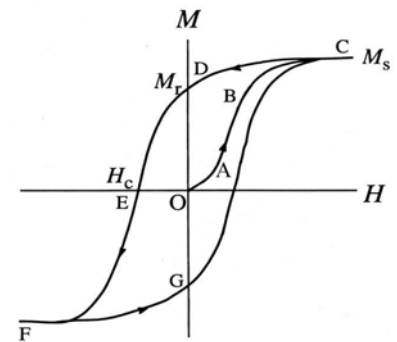


Fig. 13 典型的な M-H 曲線

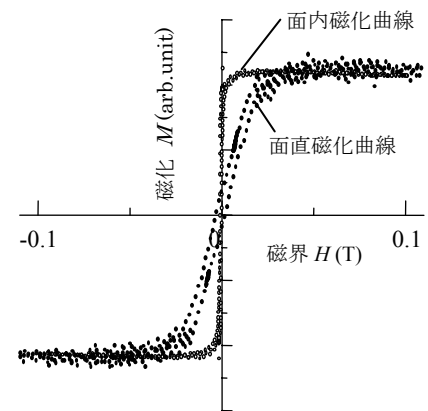


Fig. 14 Co 薄膜の VSM 磁化曲線

実際の例で見よう。一例として、私の研究室で VSM(試料振動型磁力計)で測定した Co 薄膜の磁化曲線を Fig. 14 に示す。面内に磁界を印加したときと、面直に磁界を印加したときとで M - H 曲線が異なることに注目して欲しい。面内に磁界を加えたときの磁化は非常に小さな磁界で飽和するのに対し、面直に磁界を加えたときは大きな磁界を印加しないと飽和しない。 M - H の直線部が傾いているのは反磁界のため実効磁界が減少しているためである。

磁化 M をもつ棒状の永久磁石(Fig. 15 (a)に示す)を考えたとき、端面には $\sigma = M$ という磁極が生じるが、Fig.15 (b)のように、この磁極からはガウスの定理によってトータルで σ / μ_0 の磁力線がわき出す。このうち $\sigma / 2\mu_0$ の磁力線は外へ向かっており、のこりの $\sigma / 2\mu_0$ は内側に向かっている。すなわち棒磁石の内部では、 M の向きと磁界の向きは逆になっている。この磁界を**反磁界**という。反磁界の大きさ H_d は磁化 M に比例するが、比例係数を**反磁界係数**と呼び N で表す。 N は磁性体の形状のみによる無次元量で方位によって異なる。 N の x, y, z 成分を N_x, N_y, N_z とすると、 $H_d = -N_i M_i / \mu_0$ ($i=x, y, z$)と表され、 N_x, N_y, N_z の間には、 $N_x + N_y + N_z = 1$ が成立する。球形の場合 $N_x = N_y = N_z = 1/3$ 、 z 方向に無限に長い円柱の場合 $N_x = N_y = 1/2, N_z = 0$ 、無限に広い薄膜の場合 $N_x = N_y = 0, N_z = 1$ となる。

薄膜の場合、面内に外部磁界 H_{ex} を与えたときには反磁界はないので、 H_{ex} がそのまま実効磁界となるが、面に垂直に磁界を加えたときは、 $H_{ex} - M/\mu_0$ が実効磁界になる。 $M-H$ ループを実効磁界に対してプロットすると、Fig. 16 に示すように、物質本来の磁気ヒステリシスを描くことができる。

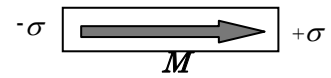


Fig. 15 (a)磁化と磁極

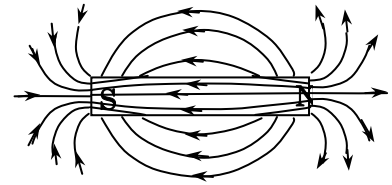


Fig. 15 (b) 棒磁石からの磁力線

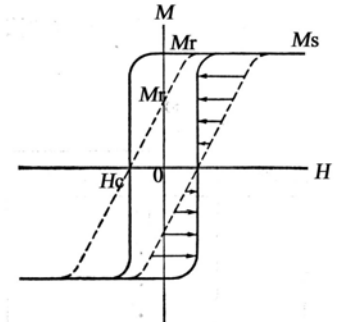


Fig. 16 反磁界補正 (近角: 強磁性体の物理より)

3.2 初期状態の磁化はなぜゼロかー磁区を考えるー

自発磁化をもつのが強磁性体である。それなら強磁性体はどれも「永久磁石」のように磁気を帯びているはずであるが、初期状態の磁化はなぜゼロなのだろうか。磁化が特定の方向を向くとすると、上に述べたように反磁界の向きは、磁化の向きとは反対向きなので、磁化は回転する静磁力を受けて不安定となる。しかし、たとえば、Fig. 17 のように磁化の方向が逆方向の縞状の**磁区**と呼ばれる領域に分かれるならば、反磁界がうち消し合って静磁エネルギーが低下して安定する。

Fig.18(a)のように環流磁区となっても静磁エネルギーを下げるができる。こうして、全体が磁区に分かれることにより、全体の磁化が消失している。これが**初磁化状態**である。磁区の内部では磁化は一定の方向を向いているが、任意の方向を向いている訳ではない。磁化は、結晶の方位と無関係な方向を向くことはできない。磁性体には**磁気異方性**という性質があり、磁化が特定の**結晶軸方位**(たとえば Fe では[001]方向および等価な方向) [100][010][100][0-10]の4つの方向の磁化をもつ磁区に分かれる。

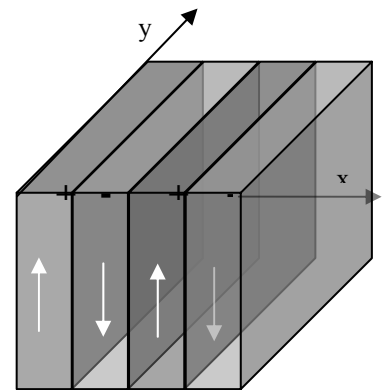


Fig. 17 縞状磁区ができると反磁界による静磁エネルギーが下がる。

3.3 磁化曲線を磁区で説明する

磁化曲線は磁区という考えでどのように説明できるだろうか。磁界を増加して行くと、磁界が弱いうちは Fig.18(b)のように磁壁(磁区と磁区の境界)が移動して磁界の方向の磁区の体積が増えて行く。このとき磁壁は、磁性体内部の欠陥や不純物などにピン止め

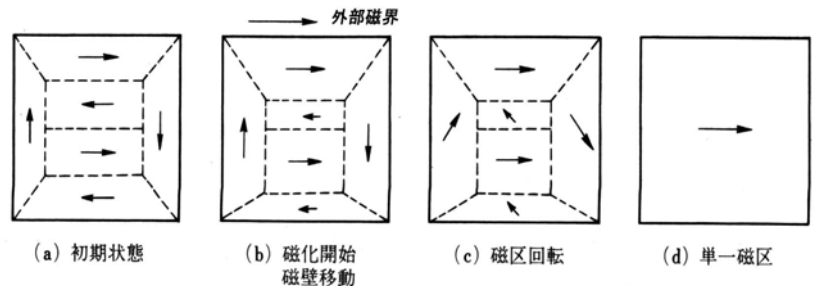


Fig.18 磁区と磁化過程 (佐藤・越田: 応用電子物性工学より)

されながら、ガタガタと変化する。この不連続な磁化変化をバルクハウゼンジャンプという。(Fig. 19 参照)

これがFig. 13 のO→Bの磁化過程である。磁界が強くなるとFig.18(c)のように一つの磁区の中で磁化の回転が起きて、(d)のように全体が一つの磁区で覆われた状態になる。これを単一磁区の状態と呼び、磁気飽和に対応する。今度は磁気飽和の状態から、磁界を減少していくと、Fig. 20のように静磁エネルギーの損を補うため、逆向きの磁区や 90°傾いた磁区の核が発生し、磁界の減少とともにこれらが成長しく。結晶成長における nucleation and growthと同じである。このとき、場

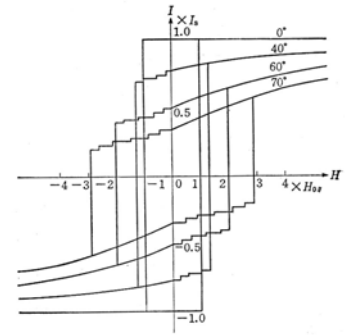


Fig. 19 バルクハウゼンジャンプ (近角: 強磁性体の物理より)

所によって磁気異方性が揺らいでいたりすると、磁壁の移動が妨げられてピン留めされてしまう。このため、残留磁化が生じる。磁壁移動ではなく、磁化回転のみを考えると、保磁力は $H_C \approx 2Ku/M_S$ で与えられる。磁気異方性エネルギー Ku が大きいほど、磁化 M_S が小さいほど保磁力 H_C が大きくなる。

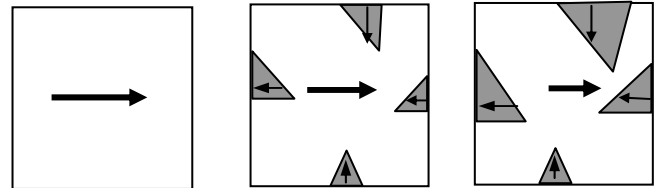


Fig. 20 磁界を減少したときの磁区変化

3.4 さまざまな磁区とマイクロマグネティクス

Fig. 21 は、結晶の対称性により磁区が変わる様子の例として、縞状磁区(stripe domain)と環流磁区(closure domain)を示している。磁性体を微細化して直径 $1\mu\text{m}$ 付近になると、スピンは面内に分布して vortex 状態となり中心部に垂直方向のスピン成分をもつようになる。さらに微細化すると単磁区になる。

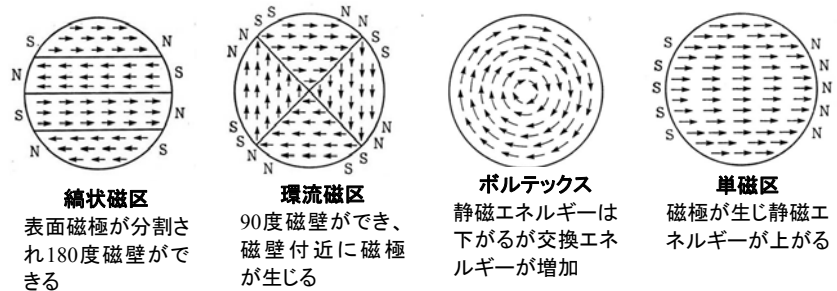


Fig. 21 さまざまな磁区

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

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

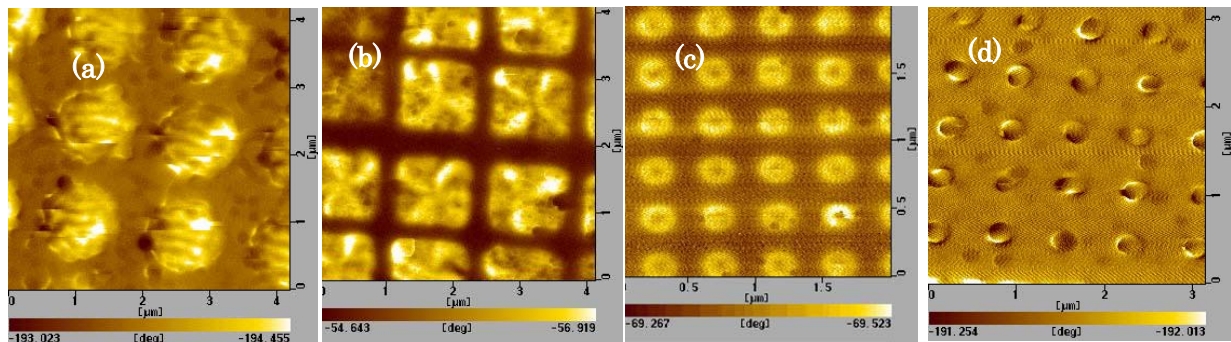
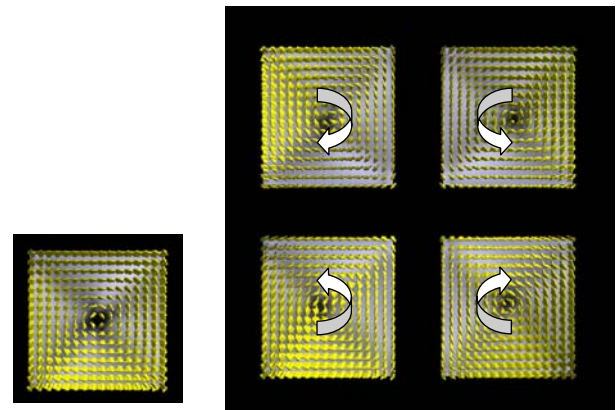


Fig. 22 MFM で観察した微細ドットのスピン構造 (a) 縞状磁区(Co 円形ドット $1.2\mu\text{m}\phi$)、(b) 環流磁区(パーマロイ正方形ドット $1.2\mu\text{m}$)、(c) ボルテックス(パーマロイ円形ドット $300\text{nm}\phi$)、(d) 単磁区(Co 円形ドット $100\text{nm}\phi$)

この実験結果を解析するために、Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式を数値的に解く手法が用いられる。以下に、解析手法を紹介しておく。LLG 方程式は、磁気モーメントの歳差運動を記述する運動方程式に Landau-Lifshitz 型のダンピング項を追加したものであり、次式で示される。

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

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



(a) Single square dot (b) Matrix of 4 square

Fig. 23 正方形ドットにおける磁化状態の計算結果

ここで、有効磁界 \mathbf{H}_{eff} は、交換磁界 \mathbf{H}_A 、異方性磁界 \mathbf{H}_K 、反磁界 \mathbf{H}_D 、外部磁界 \mathbf{H}_E の和である。われわれは、磁性ドット配列の磁化状態を解析するツールとして、汎用の三次元CADで作成した任意の立体構造を入力し、磁化状態を解析できるLLGシミュレータを開発し解析を行っている。結果の一例を述べる。正方形のドット (1辺 1000 nm) についての計算セルの大きさは、 $12.5 \times 12.5 \times 12.5$ nm、厚さを 100 nm とした。緩和計算を行った後の磁化状態分布を Fig. 23 に示す。(a) は 1 ドットのみを計算した結果で、(b) は 4 ドットを一度に計算した結果である。緩和計算は、すべてのセルの磁化を紙面に垂直な方向に向けた後、ステップ時間 1 psec で計算した。また、同図の矢印は各セルにおける磁化の向きを示しており、背景のグラデーションは、 $-\text{div} \mathbf{M}$ を描画したものである。いずれにおいても、渦 (Vortex) 状の還流磁区が形成される。正方形単一ドットの場合、Vortex の回転軸中心がほぼ中央に位置しているのに対し、4 ドットを一度に計算したものは、Vortex の回転軸中心にずれが生じている。さらに、隣接ドット間において、その回転方向が対称的に反転しているのがわかる。これは、Fig. 22 の実験結果をよく説明している。

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

4. おわりに

この小稿では、磁性の基礎となる諸事項について、可能な限りわかりやすく説明した。磁性はむずかしいという先入観を無くしていただければ幸いである。

参考書

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