

## ■9 群（電子材料・デバイス）-1 編（誘電体と磁性体）

---

# 2 章 磁性体

### ■概要■

### 【本章の構成】

## ■9群 - 1編 - 2章

### 2-1 磁気記録・記憶

(執筆者：村岡裕明) [2009年12月 受領]

#### 2-1-1 概要

磁気記録 (Magnetic Recording) は情報を磁性体中の磁化として蓄えそれを再生する技術であり、その高密度・大容量性から情報ストレージの中心技術として今日の情報化社会を支えるキーテクノロジーになっている。装置の形態としてはディスク状の記録媒体を用いる磁気ディスク装置とリールに巻き込んだテープ状の記録媒体を用いる磁気テープ装置の二つが現在主に使われている。また、テープレコーダのように直接アナログ信号を記録するアナログ記録とハードディスク装置のようなデジタル記録に分類される。後者のデジタル記録では強磁性体記録層内に形成された素磁石の向きが情報に対応した正負の1ビットとして記録され、この素磁石をヘッド走行方向とそれに直交する方向の2次元に平面的に並べて記録している。例えば、磁気ディスク装置においては1周の記録トラック (Recording Track) に沿って順次記録し、このトラックを多数同心円状に並べている。ここで、ヘッド走行方向に並べたビットの記録密度を線記録密度 (Linear Recording Density)、単位長さに含まれるトラックの数をトラック密度 (Track Density) と呼び、面記録密度はこれらの積になる。装置当たりの記録容量を増加させるには素磁石の大きさを小さくして記録媒体表面の単位面積当たりのビット数である面記録密度 (Areal Recording Density) を増加させる必要がある。一方、記録面の面積を増やすことでも記録容量は増加するが、この場合は装置が大きくなる問題があるのでむやみに大きくするわけにはいかない。

磁気記録装置では多数の記録トラックが記録媒体上に密に形成され情報が蓄積されているが、この記録媒体上のビットにアクセスするために配線は原理的に不要である。他のメモリには不可欠な配線領域がないことでビットセル (Bit Cell) を密に並べることができるため高密度・大容量性を実現できる。一方、このためには情報を読み書きする磁気ヘッド (Magnetic Head) と記録媒体 (Recording Medium) の間で機械的な運動が必要となるためにランダムアクセス速度は遅い。ただ、磁気記録における情報の読み出しと書き込みは、記録媒体の磁気情報を磁気ヘッドが相対運動して順次に情報を読み書きするシーケンシャルアクセスである。その情報転送レートは、ヘッドと記録媒体の相対速度と線記録密度の積に比例するので、記録密度の増加とディスク回転数の高速化で改善される。ハードディスク装置ではいったん磁気ヘッドが最初のビットに到達すれば、その後はビット当たりナノ秒程度の極めて高速の読み出しが可能である。このことはマルチメディア情報のような大容量高速シーケンシャル情報のストレージに適する性質である。

#### 2-1-2 記録密度のトレンド

ハードディスク装置 (Hard Disk Drive) では、面記録密度の向上は記録容量 (Recording Capacity)、装置サイズ、ビット単価、データ転送速度 (Data Transfer Rate) などの重要な装置性能を改善する性能指数であり、一貫した発展が継続されている。1956年にIBMによって開発された最初のハードディスク装置 RAMAC は記録容量 5 MB で面密度はわずか 2 kbit/inch<sup>2</sup>であった。その後現在まで 50 年余を年率 40 % で増加し続け、2009年には量産され

ている製品で 500 Gbit/inch<sup>2</sup> 程度で 2 億倍以上になった。ディスク上で 1 ビットが専有する面積はこれに反比例して減少し、最近のハードディスク装置では 100 nm×20 nm 以下と極めて微細化している。磁気記録装置は様々な総合的な技術の集積からなっており、これほどのビット面積の微細化には単にヘッドディスク関連技術だけでなく多くの先端技術が駆使されている。

### 2-1-3 垂直磁気記録

デジタル磁気記録は磁化の向きによって情報を蓄えるが記録媒体面に対する向きが重要である。図 2・1 には 2 通りの可能な記録磁化の向きを示す。デンマークの Valdemar Poulsen による磁気記録の発明以来、記録媒体の磁化の主成分が記録媒体面に平行のヘッド走行に向けた長手記録 (Longitudinal Magnetic Recording) が用いられてきた。長手磁化では記録磁化が突き合う形になるので、記録磁化内に生じる減磁界 (Demagnetization Field) が記録磁化自身を弱めるように働く。高密度化して記録磁化である素磁石の長さが短くなるほど減磁界は大きくなり、記録ビットが大きく影響を受ける。一方、1977 年に東北大学の岩崎教授により記録媒体の膜面に垂直に記録磁化を形成する垂直磁気記録 (Perpendicular Magnetic Recording) が発明された。垂直磁気記録では記録磁化同士が反平行に形成されるために長手記録とは対照的に減磁界で磁化が互いに弱め合うことがなく高密度化に向く利点がある。その後の長期間にわたる研究開発を経て 2005 年にハードディスク装置に実用化され、以来急速に従来の長手記録に置き換わった。

図 2・2 には垂直磁気記録の磁気ヘッドと記録媒体の原理的な構造を示すが、記録層には膜面に垂直に記録された磁化を保持できる垂直磁気異方性 (Perpendicular Magnetic Anisotropy) をもつ Co 系の薄膜を用いている。また、情報の記録には記録媒体面に垂直方向に効率的に記録磁界を印加するために棒状の記録ヘッドを用いるとともに、記録層のヘッドとは逆側に軟磁性層からなる裏打ち膜 (Soft Magnetic Underlayer : SUL) を成膜して記録磁束を吸い込ませ

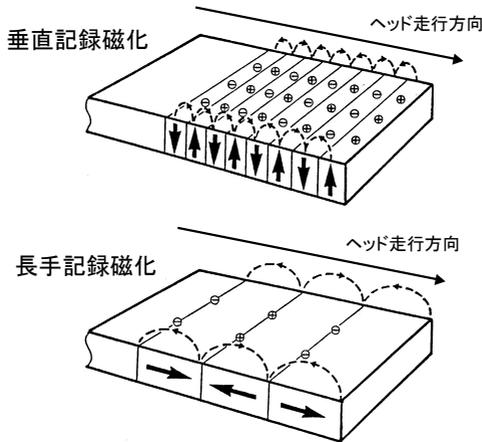


図 2・1 2 種類の記録磁化モード (垂直磁化モード(上)と長手磁化モード(下))

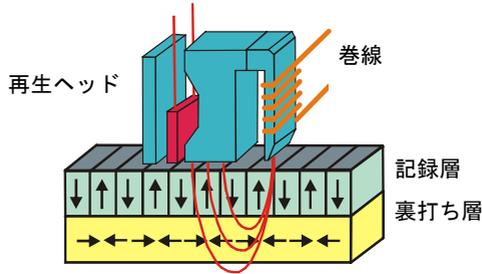


図 2・2 垂直磁気記録の磁気ヘッドと記録媒体の原理的構造

る。記録磁化情報の読み出しには、長手記録と同様の再生ヘッドを用いて記録媒体面から生じている記録素磁石の漏れ磁束を検出して情報を再生する。

#### 2-1-4 磁気記録情報の記録再生

デジタル記録では正負の飽和残留磁化の2値を用いる。強磁性材料は外部からのエネルギー供給がなくてもその磁化を保持するので、磁性体に記録した情報は装置の電源を切っても保存される。これを不揮発メモリと呼ぶ。この正と負の磁化の境界が磁化転移である。高密度で記録を行うには正と負の素磁石の大きさを小さくする必要があるが、このためには正負の磁化間の転移幅が狭いことが必須であり、この磁化転移幅をできるだけ狭くすることが高密度記録技術の中心的な課題である。記録ヘッドの移動にともなって磁化が記録されるが、この際に磁化転移は記録磁極の下流端（Trailing Edge と呼ばれる）に形成される。したがって、高速に記録電流を反転させるとヘッドの記録磁極長さよりはるかに小さい記録ビットを形成できる。これは線記録密度の向上にヘッドや電極幅などの物理的な寸法制約を受けない磁気記録の利点である。

一方、磁気記録系は記録ヘッドに印加された信号が記録媒体を経由して再生ヘッドから取り出されるチャンネル（通信路）と見立てた伝送系である。磁気記録は強磁性体に飽和型の二値記録を行うから振幅には強い非線形性を有するが、時間軸方向には高い分解能で情報を記録できる。この特徴に適合する信号処理方式であれば、通信分野で開発された伝送技術を適用できる。ハードディスク装置ではすでにパーシャルレスポンスと最尤復号法を組み合わせた PRML（Partial Response Maximum Likelihood）と呼ばれる信号処理方式が広く用いられており、今後も通信分野で開発された技術導入による高密度化が期待されている。

#### 2-1-5 磁気ヘッド

磁気ヘッドの構造は磁界を発生する記録ヘッド素子（Write Head）と記録媒体の漏洩磁束を読み出す再生ヘッド（Read Head）が複合された構造をもつ。これらのヘッドはディスク面に対向する板バネで支えられたスライダ（Slider）に搭載される。スライダはディスク面との間に作られる微小な隙間に空気が流入してスライダを数 nm 程度の微小な間隔（浮上量）で浮上させる。この浮上スライダの流出側端面に磁気ヘッドが搭載されている。

記録ヘッドは狭い範囲にできるだけ大きな記録磁界を発生させることが必要であり、記録

磁極には飽和磁束密度 (Saturation Magnetic Flux Density) が 24 kG に達する FeCo 系の軟磁性合金が用いられる。この値はスレーターポールリング (Slater Pauling) 曲線と呼ばれる強磁性体の物質限界の最大値に当たるもので、通常の強磁性材料 (Ferro-magnetic Material) ではこれ以上の飽和磁束密度の実現は困難と考えられている。この垂直磁気記録の記録ヘッドは単磁極ヘッド (Single Pole Head) と呼ばれる。単磁極型記録ヘッドは図 2・2 に示した構造であり、コイルを巻いた高飽和磁束密度の軟磁性膜からなる主磁極の先端から記録磁束が発生し、記録層を垂直に貫いて軟磁性裏打ち層に流れ込む。この記録磁束は裏打ち層を経由して磁束の戻り道であるリターン磁極を通して主磁極に戻る。ここでは図示されていないが、更に記録磁界の発生範囲を限定して記録磁界勾配を高く保つために主磁極のトレーリング側 (ヘッド走行における流出端; Trailing Edge), あるいはトラック方向に磁気シールドとなる軟磁性膜を置くことも多い。

高密度化にともなって記録ビットが微細になるために記録媒体から生じる漏洩磁束量が低下するので、再生時には磁界検出感度の高い磁気ヘッドが必要である。1990 年代以前はコイルを有する電磁誘導型の再生ヘッドであったが、磁気抵抗効果 (Magneto-resistive Effect) を用いる磁気抵抗効果型再生ヘッド (Magneto-resistive Head) になった。このヘッドは図 2・3 に示すような構造である。印加される磁界強度に応じて電気抵抗が変化するセンサ薄膜に定電流を流しておき、その両端の電位差を再生電圧として検出するものである。高い再生感度を実現するには抵抗変化率が大きいことが必要である。この磁気抵抗効果自体は古くから見出されていた物理現象であるが、磁気記録用ヘッドとして提案されたのは 1970 年代で、当初は NiFe などの強磁性金属に生じる異方性磁気抵抗効果 (Anisotropic Magneto-resistive Effect) が用いられたが、この抵抗変化率は通常 2~3 % と小さい。このため、Cu などの非磁性金属と強磁性金属からなる積層膜に見られる巨大磁気抵抗効果 (GMR : Giant Magneto-resistive Effect) の発見の後に、これが磁気ヘッドに用いられた。

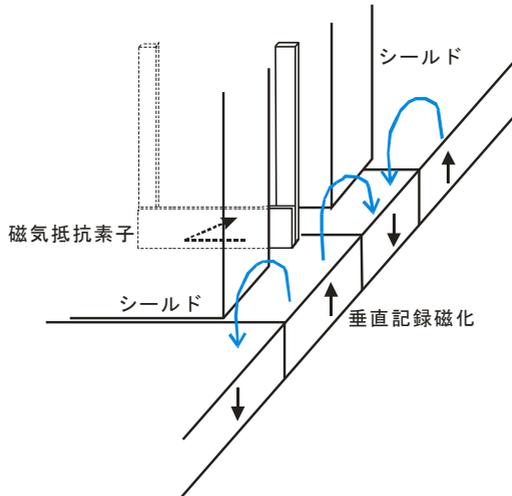


図 2・3 磁気抵抗効果型再生ヘッドの構造

再生ヘッドにおいても空間的な検出分解能を高くするために磁界センサを軟磁性材料で挟んでシールドすることが必要である。高い線密度の信号を検出するには再生ヘッドの空間分解能を高める必要がある。シールド間隔は現在では 40 nm 以下に狭めて用いるため磁気抵抗センサの膜厚は薄い必要がある。この GMR センサも特にスピバルブ (Spin Valve) と呼ばれる Cu を介した 2 枚の強磁性膜からなる磁気記録ヘッド用素子が用いられ、異方性磁気抵抗効果素子より数倍大きな感度を得ていた。その後、この強磁性積層膜を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{MgO}$  などの絶縁膜を挟んだトンネル磁気抵抗効果 (TMR : Tunneling Magneto-resistive Effect) が用いられ、更に感度が高まった。センサの特性として高い磁気抵抗変化率とともに広帯域かつ低ノイズ化のために低インピーダンスであることも必要である。このための改良が続いている。

この磁気抵抗効果型ヘッドは高い感度をもつものの磁界を発生することができないために再生専用である。実際の装置では従来から用いられているコイルを有する記録ヘッドをとともに用いなければならない。このように記録ヘッドと再生ヘッドをコアの一部を共通化して一体化したタイプのヘッドをマージ型ヘッド (Merged Head) と呼ぶことがある。

## 2-1-6 磁気記録媒体

磁気ディスクはガラスなどの硬い基板の両面に記録用磁性膜を主としてスパッタ法 (Sputter) によって薄膜を堆積して作製する。その記録層は 10~20 nm 程度の薄い強磁性薄膜であるが、高度に制御された微細磁気構造を有している。垂直磁気記録媒体の基本的な積層構造は、まず基板側から強い垂直記録ヘッド磁界を発生するために飽和磁束密度と透磁率 (Permeability) の高い軟磁性の裏打ち層を形成する。その上に記録層の結晶成長と微細磁気構造を整えるための中間層を介して記録層が成膜される。記録層はいくつかの複合的な機能を実現するために何層かの積層構造が普通である。記録層の最表面には磁気ヘッドの走行性を保証するために潤滑剤を塗布した数 nm 以下の薄い DLC 膜 (Diamond Like Carbon) などの保護膜を被覆してある。

磁気記録媒体の記録層の磁気構造は、磁壁の形成や磁性粒子の結合を防ぐために塗布テープ媒体の頃から一貫して微粒子構造である。現在の垂直磁気記録媒体では、CoPtCr 系の微粒子の周囲を  $\text{SiO}_2$  などの非磁性酸化物で囲んで粒子間を磁氣的に隔離している。微粒子構造をもつ記録層では 1 ビットの情報が数十個の磁性微粒子の集合として記録され、ビット間の磁化転移は粒子の大きさの単位で揺らいでいる。この有限の大きさの粒子サイズのために生じる磁化転移の揺らぎは、個々の磁化転移の位置がわずかにランダムに揺らぐジッタノイズになるため、高密度化するためにはなるべく小さな粒子サイズとなるように改良されてきた。現在の記録媒体では粒子サイズは 10 nm 以下である。

しかし、粒径の低下は一方で別の問題を生じている。この粒子内で磁化方向を保存しようとする磁気エネルギーはその方向に向くことでのポテンシャルエネルギーの低下分 (磁気異方性エネルギー ; Magnetic Anisotropy Energy,  $K_u$ ) に体積 ( $V$ ) を乗じたものであるが、磁性粒子の体積を著しく減少させた結果、室温での熱エネルギーの擾乱を受けるまでになった。ある温度  $T$  の熱エネルギーはボルツマン定数 (Boltzmann Constant,  $k_B$ ) と絶対温度  $T$  の積である。この磁気エネルギーと熱エネルギーの比を 60 程度以上にしないと記録情報が不安定になることが知られている。すなわち、

$$\frac{K_u \cdot V}{k_B \cdot T} \geq 60$$

を満たさないといけない。例えば、 $K_u = 1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、 $T = 300 \text{ K}$  のときに必要な磁性微粒子の体積  $V$  は  $2.4 \times 10^{-19} [\text{cm}^3]$  以上となる。これは 1 辺 6.3 nm の立方体の体積に等しい。磁気記録が目指すビットの大きさが 25 nm 以下であるから、かなり厳しい制約となることが理解される。

垂直磁気記録は厚い記録層と強い記録ヘッド磁界を特徴とするが、これはこの熱擾乱にも強いことを意味している。厚い記録層は記録面から見た面積が同じでも大きな粒子体積を実現できる。また、強い記録ヘッド磁界は大きな磁気異方性エネルギーの記録層でも飽和記録できるので、磁気異方性エネルギー  $K_u$  の大きな記録層を用いることが可能になり、熱安定性を高くするのに役立つ。実際、2005 年に垂直磁気記録が導入されて以来急速に従来の長手記録を置き換えている大きな理由が、この熱安定性の高さにある。

### 2-1-7 ハードディスク装置の実際

現在主流となっているハードディスク装置の大きな特徴は、テープ装置やフレキシブルディスクとは異なり磁気ヘッドと磁気ディスクが固定されて取り出せない非可換媒体になっていることである。この結果、磁気ヘッドと磁気ディスクを機械的に高い精度と剛性で保持できるので、狭い記録トラックを精度よく追従できて高い記録密度が実現されている。もう一つの重要な特長は密閉構造によって微細な塵埃の侵入を防いで、上述のディスク上を非接触で走行するスライダが摩耗や破壊などの磁気ディスク記録面の機械的な損傷のない安定浮上を実現していることである。

ハードディスク装置のトラック幅は 100 nm 以下である。これほど狭いトラックへの情報の書き込みや読み出しを正確に行うには磁気ヘッドの位置を常にトラックに追従するように制御する必要がある。このため、磁気ディスク面には記録トラックからの磁気ヘッドの位置ずれを知ることのできるサーボパターンと呼ぶ特殊な磁化パターンを記録しておき、その位置誤差を修正するように閉ループでの制御がなされている。

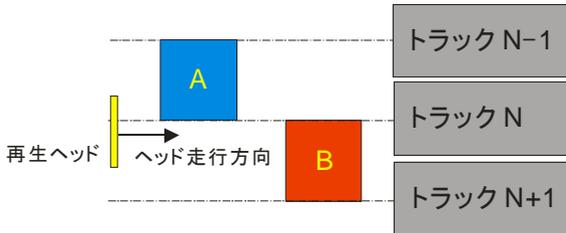


図 2・4 サーボパターンの原理

図 2・4 には、ディスクに記録されるサーボパターンのごく簡単な原理的な構成を示す。サーボパターンはデータトラックから半トラックピッチだけずれた二つの A と B のパースト信号からなり、製造時に予めデータトラックの前方の位置に記録されている。いま、再生ヘッドが図に示すようにサーボパターンを通過すると、そのトラック幅と重なり分に比例した振幅

が再生ヘッドに生じる。例えば、ちょうど位置ずれのない状態（オントラックという）であれば、二つのサーボパターン A と B の振幅は等しい。一方、外周側にずれると A パターンの信号振幅が B パターンのそれより大きくなり、逆に内周にずれると B パターンの方が大きくなる。それぞれの振幅を A と B とすると  $(A-B)/(A+B)$  を求めることでトラックピッチを基準とする位置ずれに比例した位置誤差信号を得ることができる。これをアクチュエータにフィードバックすることで常に記録トラックに追従するように磁気ヘッドのトラック位置が制御される。

## 2-1-8 情報ストレージシステム

現在の大容量情報ストレージでは、極めて大容量のデータの蓄積とその高速な読み書きが必要であるとともに、そのデータの保全性が重視される。大容量性と高速データ転送を実現するには、複数のハードディスク装置を並列に用いることが効果的である。原理的には記録容量とデータ転送レートのどちらもがハードディスク装置の数に比例して改善される。一方で、データ保全性には、同じ情報を 2 台の装置に同時に書き込む二重化方式と誤り訂正情報を書き込む方式がある。前者は記録容量が半分に低下してしまうため、後者の方式が普及している。通常は複数の磁気ディスク装置を密接に結合して運転する RAID (Redundant Array of Independent Drives) と呼ばれるシステムが定着している。これは、数台の複数のドライブをグループ化してデータを並列に記録再生するとともにパリティ符号を生成してこれを同時にグループ内のドライブに記録する。パリティはデータ量に比べて小さくデータ転送性能が大きく損なわれることはなく、並列転送化による高速性が実現される。一方で、パリティを含めた記録情報のうち 1 台の装置が故障して読めない場合でも、他の装置にあるデータから元のデータを復元できる。特に大規模ネットワークに接続された業務用のストレージ装置などでは、データを失うことが許されないためにこのようなデータ信頼性の高い構成が用いられる。

## ■9 群 - 1 編 - 2 章

### 2-2 スピンエレクトロニクス

(執筆者：高梨弘毅) [2010年8月 受領]

電子には「電荷」と「スピン」という二つの自由度がある。従来のエレクトロニクス（電子工学）では「電荷」のみが着目され、電荷の流れ、すなわち電流を制御して応用することが目的であり、材料としては半導体がいわれてきた。一方、マグネティクス（磁気工学）と呼ばれる分野では、電子の「スピン」に基づいて発生する磁化を制御して応用することが目的であり、材料としては磁性体がいわれてきた。エレクトロニクスとマグネティクスはもともと別の分野であったが、最近のナノテクノロジーの発展のなかで密接不可分になってきた。スピンエレクトロニクスあるいはスピントロニクスと呼ばれる分野は、エレクトロニクスとマグネティクスが融合した学際領域である。材料がナノスケール化すると磁氣的性質（磁化挙動）と電気的性質（伝導現象）が互いに強く影響を及ぼし合うようになり、言い換えれば一方によって他方を制御することができるようになる。すなわち、磁化によって電流を制御することが可能であり、逆に電流によって磁化を制御することも可能になる。この相互の制御を利用して作られる新しいエレクトロニクスがスピンエレクトロニクスである。スピンエレクトロニクスがカバーする領域は、磁気物理学からデバイス応用まで極めて広い。対象となる材料も、金属から半導体、酸化物、有機・分子系まで広がり、もはや材料の枠を超えて研究が進められている<sup>1)</sup>。

#### 2-2-1 スピン依存伝導

スピンの依存した電子の輸送現象を一般にスピン依存伝導と呼び、スピンエレクトロニクスの基本である。なかでも、本項で解説する巨大磁気抵抗効果とトンネル磁気抵抗効果は最も典型的なスピン依存伝導現象である。

##### (1) 巨大磁気抵抗効果

巨大磁気抵抗効果（Giant Magnetoresistance : GMR）は、1988年にFeとCrをナノスケールで積層した人工格子で初めて報告された<sup>2)</sup>。図2・5に抵抗変化の模式図を示す。ゼロ磁場下ではFe層の磁化はCr層を介した交換結合によって反平行に配列しているが<sup>3)</sup>、磁場印加によって磁化が平行に揃えられていく過程で、電気抵抗は著しく減少する。この報告以降、GMRはFe/CrのみならずCo/Cuなどの強磁性金属と非磁性金属<sup>4)</sup>を組み合わせさせた様々な人工格子で発見された<sup>4)</sup>。実用的には、交換結合を利用すると高い磁場感度を得ることが困難なので、図2・6に示すように、中間の非磁性層を交換結合が働かない程度に厚くし、一方の強磁性層（ピン層）の磁化を反強磁性層でピン留めし、もう一方の強磁性層（フリー層）の磁化を弱磁場で反転できるようにした構造が考案された。この構造はスピンバルブ（Spin Valve）と呼ばれている。スピンバルブは1998年にハードディスクドライブ（HDD）の再生ヘッドとして応用され、HDDの記録密度の向上に大きく貢献した。

\*1 ここでいう非磁性とは、自発磁化をもたないという意味であり、Crのような反強磁性も含んでいる。厳密には「非強磁性」というべきところであるが、本節では簡略化して非磁性という言葉で統一する。

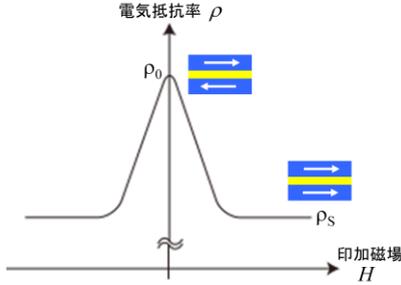


図 2・5 巨大磁気抵抗効果 (GMR) に典型的な電気抵抗の印加磁場依存性 (MR 曲線)



図 2・6 スピンバルブの基本構造

1988 年の GMR の発見によりスピン依存伝導の研究が盛んになり、今日のスピニエレクトロニクス発展へとつながっている。その意味で、GMR の発見はスピニエレクトロニクスの原点と位置付けられている。ちなみに、GMR の発見者である A. Fert と P. Grünberg は 2007 年にノーベル物理学賞を受賞した。GMR は、ノーベル財団の言葉をそのまま借りれば、”The First Major Application of Nanotechnology”と考えられている。

GMR の研究では、発見当初は積層構造を有する人工格子薄膜の面内に電流を流して抵抗を測定したが、最近では薄膜に微細加工を施し、微小な柱状構造を作製して、膜面垂直に電流を流して抵抗を測定することが多い。膜面内に電流を流す場合は CIP-GMR (CIP: Current-in-Plane)、膜面垂直に電流を流す場合は CPP-GMR (CPP: Current-Perpendicular-to-Plane) と呼ばれている。

## (2) トンネル磁気抵抗効果

トンネル磁気抵抗効果 (Tunnel Magnetoresistance : TMR) は、強磁性電極を用いたトンネル接合において、トンネル抵抗が二つの電極の磁化の相対的配置に依存する効果である。GMR の場合にはすべて金属から構成される積層構造であったが、TMR では中間層の部分がトンネル障壁に置き換えられている。

TMR の歴史は古く、1975 年に Jullière<sup>5)</sup> により Fe/Ge/Co において最初の報告がされたが、十分な再現性が得られなかった。1980 年頃には前川ら<sup>6)</sup> により Ni/NiO/Ni や Ni/NiO/Co を用いて先駆的な研究がなされたが、TMR が観測されたのは低温のみであった。ところが、1995 年に宮崎ら<sup>7)</sup> 及び Moodera ら<sup>8)</sup> により独立に、Al-O をトンネル障壁に用いた接合試料にお

いて室温で約20%の抵抗変化率が得られ、大きな注目を集めた。TMRはGMRに比べて抵抗変化率が大きいため、直ちにHDDの再生ヘッドへの応用が検討され、2004年に実用化された。以降、GMRヘッドはTMRヘッドに置き換えられ、TMRは記録密度の向上を牽引する役割を果たしている。

TMRの抵抗変化率は、トンネル障壁としてアモルファスのAl-Oを用いた場合、70%程度が上限であった。しかし、結晶質のMgOを用いることによって200%程度のTMRが得られることが2004年に湯浅ら<sup>9)</sup>及びParkinら<sup>10)</sup>によって独立に報告され、以後トンネル障壁材料としてはMgOが主流となった。2007年にはMgOを用いたTMRヘッドも実用化された。図2・7に示すように、TMRの抵抗変化率は年々上昇し、現在では室温で600%に及んでいる。

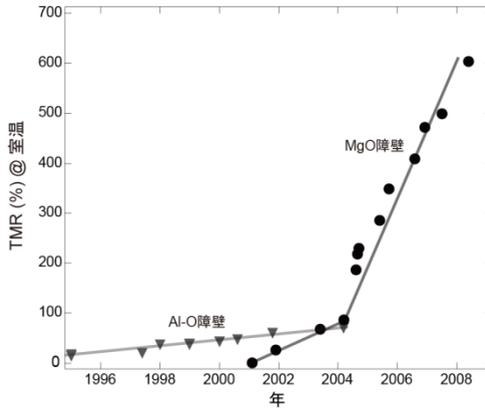


図2・7 TMRの抵抗変化率(室温)の年次推移. トンネル障壁にAl-Oを用いた場合(▼)とMgOを用いた場合(●).

理論的には、TMRの抵抗変化率は以下のように表現されることが知られている。

$$\frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2 \cdot 1)$$

ここで、 $R_P$ 及び $R_{AP}$ はそれぞれ二つの強磁性電極の磁化が平行状態及び反平行状態の場合の電気抵抗、 $P_1$ 及び $P_2$ はそれぞれ二つの強磁性電極の伝導電子のスピンの偏極率である。したがって、一般に伝導電子のスピンの偏極率が高いほど、抵抗変化率は大きくなる。一般的な強磁性金属であるFe、Co、Niやそれらの合金のスピンの偏極率は40~50%程度であり、式(2.1)から抵抗変化率の上限は70%程度であることが理解できる。しかし、MgOをトンネル障壁に用いた場合、MgOがスピンフィルタの役割をして、スピンの偏極率が実効的に増大するため、抵抗変化率は大きくなる<sup>11)</sup>。

伝導電子のスピンの偏極率が100%、すなわち完全スピン偏極した物質はハーフメタル(Half Metal)と呼ばれ、ホイスラー合金や酸化物の一部はハーフメタルと言われている。式(2.1)より、ハーフメタルを電極に用いれば非常に大きな(原理的には無限大の)抵抗変化率が期待できる。しかし実験的には、現在のところ、ハーフメタル性を示す大きな抵抗変化率が観測されるのは低温に限られ、室温では著しく減少してしまうことが問題となっている<sup>12)</sup>。

## 2-2-2 金属スピエレクトロニクスと半導体スピエレクトロニクス

GMR や TMR に代表されるスピン依存伝導の研究が、Fe, Co, Ni を初めとする強磁性金属・合金を用いて盛んに研究されていた 1990 年代、スピンに関係した半導体の研究においても独自の大きな発展があった。その発展は、強磁性を示す半導体である (In,Mn)As<sup>13)</sup> や (Ga,Mn)As<sup>14)</sup> が作製されたことを契機としている。それらの強磁性半導体のキュリー温度は室温より低かったため、実用には至らなかったが、キャリア誘起磁性の研究をはじめとして、多くの優れた基礎研究が行われ、強磁性半導体を用いた TMR も観測された<sup>15)</sup>。

以上のように、金属分野と半導体分野では、研究の発展の経緯も研究者のコミュニティも異なっていたが、1990 年代の末頃から、スピンと伝導に関係した研究分野は総称して、スピエレクトロニクスあるいはスピントロニクスと呼ばれるようになった。主として強磁性金属・合金をベースとしたスピエレクトロニクスは金属スピエレクトロニクス、半導体を用いたそれは半導体スピエレクトロニクスと呼ばれることもある。しかし、現在においては、そのような「材料の垣根」は取り払われつつある。それは、2000 年代に入って、2-2-3 節に述べるようなスピン注入現象やスピントランスファー現象が注目されるようになると、金属でも半導体でも全く同様の研究が行われるようになり、金属分野も半導体分野も研究の方向性や基礎となる物理に大きな差異がなくなったことによっている。また、強磁性金属から半導体へのスピン注入のように、金属と半導体の融合がスピエレクトロニクス分野において、一つの重要な課題となっている。

## 2-2-3 スピン注入、スピントランスファー現象

### (1) スピン注入

スピン注入とは、一般的に外界から何らかの手段でスピンを注入することによって、非磁性体中にスピン偏極した状態（非平衡状態）を作り出すことをいう。最もよく使われる注入手段は、強磁性体を用いた電気的なスピン注入である。図 2・8 に示されるように、強磁性体と非磁性体からなる素子構造を考える。強磁性体の電極 A と電極 B の間に電流を流すと、強磁性体から非磁性体へスピン偏極した電流が流れ込み、非磁性体中においてもある距離までスピン偏極した電流を流すことができる。スピン偏極は、強磁性電極からの距離とともに緩和し、指数関数的に減衰する。非磁性体中でスピン偏極が及ぶ距離はスピン拡散長と呼ばれ、多くの場合 100 nm から 1 μm 程度であり、現在の微細加工技術で十分に対応できる距離である。電極間距離がスピン拡散長より短ければスピン偏極は片側の電極に到達し、伝導にスピン依存性が現れ、磁化配置によって電極間の電気抵抗が変化する。これは 2-2-1 節で述べ

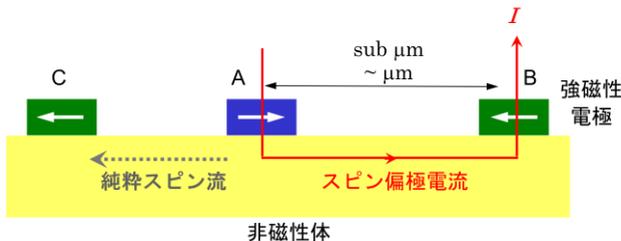


図 2・8 強磁性体から非磁性体への電気的スピン注入

た GMR と物理的に全く同等の現象である。ただし、通常の GMR が強磁性体/非磁性体の積層構造で見られるのに対し、図 2・8 では面内に強磁性体が配置されているという、デバイス構造が異なっているに過ぎない。

半導体では、スピン注入を、偏光測定を用いた光学的な手段で検出することも行われている<sup>16), 17)</sup>。

## (2) スピントランスファー

スピン注入によって作られたスピン偏極は、角運動量の授受を通して様々な物理量に変換する。このことを一般にスピントランスファーと呼ぶ。スピントランスファーによって、スピン偏極は外界に対して作用を及ぼす。その最も典型的な例が、スピン注入磁化反転である。図 2・9 に示すような強磁性層/非磁性層/強磁性層の積層を有する微小な柱状構造を考える。これは CPP-GMR あるいは TMR を観測する構造と同じである。ここに電流を流すと、スピン偏極電流と強磁性層の磁気モーメントとの間に相互作用が生じ、磁気モーメントにトルクが発生する。これをスピントランスファートルクという。スピントランスファートルクによって磁気モーメントの歳差運動が励起され、電流がある臨界値を越えると磁化反転が起きる。これがスピン注入磁化反転である。スピン注入磁化反転は古くから理論的に予言されていたが<sup>18), 19)</sup>、実験的には 1998 年にスピン波励起が報告され<sup>20)</sup>、1999 年には磁化反転が実証された<sup>21)</sup>。図 2・9 では、電流を流す方向によって磁化の平行状態と反平行状態を変化させることができる。したがって、2-2-4 節で述べるように、この現象は磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) の書き込みに利用することができ、高集積化のためのキーテクノロジーとして期待されている。

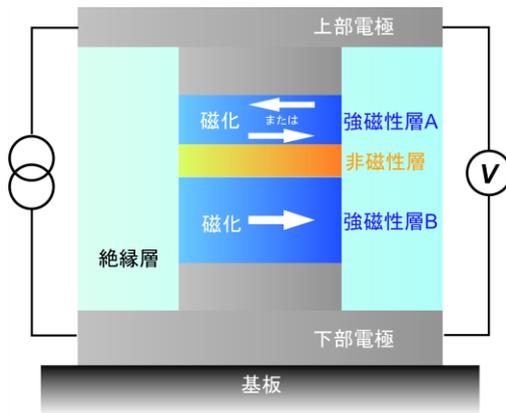


図 2・9 スピン注入磁化反転の観測に使われる、強磁性層/非磁性層/強磁性層の積層構造を有する微小柱状構造。これは CPP (Current-Perpendicular-to-Plane) 配置と呼ばれ、GMR や TMR の観測に使われる一般的な素子構造でもある。

強磁性体中の磁壁のあるところに電流を流すと、スピントランスファートルクによって磁壁が移動することもわかっている。この現象は、磁壁のある強磁性細線に電流を流すことに

よって確認された<sup>22), 23)</sup>。また、強磁性微小円盤状試料で観測される磁気渦の中心が電流によって動くことも知られている<sup>24)</sup>。

スピントランスファートルクを利用して、ある適当な条件の下で、磁気モーメントの歳差運動を持続させ、高周波を発振させることもできる<sup>25)</sup>。これは、新しいタイプの発振素子として、応用が期待されている。

最近では、磁性金属においても半導体においても、光によって誘起される磁化の歳差運動や反転が注目されている<sup>26)-28)</sup>。光子がスピンを有していることを考えれば、非熱的過程で光によって誘起される磁気励起は、一種のスピントランスファー現象と考えることができる。光誘起磁気励起の問題は、磁化ダイナミックスのメカニズムという基礎的な観点と磁化の超高速応答制御という工学的な観点の両方から興味深く、スピニエレクトロニクスの一つの重要なテーマとなっている（光スピニエレクトロニクスともいわれる）。

## 2-2-4 スピニエレクトロニクスデバイス

### (1) HDD 用再生ヘッド

スピニエレクトロニクスのデバイス応用として最も代表的な例は、GMR/TMR を利用した HDD の再生ヘッドである。既に 2-2-1 節で述べたように、GMR/TMR は HDD の記録密度の向上に大きな役割を果たしてきたが、今後更なる向上のためには、高い抵抗変化率を保ちながら、抵抗値 ( $RA$ ) の低減を図っていくことが重要な課題である。

### (2) 磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM)

MRAM は、原理的に高速、高集積化が可能で、無限の書き換え回数を有する不揮発メモリとして注目されている。一つの強磁性トンネル接合が一つのメモリセルに対応し、磁化の平行状態（低抵抗状態）を 0、反平行状態（高抵抗状態）を 1 として、TMR を用いて記録を読み出す。書き込みについては、かつてはメモリセル近傍に配置された配線に電流を流し、発生した磁場を利用して磁化を反転させる方法がとられていた。しかし、この方法では高集積化に限界があることが明らかになり、現在では 2-2-3 節で述べたスピニ注入磁化反転を用いる方法が試みられている。スピニ注入磁化反転を用いるタイプの MRAM は、特にスピニ RAM と呼ばれ、磁場を利用する従来タイプの MRAM とは区別されることもある。Gbit クラスのスピニ RAM 実現にとっての課題は、スピニ注入磁化反転の臨界電流値を低減させ、高い抵抗変化率と低い抵抗値を両立させることである。そのような観点から、強磁性電極として垂直磁化膜を用いることが現在検討されている<sup>29)</sup>。

### (3) スピニランジスタ

まだ製品化はされていない基礎的な研究開発の段階ではあるが、スピニランジスタはスピニエレクトロニクスにおける重要なデバイス応用である。既に実用化されている GMR/TMR ヘッドや MRAM は、基本的には 2 端子素子である。しかし、スピニエレクトロニクスの大きな目標は、磁性体の記憶機能と半導体の論理機能の融合であり、そのためには第三電極による制御が不可欠である。まさにそれがスピニランジスタである。スピニランジスタが実現できれば、再構成可能な論理回路など、様々な応用展開が期待される。

スピニランジスタには、2 次元電子系における Rashba 型スピニ軌道相互作用を利用した

スピン電界効果トランジスタ (スピン FET), 金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) の電極を強磁性体に置き換えたスピン MOSFET, ホットエレクトロントランジスタの構造の一部に磁気抵抗素子を組み込んだスピンバルブトランジスタなど, 様々なタイプがある<sup>30)</sup>. いずれの場合でも, 半導体へのスピン注入がキーテクノロジーとなる. 半導体へのスピン注入は, 従来困難な課題とされてきたが, 最近は大きな進展があり<sup>31)-33)</sup>, 今後の応用展開が期待される.

#### (4) その他のデバイス応用

その他のデバイス応用として, 2-2-3 節で述べたスピントランスファートルクを利用した高周波発振素子や検波素子<sup>34)</sup>, 磁性体・半導体ハイブリッド構造による光アイソレータ<sup>35)</sup> や円偏光素子, スピン流と熱流との相関を利用した冷却素子<sup>36)</sup>, 2-2-5 節で述べるスピンゼーベック効果<sup>37)</sup> を利用した熱電変換素子など, 様々なものが考案され, 研究されている.

### 2-2-5 スピン流と電流

スピンエレクトロニクスでは, スピンの流れ, すなわち「スピン流」が, 電荷の流れである「電流」とは別個の概念として, 最近注目を集めている<sup>38)</sup>. 電流が上向きスピンも下向きスピンも含めた電子のトータルな流れであるのに対して, スピン流は上向きスピンと下向きスピンの電子の流れの差と考えることができる. いま, 電流を  $J_e$ , スピン流を  $J_s$ , 上向きスピンの電子の流れを  $J_{\uparrow}$ , 下向きスピンのそれを  $J_{\downarrow}$  と書くと,

$$J_e = J_{\uparrow} + J_{\downarrow} \quad (2 \cdot 2)$$

$$J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow} \quad (2 \cdot 3)$$

と表される. 2-2-3 節で示した図 2-8 において, 電極 A-B 間には電流とともにスピン流が流れている ( $J_e \neq 0, J_s \neq 0$ ). 一方, 電極 A より左側を考えると, そこには電流は流れないが, スピン流は流れている. 電流をともなわない, いわば純粋なスピン流ということができる. ここでは, 同数の上向きスピンの電子と下向きスピンの電子が逆方向に動き, 電流は相殺しゼロ ( $J_e = J_{\uparrow} + J_{\downarrow} = 0$ ) になるが, スピン流は存在している ( $J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow} \neq 0$ ). 図 2-8 にあるように, 純粋なスピン流は, 磁性電極 C を置くことにより, 磁化配置に依存した電圧変化として検出できる. このような純粋なスピン流を生成・検出する電極配置を非局所配置と呼び<sup>39)</sup>, 現在スピントロニクスで重要なデバイス構造となっている. 純粋スピン流は, 非局所配置だけではなく, スピンホール効果<sup>40)-45)</sup> やスピンポンピング<sup>46), 47)</sup>, スピンゼーベック効果<sup>37)</sup> などを用いて生成することもできる. スピンホール効果は電流によって, スピンポンピングは電磁波によって, スピンゼーベック効果は熱 (温度差) によって, スピン流を生成する手段となる.

以上は, 電子の動きをともなうスピン流について述べてきたが, 電子の動きをともなわないスピン流というものも考えられる. 例えば, 局在した磁気モーメントの捻れや揺らぎが空間的に伝搬していく, 磁壁の移動やスピン波などもスピン流である. したがって, 金属ではなくても, 磁性絶縁体中にもスピン流は生成できる. 最近では, 金属と絶縁体の接合構造において, 金属中のスピン流から絶縁体中のスピン流に, 逆に絶縁体中のスピン流から金属中のスピン流に変換できることも分かっている<sup>48)</sup>.

スピンエレクトロニクスデバイスの中で, 電流に替わって, スピン流がどれだけの役割を

果たすことができるかは、今後の課題である。

#### ■参考文献

- 1) 総合的な解説書として，“スピントロニクス基礎と材料・応用技術の最前線”（監修：高梨弘毅），シーエムシー出版，2009.
- 2) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Chazelas, “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 21, pp.2472-2475, 1988.
- 3) P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, “Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers,” *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 19, pp.2442-2445, 1986.
- 4) 総合的な解説書として，高梨弘毅，“トビックス-磁性体の巨大磁気抵抗効果,” 丸善実験物理学講座 磁気測定 I (近桂一郎・安岡弘志編), pp.297-329, 丸善, 2000.
- 5) M. Jullière, “Tunneling between ferromagnetic films,” *Phys. Lett.*, **54A**, 3, pp.225-226, 1975.
- 6) S. Maekawa and U. Gäßvert, “Electron tunneling between ferromagnetic films,” *IEEE Trans. Magn.*, MAG- **18**, 2, pp.707-708, 1982.
- 7) T. Miyazaki and N. Tezuka, “Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction,” *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**, 3, pp.L231-L234, 1995.
- 8) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, “Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 16, pp.3273-3276, 1995.
- 9) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, “Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions,” *Nat. Mater.*, **3**, 12, pp.868-871, 2004.
- 10) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, “Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers,” *Nat. Mater.*, **3**, 12, pp.862-867, 2004.
- 11) W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, “Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches,” *Phys. Rev. B*, **63**, 5, 054416, 2001.
- 12) Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, “Giant tunneling magnetoresistance in Co<sub>2</sub>MnSi/Al-O/Co<sub>2</sub>MnSi magnetic tunnel junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 19, 192508, 2006.
- 13) H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L. L. Chang, “Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 17, pp.2664-2667, 1992.
- 14) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, “(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs,” *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3, 363, 1996.
- 15) T. Hayashi, H. Shimada, H. Shimizu, and M. Tanaka, “Tunneling spectroscopy and tunneling magnetoresistance in (GaMn)As ultrathin heterostructures,” *J. Cryst. Growth*, **201-202**, pp.689-692, 1999.
- 16) Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, “Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure,” *Nature*, **402**, pp.790-792, 1999.
- 17) R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp, “Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode,” *Nature*, **402**, pp.787-790, 1999.
- 18) J. C. Slonczewski, “Current-driven excitation of magnetic multilayers,” *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**, 1-2, pp.L1-L7, 1996.
- 19) L. Berger, “Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current,” *Phys. Rev. B*, **54**, 13, pp.9353-9358, 1996.
- 20) M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W.-C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, and P. Wyder, “Excitation of a Magnetic Multilayer by an Electric Current,” *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 19, pp.4281-4284, 1998.
- 21) E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, and R. A. Buhrman, “Current-Induced Switching of Domains in Magnetic Multilayer Devices,” *Science*, **285**, pp.867-870, 1999.
- 22) A. Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu, and T. Shinjo, “Real-Space Observation of Current-Driven Domain Wall Motion in Submicron Magnetic Wires,” *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 7, 077205, 2004.
- 23) M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno, “Current-induced domain-wall switching in a

- ferromagnetic semiconductor structure,” *Nature*, **428**, pp.539-542, 2004.
- 24) S. Kasai, Y. Nakatani, K. Kobayashi, H. Kohno, and T. Ono, “Current-Driven Resonant Excitation of Magnetic Vortices,” *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 10, 107204, 2006.
  - 25) S. I. Kiselev, J. C. Sankey, I. N. Krivorotov, N. C. Emley, R. J. Schoelkopf, R. A. Buhrman, and D. C. Ralph, “Microwave oscillations of a nanomagnet driven by a spin-polarized current,” *Nature*, **425**, pp.380-383, 2003.
  - 26) A. Oiwa, Y. Mitsumori, R. Moriya, T. Slupinski, and H. Munekata, “Effect of Optical Spin Injection on Ferromagnetically Coupled Mn Spins in the III-V Magnetic Alloy Semiconductor (Ga,Mn)As,” *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 13, 137202, 2002.
  - 27) C. D. Stanciu, F. Hansteen, A. V. Kimel, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, “Ultrafast Interaction of the Angular Momentum of Photons with Spins in the Metallic Amorphous Alloy GdFeCo,” *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 20, 207401, 2007.
  - 28) Y. Hashimoto, S. Kobayashi, and H. Munekata, “Photoinduced Precession of Magnetization in Ferromagnetic (Ga,Mn)As,” *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 6, 067202, 2008.
  - 29) (独)産業技術総合研究所ホームページ, “スピン RAM (MRAM) の大容量化につながる新構造の TMR 素子,” [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2010/pr20100114/pr20100114.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2010/pr20100114/pr20100114.html)
  - 30) 解説として, 菅原 聡, “スピントランジスタースピンと電荷の融合が生み出す新機能デバイス,” 日本応用磁気学会第 145 回研究会資料, pp.13-22, 2006.
  - 31) I. Appelbaum, B. Huang, and D. J. Monsma, “Electronic measurement and control of spin transport in silicon,” *Nature*, **447**, pp.295-298, 2007.
  - 32) S. P. Dash, S. Sharma, R. S. Patel, M. P. de Jong, and R. Jansen, “Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature,” *Nature*, **462**, pp.491-494, 2009.
  - 33) T. Sasaki, T. Oikawa, T. Suzuki, M. Shiraiishi, Y. Suzuki, and K. Togami, “Electrical Spin Injection into Silicon Using MgO Tunnel Barrier,” *Appl. Phys. Exp.*, **2**, 053003, 2009.
  - 34) A. A. Tulapurkar, Y. Suzuki, A. Fukushima, H. Kubota, H. Maehara, K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, N. Watanabe, and S. Yuasa, “Spin-torque diode effect in magnetic tunnel junctions,” *Nature*, **438**, pp.339-342, 2005.
  - 35) H. Shimizu and Y. Nakano, “Fabrication and Characterization of InGaAs/InP Active Waveguide Optical Insulator with 14.7dB/mm TE Mode Nonreciprocal Attenuation,” *IEEE J. Lightwave Tech.* **24**, pp.38-43, 2006.
  - 36) A. Fukushima, K. Yagami, A. A. Tulapurkar, Y. Suzuki, H. Kubota, A. Yamamoto, and S. Yuasa, “Peltier Effect in Sub-micron-Size Metallic Junctions,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, pp.L12-L14, 2005.
  - 37) K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, “Observation of the spin Seebeck effect,” *Nature*, **455**, pp.778-781, 2008.
  - 38) 解説として, 高梨弘毅, “固体中におけるスピン流の創出と制御,” *応用物理*, **77**, 3, pp.255-263, 2008.
  - 39) F. J. Jedema, A. T. Filip, and B. J. van Wees, “Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve,” *Nature*, **410**, pp.345-348, 2001.
  - 40) Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, “Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors,” *Science*, **306**, 5703, pp.1910-1913, 2004.
  - 41) J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova, and T. Jungwirth, “Experimental Observation of the Spin-Hall Effect in a Two-Dimensional Spin-Orbit Coupled Semiconductor System,” *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 4, 047204, 2005.
  - 42) S. O. Valenzuela and M. Tinkham, “Direct electronic measurement of the spin Hall effect,” *Nature*, **442**, pp.176-179, 2006.
  - 43) E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, “Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect,” *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 18, 182509, 2006.
  - 44) T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi, and S. Maekawa, “Room-Temperature Reversible Spin Hall Effect,” *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 15, 156601, 2007.
  - 45) T. Seki, Y. Hasegawa, S. Mitani, S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, J. Nitta, and K. Takanashi, “Giant spin Hall effect in perpendicularly spin-polarized FePt/Au devices,” *Nat. Mater.*, **7**, pp.125-129, 2008.
  - 46) Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. W. Bauer, “Spin pumping and magnetization dynamics in metallic multilayers,” *Phys. Rev. B*, **66**, 22, 224403, 2002.
  - 47) S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki, “Effect of spin diffusion on Gilbert damping for a very thin permalloy

- layer in Cu/permalloy/Cu/Pt films,” Phys. Rev. B, **66**, 10, 104413, 2002.
- 48) Y. Kajiwara, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takanashi, S. Maekawa, and E. Saitoh, “Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator,” Nature, **464**, pp.262-266, 2010.

## ■9 群 - 1 編 - 2 章

### 2-3 永久磁石材料

(執筆者：山元 洋) [2009年8月 受領]

#### 2-3-1 まえがき

今日のエレクトロニクスの発展は、電気電子材料の開発に依存しているといつて過言でない。このなかで、永久磁石材料 (Permanent Magnet Materials) は、その磁石の発生する磁束 (磁界) を利用する用途として、回転機器、通信・計測・制御機器、音響機器、応用機器 (電子レンジ、複写機、医療用、吸着用雑貨) など非常に広範囲である。現在、電気電子機器に用いられている主な磁石には、アルニコ磁石、Fe-Cr-Co 系磁石、フェライト磁石、希土類系磁石がある。これら磁石の製造方法は、鋳造法、粉末冶金法が主たる方法であるが、磁石粉末と結合材 (ゴム、樹脂) を混合し、固化して作製される複合磁石材料 (ボンド磁石 (Bonded Magnets)) も年々増加しており、永久磁石生産量の 20~25 % になっている。

永久磁石材料にとって、飽和磁化  $J_s$ 、磁気異方性定数  $K_A$ 、磁気異方性磁界  $H_A$  及びキュリー温度  $T_C$  は磁石特性を決定する基本的に重要な物理量であり、いずれも高い値を有することが望ましい。また、磁石は種々の環境のもとで長期間にわたって使用される場合が多いので、代表的な熱安定性の指標である残留磁束密度  $B_r$  の温度係数  $\alpha(B_r)$  及び固有保磁力  $H_{cJ}$  の温度係数  $\alpha(H_{cJ})$  を評価することが望ましい。なお、磁気分極で表現する  $J-H$  減磁曲線及び磁束密度で表現する  $B-H$  減磁曲線から求められる磁石特性には、残留磁束密度  $B_r$  [T]、残留磁気分極  $J_r$  [T]、保磁力  $H_{cB}$  [A/m]、固有保磁力  $H_{cJ}$  [A/m]、最大エネルギー積  $(BH)_{\max}$  [J/m<sup>3</sup>] などがある。このなかで、 $(BH)_{\max}$  は  $B-H$  減磁曲線上の磁束密度とそれに対応する磁界の強さとの積の最大値を示し、永久磁石の強さを表す指標として用いられており、その値の大きいことは小型化に寄与する。ここでは、現在用いられているアルニコ磁石、Fe-Cr-Co 磁石、フェライト磁石、Sm-Co 系磁石、Nd-Fe-B 系磁石、及び Sm-Fe-N 系磁石について概説する。

#### 2-3-2 アルニコ磁石、Fe-Cr-Co 系磁石

アルニコ磁石 (Alnico Magnets) は 1931 年三島<sup>1)</sup> によって Fe-Ni-Al 系合金が高い保磁力を示すことが発見され、MK 磁石と命名されたのが発端である。その後 Co 添加が磁石特性向上に有効であることが発表され、“Alnico” というように Fe-Co-Ni-Al 四元系を基本に、Cu、Ti、Nb などの添加により特性が向上し、Alnico 1~8 がある。これら磁石の製造法は主に鋳造法である。合金を 900°C から急冷すると、強磁性相  $\alpha_1$  (Fe, Co) と非磁性相  $\alpha_2$  (Ni, Al) が周期的に析出した構造 (スピノーダル分解 (Spinodal Decomposition) と呼ばれる合金変態過程による) が出現し、その後、600°C で熱処理すると強磁性相は単磁区微粒子磁石となり、この保磁力はこれら析出した細長い強磁性微粒子 (40 nm × 100 nm) の形状異方性によることが知られている。異方性アルニコ磁石は、溶体化処理後 900°C から 800°C まで 0.1~1.0°C/s でこれら合金を磁界中で冷却し製造され、処理磁界方向に長く伸びた  $\alpha_1$  相析出微粒子が全体にわたって規則正しく整列した状態が形成された組織になる。これら磁石の特徴は、残留磁束密度の温度係数が極めて小さく  $\alpha(B_r) = -0.02$  %/°C で、現在でも精密計測機器に使用されており、実用磁石から消えることはないと思われる。

アルニコ磁石と同様な保磁力機構による磁石として、1971 年に金子ら<sup>2)</sup> によって発見され

た Fe-Cr-Co 系合金磁石が実用化されている。この合金は溶体化状態では韌性に富み、圧延、線引き加工ができることが特徴である。表 2・1 はアルニコ磁石、表 2・2 は Fe-Cr-Co 系磁石 (Fe-Cr-Co System Magnets) の実用特性をまとめたものである。

表 2・1 アルニコ磁石の磁気特性

諸特性 種類		磁気特性			
		$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$J_r$ (T)	$H_{db}$ (kA/m)	温度係数 $\alpha(B_r)$ (%/°C)
鑄造	等方性	8.8~20.7	0.53~0.70	44~88	-0.02~-0.03
	異方性	29.5~87.6	0.75~1.40	49~135	-0.02~-0.03
焼結	等方性	8.0~19.1	0.50~0.83	38~96	-0.03
	異方性	14.0~48.0	0.55~1.20	46~131	-0.03
圧縮成形 ボンド磁石	等方性	3.1~9.0	0.28~0.37	37~76	-0.02

表 2・2 Fe-Cr-Co 系磁石の磁気特性

諸特性 種類		磁気特性			
		$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$J_r$ (T)	$H_{db}$ (kA/m)	温度係数 $\alpha(B_r)$ (%/°C)
等方性		8.8~33.4	0.80~1.30	3~64	-0.03
異方性		31.8~55.7	1.08~1.45	40~60	-0.03

### 2-3-3 フェライト磁石

フェリ磁性を示すフェライト磁石 (Ferrite Magnets) は、酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を主成分とする複合酸化物である。これら磁石の歴史は、1933 年に加藤、武井ら<sup>3)</sup>による OP 磁石 (CoO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> との混合物) にはじまる。今日、世界各国で量産されているフェライト磁石は、1959 年 Went ら<sup>4)</sup>により、詳細な研究がなされた六方晶系のマグネトプランバイト型構造の Ba, Sr 系フェライト (BaO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) である。これら磁石の製造法は、一般に Ba, Sr の炭酸塩 (BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>) と酸化鉄 ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と微量 (1~3%) の添加物 (SiO<sub>2</sub>, CaO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など) を混合し、空気中で反応焼成した後、これを微粉碎 (この時点で添加物を入れることもある) の後、プレス成型 (異方性磁石は磁界中で) し、この圧粉体を空気中で焼結することにより作製される。

最近最も注目され工業化されているフェライトは Sr-La-Co 系フェライト<sup>5),6)</sup>より高保磁力

を示す Ca-La-Co フェライト<sup>7)</sup>である。Ca-La フェライト<sup>8)</sup>は M 型フェライトとして知られていた。小林ら<sup>7)</sup>は Ca-La フェライトを Sr-La-Co フェライトと同様な実験を行い、La と Co の等量置換は組織観察で Co リッチ相 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) が存在し、 $H_{cJ}$  分布や、配向度に悪影響を与えることを見出し、Fe<sup>3+</sup> と Co<sup>2+</sup> の電気的中性を満たす組成を考えずに La 量に対して、Co 量の低い組成の実験を組成式 Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>n-y</sub>O<sub>19</sub> で種々行い、 $x = 0.5$ ,  $y = 0.3$ ,  $n = 10.4$  のとき、 $J_r = 0.453$  [T],  $H_{cJ} = 435$  [kA/m], 保磁力の温度係数は 0.11 %/°C と大変低いことを報告している。Ca-La-Co フェライトの保磁力の高い原因は同一 Co 量置換の Sr-La-Co フェライトより異方性磁界が高いことに起因している。表 2・3 は現在工業化されている M 型フェライト磁石の磁気特性を示す。表から知られるように  $(BH)_{max} = 40$  kJ/m<sup>3</sup> 以上の磁石が実際に製造されている。なお、等方性磁石は Ba フェライト系が、異方性磁石は Sr フェライトが主流である。

表 2・3 フェライト磁石の磁気特性

諸特性 種類		磁気特性					密度 <i>D</i> (Mg/m <sup>3</sup> )
		$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$J_r$ (T)	$H_{\delta}$ (kA/m)	$H_{\omega}$ (kA/m)	温度係数 $\alpha (B)$ (%/°C)	
焼結	等方性	6.3~10.5	0.21~0.24	127~175	239~319	-0.18~-0.20	4.6~5.0
	乾式異方性	23.5~38.2	0.36~0.46	222~318	223~342	-0.18	4.6~5.1
	湿式異方性	22.2~44.7	0.35~0.48	175~360	190~445	-0.11~-0.18	4.8~5.2
射出成形ボンド	等方性	0.4~4.0	0.1~0.26	33~111	152~279	-0.18	3.1~3.4
	異方性	9.2~18.8	0.21~0.31	163~199	177~279	-0.18	3.1~3.9
押出成形ボンド	異方性	3.6~18.3	0.14~0.32	100~203	171~283	-0.18	3.6~3.8
機械圧延ボンド	異方性	10.3~13.5	0.23~0.27	127~191	143~255	-0.18	3.5~3.8

## 2-3-4 希土類磁石

### (1) Sm-Co 系磁石 (Sm-Co System Magnets)

1966 年に Hoffer ら<sup>9)</sup>は六方晶系 YCo<sub>5</sub> 単結晶が大きな結晶磁気異方性を有することを発見したことに端を発し、希土類-コバルト系永久磁石はその後の種々の研究開発により、SmCo<sub>5</sub> 系<sup>10), 11)</sup>と Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 系<sup>12)-14)</sup>化合物が実用化されている。これら磁石の製造法は溶解-粉砕-磁界中プレス-焼結-熱処理(時効)のプロセスで作られる。

SmCo<sub>5</sub> は一般に Sm : Co は 1 : 5 でなく、1 : 4.6 付近の Sm リッチで固相焼結により製造される。このプロセスでは Sm-Co 系の状態図から SmCo<sub>5</sub> は包晶反応により生成し、冷却過程で Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> が一部 SmCo<sub>5</sub> 相中に形成される。また、最終的な熱処理で SmCo<sub>5</sub> は Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> + Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> の共析変態が起り、Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> のような逆磁区生成の核となる析出を防ぐために急冷が必要である。

高性能な Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 系化合物磁石は、Co の一部を Cu, Zr で置換したこと<sup>14)</sup>である。Zr 置換は Fe の固溶量を増し、高保磁力を維持したまま、残留磁束密度を上昇させることである。こ

の  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$  系磁石は、Zr の置換とともに多段時効処理が特徴である。多段時効処理では高温領域での時効は二相分離組織の大きさを決定し、低温領域に下げることにより 2 相間の濃度差を大きくする。この方法で作製された Sm-Co-Fe-Cu-Zr 系磁石は、 $(BH)_{\max} = 240 \text{ kJ/m}^3$  以上が得られ現在も実用に供されている。この系の組織は 2 : 17 相が 1 : 5 相の境界相により取り囲まれたセル状組織を示し、1 : 5 相がピンニングサイトとなる。セルの大きさは時効温度と時間によって異なるが 50~100 nm、境界相の厚さは 6~20 nm である。

表 2・4 に現用の焼結 Sm-Co 系磁石の特性を示す。現在では  $\text{SmCo}_5$  はほとんど使用されておらず、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  も耐熱性の有する特殊な用途に使われている以外は、Nd-Fe-B 系磁石に代わっている。

表 2・4 Sm-Co 系焼結磁石の磁気特性

種類	磁気特性				密度
	$(BH)_{\max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$J_r$ (T)	$H_{c2}$ (kA/m)	温度係数 $\alpha(B_r)$ (%/°C)	$D$ (Mg/m <sup>3</sup> )
1-5系	139 ~ 159	0.83 ~ 0.90	796 ~ 2387	-0.04 ~ -0.05	8.1 ~ 8.4
2-17系	135 ~ 256	0.98 ~ 1.20	318 ~ 1432	-0.03 ~ -0.09	8.0 ~ 8.5

## (2) Nd-Fe-B 系磁石 (Nd-Fe-B System Magnets)

1983 年に日米両国で、同時に Nd-Fe-B 系磁石が発見されたのは周知の事実である。佐川ら<sup>15)</sup>は焼結磁石で、Croat ら<sup>16)</sup>は等方性ボンド磁石用素材として急冷薄帯で高性能な特性を発表した。これらは  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の金属間化合物で結晶形は正方晶である。現在、焼結磁石は地球環境と省エネに寄与する電気自動車、ハイブリット車の同期電動機に、ボンド磁石はボイスコイルモータ、ステッピングモータなどに多く利用されている。一方、これら磁石は次のような種々の製造プロセスの中で、高性能化の研究が行われている。

- (A) 粉末焼結法
- (B) 急冷薄帯法
- (C) HDDR 法
- (D) ホットプレス+ダイアアップセット法
- (F) メカニカル・アロイング・グラインディング法

これらのうち、(A)、(B)、(C)について述べる。

(A) **粉末焼結法** — この系の磁石の製造法は Sm-Co 系磁石とほぼ同様である。Nd-Fe-B 系焼結磁石は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相、 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$  (B rich 相)、及び Nd rich 相から構成される。これら磁石の高性能化に関しては、組成制御<sup>17)</sup>により  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相を増加させることを目標に、保磁力が減少しない程度に B rich 相ならびに Nd rich 相を制御し、主相の存在比をできるだけ多くすることにより高性能化が図られている。これらのもとに 2005 年 NEOMAX 社で実験室データとして  $(BH)_{\max} = 474 \text{ kJ/m}^3$  のものが開発されている。工業的にも  $(BH)_{\max} = 400 \text{ kJ/m}^3$  以上の磁石が生産されている。開発当初よりキュリー温度が Sm-Co 系磁石に比べ低く、そのぶん保磁力の温度係数 ( $-0.6 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ ) が大きく、材料に

よっては保磁力の低下により減磁を起こす。この温度係数を飛躍的に改善する添加物は見つかっておらず、室温における保磁力を高めるために、Dy が添加物として用いられている。Dy は希土類金属の中でも少なく、希少金属で Dy メタルの使用量をいかに少なくするかが課題であり、現在種々の研究<sup>18)</sup>が行われている。この磁石は Fe 成分が多いため、表面処理（ニッケルメッキなど）が必要である。表 2・5 は実用化されている焼結磁石特性を示す。表中縦磁界、横磁界は圧粉体成形時の磁界方向を示しており、縦磁界は磁界方向と成形方向が平行、横磁界は直角である。

表 2・5 Nd-Fe-B 系磁石の磁気特性

諸特性 種類		磁気特性					密度 D (Mg/m <sup>3</sup> )
		(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	J <sub>r</sub> (T)	H <sub>cB</sub> (kA/m)	H <sub>cJ</sub> (kA/m)	温度係数 α(B) (%/°C)	
焼結	(縦磁界) 異方性	206 ~ 356	1.06 ~ 1.36	795 ~ 1018	≥ 875, ≥ 2387	-0.09 ~ -0.11	7.5 ~ 7.7
	(横磁界) 異方性	230 ~ 437	1.10 ~ 1.51	835 ~ 1153	≥ 875, ≥ 2387	-0.09 ~ -0.11	7.5 ~ 7.7
射出成形 ボンド	等方性	42 ~ 61	0.50 ~ 0.64	230 ~ 398	330 ~ 900	-0.05 ~ -0.12	5.1 ~ 5.8
	異方性	100 ~ 135	0.67 ~ 0.88	470 ~ 600	800 ~ 1520	-0.08 ~ -0.13	4.7 ~ 5.8
圧縮成形 ボンド	等方性	59 ~ 90	0.58 ~ 0.84	255 ~ 478	355 ~ 980	-0.05 ~ -0.12	5.6 ~ 6.3
	異方性	130 ~ 200	0.87 ~ 1.10	530 ~ 700	880 ~ 1400	-0.08 ~ -0.14	5.7 ~ 6.2

(B) 急冷薄帯法 — この方法で作製された Nd-Fe-B 系合金粉末は、現在等方性ボンド磁石として広く使われている。急冷薄帯法では磁気異方性のついた薄帯ができないため、等方性磁石にしかなり得ない。しかし、この等方性急冷薄帯での高性能化の試みとしては Zr, Si, Al, V など<sup>19)~21)</sup>を添加して、数十 nm の微結晶で構成される薄帯を作製することにより、微結晶間に交換相互作用が働き等方性磁石において Stoner-Wohlfarth 理論を上回る残留磁束密度が得られており、薄帯磁石の特性では 160 kJ/m<sup>3</sup> 以上のものが得られる。これら急冷薄帯の磁化機構はピンニング型である。また、近年ボンド磁石素材として硬質磁性材料中に軟質磁性材料を導入したナノコンポジット材料（主に急冷薄帯）を構成すると、両者間に交換結合がある場合、単一の硬質磁性材料であるかのように振る舞う交換スプリング磁石（Exchange Spring Magnets）<sup>22)</sup>が注目されている。硬質相として Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相と軟質相として Fe<sub>3</sub>B, Fe などの組合せで、種々研究開発が行われ、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B 系スプリング磁石<sup>23)</sup>が実用化されている。実用ボンド磁石の特性についても表 2・5 に示した。

(E) HDDR 法 — Nd-Fe-B 系合金の HDDR 法（Hydrogenation-Decomposition-Disorption-Recombination Method）のプロセス<sup>24)</sup>は、Nd-Fe-B 系合金を溶解、溶体化処理を経て粗粉砕後、水素中で熱処理し、NdH<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B, α-Fe に分解させた後、水素を真空中で放出させ、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物に再結晶させるものである。この方法は Nd-Fe-B 合金に Ga, Co, Zr, Si, Alなどを添加することにより、HDDR 処理後の粉末が微細粒子の集合体となり、

異方性化が起こるといふ大変ユニークな方法である。本蔵ら<sup>25)</sup>は Nd-Fe-B 系合金を用いて、この処理を行い水素圧力により、異方性が発現したり、等方性組織に変化することを見出した。820°C で水素圧力 0.3 atm で処理を行い、反応初期には不均化反応を起こし、界面がラメラ組織になり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相が Fe と NdH<sub>2</sub> に分解し、B は Fe に過飽和に固溶し、Fe(B) から方位が整列した Fe<sub>2</sub>B が析出する。この Fe<sub>2</sub>B が方位記憶の担い手になることを提唱している。この方法で得られた Nd-Fe-Co-B-Zr-Ga 系粉末の磁気特性として (BH)<sub>max</sub> = 320 kJ/m<sup>3</sup> が得られ、これら粉末を用いた異方性圧縮ボンド磁石は 200 kJ/m<sup>3</sup> の優れた性能を示し、電動工具車載用 DC ブラシレスモータ、車載用モータに応用されている。表 2・5 の異方性ボンド磁石は HDDR 粉を用いたものである。

### (3) Sm-Fe-N 系磁石 (Sm-Fe-N System Magnets)

1990 年 Coey ら<sup>26)</sup>は、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>化合物を NH<sub>3</sub> ガス中で熱処理することによって、Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 形結晶の格子間に窒素が侵入型で入ることを報告した。この中の Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>合金の窒化化合物は、Nd-Fe-B 化合物に比較して、飽和磁化は若干低いが、キュリー温度が高く、異方性磁界も倍近くあり、高性能な磁石材料となることを示唆した。しかし、窒化化合物であることから、650°C 以上では分解してしまうため、焼結磁石の製造は不可能で、ボンド磁石の素材として実用化されている。これら Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>窒化化合物<sup>27)</sup>の作製法は次のようである。一般には、この合金を溶解し、溶体化処理を経て、粉碎後常圧あるいは高压で高純度な NH<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> ガス中などで、400~575°C の温度範囲で窒化する。窒化する合金粉末作製法で注目されているのが、川本ら<sup>28)</sup>の RD 法 (Reduction and Diffusion Method)<sup>40)</sup>である。RD 法による Sm-Fe 合金粉末は、原料は安価な酸化 Sm を用いるため、合金粉末作製としてはコストダウンにつながるものと思われる。RD 法による Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>窒化物磁石粉末特性で (BH)<sub>max</sub> = 323 kJ/m<sup>3</sup> の優れた特性をもつ粉末を得られており、これら粉末を用いて射出成形で作製されたボンド磁石は現在実用化されている。

一方、TbCu<sub>7</sub>形結晶である SmFe<sub>7</sub>系窒化物磁石 (Nitrided Magnets) の研究は 1991 年 Katter ら<sup>29)</sup>が Sm<sub>10.6</sub>Fe<sub>89.4</sub>組成の急冷薄帯を窒化することによって始まり、その後種々の研究<sup>30)-32)</sup>がある。これら SmFe<sub>7</sub>系窒化物磁石の作製方法は、まざインゴットを 40 m/s 以上の周速度で急冷薄帯を作製し、その後 600~750°C の温度で熱処理した後、1 気圧の N<sub>2</sub> ガス中で長時間窒化処理をして窒化物磁石を作製する。これら窒化物磁石は TbCu<sub>7</sub>形の高温度安定相の合金を窒化することであるべく急冷速度を早くしたものが特性が良いことが知られており、現在周速度 40 m/sec で作製され Sm-Zr-Fe-Co 窒化物粉末<sup>33)</sup>がボンド磁石用素材として実用化されている。表 2・6 に実用化されている Sm-Fe-N 系ボンド磁石の特性を示す。

表 2・6 Sm-Fe-N 系ボンド磁石の磁気特性

諸特性		磁気特性					密度 D (Mg/m <sup>3</sup> )
		(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	J <sub>r</sub> (T)	H <sub>cb</sub> (kA/m)	H <sub>cj</sub> (kA/m)	温度係数 α (B) (%/°C)	
SmFe <sub>7</sub> 系 射出成形	異方性	68 ~ 115	0.60 ~ 0.81	430 ~ 533	660 ~ 820	-0.07	4.0 ~ 4.9
	等方性	98 ~ 112	0.75 ~ 0.83	430 ~ 520	550 ~ 800	-0.05 ~ -0.07	5.8 ~ 6.4

## 2-3-5 あとがき

高性能な永久磁石により、我々の身の回りのハードディスクドライブ (HDD) や CD, DVD など小型化したエレクトロニクス製品が可能となった。ここ数年、永久磁石型モータは省エネルギーに寄与し、一方環境問題では二酸化炭素排出低減のため、電気自動車、ハイブリッド車、搬送用 (エレベータ) などの大・中型モータ (Nd-Fe-B 磁石)、車載用小型モータ (高性能フェライト磁石) に搭載されている。今や高性能磁石は人類の必需品になったといっても過言ではなく、これら高性能な磁石は地球環境を救うものである。

### ■参考文献

- 1) 三島徳七, Ohm, **19**, pp.353, 1932.
- 2) H. Kaneko, M. Homma, and K. Nakamura, AIP Conf. Proc., no.5, pp.1088, 1971.
- 3) 加藤与五郎, 武井 武, 電気学会誌, **53**, pp.408, 1933.
- 4) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, and G. W. van Ooeterhaut, Philips Tech. Rev., **13**, pp.194, 1952.
- 5) Y. Ogata, Y. Kubota, T. Takami, M. Tokunaga, T. Shinohara, IEEE Trans. Magn., **35**, pp.3334, 1999.
- 6) H. Taguchi, Y. Minachi, K. Masuzawa, and H. Nishio, Ferrite, Proc. of the 8th Inter. Conf. (ICF8), Kyoto, pp.405, 2000.
- 7) 小林義徳, 細川誠一, 尾田悦志, 豊田幸夫, 粉体および粉末冶金誌, **55**, pp.541, 2008.
- 8) H. Yamamoto, T. Kawaguchi, and M. Nagakura, IEEE Trans. Magn., **MAG-15**, pp.1141, 1979.
- 9) G. Hoffer and K. Strnat, IEEE Trans. Magn., **MAG-2**, pp.487, 1966.
- 10) K. J. Strnat, Cobalt, **36**, pp.133, 1967.
- 11) D. L. Martin and M. G. Benz, IEEE Trans. Magn., **MAG-7**, pp.291, 1971.
- 12) Y. Tawara, Jpn. J. Appl. Phys., **7**, pp.966, 1968.
- 13) E. Nesbit, J. Appl. Phys., **40**, pp.4029, 1969.
- 14) T. Ojima, S. Tomizawa, T. Yoneyama, and T. Hori, IEEE Trans. Magn., **MAG-13**, pp.1317, 1977.
- 15) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, J. Appl. Phys., **55**, pp.2083, 1984.
- 16) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, J. Appl. Phys., **55**, pp.2078, 1984.
- 17) 金子祐治, 徳原宏樹, 石垣尚幸, 粉体および粉末冶金誌, **41**, pp.695, 1994.
- 18) S. Sugimoto, Proc. of the 20th Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Crete, Greece, pp.106, 2008.
- 19) T. Yoneyama, O. Kohmoto, and K. Yajima, Proc. of the 9th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Bad. Soden, FRG, pp.495, 1987.
- 20) F. Matsumoto, H. Sakamoto, M. Komiya, and M. Fujikura, J. Appl. Phys., **63**, pp.3507, 1988.
- 21) H. Yamamoto, H. Nagakura, Y. Ozawa, and T. Katsuno, Proc. of the 10th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, Japan, pp.543, 1989.
- 22) R. Coehoon, D. B. de Mooji, and C. de Waard, J. Magn. Magn. Mater., **80**, pp.101, 1989.
- 23) S. Hrosawa, H. Kanekiyo, T. Miyoshi, K. Murakami, Y. Shigemoto, and T. Nishiuchi, IEEE Trans. Magn. **40**, pp.2883, 2004.
- 24) 武下拓夫, 中山亮治, 日本応用磁気学会誌, **17**, pp.25, 1993.
- 25) Y. Honkura, C. Mishima, N. Hamada, and N. Mitarai, Proc. of the 17th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Delaware, USA, pp.52, 2002.
- 26) J. M. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mat., **87**, pp.L251, 1990.
- 27) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, and Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn., **28**, pp.2326, 1992.
- 28) A. Kawamoto, T. Ishikawa, S. Yasuda, K. Takeya, K. Ishizawa, T. Iseki, and K. Ohmori, IEEE Trans. Magn., **35**, pp.3322, 1999.
- 29) M. Katter, J. Wecker, and L. Schultz, J. Appl. Phys., **70**, pp.3188, 1991.
- 30) T. Yamamoto, T. Hidaka, T. Yoneyama, H. Nishio, and A. Fukuno, Proc. of the 14th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, San Paulo, pp.121, 1996.

- 31) S. Sakurada, K. Nakagawa, F. Kawashima, T. Sawa, T. Arai, and M. Sahashi, Proc. of the 16th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, Japan, pp.719, 2000.
- 32) H. Yamamoto and T. Ooi, IEEE Tmas. Magn., **40**, pp.1952, 2004.
- 33) R. Omatsuzawa, K. Murashige, and T. Iriyama, Trans. Magn. Soc. Japan, **4**, pp.113, 2004.

## ■9 群 - 1 編 - 2 章

---

### 2-4 軟磁性材料・高透磁率材料

執筆中

## ■9 群 - 1 編 - 2 章

### 2-5 磁気センサ

(執筆者：石山和志) [2013年6月 受領]

磁気センサには二つの種類がある。一つは磁気を検出するためのセンサであり、他方は磁気を利用して何らかの物理量を検出するためのセンサである。後者は特に磁気利用センサと呼ばれることもある。本節では、前者の磁気検出センサの中から特に磁界を検出するセンサに的を絞り、種々のセンサの特徴を紹介する。

磁界センサが対象とする磁界は、その強度と周波数が極めて広い範囲にわたっている。例えば、生体の神経に電気信号が流れることにより生じる微弱な磁界から巨大な超電導電磁石が作り出す巨大な磁界、直流磁界から GHz を超える高周波磁界とその範囲は広い。加えて、局所的な磁界計測のために極めて高い空間分解能が要求される用途もある。それら多種の要求を満足する計測のために種々のセンサが提案され使われている。本節は、読者が磁界センサの選択に迷った際の選択の指針となることを目的とするものである。

#### 2-5-1 コイル (ピックアップコイル, サーチコイル)

コイルが計測するのは磁束の時間変化である。コイルを鎖交する磁束の総量  $\phi$  が時間的に変化するとコイルには誘導起電力  $V$  が発生する。

$$V = n \frac{d\phi}{dt} = nS \frac{dB}{dt}$$

ここで、 $n$  はコイルのターン数、 $S$  はコイルの面積、 $B$  は磁束密度である。

この式から了解されるように周波数が高いほど、更にコイルの巻き数が多いほど誘導起電力が大きくなるためセンサとしては高感度になる。例えば、VSM のピックアップコイルのように、数十 Hz の微弱な磁束変化を検出する場合にはターン数を数千ターンと多くして出力を向上させる。細い電線でターン数を多くすることでインピーダンスが高くなっても、後段の増幅器が高インピーダンスで受けるため問題ない。一方、コイルを高い周波数で使用する場合にはいくつかの留意点があり、ここでは主たる 3 点について述べる。

一つ目が LC 共振である。コイルの巻線間には容量が生じ、コイル自身のインダクタンスにより LC 共振周波数をもつ。共振してしまうとそこでは定量測定ができなくなることから共振周波数以下の周波数で用いられる。巻線間容量を低下させるためにターン数を 1 としたワンターンコイルも用いられる。二つ目が波長共振である。ワンターンコイルのコイル巻線長さと非測定磁界の波長が同じになる際にワンターンコイル中に波長共振が起こり、前述の LC 共振同様に使用できなくなる。波長共振周波数を選んで使用することが必要である。三つ目は電界の影響である。特に高周波磁界計測の場合には一般に電界と磁界が共存していることが多いため、コイルが電界からの信号も拾ってしまう。そのため、電界の影響を低減するために電界シールドをコイル近傍に設置したシールドループコイルが用いられる。

コイルによる磁界 (磁束) 計測の特長は、手軽に試作できることのほか、そのダイナミックレンジの広さがある。例えば、極めて大きな直流磁界に微弱な交流磁界が重畳している場合に、その微弱交流磁界を測定することは一般的に難しいが、コイルであれば磁界振幅によらず一定の感度をもつため容易である。また、上記の共振などに留意すれば、広い周波数帯

にわたって感度を得ることができることも大きな魅力である。コイルはその原理からも直流を検出することはできないが、コイルを振動させるなどの工夫により直流磁界を計測することも可能となる。

## 2-5-2 SQUID (Superconducting QUantum Interference Device, 超伝導量子干渉素子)

ジョセフソン接合 (Josephson Junction) を有する超伝導リングにより構成される磁界センサ素子を SQUID と呼ぶ。また、このセンサ素子を利用した磁化測定装置も同じく SQUID と呼ばれることが多い。SQUID は現在最も高感度な磁界センサであり、検出感度は  $10^{-12} \sim 10^{-15} \text{ T}$  程度である。そのため、生体が発生する微弱な磁界の計測や、磁化の超高感度計測に使われている。このセンサは超伝導を利用するので極低温までの冷却が必要となることから、装置が大規模になるほか、例えば生体の発生する磁界計測においてセンサ部と測定対象物との間に熱絶縁が必要となり密着させることができないなど、使用上の留意点がある。

物質が超伝導状態になると、マイスナー効果により磁束は超伝導体に侵入しなくなり、また超伝導体で作ったリングに鎖交する磁束の量は磁束量子  $\Phi_0$  ( $\Phi_0 = h/2e = 2.068 \times 10^{-6} \text{ Wb}$ ,  $h$ : プランク定数,  $e$ : 電荷量) の整数倍となる。一方、超伝導体で数 nm の絶縁体を挟み込んだものをジョセフソン接合と呼び、ここで現れるジョセフソン効果を利用して高い感度で磁束を計測するセンサ (SQUID センサ) が構成できる。図 2・5・1 に示すようなジョセフソン接合を有するリングを作り、図のようなバイアス電流を流すと、ジョセフソン接合部両端電圧がリングに鎖交する磁束量により変化することを利用して、磁束量子を単位として磁束量を検出することができる。

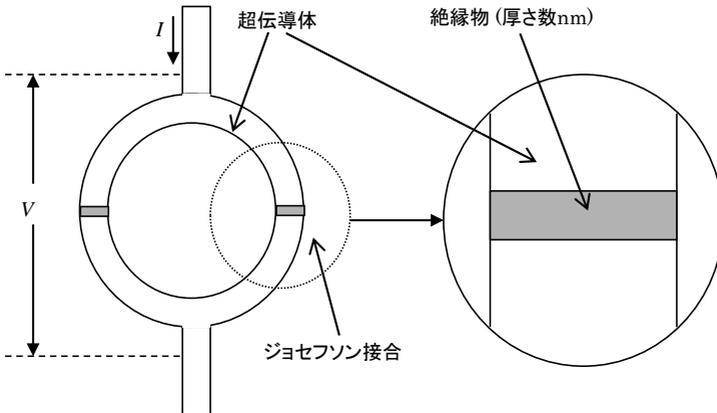


図 2・5・1 SQUID の構成図 (概念図)

SQUID を利用することで、極めて高い感度をもつ磁化測定装置が作られている。これは、直流磁界発生装置により被測定試料を磁化し、磁化した試料が周辺空間に作り出す磁束分布を計測することで試料の磁化量を知るものである。近年は振動試料型磁力計 (VSM) と同様に被測定試料を  $0.1 \sim 1 \text{ Hz}$  程度の周波数で上下に振動させ、その振動周波数で制限周波数帯域増幅を行うことにより測定感度を高めた装置も開発されており、分解能  $10^{-8} \text{ emu}$  が実現し

ている。

### 2-5-3 フラックスゲートセンサ

フラックスゲートセンサには大きく分けて、平行フラックスゲートセンサと直交フラックスゲートセンサがある。いずれも磁性体の外部磁界に対する挙動を極めて巧妙に利用したもので、その原理を知ることは磁気工学の基礎としても極めて重要であると同時に、比較的単純な構造で高い感度を実現していることから工業的にも重要なセンサである。現在のところ、SQUID に次ぐ高い感度を示している。フラックスゲートセンサは高感度であるが、被測定磁界により磁性体内部の磁化が回転することを基本原理としていることから、被測定磁界により磁化が飽和してしまう領域では動作しない。すなわち、被測定磁界による磁気飽和、すなわち材料の異方性がこのセンサのダイナミックレンジを決めている。

#### (1) 平行フラックスゲートセンサ

平行フラックスゲートセンサには様々な構成があるが、ここでは原理的に理解しやすい二つの磁性体により構成する手法で説明する。図 2・5・2 に示すように二つの棒状磁性体にそれぞれ逆相に励磁コイルを巻き、直列接続する。そしてそれら二つの磁性体を束ねた外側に検出コイルを巻く。励磁が逆相であるため、励磁電流  $I_{ex}$  により励磁された際に、二つの磁性体中の磁化変化は互いに逆相となるため打ち消しあって、検出コイルの出力電圧  $V_{out}$  は零となる。ここで励磁電流  $I_{ex}$  を磁性体を飽和させるに十分な振幅としておき、これらの磁性体全体に磁界（被測定磁界） $H$  が加わると、被測定磁界は励磁磁界に対してバイアスとして働く。そのときバイアス方向が二つの磁性体で逆方向となるため、磁化変化が打ち消されず、検出コイルに電圧が生じる。その電圧は励磁周波数の 2 倍成分を多く含むことになるため、励磁磁界の 2 倍の周波数を参照信号としてロックインアンプを利用でき、高感度計測が可能となる。

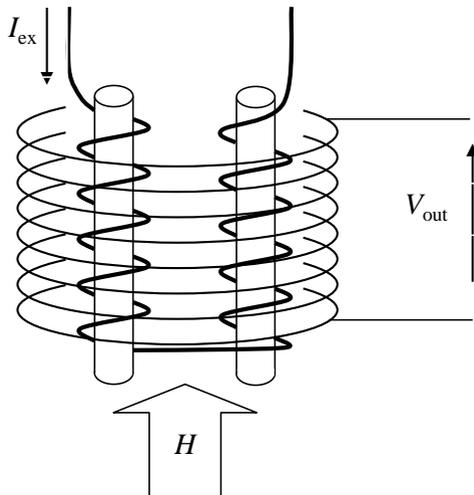


図 2・5・2 平行フラックスゲートセンサ構成図

平行フラックスゲートセンサには、2本の磁性体を使う構成のほか、U字型のコアを使う手法やリングコアを使う手法などがある。いずれの構成であっても、ヒステリシスが小さく角型性の良い、いわゆる可飽和特性に優れた材料が望ましいことから、パーマロイが広く使われている。極めて高い感度を目指す場合には、2本の磁性体の特性のわずかな差、あるいは磁性体中の特性の不均一性などが問題となるほか、ある程度大きな振幅の交流磁界の印加が必要であるため消費電力が比較的大きいことに留意が必要である。

## (2) 直交フラックスゲートセンサ

図2・5・3に示すように、ワイヤや短冊形状の磁性体に数MHzから数百MHzの高周波電流 $I_{ex}$ を直接通電すると、磁性体は通電方向に直交する方向(ワイヤ周方向、短冊幅方向)に励磁され、その方向の高周波磁化変化を生じる。しかしながらその際、通電方向に平行な方向の磁化変化は正負が相殺されるため磁化変化は外部から観測されない。ここに通電方向と平行に通電電流よりも低い周波数あるいは直流の被測定磁界 $H$ を与えると、磁気モーメントが $H$ によってトルクを受けその方向に向くことから、そこに高周波電流 $I_{ex}$ による励磁を受けると通電方向の磁化変化に正負でのアンバランスが生じ、通電方向の磁化変化を生じる。そのため、図のように平行方向の磁化変化を検出するためのコイルを配置することで誘導起電圧 $V_{out}$ が得られ、それにより被測定磁界の大きさを検出できる。平行フラックスゲートセンサよりも構成を単純化できることから、ホールセンサとともに携帯電話内蔵の地磁気センサに用いられている。励磁方向に対して直交方向の磁化変化により生じる電圧を出力とすることから直交フラックスゲートセンサと呼ばれている。

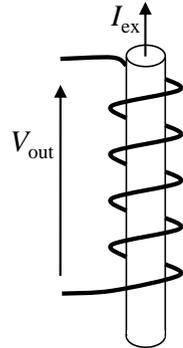


図2・5・3 直交フラックスゲートセンサ構成図

## 2-5-4 MR センサ (GMR, TMR を含む)

磁性体の磁化の方向と電流の方向との角度差によって電気抵抗が変化することを利用したセンサがMRセンサである。多くの磁性体では磁化の向きと電流の向きが平行になった場合に電気抵抗が最大、直交する場合に最少となる。そのため、被測定磁界により磁性体の磁化方向が変化すれば、それを電気抵抗の変化として読み取ることができる。この原理からも承知されるように、磁化の向きを90度回転させるのに十分な磁界(=異方性磁界)がこのセンサで計測可能な最大磁界である。このセンサは、角度差が0度あるいは90度を初期状態として使用する場合には被測定磁界の正負を検知することができない。MRセンサの高感度化、更には被測定磁界の正負感知を可能とするためには、電流と磁界の角度差を45度として用いられる。すなわち角度差 $\theta$ に対して電気抵抗は $\cos 2\theta$ で変化することから、 $\theta$ が45度のところで変化の傾きが最大、すなわち感度が最大となる。ただし、ダイナミックレンジは $\theta=0$ を動作点とする場合の半分となる。一般にパーマロイ(NiFe)やNiCoなどの材料がMRセンサに用いられるが、抵抗変化率はたかだか数%程度である。

実用的には、つづらおれ状に加工した薄膜でセンサを構成することが多い。それにより抵抗を大きくし数%の抵抗変化率であっても抵抗変化の絶対量を大きくできること、更には測

定感度を向上できることが理由である。すなわち、つづらおれの長手方向がそれぞれ直交する複数のセンサを一つの基板上に形成しそれぞれを差動接続し、いずれのセンサにおいても非測定磁界が長手から 45 度方向となるように構成すれば、いわゆるプッシュプルで大きな測定出力を得ることが可能となる。このように作製された MR センサはつづらおれに加工した磁性体のみがセンサとなり、バイアス磁界も不要で、外部の電気回路も直流抵抗を測定するのみであることから、低価格で単純な構成でセンサが実現できる。

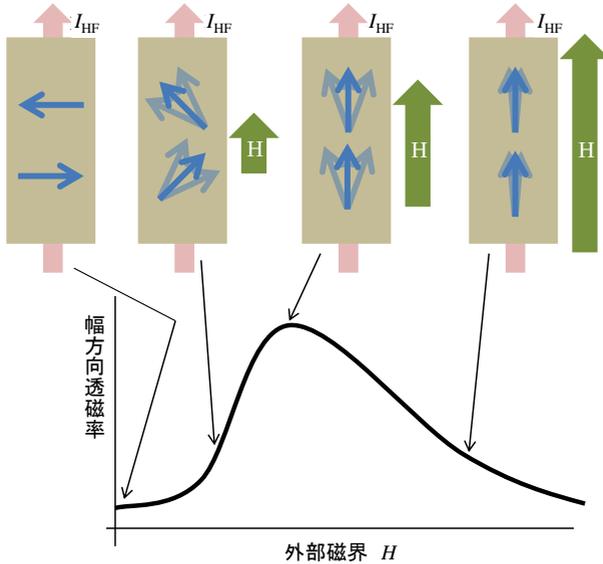
近年、ナノスケールで三次元的に特殊構造をもつ磁性体や、数～数十ナノメートル程度の磁性体を多層化した薄膜材料を用いた研究において、従来の抵抗変化率をはるかに超える数十から数百%の抵抗変化率をもつ材料が見出された。これを巨大磁気抵抗効果 (GMR : Giant Magneto Resistance) と呼び、特にハードディスク用の磁気ヘッドとして広く使われている。これらのセンサについては 2-2 節で詳細に解説されているのでここでは踏み込まない。

### 2-5-5 MI (Magneto Impedance) センサ (高周波キャリア型センサ)

直交フラックスゲートセンサと同様に、ワイヤあるいは短冊状の磁性体に高周波電流を通電すると、その際の磁性体の高周波インピーダンスは、材料の抵抗率と通電断面積により決まる実部と、通電方向に直角方向の透磁率によって決まる虚部 (インダクタンス) により決まる。材料の透磁率が何らかの要因により変化すると、インダクタンスがそれにより変化するばかりでなく、表皮効果を仲立ちとして抵抗分も変化する。外部磁界により磁性材料の透磁率が変化すれば、この原理によりインピーダンスの変化として磁界強度を知ることができる。このようなセンサを磁気インピーダンスセンサ (MI センサ) あるいは高周波キャリア型磁界センサと呼ぶ。

外部から直流磁界を高周波電流通電方向に平行に与える場合を考える。直流磁界強度を強くしてゆくに従って、材料の磁気モーメントが回転する。磁気モーメントの向きが変化すれば、幅方向の透磁率も変化する。その変化量は材料の磁気異方性の容易軸を通電方向に直交方向に制御しておいた場合に最大になる。すなわち、直流磁界を与えない際には磁気異方性の容易軸方向が通電直交方向となるためその方向の透磁率は低く、その結果高周波電流を通電する際のインピーダンス (インダクタンス) は低い。その状態から通電方向と平行に直流磁界強度を増してゆくと、磁気モーメントは通電方向に徐々に回転し、材料の異方性エネルギーと直流磁界印加によるゼーマンエネルギーがバランスした磁界強度において磁気モーメントは通電方向を向く。このとき直交方向の透磁率は磁化困難方向励磁となるため最大の透磁率を示し、その結果インダクタンスが最大となる。また、透磁率の増大により表皮厚さが減少し、抵抗分も最大となる。更に強い直流磁界を与えると、磁気モーメントを直流磁界方向に拘束するエネルギーが増えることになるため、直交方向に励磁した際のレスポンスが低下し、透磁率が減少するためインピーダンスが低下する。これらの様子を概念図にまとめたものが図 2・5・4 である。

先に解説した直交フラックスゲートセンサと原理は似ているが、磁化変化を生じさせてピックアップコイルで検出するのが直交フラックスゲートセンサであり、高周波電流を通電する際のインピーダンス変化を取り出すのが磁気インピーダンスセンサである。電磁気学・磁気工学の最も基本的な原理を利用したものであり、1935 年に E. P. Harrison らが Nature に発表したものが最初の論文とされている。その後、九州工業大学において山崎、毛利らが行っ



外部磁界  $H$  の印加により材料の磁気モーメントが回転し、磁気モーメントは高周波通電電流  $I_{HF}$  により励磁され首ふり運動する。モーメントの回転によって、更に外部磁界の強度によって首ふり運動の振幅(=透磁率)が変化し、インピーダンスが変化する。

図 2・5・4 MI センサ動作原理概念図

磁性ワイヤの研究や、東北大学において村上らが行った磁性体の高周波磁化挙動に関する研究などを通じてセンサとしての性能が着目された。その後、ワイヤだけでなく、薄膜を用いたセンサや、更に磁性体に直接通電せず、導体を磁性体で包んだ構造なども提案されており、またインピーダンス変化の検出手法も振幅検出と位相変化での検出とが提案されている。研究レベルでは SQUID に匹敵する感度も得られているが、材料の異方性を極めて高い精度で制御する必要があり、広く実用化されるには至っていない。

## 2-5-6 ホールセンサ

半導体のホール効果を利用したセンサである。電荷(電子やキャリア)が磁界中で運動すると電荷にローレンツ力が働いてその進行方向が変化する現象を利用したもので、電流通電方向に直交する方向に磁束密度を与えると、電流と磁束密度の積に比例した電圧がそれらと直交する方向に出現するものである。安価なため広く用いられており、磁界計測プローブとして知られているテスラメータ(ガウスメータと呼ばれていたが、磁束密度は SI 単位系ではガウスではなくテスラを用いるため呼び方が変わっている)の多くはホールセンサを用いている。携帯電話に内蔵されている地磁気センサ(電子コンパス)の多くはこのホールセンサが使われている。原理から了解されるとおり、磁束密度を計測するものである。空気中の場合は真空中の透磁率を用いて磁界に換算する。

## ■9 群 - 1 編 - 2 章

### 2-6 磁気光学材料

(執筆者：岩田 聡) [2009年9月 受領]

#### 2-6-1 磁気光学効果とは

磁気光学効果とは、磁気によって光の偏光状態が変化する現象をいい、光磁気記録方式の光ディスク技術に、また、光通信用の光アイソレータなどのデバイス、最近では、フォトニック結晶などに利用される。図 2・6・1 に示すように外部磁界  $H_{ex}$  が加えられているガラスに直線偏光を透過させると、その偏波面が回転することがファラデーによって発見されており、この効果はファラデー効果と呼ばれる。偏波面の回転角を  $\theta_F$  とすると、 $\theta_F$  は、

$$\theta_F = V H_{ex} d$$

で与えられ、ガラスの厚み  $d$ 、磁界強度  $H_{ex}$  に比例する。比例定数  $V$  は、ヴェルデ定数と呼ばれる。ファラデー効果は、光アイソレータなどに利用されることがあるが、精密な光学測定を妨げることもある。すなわち、各種の偏光測定を行う場合に、レンズなど、光を透過する材料に磁界が加わっていると、ファラデー効果によって偏光状態が変化してしまうので、注意が必要である。また、後述するように、ファラデー効果により光の偏波面の角度を調整し、偏光測定の精度を高める目的にも利用される。

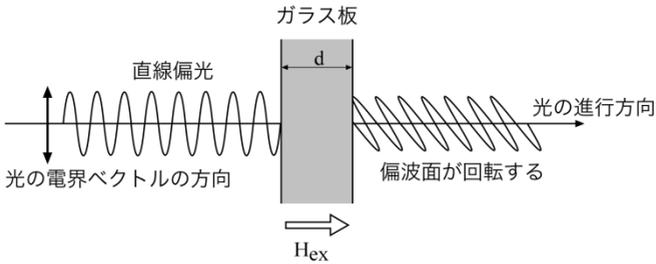


図 2・6・1 ガラスを透過する直線偏光のファラデー効果

光を透過する材料がガラスでなく、磁性材料の場合は、図 2・6・2 に示すように光の進行方向と磁化方向（光の進行方向成分）に依存して偏波面が回転するとともに、直線偏光は、楕円偏光に変化する。金属の磁性材料であっても、膜厚が 10 nm 前後であれば、光を透過するので、ファラデー効果を観測することができる。また、有機材料には、砂糖水のように直線偏光の偏波面を回転させる自然旋光を示す物質があるが、この場合には、偏波面の回転方向は、光が左右どちらから入射しても回転方向は同じである。一方、磁性材料の場合には、磁化方向が変化しなければ、図 2・6・2 のように光が左方向から入射したときと、右側から入射したときでは、回転方向が逆となる。この性質を利用したものが図 2・6・3 に示す光アイソレータである。左側から入射して偏光子を透過した光は、直線偏光となり、磁性材料を透過するときにその偏波面が  $45^\circ$  回転し（ここでは右ネジの方向とする）、 $45^\circ$  の角度配置の検光子を通り抜けることができる。一方、右側から入射した光は、右側の偏光子で  $45^\circ$  方向の直線偏光となり、磁性材料を透過するときに、逆方向（左ネジ方向）に回転するので、 $\theta = 90^\circ$  となり、左側の検光子を通り抜けることができない。したがって、この素子は、左側からの

光は透過するが、右側からの光は遮るアイソレータとして機能する．磁性ガーネットは、光通信で利用される赤外領域で、吸収係数が少なく、光をよく透過するので、アイソレータの材料として実用化されている．

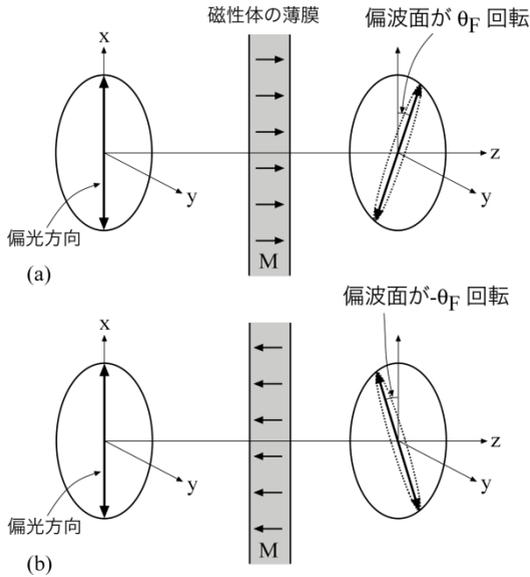


図 2・6・2 磁性体のファラデー効果

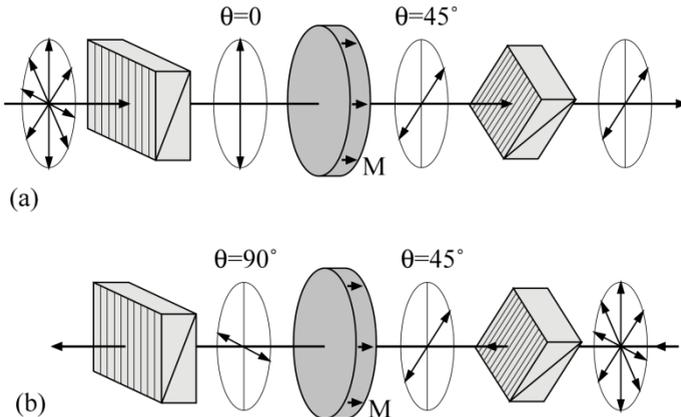


図 2・6・3 ファラデー効果を利用した光アイソレータ．(a)右方向へ進む光は透過するが、(b)左方向に進む光は遮られる．

磁気光学効果は、図 2・6・4 に示すように光が磁性体表面で反射するときにも観察される．この場合も、膜面に垂直に入射した直線偏光は、膜面垂直方向の磁化ベクトル成分の向きに

応じて、偏波面が回転するとともに楕円偏光となる。この効果は、極 Kerr 効果と呼ばれる。極 Kerr 効果は、光磁気記録に利用されることから実用的にも重要である。Kerr 効果には、これ以外に、磁化ベクトルと光の入射方向の関係により、図 2・6・5 に示すように縦 Kerr 効果と横 Kerr 効果がある。縦 Kerr 効果は、面内磁化膜の磁区を観察するための Kerr 顕微鏡への利用が主な応用例である。光磁気記録のために開発された材料について述べる前に極 Kerr 効果の測定技術について、簡単に解説する。

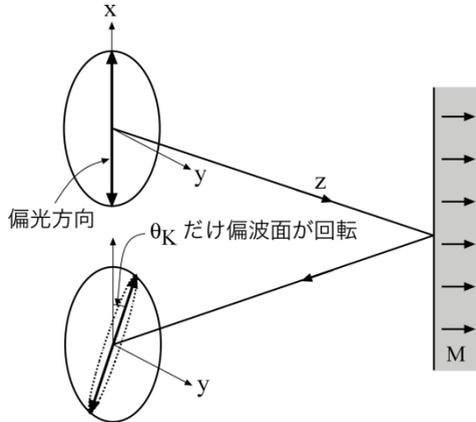


図 2・6・4 磁性体による極 Kerr 効果

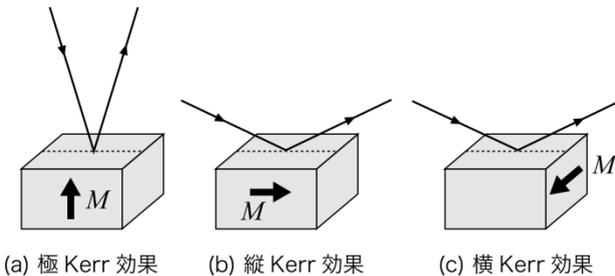


図 2・6・5 磁気光学効果の種類

### 2-6-2 極 Kerr 効果の測定

極 Kerr 効果による偏波面の回転角は、一般的に  $1^\circ$  以下であるため、Kerr 回転角と Kerr 楕円率のスペクトルを測定するためには、100 分の  $1^\circ$  程度の精度が要求される。ここでは、偏波面変調法を用いた測定システムの例を図 2・6・6 に示す。光源のキセノンランプからの光は、分光器と偏光子を通して、単色化された直線偏光となり、試料の膜面にほぼ垂直に入射される。試料には、電磁石によって膜面垂直方向に磁界が加えられている。試料表面で反射した光は、レンズで集光され、ファラデーセルと検光子を通して受光素子である光電子増倍管で検出される。棒状の常磁性ガラスであるファラデーセルの周りにはコイルが巻かれており、

ここに 510 Hz の交流電流が流され、偏波面の角度に変調がかけられる。検出器の信号には、この 510 Hz の信号が重畳しているので、これをロックインアンプで検出し、510 Hz の信号振幅が極小になるようにフィードバックされた直流電流を 510 Hz の電流に重畳してファラデーセルのコイルに流す。Kerr 回転角が 0 のときコイルに直流電流が流れないように検光子の角度を事前に調整しておけば、磁性薄膜によって Kerr 回転角が有限の値になったとき、回転角が 0 になるようにコイルに直流電流が流れる。この直流電流の値と偏波面の回転角の関係を事前に校正することで、回転角を知ることができる。また、Kerr 楕円率は、ファラデーセルの手前に 1/4 波位相板を置くことで測定することができる。スペクトルの測定のためには、バビネ・ソレイユ補償板が利用される。磁界を掃印することで磁化曲線に相当する Kerr ヒステリシス曲線を得ることができる。この測定方式以外に、ピエゾ光学変調器を用いた円偏光変調法がある<sup>1)</sup>。

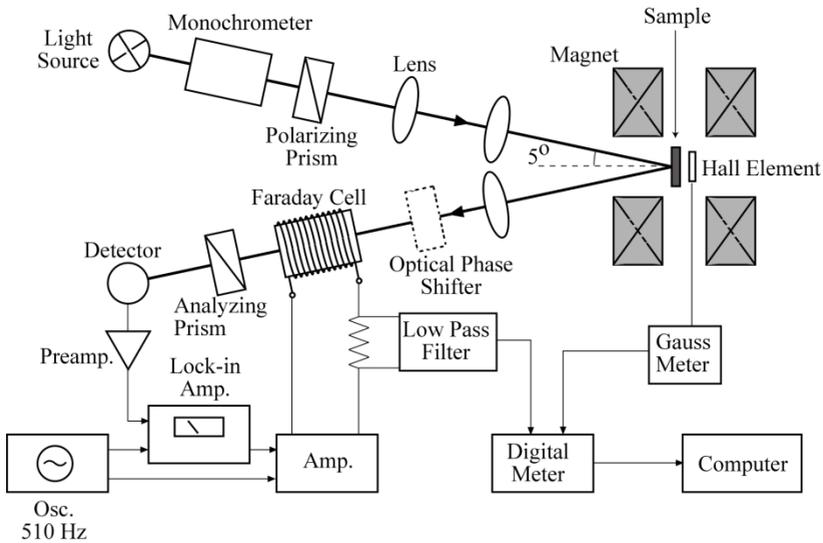


図 2・6・6 偏光面変調法による極 Kerr 効果の測定システム

### 2-6-3 光磁気記録技術

光磁気記録は、記録・再生・消去が可能な大容量記録として 1960 年代から注目を集め、世界的に研究開発が進められた。1960 年代には、大きな磁気光学効果を示し、垂直磁気異方性を示す材料として MnBi が注目されたが、結晶粒界によるノイズの問題や、当時はまだ半導体レーザが開発されていなかったため、記録再生システムをコンパクト化できないなどの理由で実用化に至らなかった。1980 年代になると、当初、低価格な磁気バブルメモリ材料として IBM によって開発された GdCo などの希土類-鉄族アモルファス合金膜が、光磁気記録媒体として優れている点が評価され、日本を中心に激しい開発競争が繰り広げられた。この材料には、アモルファスであるため、結晶粒の粒界に由来するノイズがない、また、希土類と鉄族金属の組成を調整することで、キュリー温度を所望の温度に調整できるなどの材料設計

の自由度が高いという優れた特長がある。この材料を利用した光磁気記録は、1988 年には、データ記録用の 5.25 インチの 650 MB のディスクが、1991 年は、3.5 インチの 128 MB の MO ディスク、1992 年には、音楽用のミニディスク (MD) が実用化され、広く普及した。しかし、2000 年代の後半になると、データ記録用に関しては、White Once 型の CD-R や DVD-R の普及、また、フラッシュメモリを利用した大容量の USB メモリの低価格化により、一方、音楽用についてもフラッシュメモリ内蔵の携帯型音楽プレーヤの普及にともない、光磁気記録の出番は少なくなっている。

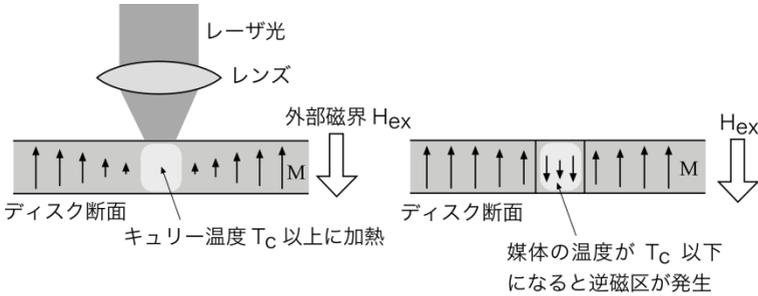


図 2・6・7 熱磁気書き込みの原理

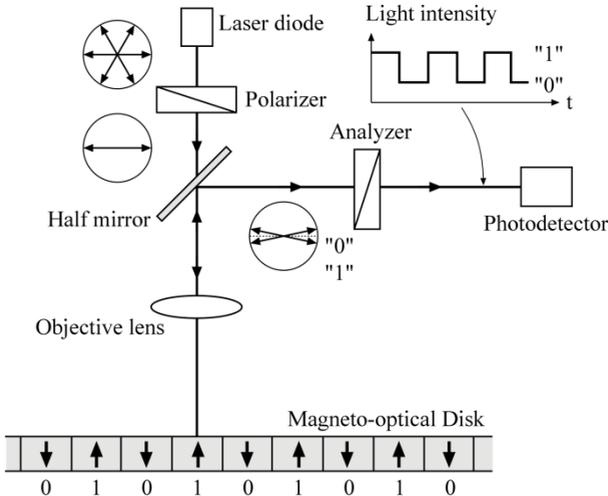


図 2・6・8 極 Kerr 効果による情報の読み出し

では、光磁気記録の原理について見てみよう。図 2・6・7 は、垂直記録媒体への熱磁気書き込みの過程を示している。(a)図に示すように書き込み前の媒体は、すべて上向きに磁化しているとする。レンズで絞られたレーザー光が媒体に照射され、媒体の温度が上昇してキュリー温度を超えると、磁化が消失する。レーザーパルスが OFF になると、昇温した部分の温度が低下してくるが、このとき、外部磁界が下向きに加えられていると、この部分は、下向きに磁

化した状態となり、1 ビットが書き込まれる。情報の読み出しには、図 2・6・8 に示すように極 Kerr 効果が利用される。偏光子で直線偏光になった光は、ハーフミラーを通して、記録媒体の膜面で反射する。このとき、極 Kerr 効果で偏波面が、磁化方向に応じて回転する。反射した光は、ハーフミラーで 90° 曲げられ、検光子を通して、フォトダイオードで検出される。検光子を通った光は、偏波面の回転方向によって、強度の異なる光となるので、情報を読み出すことができる。通常の光記録に比べ偏光状態を検出する必要があるので、光学ヘッドが複雑になるという欠点はあるものの、希土類-遷移金属アモルファス膜を用いた場合には、実用上、十分高い C/N (Carrier to Noise) 比が得られている。

## 2-6-4 希土類-鉄族アモルファス膜の磁気特性と磁気光学特性

希土類金属の Gd と Co のアモルファス合金膜が垂直磁気異方性を示すことが、1973 年に IBM の Chadary らによって発見され<sup>2)</sup>、当初、磁気バブルメモリの材料として注目された。その後、1980 年代になると、日本の研究者を中心に TbFeCo など、光磁気記録に適切な保磁力とキュリー温度をもつ材料が開発されて、実用化につながった。

希土類のうち、4f 電子が半分以上埋っている重希土類の Gd, Tb, Dy などと鉄族の Fe や Co の原子磁気モーメントは、合金中で反平行に結合して、図 2・6・9 に示すようなフェリ磁性体となる。一方、Nd, Pm, Sm などの軽希土類は、Fe, Co と平行に結合する。図 2・6・10 に示すように重希土類の原子磁気モーメントは、温度に対して比較的、急激に低下するのに対して、鉄族の原子磁気モーメントの減少は、やや緩やかであるため、全体の磁気モーメントは、ある温度(補償温度)で、一旦、零となった後、再び、有限の値を示した後、キュリー温度で消失する。一方、保磁力  $H_c$  は、磁化  $M_s$  にほぼ反比例するように補償点付近で増大するので、補償温度を室温付近に設定すれば、記録材料として必要な大きな保磁力を得ることができる。また、光磁気記録媒体として利用するためには、膜面に垂直に磁化する垂直磁化膜である必要がある。垂直磁化膜となる条件は、反磁界エネルギー  $M_s^2/2\mu_0$  が、垂直磁気異方性エネルギー  $K_u$  より、小さいことである。 $K_u$  は、一般的にキュリー温度に向けて単調に減少するのに対し、 $M_s^2/2\mu_0$  は、補償点付近で大幅に小さくなるので、補償点近傍では、垂直磁化膜となりやすい。したがって、重希土類と鉄族の合金の場合には、その組成を室温において、ほぼ補償組成付近に設定することで、垂直磁化膜が得られる。しかし、軽希土類との合金の場合には、飽和磁化の値が大きくなってしまいうので、垂直磁化膜を得ることは難しい。

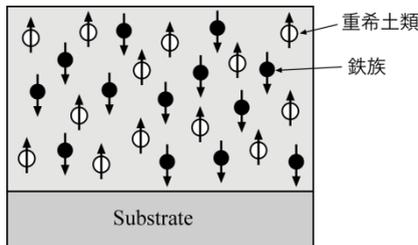


図 2・6・9 重希土類-鉄族アモルファス合金膜における原子磁気モーメント

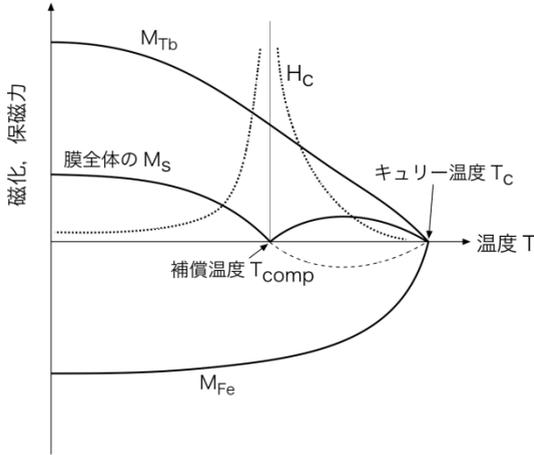


図 2・6・10 重希土類-鉄族アモルファス合金膜における磁化の温度変化

希土類-鉄族アモルファス合金膜の極 Kerr 効果への鉄族金属と、希土類金属の寄与は、後述するように、およそ 500nm より長波長域では、鉄族元素が大きく、鉄族の原子磁気モーメントの方向によって Kerr 回転角の極性が決まる。直線偏光が磁性体表面で反射するとき、入射光の進行方向に対して、右ネジの方向に偏波面が回転する方向を、Kerr 回転角の正方向と定義すると、鉄族金属は、負の Kerr 回転角を示す。したがって、鉄族（遷移金属：TM）の原子磁気モーメントが希土類の磁気モーメントに対して優勢な TM-rich 膜では、図 2・6・11(a) に示すように外部磁界に対して TM の磁気モーメントは平行になるので、Kerr 回転角は負の値を示す。よって、Kerr ヒステリシス曲線は、(a) に示すように左上がりの曲線となる。一方、希土類（RE）の磁気モーメントが優勢な RE-rich 膜では、外部磁界に対して TM の磁気モーメントは反平行になるので、Kerr ループは右上がりの曲線となる。以上のように、Kerr ループの測定によって、TM-rich か RE-rich かが容易に判定できるので、この測定は、RE-TM 膜を開発するうえでは、不可欠の測定手段となっている。

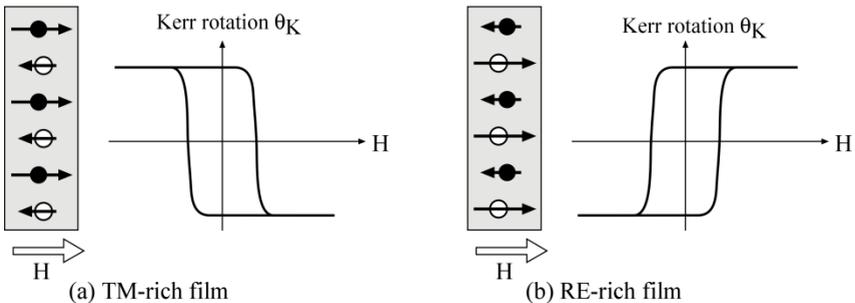
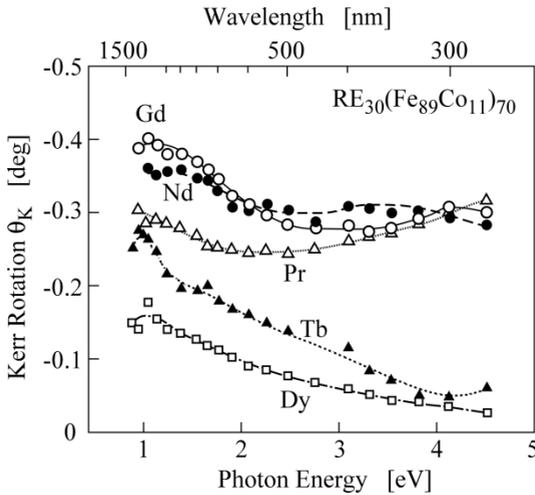
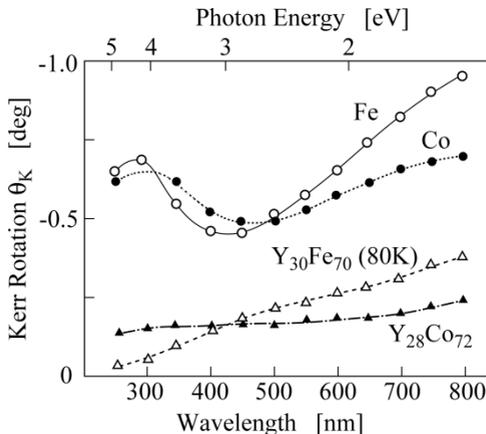


図 2・6・11 TM-rich 膜と RE-rich 膜の Kerr ヒステリシス曲線

希土類-鉄族アモルファス膜の極 Kerr スペクトルは、**図 2・6・12** に示すように希土類の種類に依存しており、特に短波長領域での依存性が大きい<sup>3)</sup>。希土類と鉄族の Kerr スペクトルへの寄与については、網島らによって次に示す系統的研究が行われている。**図 2・6・13** は、アモルファス状態の Fe と Co の Kerr スペクトルを評価するために、アモルファス合金の相手として非磁性の希土類元素 Y を用いた YFe と YCo アモルファス合金の Kerr スペクトルを測定したものである<sup>4)</sup>。また、図中には、結晶の Fe と Co の Kerr スペクトルも示されている。アモルファスの Fe と Co の Kerr スペクトルは、波長とともに単調に増加するものとなっており、長波長側では結晶のものに似た傾向を示すが、結晶質 Co, Fe のスペクトルにおける 450 nm 付近の極小と短波長域における増大は、アモルファスにおいては見られない。一方、



**図 2・6・12** 希土類-FeCo 膜の Kerr 回転スペクトルの希土類種依存性<sup>3)</sup>



**図 2・6・13** Fe, Co 及び YFe, YCo アモルファス膜の Kerr 回転スペクトル<sup>4)</sup>

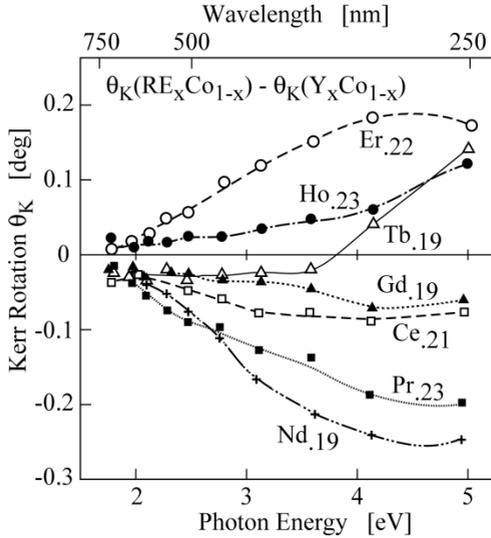


図 2・6・14 RE-Co 膜と Y-Co の Kerr 回転スペクトルの差<sup>5)</sup>

の寄与に関しては、図 2・6・14 に示すように RE-Co アモルファス膜の Kerr スペクトルから、Y-Co アモルファス膜の Kerr スペクトルを差し引くことで、見積もられている<sup>5)</sup>。これを図 6.12 と比較して見てみよう。図 2・6・14 から分かるように、希土類による Kerr 回転角の違いは、低エネルギー側では少なく、高エネルギー側で顕著となる。しかし、図 2・6・12 では、低エネルギー側でも、希土類によって Kerr 回転角に違いがある。しかし、この違いは、希土類の Kerr 回転角への寄与のためではなく、希土類の組成が 30 at.% で同じであってもキュリー温度が異なることに起因している。長波長（低エネルギー）領域の Kerr 回転角が、希土類の種類や組成比に依存せず、ほぼキュリー温度で決まり、キュリー温度に対して単調に増加することが内山によって示されている<sup>6)</sup>（内山曲線と呼ばれる）。一方、図 2・6・12 の高エネルギー側では、Tb の回転角の低下が著しいのに対し、Gd は緩やかに低下している。これは、図 2・6・14 において、Tb の回転角が高エネルギー側で正の値になって、鉄族の負の回転角と相殺するためであり、Gd の場合には、高エネルギー側でも負の値を示し、鉄族の回転角と加算的になるためである。鉄族の回転角と加算的になるという点では、軽希土類の Pr と Nd の回転角が高エネルギー側で大きく、短波長レーザーで記録再生するときに有利であるといえるが、Pr、Nd の原子磁気モーメントは鉄族と平行に結合するため、磁化の値が大きくなり、垂直磁化膜を得ることができない。そのため、Gd の一部を Nd で置換するとともに、多層構造によって垂直異方性を増大させた NdGd / FeCo 多層膜が短波長域の記録材料として開発されている<sup>7)</sup>。

## 2-6-5 多層膜材料と規則合金膜の磁気光学効果

1990 年代に赤色レーザーを利用した光磁気記録が普及すると、次世代の青色レーザーを用いた記録に適した材料の探索が盛んとなった。実用化された TbFeCo 系の媒体の Kerr 回転角は、

短波長域で低下するため、これに代わるものとして、Nd など短波長で大きな回転角を示す希土類を含む材料や、貴金属と鉄族金属の多層膜や規則合金膜の研究が世界的に行われた。Pt と Co の多層膜は、Pt 層厚を 0.8~1.6 nm, Co 層厚を 0.2~0.5 nm 程度に設定すると、界面異方性により垂直磁化膜となり<sup>8)</sup>、図 2・6・15 に示すように高エネルギー側で大きな磁気光学効果を示す<sup>3),6)</sup>。図 2・6・15 の縦軸は、磁気光学性能指数 (Figure of Merit) を示しており、光磁気記録において信号を読み出すときに実用的な性能を決める定数である。従来の TbFeCo や GdFeCo より、Pt/Co 多層膜が短波長域で大きな性能指数を示すことが分かる。また、前述の NdGd/FeCo 多層膜も 500 nm 以下の波長で従来材料より大きな値を示している。

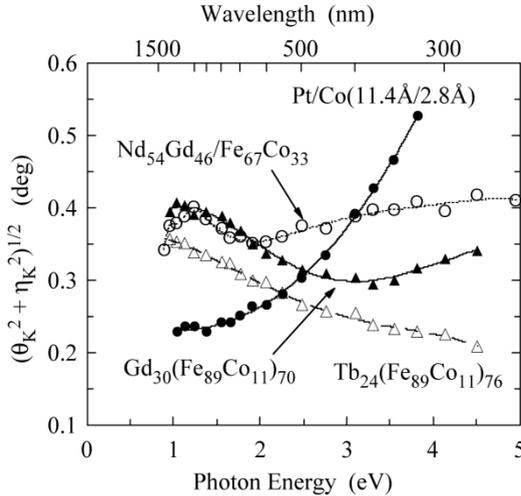


図 2・6・15 NdGd/FeCo 及び Pt/Co 多層膜の磁気光学性能指数<sup>3),6)</sup>

Pt-Co 系の磁気光学特性をより詳しく示したのが図 2・6・16 である<sup>9)-11)</sup>。Pt/Co 多層膜と同様に PtCo 合金膜も短波長域で大きな Kerr 回転角を示している。ただ、室温成膜した PtCo 合金は、垂直磁化膜になりにくく、光磁気記録の媒体として応用できないが、200°C 程度の加熱基盤上に蒸着すると垂直磁化になることが報告されている<sup>12)</sup>。

貴金属と遷移金属の合金系の相図には、様々な規則合金の phase が存在することが古くから知られており、磁氣的にも、フェロ磁性、フェリ磁性、反強磁性など様々な磁性を示し、たいへん興味深い合金系である。なかでも Pt-Co と Pt-Fe 合金は、規則化すると大変大きな結晶磁気異方性を示すことから、1990 年台には、光磁気記録媒体として、2000 年以降は、垂直磁気記録媒体として多くの研究開発が行われてきた。特に AuCu 型 (L<sub>10</sub> 型) の Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> と Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> 膜は、基板に対して c 面配向させることによって、c 軸方向の非常に大きな結晶磁気異方性を利用して、角形比のよい垂直磁化膜が得られる。また、磁気光学効果についても大きな値を示す。図 2・6・17 は、PtFe 合金膜の Kerr 回転角と Kerr 楕円率を規則合金と規則化していない合金と比較して示したものである<sup>13)</sup>。規則化によって、Kerr 回転角の 2.0 eV と 4.8 eV 付近のピークが大幅に増大しており、4.8 eV では、0.9° を超える大きな回転角を示している。

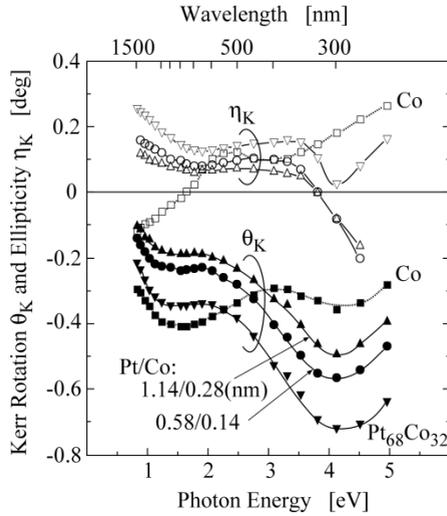


図 2・6・16 Pt/Co 多層膜及び PtCo 合金膜の Kerr 回転角及び楕円率<sup>8)-10)</sup>

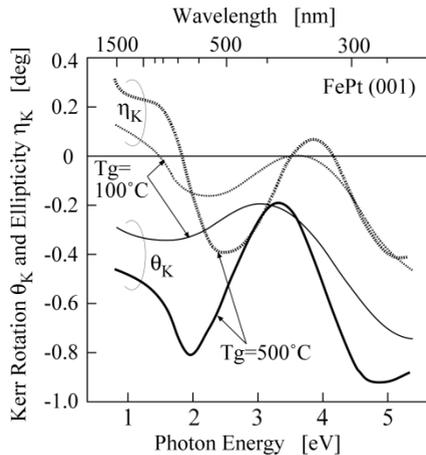


図 2・6・17 規則合金及び不規則合金の FePt 膜の Kerr 回転角及び楕円率<sup>12)</sup>

### 2-6-6 Mn 系及び Cr 系の磁気光学材料

1960 年代に最初に光磁気記録の材料としてとり上げられた MnBi をはじめとする Mn 系の合金や金属間化合物には、大きな Kerr 回転角を示す材料が多い。1983 年には、ホイスラー合金の PtMnSb<sup>14)</sup>、1995 年には AuCu<sub>3</sub> 構造 (L1<sub>2</sub>型) の MnPt<sub>3</sub> 規則合金膜<sup>15)</sup> が大きな回転角を示すことが発見されている。図 2・6・18 は、Mn 系及び Cr 系合金の Kerr スペクトルを示している<sup>14)-18)</sup>。ただ、図中の MnBi<sup>16)</sup>、MnPt<sub>3</sub>、CrPt<sub>3</sub><sup>18)</sup> は石英基板を通して測定された値であるので、Kerr 回転角が、見掛け上、ほぼ石英ガラスの屈折率倍になっている点に注意する必

要がある。NiAs 型の結晶構造をもつ MnBi は、c 面配向させることで容易に垂直磁化膜が得られるが、結晶粒界によるグレイノイズの問題や、熱磁気書き込みの繰り返しで相変態が起きるなどの理由で実用化には至らなかった。PtMnSb と MnPt<sub>3</sub> については、結晶系が立方晶であるため、膜面垂直方向に異方性を誘導することが難しく、記録媒体としての利用は困難である。一方、やや Kerr 回転角は小さいものの AuCu<sub>3</sub> 型の CrPt<sub>3</sub> 膜は、立方晶であるにもかかわらず垂直磁化膜が得られている<sup>19)</sup>。これは、規則化するための Post-anneal の過程で基板と膜との熱膨張係数の違いによる引っ張り応力が膜に入り、磁歪の逆効果で垂直異方性が誘導されるためであることが示されている<sup>20)</sup>。この材料は、最近、イオン打ち込みによって局所的に規則配列を壊すことにより、ビットパターンメディアが作製できることが報告されており、興味深い材料である<sup>21)</sup>。

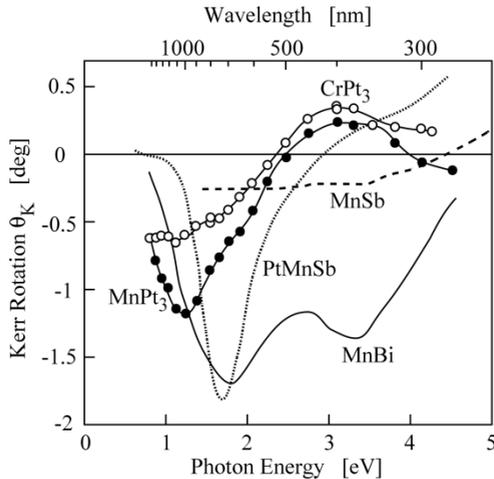


図 2・6・18 Mn 系及び Cr 系合金膜の Kerr 回転スペクトル<sup>13)-17)</sup>

## 2-6-7 酸化物の磁気光学材料

酸化物は、金属より光を透過しやすいので、ファラデー回転を利用する応用には、酸化物の磁気光学材料が用いられることが多い。代表的な応用例は、前述した光アイソレータであるが、1990 年代には光磁気記録媒体としての応用も検討されている<sup>22), 23)</sup>。様々な酸化物材料のファラデー回転角のスペクトルを図 2・6・19 に示す<sup>24)-26)</sup>。イットリウム鉄ガーネット Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> は、希土類サイトと Fe サイトを他のカチオンで置換することで、その磁気特性、磁気光学特性を変化させることができる。特に希土類サイトの一部を Bi で置換した磁性ガーネットは、非常に大きなファラデー回転角を示すことが知られている。また、希土類サイトを Ce で置換した磁性ガーネットも 600~900 nm の波長域で大きな値を示す。アイソレータに用いる場合には、いくつかの希土類元素を組み合わせることで、温度特性を改善することができる。

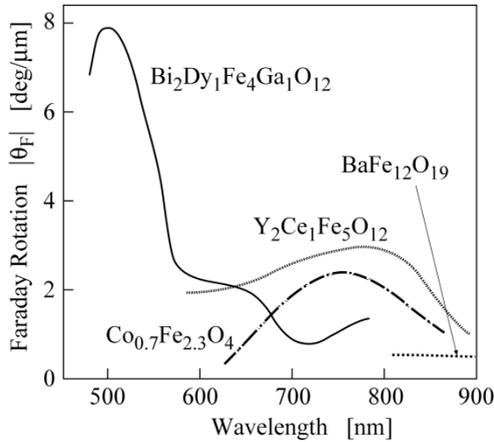


図 2-6-19 酸化物薄膜のファラデー回転スペクトル <sup>23)-25)</sup>

## 2-6-8 むすび

磁気光学材料の開発は、1990年代より光磁気記録媒体への応用の観点から世界的に精力的に行われたが、ブルーレーザによる記録が実用化されなかったことから、最近では研究活動もあまり活発とはいえない。しかし、磁気光学効果を利用した光の2次元光変調器や、磁性フォトニック結晶など、新しい研究の芽も育ってきており、今後、新しい応用技術が開拓されることを期待したい。

### ■参考文献

- 1) 佐藤勝昭, “光と磁気,” 朝倉書店, p.94, 1988.
- 2) P. Chaudhari, J. J. Cuomo, and R. J. Gambino, “Amorphous Metallic Films for Magneto-Optic Applications,” *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 337-339, 1973.
- 3) X. Y. Yu, H. Watabe, S. Iwata, S. Tsunashima, S. Uchiyama, and R. Gerber, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, vol.15B, 1011, 1994.
- 4) 網島 滋, “金属磁性膜のカー効果,” 日本応用磁気学会 応用磁気セミナー資料 “光と磁気—その基礎と応用,” 19-26, 1988.
- 5) Y. J. Choe, S. Tsunashima, T. Katayama, and S. Uchiyama, “Magneto-Optic Kerr Spectra of Amorphous RE-Co Thin Films,” *J. Magn. Soc. Jpn.*, **11**, 273-276, 1987; Y. J. Choe, 名古屋大学博士論文, 1989.
- 6) 内山 晋, 固体物理, vol.20, no.8, pp.117-122, 1985.
- 7) X. Y. Yu., H. Watabe, S. Iwata, S. Tsunashima, S. Uchiyama, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **17**, S1, 226, 1993.
- 8) P. F. Garcia, “A. D. Meinhaldt and A. Suna,” *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 178, 1985.
- 9) W. B. Zeper and F. J. A. M. Greidanus, *J. Appl. Phys.*, **65**, 4971, 1989.
- 10) 小林 浩, 名古屋大学修士論文, 1991.
- 11) 網島 滋, 岩田 聡, 兪 祥游, 日本応用磁気学会, 第98回研究会資料, p.61, 1997.
- 12) C. -J. Lin, G. L. Gorman, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1600, 1992.
- 13) A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, and J. C. Scott, *Phys. Rev. B*, **50**, 3419, 1994.
- 14) P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 202, 1983.
- 15) T. Kato, H. Kikuzawa, S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama, *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144**, 713, 1995.
- 16) G. Q. Di. S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama, *J. Magn. Magn. Mat.*, **104**, 1023, 1992.

- 17) 登坂保弘, 池亀 弘, 近藤 剛, 菊池文男, 佐藤勝明, 日本応用磁気学会誌, **19**, 201, 1995.
- 18) T. Kato, N. Uno, S. Tsunashima, and S. Iwata, *Trans. Magn. Soc. Jpn.*, vol.4, no.4-2, pp.310-313, 2004.
- 19) J. Cho, M. Park, H-S. Kim, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima, *J. Appl. Phys.*, vol.86, no.6, pp.3149-3151, 1999.
- 20) T. Kato, H. Ito, K. Sugihara, S. Tsunashima, and S. Iwata, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol.272-276, pp.778-779, 2004.
- 21) T. Kato, Y. Yamauchi, S. Iwata, S. Tsunashima, K. Matsumoto, T. Morikawa, and K. Ozaki, *J. Appl. Phys.*, vol.150, 07C117, 2009.
- 22) K. Shono, S. Kuroda, and S. Ogawa, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 15, Sup. 289, 1991; T. Suzuki, F. Segueda, H. Do, T. C. Huang, and G. Gorman, *J. Appl. Phys.* **67**, 4435, 1990.
- 23) K. Shimokawa, H. Dohnomae, T. Mukai, N. Kawanura, T. Tamaki, R. Sato, M. Kajjura, and T. Nomura, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **17**, S1, 85, 1993.
- 24) M. Gomi and M. Abe, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol.150, 121, 1989.
- 25) K. Shono, M. Gomi and M. Abe, *J. Appl. Phys.*, **21**, 1451, 1982.
- 26) N. N. Evtihoev, N. A. Economov, A. R. Krebs, N. A. Zamjatina, V. D. Baurin, and V. G. Pinko, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-12**, 773, 1976.