

保磁力雑感



国立研究開発法人
物質・材料研究機構
特別研究員
広沢 哲

素心に書かせていただくのは初めてなので自己紹介をさせていただくと、生まれも育ちも生粋ではないが京都で、大学の学位は京都大学工学部の金属加工学教室金属物理学講座の中村陽二先生から頂戴した。

学位論文のテーマは、パワリの常磁性を示す金属の中でも強磁性発現臨界に近い磁性体と見なされていた YCo_2 をベースに、Y を他の磁性希土類元素で置き換えて Co が強磁性状態になった RCo_2 シリーズの Co の状態を核磁気共鳴法で調べたもので、工学の研究テーマとしてはかなり実用とはかけ離れたものであった。局在モーメントがないはずのパワリ常磁性状態でも Co が強磁性状態と同じような大きな比率で軌道磁気モーメントを持つことや、Y を部分的に磁性希土類で置換するとその周囲の分子場が臨界値を越えた Co がスピン分極して強磁性に転移し大きな軌道磁気モーメントを持つことなどを見出した。何でも原子レベルの描像で理解したいという研究態度はこの時に獲得した癖になっている。

学位取得後は中村先生の友人の米国のピッツバーグ大学 W. E. ウォレス教授のポスドクになった。この時のテーマが PrCo_5 の磁石化で、 SmCo_5 の値を超える磁気分極を持つ磁石を作ることに挑戦した。B-H レコーダーのペン先がずっと横に伸びた減磁曲線を描いている時のドキドキ感の虜になって磁石の研究に深入りしてしまっただが、なかなか結果を出せずに約 2 年間が過ぎた。

1983 年秋に、日本で Nd と Fe で超高性能な磁石が発明されたという情報が Wallace 先生のもとに届いた。そしてその翌月、佐川真人博士がピッツバーグで開催された MMM 会議で Nd-Fe-B 磁石の歴史的な発表の講演をされ、そのすごい成果に打ちのめされた。当方は最強の開発現場に入れていただくこと、1984 年に帰国して佐川博士の研究チームに入れて頂いた。それ以降、ネオジム磁石に関わり続けて約 38 年の時間が経過し、現在に至っている。

さて、磁石の保磁力の問題は最近の十年間でかなり理解が進んだ。何が本質的に進化したのか、この数十年間の保磁力理解の進展を振り返って論じてみたい。

本稿の読者ならご存じの通り、サマコバ磁石の時代には既に、初磁化曲線の形の特徴から、保磁力機構は核発生コントロール型と磁壁ピニングコントロール型に分類され、 SmCo_5 が核発生型であり、2-17 型サマコバは磁壁ピニング型と理解されていた。初磁化曲線の形から、ネオジム磁石は結晶粒内には目立ったピニングサイトがなく、 SmCo_5 と同様の典型的な核発生型と認識された。

Dy の添加効果の発見がネオジム磁石実用化のカギだったが、発明者の佐川博士は当時すでに、希少元素の Dy を使っていたのではネオジム磁石の市場は限られてしまうのだから、その許容量は 1% 以下だと主張されており、Dy などを使わない高保磁力化が重要だと言っておられた。

核発生型の磁石の保磁力改善の処方箋は、磁石内部の結晶粒表面の欠陥を見つけてより完全な組織にすることである。その研究の一環と

して、透過電子顕微鏡を使って保磁力低下の原因となっている欠陥を特定する研究を、電子顕微鏡を持つ大学の研究室と試みられていた。当時、小生はそのテーマを任せられ、電顕試料の作製までを社内でも実施し、試料を真空容器に入れて大学まで届ける体制だったが、試料作製が難題で、見たいところ、すなわち結晶粒界のマイクロ組織がイオンミリングの過程で失われてしまい、難航した。

逆磁区の核発生磁界を核の大きさに応じた磁化に働く磁界による静磁エネルギーの利得と、境界である磁壁を形成するためのエネルギーを損失とし、磁壁は厚みがない膜として核発生・成長メカニズムの式を立てて計算すると、非常に大きな磁界を印加しないと核生成・成長過程では磁化反転しないという結果に直面する。そもそも、境界を作るのにエネルギーが必要なら微小な反転核が小さな磁場で核生成するはずがなく、磁化を一斉に回転できる異方性磁界くらいの磁界が必要になるはずである（ブラウンのパラドクス）。正確には磁壁には幅があって、その内部の構造、すなわち磁化の方向が空間的にねじれている状態でのエネルギーを核の大きさの関数として計算する必要がある。

マイクロマグネティクス理論による研究はドイツの大家、クロンミュラー（H. Kronmüller）のグループが Sm-Co 磁石の時代に開発されたマイクロマグネティクス理論を適用して、1988 年には現在でも広く支持されている論文を出した。粒界や界面の変質層で結晶磁気異方性が低下しているとするモデルで、その変質層の厚みが磁壁幅程度であれば実験値がおおよそ説明できた。

フランスのジヴォー（D. Givord）のグループは熱活性化過程の重要性を早くから指摘し、1987 年に磁気粘性の温度依存性の測定と解析から、活性化体積のサイズが磁壁幅程度の大きさであることを明らかにした論文を出した。さらに、ジヴォーは 2003 年の論文で結晶表面付近の欠陥層そのものよりも、欠陥層と主相の無欠陥領域との界面から、熱揺動の助けを借りて磁区が局所的に内部に侵入して成長を始める過程が保磁力を決める本質的な部分であると主張した。それは、磁氣的にソフトな欠陥部で逆磁区核が発生する磁界ではなく、それが健全な主相に食い込む時の磁界の大きさが保磁力を決めているから主相の磁気異方性などの磁性パラメータが保磁力の値を決定づける支配的なパラメータになっている、ということの意味する。この洞察力には今更ながら感服する。

欧州ではマイクロマグネティクス・シミュレーションを専門にしているクロンミュラー門下のシュレフル（T. Schrefl）らのグループが有限要素法を用いたエネルギー最少化の手法によって、2015 年の論文で、孤立粒子の表面から逆磁区が生成して成長する過程のエネルギーバリアの形を印加磁界の関数として初めて計算し、室温で緩和時間が 1 秒間になる印加磁界として保磁力の値を与えた。

しかし、実際の「欠陥層」の正体や、磁化反転が開始される瞬間の侵入核生成挙動の詳細などは、連続体描像のマイクロマグネティクス理論が扱える範囲外の問題であった。微小な逆磁化の核発生の挙動を計算するには、磁壁の幅よりもかなり小さな領域に物質を区分けして有限要素を作る必要があるが、そうすると結晶構造のユニットセルとそれほど変わらない長さのオーダーになってしまう。原子一つ一つに磁気モーメントを置いた離散的なマイクロマグネティクス・シミュレーションを行うべきということになるが、これを行うには、原子磁気モーメント間の相互作用をきちんと求めておく必要がある。

計算コストと人的コストが公的な競争的研究資金による長期プロジェクトで保障されて初めて、この問題にアタックすることが可能になった。第一原理に基づく電子状態計算をするグループと、熱揺らぎと相転移の学問の大家である東京大学の宮下清二教授のチームが連携して、結晶

の一つ一つの原子に原子磁気モーメントを置いた離散的なマイクロマグネティックス・モデルを使って熱揺らぎの問題に取り組み、熱統計力学のコンピュータシミュレーションの計算手法を適用して、ネオジム磁石の主相の一辺 14nm くらい小さな単結晶の磁化反転挙動を有限温度でシミュレートできるようにした。14nm の立方体はとても小さなサイズであるが、逆磁区核のサイズよりも数倍大きい。14nm の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 立方体には 20 万個を超える原子が含まれており、原子磁気モーメント間の交換相互作用は最近接だけでなく、ユニットセルを越えた遠方まで取り入れられている。エネルギーを正確に計算するので、逆磁区の生成ダイナミクスを実空間・実時間スケールで定量化できるほか、熱統計力学の計算手法を使って逆磁界を印加した場合の逆磁区核生成の際の自由エネルギーのバリアを人為的なパラメータ調整なしに計算することができる。

なお、エネルギーバリアの解析に基づく保磁力の計算では、磁化の運動をシミュレートするのではなく、計算モデルの単結晶が全体として印加磁場方向に特定の磁化を持つという制限をかけてランダムに生成させた無数の磁化状態の熱平均エネルギー（自由エネルギー）を求めるという手続きを経て、エネルギーが結晶全体の磁化の関数としてどのように変化するかを割り出す。これをゼロ磁場で行った後、磁場による静磁エネルギーを加えたエネルギー地形を得ることによって、エネルギーバリアが 1 秒間の緩和時間に対応する高さになるときの印加磁場を見出し、それを測定時間スケールでの保磁力と考える。自由エネルギーの計算には磁気モーメントの最低エネルギーの配置状態だけではなく、起こり得るエネルギーの高い配置状態も満遍なく含まれている点が重要である。

筆者が初めて逆磁区生成ダイナミクスのシミュレーション動画を見せて頂いたときは、個々のスピンの向きがランダムに方位を変えながら正負の半球を行き来しつつ、時たまひとつながりの領域で負半球を向いているスピンの多い領域が出来ては消滅する現象を繰り返し、たまたまそれが大きくなった瞬間に成長を始める、という様子に見入ってしまった。そのシミュレーションにはランダムに発生させた熱揺動磁場が取り入れられており、シミュレーションごとに逆磁区核発生のタイミングや発生箇所が異なってくる。計算可能な時間スケールは数百ピコ秒から 1 ナノ秒までなので、実測される時間スケールでの保磁力を知るには、多数の確率的シミュレーションを繰り返してその統計平均が 1 秒という桁違いに長い時間の先にはどのようなかを予測する必要がある。そのような推算是可能になっている。

上記の解析で示された重要なことのひとつは、熱揺らぎの効果が希土類と鉄の各サイトでは異なり、前者は温度とともに急速に大きくなることと、結晶表面のように交換結合相手の原子数が半減したところでは、熱揺らぎの効果が大きく、希土類サイトの磁化はより強く温度に依存しているということであると思う。希土類サイトの結晶磁気異方性は磁化のほぼ 3 乗に比例して変化する。希土類副格子の磁化は鉄サイトの磁化との交換結合の結果誘起されたもので、この結合の強さは希土類イオンのスピン磁気モーメント成分に比例することになっているので、セリウムなどではたとえ磁気モーメントがあっても大変小さく、サマリウムやテルビウムでは強い。したがって、熱揺らぎを抑えるためには結晶表面にスピン磁気モーメントが大きい周期律表中央付近の希土類元素を用いたほうが良いということになるのではないだろうか。

一方、結晶の真空表面では希土類サイトの結晶場係数の符号が逆転しているという東北大学の土浦宏紀先生の計算がある。その効果の顕在化も熱揺らぎの結果大きく変化すると予想される。磁性の異なる粒界相との界面など、色々な場合についてシミュレーションと実験を突き合わせて行けばもっと理解が進むと思われるが、それは将来の研究に残されている。

実際の磁石は数ミクロンの結晶で天文学的な個数含まれているから、取り扱えるサイズが 1 ミクロンにも満たないシミュレーションは無効だという意見が古くから根強くある。しかし、磁壁の厚みの数倍以上のサイズがあれば、原子描像のモデルの挙動をコンピュータの中でランダムに作り出した磁化状態の熱力学的平均値として計算するというアプローチは、天文学的な個数の粒子の集まりである 1 個の磁石が示すマクロスケールの挙動を推測するのに適した面があるのではないだろうか。その計算から有限要素法の各セルに割り当てる磁気異方性定数などの磁性パラメータの有効値を推算するようなことでもできれば、一つ上のサイズ階層の多結晶多相組織のモデル計算までつながることになる。それが実現すれば、連続体のマイクロマグネティックス・シミュレーションで有限温度の磁気ヒステリシスを大きな乖離なく計算することができるようになるのではないだろうか、と期待と夢が膨らむ。

私見では、この 10 年間で最も進んだのは上記のような原子論的な描像による熱揺らぎの中での磁化反転過程の理解であると思われる。金属の強磁性がその中を走り回っている電子の集団的な振る舞いであり、局所の磁気分極の大きさは周囲の環境によっても熱揺らぎによっても変化しているものであることを再度認識し、10 年前には磁化を長さが固定されたベクトルとみなしていた自分の理解不足に改めて気づかされた。この 10 年間の磁性材料の理論計算技術の進歩には目をみはるばかりである。この分野の進歩に努力された理論分野の研究者の皆様のご努力に心から賛辞と敬意を捧げたい。

文中には参考文献を記さなかったが、保磁力の問題についての最近の進歩にご興味ある読者には下記の文献などをご参照頂ければ幸いである。STAM は NIMS が主催している Science and Technology of Advanced Materials の略で、永久磁石分野の日本における最近の研究成果を特集した永久磁石のフォーカス・イシューが掲載されている。ブラウザで「STAM permanent magnet」を検索すれば一連の論文のリストが現れ、いずれも自由にダウンロードできるので、是非ご覧いただきたい。また、STAM 誌の永久磁石のフォーカス・イシューに掲載されたものはその和訳が粉体粉末冶金協会の「粉体および粉末冶金」誌のサプメントとして 2022 年 1 月 31 日から J-STAGE にオンライン掲載されている。

参考文献

原子描像の理論計算手法の概要については、宮下清二 (Seiji Miyashita) 他、STAM 22 (2021) 658-682。
有限要素法によるネオジム磁石の保磁力メカニズムの理解については、J. Li 他、STAM 22 (2021) 386-403。
結晶表面の希土類イオンの磁気異方性については、土浦宏紀 (Hiroki Tsuchiura) 他、STAM 22 (2021) 748-757。

文中で触れた以下の論文はオープンアクセスではないが、ご参考まで。
クローンミュラーらの 1988 年の論文は、J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 291。

ジヴォーらの論文は、J. Magn. Magn. Mater. 67 (1987) L281 と、同誌 258-259 (2003) 1。

シュレフルらの 2015 年の論文は、S. Bance et al., JOM 67 (2015) 1350。