

# 磁石材料の保磁力メカニズムと 温度依存性

広沢 哲

1

## 前回宿題事項への回答

- RS結合の表・・・不完全殻の半分が埋まった後のスピンの軌道は？ 太田恵造先生の表と違う？
- スピン角運動量のg因子が2なのはなぜ？
- 交換エネルギーの式の係数が2なのはなぜ？

回答

- More-than-halfの場合は合成角運動量 $J_z$ はスピン角運動量 $S_z$ と同じ向き（電子が自己のスピンと反平行の軌道に入れば合成された軌道角運動量 $L_z$ と $S_z$ が平行）になる。全角運動量の向きを正とすると下記Bのようにしてもよい。

スタイルA (太田恵造著「磁気工学の基礎 I」の書き方と同じ)

3d ions	orbit m				angular momentum number		
	+2	+1	0	-1	S	L	J
3d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup> V <sup>4+</sup>	↓					
3d <sup>2</sup>	V <sup>3+</sup> Cr <sup>4+</sup>	↓ ↓			1	3	2
3d <sup>3</sup>	Cr <sup>3+</sup> Mn <sup>4+</sup>	↓ ↓ ↓			3/2	3	3/2
3d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup> Mn <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓ ↓			2	2	0
3d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓ ↓ ↓			5/2	0	5/2
3d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup> Co <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↑			2	2	4
3d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup> Ni <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑			3/2	3	9/2
3d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup>	↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑			1	3	4
3d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑			1/2	2	5/2
3d <sup>10</sup>	Cu <sup>+</sup> Zn <sup>2+</sup>	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓			0	0	0

スタイルB (前回資料p.22の表の電子数5以上で多数側電子の矢印を上向きに変更)

	電子数									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$l_z$	2	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑
	1		↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑
	0			↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑
	-1				↓	↑	↑	↑	↑	↑
	-2					↑	↑	↑	↑	↑
$L = \sum l_z$	2	3	3	2	0	2	3	3	2	0
$S = \sum s_z$	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
$J$	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0
	L - S					L + S				
	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>1+</sup>
	V <sup>4+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>				Zn <sup>2+</sup>

2

## 3d遷移金属についてさらに補足

水素様原子についての説明に不明確な点がありましたので補足します。

- 水素様原子の最もエネルギーが低い基底状態は $n=1$  ( $l=0, m=0$ )の1s軌道が占有され、エネルギーの高い軌道が空いた状態。
- ただし、水素様原子は原子核にZ個の陽子、軌道に電子が1個しかない仮想原子なので中性ではなく、現実の原子は原子核の価数Zだけの電子がエネルギーの低い軌道から順に軌道殻(K殻( $n=1$ ), L殻( $n=2$ ), M殻( $n=3$ )・・・)を埋めている。
- それぞれの殻にs軌道( $l=0$ )、p軌道( $l=1$ )、d軌道( $l=2$ )がある。
- 前頁の表はM殻のd軌道(3d軌道)の磁気量子数 $m$ とスピン量子数( $\pm 1/2$ )についての関係を整理したもの。第一回資料修正版p17に「S殻」とあった資料をお持ちの方は「s軌道」の間違い。DLし直してください。

殻	主量子数 $n$	方位量子数 $l$	磁気量子数 $m$	軌道の名称
K	1	0	0	1s
L	2	0	0	2s
		1	1, 0, -1	2p
M	3	0	0	3s
		1	1, 0, -1	3p
		2	2, 1, 0, -1, -2	3d

3

## 前回宿題事項への回答

- RS結合の表・・・不完全殻の半分が埋まった後のスピンの軌道は？ 太田恵造先生の表と違う？
- スピン角運動量のg因子が2なのはなぜ？
- 交換エネルギーの式の係数が2なのはなぜ？

回答

- 電子のスピン磁気モーメントは磁場による軌道エネルギーの分裂が一つの磁気量子数に対して常に2つに分かれるという実験事実を証明するために二つの値だけをとるスピン量子数という概念が導入された。スピン量子数は $+1/2$ または $-1/2$ のいずれかの値をとる。パウリ行列 $\sigma$ を使って

$$\mu_s \cong \frac{e\hbar}{2m_e} \sigma = 2\mu_B \hat{s} \quad (\hat{s} \text{ はスピン行列} = \frac{\hbar}{2} \sigma_1)$$

磁場によるスピンによる分裂の実験は  $g$  因子は $\mu_s = 1\mu_B$  であることを示すので、スピンに対する $g$ 因子は2でなければならない。

より正確な数値は  $g = 2.001923$  (電子の磁気モーメントは  $1.00116 \mu_B$ )

4

## 前回宿題事項への回答案

3. 交換エネルギーの式の係数が2なのはなぜ?

回答

3. 電子のエネルギーのクーロン積分部分を $K$ 、スピンの依存する部分を $J_{ex}$ と表し、スピン反平行の時のエネルギーを $(K + J_{ex})$ 、スピン平行のときを $(K - J_{ex})$ となるように、スピン演算子 $\hat{S}_i, \hat{S}_j$ を使ってハミルトニアを書くと下記のかたちになる(ハイゼンベルグのハミルトニアン)。

$$\mathcal{H}_{ex} = -2J_{ex} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad \mathcal{H}_{ex} = -2J \frac{\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j}{\hbar^2} \quad \leftarrow \hat{S} \text{はスピン角運動量の演算子}$$

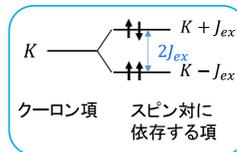
$s_1$ と $s_2$ の合成スピン $S = s_1 + s_2$ を考えると、 $2s_1 \cdot s_2 = S^2 - s_1^2 - s_2^2$ は平行スピンに対して+1、反平行スピンに対して-1となる。平行スピンの時、合成スピンに対して $S^2 = S(S+1)$ 、反平行スピンの時、 $S^2 = 0$ 、 $s_1^2 = s_2^2 =$

$\frac{1}{2}(1 + \frac{1}{2}) = \frac{3}{4}$ などに留意。スピンオペレーターを無次元とし $J_{ex} = J/\hbar^2$ としたものを、通常、交換定数(単位はジュール)と言っている。

なお、原子核a, bの分子軌道にある2電子の波動関数 $\phi(r_1, r_2)$ を個々の電子の波動関数とスピン関数の積で表した場合、クーロン積分、交換積分とは下記の積分のことである。

$$E = \iint \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \mathcal{H} \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) dr_1 dr_2 \quad \text{クーロン積分 } Q$$

$$+ \iint \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \mathcal{H} \psi_a(r_2) \psi_b(r_1) dr_1 dr_2 \quad \text{交換積分 } J$$



5

## あらまし

第1回 5月31日(金)

### 磁化と磁気異方性の温度依存性について

自発磁化の成り立ちと分子場、鉄格子の自発磁化の温度依存性、希土類格子の自発磁化の温度依存性について述べる。

第2回 6月21日(金)

### 磁気的特性長および種々の臨界径と保磁力の理論モデルについて

連続体描像における磁壁幅や整合回転臨界径、単磁区粒子臨界径などを説明し、古典的な保磁力モデルおよびそれらの適用限界について述べる。

第3回 7月12日(金)

### 保磁力の温度依存性について

保磁力における逆磁区核形成のエネルギー障壁について述べ、温度依存性を支配する要因を整理する。

6

## 磁気的特性長および種々の臨界径と保磁力の理論モデルについて

- 磁気的特性長 マイクロマグネティクス (1)磁壁の厚み (2)磁化の一斉回転の臨界径 (3)単磁区粒子臨界径
- 逆磁区核の大きさ
- 保磁力の理論モデル
- 永久磁石の組織サイズと磁気特性との関係
- 交換スティフネスの数値について

7

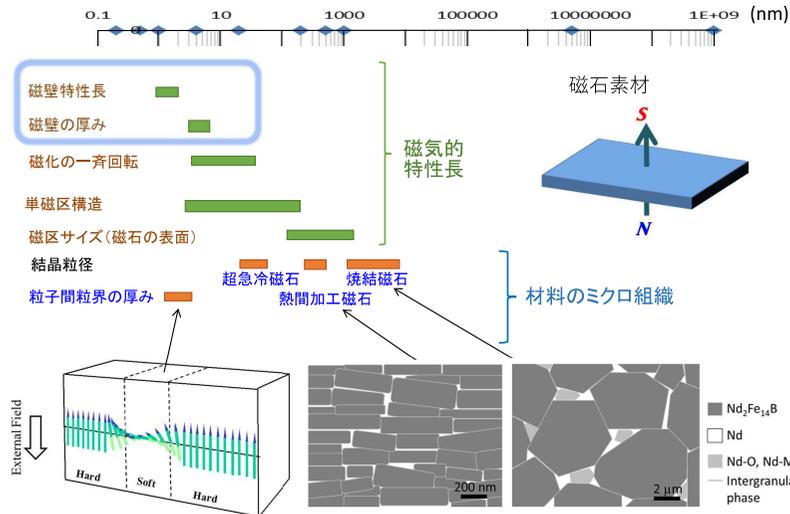
## 磁気的特性長

本講義では弾性エネルギーの効果は無視します。

軟磁性材料 ( $K_u \approx 0$ ) には以下の数式は使用できません。弾性エネルギーを入れた表式を用いる必要があります。

8

# 永久磁石材料の磁気的特性長と材料組織の特性長



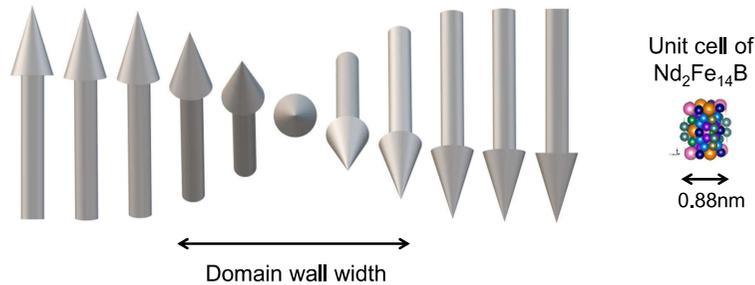
S. Hiroswa, M. Nishino, S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8 (2017) 013002 (Modified)

# ハード磁性材料の磁気的特性長

孤立粒子を除くバルク磁石ではバリアの大きさは下記に依存  
 材料の組織 } 保磁力は磁気特性長程度の局所の組織  
 磁性体内の磁気構造 } の磁性プロファイルによって決定される。

項目	性質を記述する特徴的長さ	大きさ(一例)
磁石材料組織	寸法	数mm~数十cm
	結晶粒径	70nm~50 μm
	結晶粒界(相)の幅	0.1nm~50nm
	結晶格子(単位胞)の大きさ	0.1nm~1nm
磁気構造	磁区の幅	100nm~数cm
	磁壁の幅	2nm~10nm
	単磁区構造になる臨界径(孤立粒子)	200nm~500nm
	一斉回転する領域の大きさ(孤立粒子)	10nm~20nm

# 磁壁



磁壁の中では交換エネルギーと結晶磁気異方性エネルギーとがともに増加し、その和が最小になる磁気構造が形成される。  
 議論では交換結合エネルギーを「交換スティフネス」を使って表す。

# マイクロマグネティクスで用いられるエネルギーの式

## 基本的な事項

強磁性体をメソスコピックな領域 $\delta V$ の磁化 $\delta \mathbf{m} = \mathbf{M}(\mathbf{r})\delta V$ を持つ連続体と見なす。

- $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ は位置により連続的に変化し不均一と考えるが、絶対値は方向によらずその大きさは自発磁化  $M_s$  である。
- $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ にともなう自己反磁界  $\mathbf{H}_d(\mathbf{r})$ も空間的に不均一であり、磁区は磁気エネルギー

$$\varepsilon_d = -\frac{1}{2} \int \mu_0 \mathbf{H}_d(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) d^3r$$

を最小化するように生成する。

- 磁区の中の磁化の向きは主として磁区内の結晶磁気異方性エネルギーを最小化する方向になるが、その結果、磁性体表面には「表面磁荷」が生成しその密度は

$$\sigma_m = \mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_n$$

である。 $\mathbf{e}_n$  は表面の法線ベクトル。

(マイクロマグネティクス理論では表面磁荷の概念も用いる)。

# マイクロマグネティックスで用いられるエネルギーの式

## 基本的な事項(つづき)

- 保磁力(ヒステリシス現象)は試料内の磁気構造がもつエネルギーの地形図と関連付けられる(地形図は磁気構造空間の座標で表現される)。
- 異なる磁気構造の間には(磁区が単一の場合でも)エネルギー障壁が存在し、それらの間の外部磁界による遷移は不可逆的である。
- その遷移の間、磁化ベクトル  $\mathbf{M}$  が試料内全体にわたって同じ場合、その過程を「整合的(coherent)」または「一斉回転」と呼ぶ。しかし、一般の材料の磁気構造の遷移過程は、はるかに複雑な非整合的過程を経て起こる。
- 静磁的(誘導電流の時間変化がない)現象ではマクスウェル方程式は  $\nabla \times \mathbf{H} = 0$ 、 $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  となる。
- その場合磁気ポテンシャルを  $\varphi_m$  と書くと、 $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ 、 $\mathbf{H} = -\nabla\varphi_m$  の関係から、 $-\nabla^2\varphi_m + \nabla \cdot \mathbf{M} = 0$  となる。
- 磁荷密度は  $\rho_m = -\nabla \cdot \mathbf{M} = -\nabla^2\varphi_m$
- 表面での境界条件から表面では  $\rho_m = \mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_n$  が導かれる。

13

# マイクロマグネティックスで用いられるエネルギーの式

## 基本的な事項(つづき)

- 磁性体内部の磁区構造は全エネルギーを最小化するように決定される。エネルギーに寄与する項として以下の6項を含む。

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{ex} + \varepsilon_a + \varepsilon_d + \varepsilon_Z + \varepsilon_{stress} + \varepsilon_{ms}$$

各項はそれぞれ、交換相互作用、磁気異方性、反磁界、外部磁界、外部応力、磁歪に起因するエネルギーを表す。

- 応力と磁歪の項を無視すると全エネルギーは磁性体の全体内にわたる積分として以下のように表記される。ここで、 $A$  は交換スティフネス。

$$\varepsilon_{tot} = \int \left\{ A \left( \frac{\nabla \mathbf{M}}{M_s} \right)^2 - K_1 \sin^2 \theta - \dots - \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \right\} d^3r$$

$(\nabla \mathbf{M}/M_s)^2$  は磁化の単位ベクトル  $\mathbf{e}_M$  の  $x, y, z$  方向の勾配の二乗の和である。

$$\left( \frac{\nabla \mathbf{M}}{M_s} \right)^2 = \left( \frac{\partial \mathbf{e}_M}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \mathbf{e}_M}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \mathbf{e}_M}{\partial z} \right)^2$$

14

# 交換スティフネス

スピン間の交換結合と結晶格子の情報を用いて強磁性結合を物質ごとに評価するのは面倒 ⇒ 強磁性体を連続媒体とみなしてどんな物質にも適用できる汎用性のある取り扱いができるようにする。

磁化が局所的に方向を変えて捻じれた磁気構造が現れた際の位置  $\mathbf{r}$  におけるエネルギーの増加分を

$$\partial E_{ex}(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) \nabla \mathbf{e}_M(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r})}{M_s} \right)^2$$

と表現し、係数  $A(\mathbf{r})$  を交換スティフネスと呼ぶ。

多くの場合、簡略化のため位置および方向によらず一定として  $A$  と書く(ただし、正方晶では  $A$  の異方性を考慮すべき)。

15

# 交換結合パラメータと交換スティフネスの関係

格子定数を  $a$  (単位はm)、単位胞内の原子数を  $n_{cell}$ 、最近接原子間の交換結合定数を  $J_{ex}$  (単位はジュール) とすると、

$$A = \frac{n_{cell} J_{ex} S^2}{a} \quad \text{この式については、あとで説明します。}$$

キュリー温度との関係は最近接原子数を  $Z$  とすると

$$T_C = \frac{2Z J_{ex} S(S+1)}{3k_B} \quad \text{から、}$$

$$A = \frac{3n_{cell} S}{2Z(S+1)} \cdot \frac{k_B T_C}{a} \approx \frac{1}{8} \frac{k_B T_C}{a} \quad (\text{S=1, 単純立方格子の場合})$$

赤文字部分を訂正  
Sの値に依存する。原子磁気モーメントの場合、合成スピンの値に注意を要す。

16

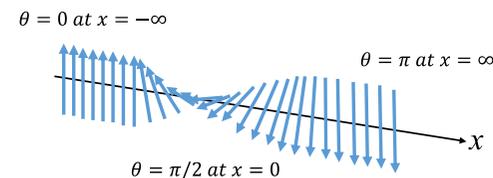
# 磁気的特性長 (1)磁壁の厚み

## 磁壁の構造 (180度磁壁 (ブロッホ磁壁) の場合)

磁壁の中では交換エネルギーと結晶磁気異方性エネルギーとが競合している。 $x$ 方向に垂直な180度磁壁のエネルギーは単位面積当たり、

$$E_{dw} = E_{ex} + E_K = \int \left[ A \sin^2 \theta \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + K_1 \sin^2 \theta \right] dx$$

$\theta$ は磁壁面の法線と磁化ベクトルがなす角度(ブロッホ角)。ブロッホ壁は $\theta = \pi/2$



## ブロッホ磁壁の構造

全エネルギーを最小化する条件式は

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (K_1 \sin^2 \theta) - 2A \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = 0$$

積分  $\int F(x, \theta(x), \theta'(x)) dx$  を最小化する問題は、オイラー(Euler)の方程式と呼ばれる下記方程式を解くことと同じ:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial \theta' x} \right) = 0$$

$$K_1 \sin^2 \theta = A \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2, \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \sqrt{\frac{K_1}{A}} \sin \theta \text{ となるので}$$

エネルギー最小となる解は

$$x = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \int_0^\pi \frac{d\theta}{\sqrt{\sin \theta}} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \ln \tan \left( \frac{\theta}{2} \right)$$

$$\therefore \tan \frac{\theta}{2} = e^{x/\sqrt{A/K_1}}$$

J.M.D. Coey, "Magnetism and Magnetic Materials," Cambridge University Press 2010 より引用

## ブロッホ磁壁の構造

$$\theta(x) = 2 \tan^{-1} \left( \exp \frac{\pi x}{\delta_w} \right)$$

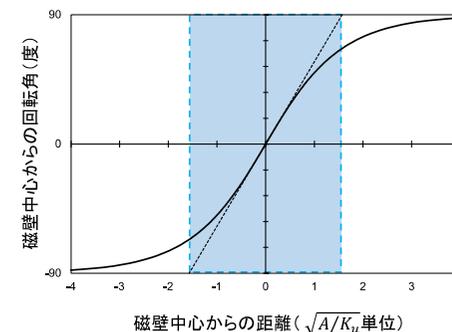
ブロッホ型の磁壁(180度磁壁)の厚み

$$\delta_B = \pi \sqrt{A/K_u} = \pi l_{dw}$$

$A = 8 \mu\text{J/m}$ ,  $K_u = 4.5 \text{ MJ/m}^3$  とすると、  
4.2nm ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  @RT)

磁壁のエネルギー

$$\gamma_w = 4 \sqrt{AK_u}$$



この図では磁壁中央で回転角が零となる座標変換を行っている。磁壁幅は磁壁中央での $\theta$ の変化率で180度回転すると考えた場合に相当する。

## 有限温度（熱揺らぎがある場合）の磁壁（熱平衡状態）

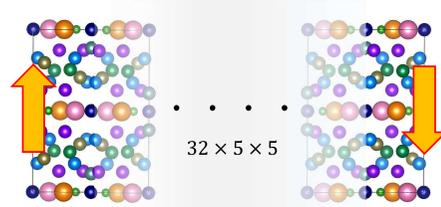
ハミルトニアンを交換エネルギー、外部磁界による静磁気エネルギー、結晶磁気異方性エネルギーの和として構成し、以下のように表現する。

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i < j} S_j^x S_i^x S_j \cdot e_j - \mu_0 \sum_i m_i e_i \cdot \mathbf{H}_{ext} - \sum_{i \in TM} D_i^A (e_i^z)^2 + \sum_{i \in RE} \sum_{l=2,4,6} \tilde{\theta}_l^i A_{l,i}^m \langle r^l \rangle_i \hat{O}_{l,i}^{m_l}$$

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bについて磁化のz成分と横方向成分の熱平均値をモンテカルロシミュレーションにより計算 (gμ<sub>B</sub>等を省略)

$$M_z(x) = \frac{1}{N_x} \sum_j S_j^z$$

$$M_{xy}(x) = \sqrt{M_x(x)^2 + M_y(x)^2}$$



Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (NdのJ=9/2)  
x/a = i<sub>a</sub>の位置のユニットセルの磁化成分を計算 (N<sub>x</sub>はユニットセル内の原子数)

21

## 有限温度（熱揺らぎがある場合）の磁壁

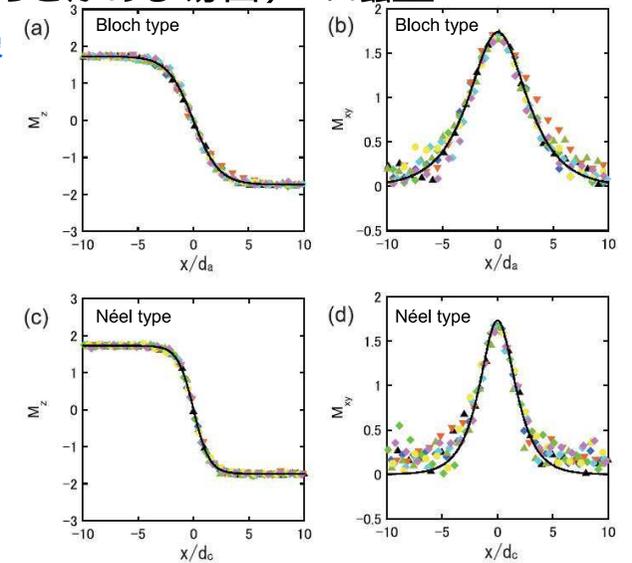
### 西野正理らによる原子描像の計算 スナップショット

(実線は熱揺らぎのないマイクロマグネティクス理論の磁化分布の関数)

$$m_x(x) = -m(T) \tanh(x/l_{dw})$$

$$m_x(x) = m(T) \cosh^{-1}(x/l_{dw})$$

M. Nishino, Y. Toga, S. Miyashita, H. Akai, A. Sakuma, and S. Hirose, "Atomistic-model study of temperature-dependent domain walls in the neodymium permanent magnet Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B," Phys. Rev. B 95 (2017) 094429. ©APS, used by CCAL4.0



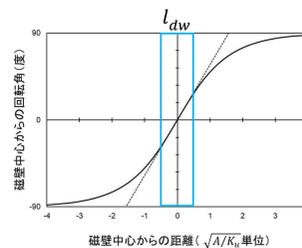
22

## 磁壁特性長 (l<sub>dw</sub>) と交換長 (l<sub>ex</sub>)

磁壁特性長 = 磁壁厚みの1/π

$$l_{dw} = \sqrt{A/K_u}$$

磁壁内で磁化の回転角が位置とほぼ直線的に相関している区間の長さ  
(ハード磁性体では、こちらを交換長と呼ぶこともある)



交換長 = 交換エネルギーと静磁気エネルギーの比の平方根

$$l_{ex} = \sqrt{A/\mu_0 M_s^2}$$

ソフト磁性体の磁化方向が相関している長さ

磁気硬さ指数 κ

$$\kappa = \frac{l_{ex}}{l_{dw}} = \sqrt{\frac{K_u}{\mu_0 M_s^2}}$$

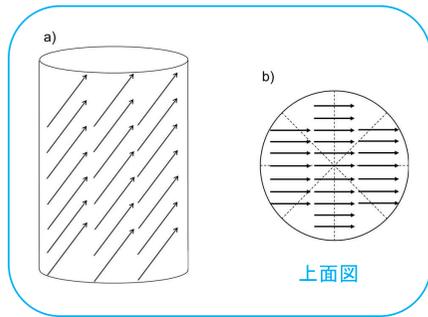
23

## 磁気的特性長 (2)磁化の一斉回転の臨界径

24

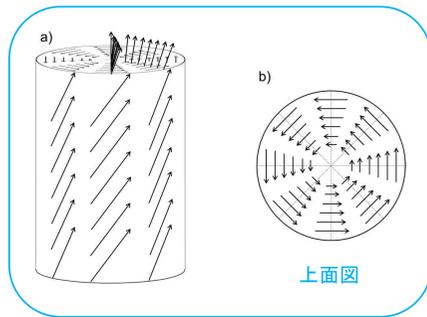
# 磁化の一斉回転の臨界径

よく知られているStoner-Wohlfarthの理論では一斉回転モードが仮定されている。  
一斉回転モードの臨界径をカーリングモードとのクロスオーバーの粒子径として求める。



一斉回転モード

側面に磁極が現れる分、静磁気エネルギーを損する ( $\propto N_{\perp} M_s^2$ )。



カーリングモード

側面に磁極は現れないが、径方向に磁化のねじれが生ずる分、交換エネルギーを損する ( $\propto A \cdot R^2$ )。

# カーリングモードの臨界磁界

長い強磁性体円柱のカーリングモードの磁化分布を決める方程式は

$$2A \left[ \frac{d^2\theta(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\theta(r)}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \theta(r) \right] - (2K_1 - \mu_0 H_{ext} M_s - N_{\parallel} \mu_0 M_s^2) \theta(r) = 0$$

その解は

$$\theta(r) = \theta_0 J_1 \left( r \cdot \left( \frac{\mu_0 H_{ext} M_s + N_{\parallel} \mu_0 M_s^2 - 2K_1}{2A} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

これを  $x$  と置く

境界条件  $dE(\theta)/d\theta|_{r=R} = 0$  から、 $J_1'(x) = 0$

$J_1'(x) = 0$  となる最初の解から、磁化反転の臨界磁界は

$$H_0 = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - N_{\parallel} M_s + \frac{2A}{\mu_0 M_s} \left( \frac{1.84}{R} \right)^2$$

第一種第一次のベッセル関数  $J_1(x)$  は  $\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \left(1 - \frac{1}{x^2}\right)y = 0$  の解

境界条件はパラメータの微小変化に対してエネルギーの変化率が零となる条件なので、左記に修正します(下記論文とは少し異なります)。

$J_1'(x) = 0$  の正の最小根は  $x \cong 1.84$

H. Kronmüller, Materials Science and Technology.

©2019Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaa.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527603978.mst0460>  
(Open Access)

# 一斉回転モードの臨界径

一斉回転モードとカーリングモードの臨界磁界は<sup>[1]</sup>

$$H_0^{coh} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} + (N_{\perp} - N_{\parallel}) M_s$$

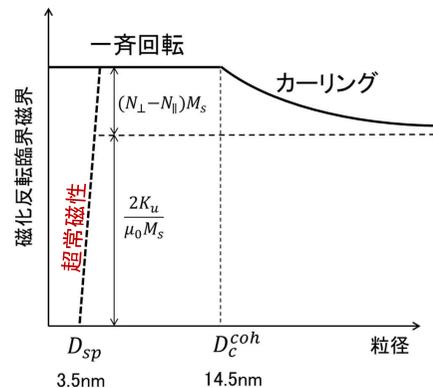
$$H_0^{curl} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - N_{\parallel} M_s + \frac{2A}{\mu_0 M_s} \left( \frac{1.84}{R} \right)^2$$

カーリングモードとのクロスオーバーは

$$D_c^{coh} = 2R_c = 3.68 \left( \frac{2A}{N_{\perp} \mu_0 M_s^2} \right)^{1/2}$$

で起こる。  $l_{ex}$  の定数倍になっている。

[1] H. Kronmüller, Materials Science and Technology.  
©2019Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaa. (Open Access)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527603978.mst0460>



$D_c^{coh}$  数値は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  針状粒子の場合  
 $A=8\text{pJ/m}$ ,  $M_s=1.28\text{MA/m}$ ,  $N_{\perp}=0.5$

# 超常磁性(super paramagnetism)の臨界径

微小粒子の磁化が結晶磁気異方性によるエネルギーバリアを無磁場の状態でも熱緩和で自然に超える最大の粒子体積  $V$  を粒子径(直径)に換算したもの

アレニウスの熱緩和式  $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{F_B}{k_B T}\right)$

エネルギーバリア  $F_B = K_u V$

緩和時間と試行周期との比  $\tau/\tau_0 = 10^{11}$  ( $\tau \cong 1\text{sec}$ )

約1秒以内に緩和が起こるときエネルギーバリアと熱エネルギーの比  $\frac{K_u V_{sp}}{k_B T} = e^{11} = 25.3$

超常磁性の臨界径(直径)  $D_{sp} \cong 3.6 \left( \frac{k_B T}{K_u} \right)^{1/3}$   $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  では約3.5nm

# 磁気的特性長

## (3)単磁区粒子臨界径

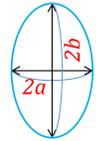
29

## 単磁区粒子臨界径

単磁区粒子臨界径は孤立した単結晶多磁区粒子と単磁区粒子のエネルギーが拮抗する粒子半径として定義される。

孤立した単磁区粒子の静磁気エネルギー

$$E_1 = \frac{1}{2} \mu_0 N_{\parallel} M_s^2 \cdot \frac{4\pi}{3} a^2 b$$



この粒子が中央で180度磁壁を挟んでふたつの磁区に分かれた状態では静磁気エネルギーが $E_1$ の $\alpha$ 倍になり、磁壁エネルギーが加わる

$$E_2 = \pi a b \gamma_w + \alpha E_1 \quad (\alpha < 1)$$

$E_1 = E_2$ となる粒子の直径は

$$D_c^{sd} = 2a = \frac{3\gamma_w}{\mu_0(1-\alpha)N_{\parallel}M_s^2}$$

30

## 単磁区粒子臨界径と保磁力

- 単磁区粒子臨界径はゼロ磁界下で孤立粒子における単磁区状態と2磁区状態のエネルギーが釣り合う粒子径。
- 単磁区粒子臨界径は保磁力とは**無関係**。
- 熱活性過程がないという仮定の下では、孤立粒子の保磁力が最大となるのは、一斉回転モードの臨界径以下のとき。
- 熱活性化過程がある場合は逆磁区核生成磁界への粒子径の影響を見積もる必要がある。

31

## 単磁区粒子臨界径

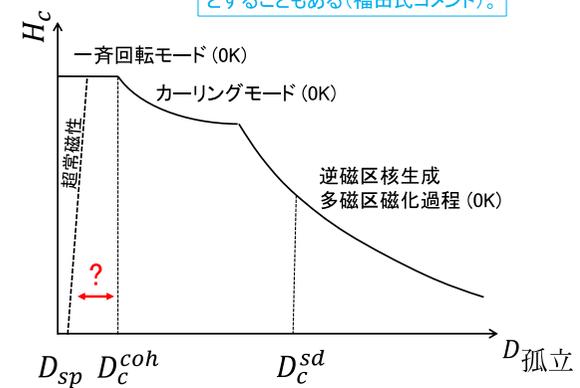
$a = b, \alpha = 1/2, N_{\parallel} = 1/3$ とすると

$$D_c^{sd} = \frac{18\gamma_w}{\mu_0 M_s^2} = \frac{72\sqrt{AK_1}}{\mu_0 M_s^2}$$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ では 約210nm  
(球形粒子の場合)  
孤立粒子の形状に依存

有限温度での逆磁区核のサイズはどの程度か?

$D_c^{sd}$ の導出方法には別法もあり、  
 $D_c^{sd} = \frac{15\gamma_w}{\mu_0 M_s^2}$   
とすることもある(福田氏コメント)。



本図は概念図

32

## 臨界径数値 (単位はnm) (キュリー温度から算出したAの値を使用)

安定/準安定 (室温)	物質	$\delta_B$	$l_{dw}$	$l_{ex}$	$D_{sp}$	$D_c^{coh}$	$D_c^{sd}$
安定物質	Fe	43	14	1.6	16	12	13
	Ni	111	35	4.5	34	33	42
	Co	16	5.1	2.3	7.1	17	74
	Li <sub>0.5</sub> FeNi	14	4.6	2.4	7.5	17	88
	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	13	4.1	5.7	8.2	42	570
	MnBi	6.4	2.0	4.0	4.9	30	570
	FePt	2.7	0.9	1.8	3.1	13	260
	SmCo <sub>5</sub>	2.9	0.9	4.0	2.2	29	1200
	Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	6.9	2.2	3.6	3.9	27	440
	Y <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	8.5	2.7	2.2	5.6	16	130
	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	6.3	2.0	2.3	5.1	17	200
	Pr <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	3.7	1.2	2.0	3.2	15	250
	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	4.1	1.3	2.0	3.4	15	220
	Dy <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	4.6	1.5	4.6	3.6	34	1050
	Tb <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	3.8	1.2	5.0	3.2	37	1500
	YFe <sub>11</sub> Ti	9.7	3.1	3.0	6.0	22	210
	SmFe <sub>10</sub> V <sub>2</sub>	3.0	0.9	4.5	2.6	33	1600
	SmFe <sub>11</sub> Ti	5.0	1.6	3.0	3.7	22	410
準安定物質	Sm(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>12</sub>	5.6	1.8	2.4	3.5	17	220
	Sm(Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> ) <sub>12</sub>	5.4	1.7	2.2	3.7	16	210
	SmFe <sub>12</sub>	4.8	1.5	2.1	3.7	15	200
	NdFe <sub>12</sub> N	5.0	1.6	2.5	3.3	18	270
	NdFe <sub>11</sub> TiN	3.6	1.1	2.3	3.1	17	330
	$\tau$ -MnAl	7.9	2.5	4.0	4.8	30	470
	Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	2.9	0.9	2.7	2.3	20	550

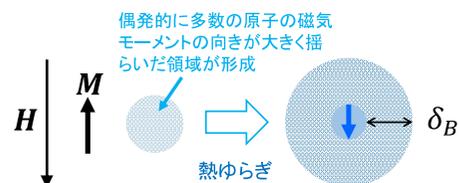
33

## 逆磁区核の大きさ

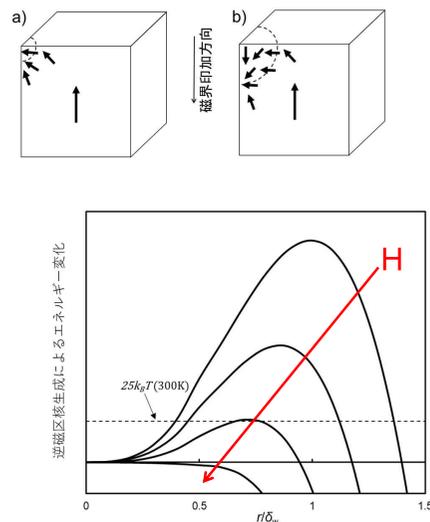
34

## 逆磁区核生成の臨界径

逆磁区核の生成には  
磁壁構造の生成が伴う。



磁壁厚み $\delta_B$ の磁壁で囲まれた球状の反転核が生成するときの各生成エネルギーのサイズ依存性の概念図



35

## 補足: 前ページのグラフの説明

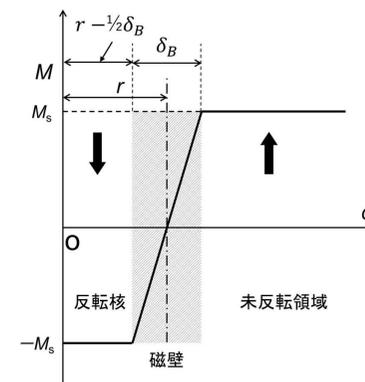
印加磁界による磁壁の生成に伴うエネルギー変化を磁壁エネルギーの増加と磁化回転に伴う静磁気エネルギーの低下の和とし、  
おおむね磁化が回転し始めた領域の表面積に比例し、磁壁に囲まれた逆磁区の中心核が現れた後は、その体積 $V_c$ に比例して印加磁界による静磁気エネルギーの低下が加わると考えると、

$0 \leq r < \delta_w/2$  のとき

$$\Delta E_n = 4\pi r^2 \left( \frac{2r}{\delta_w} \right) [\gamma_w + M_s \delta_w \mu_0 (M_s - H)]$$

$\delta_w/2 \leq r$  のとき

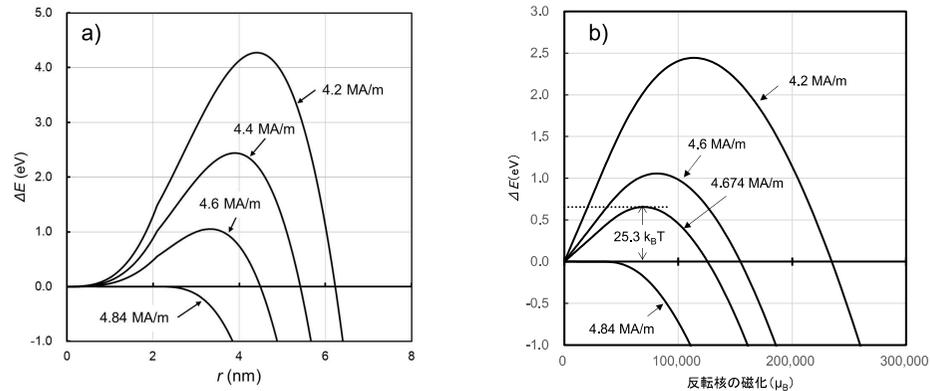
$$\Delta E_n = 4\pi r^2 (\gamma_w + \delta_w \mu_0 M_s H) + M_s \frac{4\pi \left( r - \frac{1}{2} \delta_w \right)^3}{3} \mu_0 (M_s - 2H)$$



36

## 補足: 前頁の計算をNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bにしてみた結果

磁化反転核のspin構造モデルが正しくないため正確ではないが、異方性磁界未満の印加磁界でも逆磁区核生成が起こり得ることを示唆している。  
原子描像のより正確な計算と、活性化体積については次回議論する(予定)。



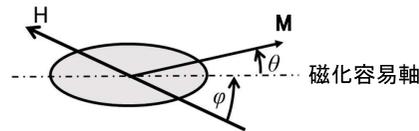
37

## 保磁力の理論モデル

38

## ストーナー・ウォルファース(S-W)モデル

孤立単結晶粒子の磁化が**一斉回転**する場合を扱う。



一斉回転モードでは、交換エネルギーの寄与は現れない(  $A(\nabla\theta)^2 = 0$  )。

結晶磁気異方性の寄与は

$$W_K = K_1(\sin\theta)^2 + K_2(\sin\theta)^4 \quad (\text{修正}) \varphi \rightarrow \theta$$

静磁気エネルギーの寄与は軸方向と垂直方向の反磁界係数を  $N_{\parallel}$ 、 $N_{\perp}$  として

$$W_M = \frac{1}{2}\mu_0 N_{\perp} M_s^2 (\sin\theta)^2 + \frac{1}{2}\mu_0 N_{\parallel} M_s^2 (\cos\theta)^2 - \mu_0 H_{ext} M_s \cos(\varphi - \theta)$$

39

## S-Wモデルのエネルギーバランス

全エネルギー変化は磁気異方性と静磁気相互作用のエネルギー変化

$$E_t = \int \left\{ K_1(\sin\theta)^2 + K_2(\sin\theta)^4 + \frac{1}{2}\mu_0 N_{\perp} M_s^2 (\sin\theta)^2 + \frac{1}{2}\mu_0 N_{\parallel} M_s^2 (\cos\theta)^2 - \mu_0 H_{ext} M_s \cos(\varphi - \theta) \right\} d^3r$$

磁界印加方向を初期磁化と逆方向( $\varphi = \pi$ )とすると、全エネルギーの変化率がゼロとなる平衡は印加磁界が次式を満たす時に実現

$$K_1 \sin 2\theta + 2K_2 (\sin\theta)^2 \sin 2\varphi + \frac{1}{2}\mu_0 (N_{\perp} - N_{\parallel}) M_s^2 \sin 2\theta - \mu_0 H_{ext} M_s \sin\theta = 0$$

40

## S-Wモデルの磁化反転臨界磁界

臨界磁界は $\theta \approx 0$ として $\theta$ の一次まで考慮すると

$$H_0 = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} + (N_{\perp} - N_{\parallel})M_s \quad \text{Stoner-Wohlfarthの式}$$

球状粒子 ( $N_{\perp} = N_{\parallel}$ )では  $H_0 = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}$

長い針状粒子では  $H_0 = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} + \frac{1}{2}M_s$

41

## $K_2$ の項が大きい場合のS-Wモデルの振る舞い 省略

全エネルギーの二次微分

$$\frac{d^2 E_t}{d\varphi^2} = 2K_1(\cos\theta)^2 + 4K_2[3(\sin\theta\cos\theta)^2 - (\sin\theta)^4] - \mu_0 M_s (N_{\perp} - N_{\parallel})\cos 2\theta - \mu_0 M_s H_{ext}\cos\theta$$

の $\theta \approx 0$ での振る舞いは、 $H_{ext} = H_c$ の近傍で

$$\frac{d^2 E_t}{d\varphi^2} |_{\theta \approx 0} \approx 3\theta^2 \left( -K_1 - \frac{1}{2}\mu_0(N_{\perp} - N_{\parallel})M_s^2 + 4K_2 \right)$$

$$K_1 + \frac{1}{2}\mu_0(N_{\perp} - N_{\parallel})M_s^2 < 4K_2 \quad \text{のときは安定平衡} (d^2 E_t / d\theta^2 > 0)$$

コーン型磁気構造

Ref) H. Kronmüller and M. Fähnle, "Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids," Cambridge University Press (2003)

42

## $K_2$ の項が大きい場合のS-Wモデルの臨界磁界 削除

$d^2 E_t / d\theta^2 = 0$ となる臨界磁界は

$$H'_0 = \frac{4}{3\sqrt{6}} \frac{K_2}{\mu_0 M_s} \left[ 2 + \frac{K_1 + \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (N_{\perp} - N_{\parallel})}{K_2} \right]^{3/2}$$

球形の単結晶粒子に対しては

$$H'_0 \approx \frac{8}{9} \sqrt{3} \frac{K_2}{\mu_0 M_s}$$

Ref) H. Kronmüller and M. Fähnle, "Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids," Cambridge University Press (2003)

43

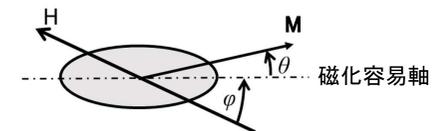
## 保磁力の印加磁界角度に対する依存性 (一斉回転)

粒子の形状を球とすると ( $N_{\perp} = N_{\parallel}$ )、エネルギーの表式は

$$E = K_u \sin^2 \theta - \mu_0 M H \cos(\theta - \varphi)$$

無次元パラメータ

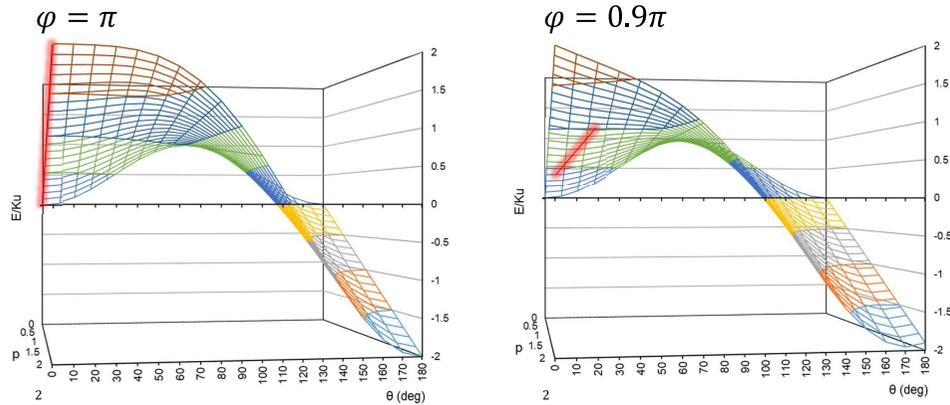
$$p \equiv \frac{\mu_0 M_s H}{K_u}$$



を使ってエネルギー地形図を書いてみる。

44

## 磁場角度によるS-W粒子のエネルギー地形図の変化



印加磁界の方向を変えると異方性エネルギーと静磁気エネルギーが釣り合う磁化の方向が容易軸から外れるとともに、磁化反転が起こる臨界磁界 ( $H_c$ ) が急速に低下。  
 エネルギーの谷と頂点との差 (エネルギーバリア) は磁界が臨界磁界に近づいてもなかなか零にならない。  
 熱揺らぎや外部からの揺籃 (磁界など) があれば磁化の不可逆反転が起こることにも注意。

45

## S-W粒子の磁化反転臨界磁界の磁場角度依存性

釣り合いの条件

以下は近角聡信 著「強磁性体の物理 下」(1984) の記述に従った説明。

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = K_u \sin 2(\theta - \varphi) - \mu_0 M_s H \sin \theta = 0$$

平衡点が不安定となる臨界条件

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = 2K_u \cos 2(\theta - \varphi) - \mu_0 M_s H \cos \theta = 0$$

$p$  を使うと

$$p \equiv \frac{\mu_0 M_s H}{K_u} = \frac{2H}{H_A}$$

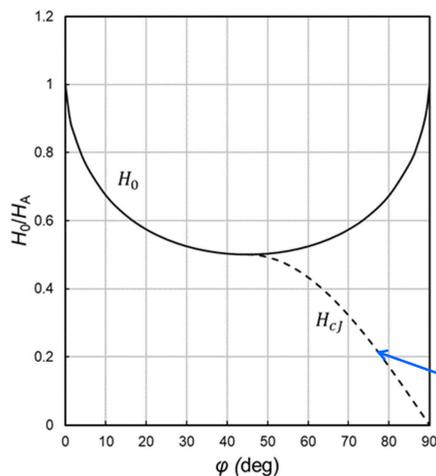
$$\sin 2(\theta - \varphi) = p \sin \theta$$

$$\cos 2(\theta - \varphi) = \frac{p}{2} \cos \theta$$

$$\left. \begin{array}{l} \sin 2(\theta - \varphi) = p \sin \theta \\ \cos 2(\theta - \varphi) = \frac{p}{2} \cos \theta \end{array} \right\} \Rightarrow \sin 2\varphi = \frac{1}{p^2} \left( \frac{4 - p^2}{3} \right)^{3/2}$$

46

## S-W粒子の磁化反転臨界磁界の磁場角度依存性

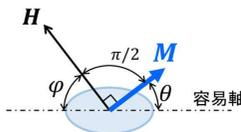


$$p = \frac{2H}{H_A} \quad \frac{H_0}{H_A} = \frac{p}{2}$$

S-Wの式は

$$H_0(\varphi) = \frac{H_0(0)}{\left[ (\cos \varphi)^2 + (\sin \varphi)^2 \right]^{3/2}}$$

$$H_{cJ} = \frac{K_u}{\mu_0 M_s} \sin 2\varphi$$



47

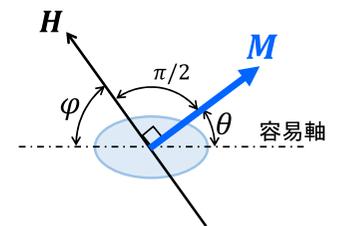
## S-W粒子の $H_{cJ}$ の45度より高角度領域の角度依存性の補足説明

印加磁界方向への磁化の射影が零になる釣り合いの条件は

$$\mu_0 M_s H_{cJ} = K_1 \sin^2 \theta$$

この式からJ保磁力  $H_{cJ}$  が次の式で求められる。

$$H_{cJ} = \frac{K_1 \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} - \varphi \right)}{\mu_0 M_s} = \frac{K_u}{\mu_0 M_s} \sin 2\varphi$$



磁壁ピンギングモデルでも、印加磁界を磁化容易方向から大きく傾いた方向にかけるときは磁化が回転することを忘れてはならない。

48

## S-Wモデルを使った議論における注意点

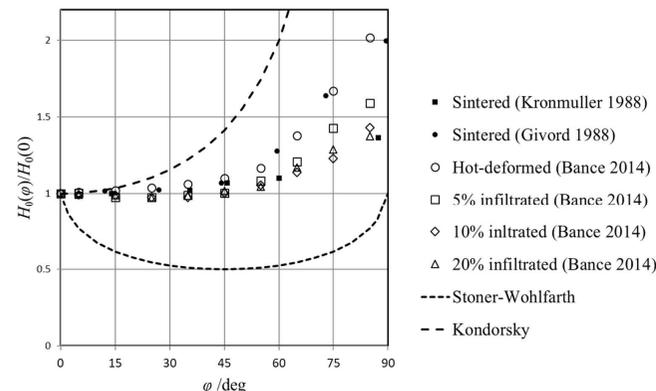
- S-W理論では単結晶微粒子の磁化の一斉回転を仮定し、磁化反転のエネルギー障壁が完全になくなる不安定平衡点を臨界磁界としている。
- 臨界磁界近傍の磁界の下ではエネルギー障壁の高さは非常に小さいが、**磁界**を増してもなかなかなくなる。
- 熱活性化過程や非球形形状の場合の反磁界の影響がある場合は、平衡点が大きく変化する場合があることに注意する必要がある。

(修正)磁化→磁界

49

## 実際の磁石の保磁力の磁場角度依存性

保磁力の印加角度依存性はS-WモデルやKondorskyモデルの単純明快さにより、古くから数多く測定されてきたが、多くの場合、モデルの適用範囲を超えているため、いずれにも従わず、中間的な挙動を見せる。



実験値はNd-Fe-Al-B系焼結磁石 (Kronmüller 1988)<sup>(1)</sup>、Nd-Fe-B系焼結磁石 (Givord 1988)<sup>(2)</sup>、およびNd-Fe-B系熱間加工磁石 (Bance 2014)<sup>(3)</sup>。

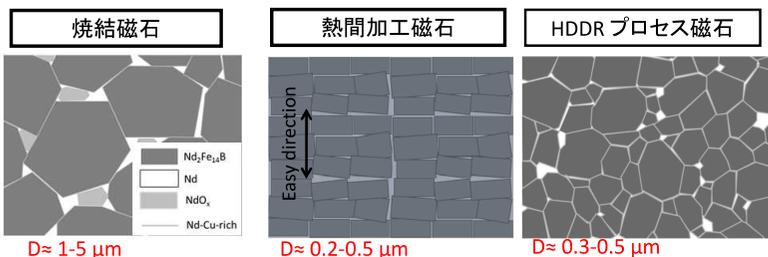
1. Kronmüller 1988: J. Magn. Magn. 74, 291-302
2. Givord 1988: J. Magn. Magn. Mater. 72, 247-252
3. Bance 2014: Appl. Phys. Lett. 104, 182408

50

## 磁壁捕捉 (ピンング) モデル

永久磁石が多結晶組織のバルク材料であることから、単結晶微粒子モデルによる保磁力理論 (S-W理論など) は実際の材料の保磁力を解析するには不十分であることは自明。

Nd-Fe-B系永久磁石の典型的組織 (模式図)

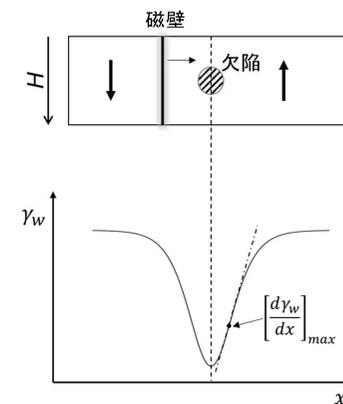


51

## 磁壁捕捉 (ピンング) モデル

材料中の歪、転位、析出物、結晶粒界などの、種々の非一様性 (材料欠陥) は磁気的な非一様性とみなすことができる。それらと磁壁とが相互作用することにより、磁壁の動きがそれらに補足される (ピン止めされる) ことにより、保磁力が発現する。

ここでは粒界などの面欠陥による磁壁捕捉について考察する。



磁壁ピンングの概念図 (捕捉力が引力の場合)

52

## 磁壁捕捉の簡単な理論式

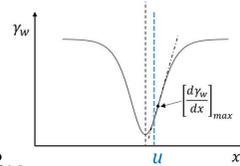
(磁壁に厚みがないとする理論)

磁界Hの下で、面積が $A_w$ の180度磁壁が位置xからuに移動した時のエネルギーは

$$E = A_w \gamma_w(x) - 2M_s A_w H(x - u)$$

磁壁の平衡位置は下記の連立方程式により決まる。

$$\frac{dE}{dx} = A \frac{d\gamma_w}{dx} - 2M_s A H = 0, \quad \frac{d^2E}{dx^2} = A \frac{d^2\gamma_w}{dx^2} = 0$$



エネルギー障壁がゼロとなり磁壁がこの補足サイトを離脱する磁界は

$$H_0 = \frac{1}{2M_s} \left[ \frac{d\gamma_w}{dx} \right]_{max}$$

53

## Kondorsky (コンドルスキー) の式

磁界を磁化方向から角度 $\phi$ の方向に印加する場合は、エネルギー式の磁界依存項に方向余弦 $\cos \phi$ がかかるので、臨界磁界は

$$H_0(\phi) = \frac{1}{2M_s \cos \phi} \left[ \frac{d\gamma_w}{dx} \right]_{max}$$

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}_s = H M_s \cos \phi$$

幅Dの領域で磁壁エネルギーがxの関数として直線的に変化している場合は、その変化幅を $\Delta\gamma$ として、

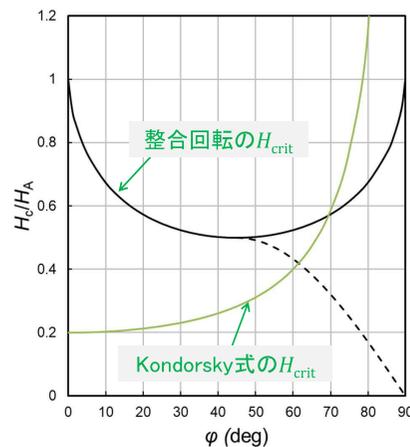
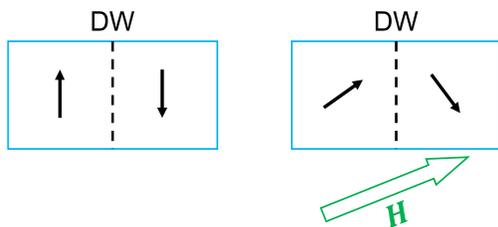
$$H_0(\phi) = \frac{\Delta\gamma}{2DM_s \cos \phi}$$

Kondorsky型の磁界角度依存性

54

## Kondorsky (コンドルスキー) の式の注意点

式のうえでは $\phi$ が大きくなると臨界磁界が $1/\cos \phi$ で発散するが、実際には保磁力が発散することはない。大きな磁界を困難方向に近い方向に印加すると磁化が回転することに注意。



Kondorsky式の $H_{crit}$ が主相の $H_A$ の20%の時の図

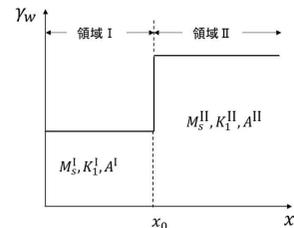
55

## 磁壁の厚みと欠陥のサイズが同程度以下のとき

前頁までの簡単な考察では磁壁の厚みを無視して磁壁エネルギーが磁氣的不均質領域の中で磁壁位置の関数として滑らかに変化すると考えた。近代永久磁石のように、大きな結晶磁気異方性を持つ化合物で磁石を構成する場合には、**磁壁の厚みと結晶粒界や界面などの構造欠陥のサイズが近い**ので、さらに検討をしておく必要がある。

磁気物性値が階段状に変化している場合を考えると、磁気エネルギーは

$$E = \int_{-\infty}^{x_0} \left[ A^I \left( \frac{d\theta^I}{dx} \right)^2 + K_1^I \sin^2 \theta^I - \mu_0 M_s^I H \cos \theta^I \right] dx + \int_{x_0}^{\infty} \left[ A^{II} \left( \frac{d\theta^{II}}{dx} \right)^2 + K_1^{II} \sin^2 \theta^{II} - \mu_0 M_s^{II} H \cos \theta^{II} \right] dx$$



H. Kronmüller, D. Goll, Physica B 319 (2002) 122–126

56

# 階段状境界での磁壁の離脱臨界磁界の計算

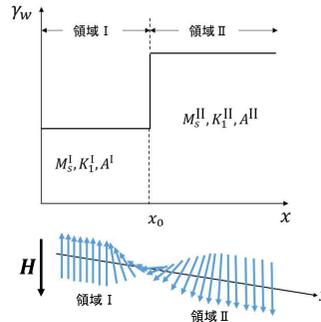
H. Kronmüller, D. Goll, Physica B 319 (2002) 122–126

領域I ( $\theta < \theta_0$ ) で

$$A^I \left( \frac{d\theta^I}{dx} \right)^2 = K_1^I \sin^2 \theta^I - \mu_0 M_s^I H \cos \theta^I + \mu_0 M_s^I H$$

領域II ( $\theta > \theta_0$ ) で

$$A^{II} \left( \frac{d\theta^{II}}{dx} \right)^2 = K_1^{II} \sin^2 \theta^{II} - \mu_0 M_s^{II} H \cos \theta^{II} - \mu_0 M_s^{II} H$$



境界では磁化の傾きに伴う交換相互作用によるトルクが釣り合う条件

$$A^I \left. \frac{d\theta^I}{dx} \right|_{\theta^I=\theta_0} = A^{II} \left. \frac{d\theta^{II}}{dx} \right|_{\theta^{II}=\theta_0}$$

H. Kronmüller, Materials Science and Technology.  
©2019Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA. (Open Access)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527603978.mst0460>

# 階段状境界での磁壁の離脱臨界磁界の計算

以上から、領域 I と II との境界で下記が成立

$$\theta^I = \theta^{II} = \theta_0$$

$$\left( \frac{A^I}{A^{II}} K_1^I - K_1^{II} \right) \sin^2 \theta_0 - H \left( \frac{A^I}{A^{II}} J_s^I - J_s^{II} \right) \cos \theta_0 + \left( \frac{A^I}{A^{II}} J_s^I + J_s^{II} \right) H = 0$$

ただし、

$$J_s^I = \mu_0 M_s^I, \quad J_s^{II} = \mu_0 M_s^{II}$$

磁壁が離脱する臨界磁界を  $\frac{dH}{d\theta_0} = 0$  から求める。

H. Kronmüller and D. Goll, "Micromagnetic theory of the pinning of domain walls at phase boundaries," Physica B319 (2002) 122–126.

# 階段状境界での磁壁の離脱臨界磁界の計算

$$\frac{dH}{d\theta_0} = 0 \quad \text{から} \quad \cos \theta_0^{crit} = - \frac{H \left( \frac{A^I}{A^{II}} J_s^I - J_s^{II} \right)}{2 \left( \frac{A^I}{A^{II}} K_1^I - K_1^{II} \right)} \quad \text{が得られるので、}$$

これをもとの式に代入するとHの臨界値H0は

$$\frac{\left( \frac{A^I}{A^{II}} J_s^I - J_s^{II} \right)^2}{4 \left( \frac{A^I}{A^{II}} K_1^I - K_1^{II} \right)} H_0^2 + \left( \frac{A^I}{A^{II}} J_s^I + J_s^{II} \right) H_0 + \left( \frac{A^I}{A^{II}} K_1^I - K_1^{II} \right) = 0$$

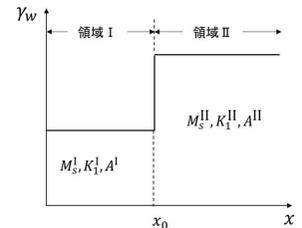
の解として求められることがわかる。

# 階段状境界での磁壁の離脱臨界磁界の計算

領域IとIIの各パラメータの比を

$$\epsilon_A = \frac{A^I}{A^{II}} \quad \epsilon_J = \frac{J_s^I}{J_s^{II}} \quad \epsilon_K = \frac{K_1^I}{K_1^{II}} \quad \text{として、}$$

$$H_0 = \frac{2K_1^{II}}{J_s^{II}} \frac{1 - \epsilon_K \epsilon_A}{(1 + \sqrt{\epsilon_A \epsilon_J})^2} \quad \text{が得られる。}$$



磁壁が離脱する臨界磁界は 領域 II の異方性磁界 よりも常に小さい。

$$2K_1^{II}/J_s^{II} = H_A^{II}$$

H. Kronmüller and D. Goll, "Micromagnetic theory of the pinning of domain walls at phase boundaries," Physica B319 (2002) 122–126.

## Kronmüllerモデルの保磁力式

磁気的にソフトな相がハード相に挟まれた構造モデルにおいて、ソフト相で逆磁区が核生成する場合の臨界磁界を、Kronmüllerらの形式に従って述べる。

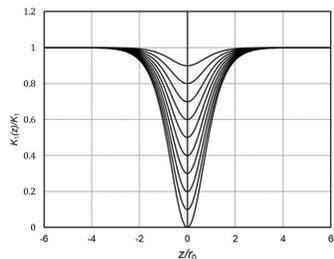
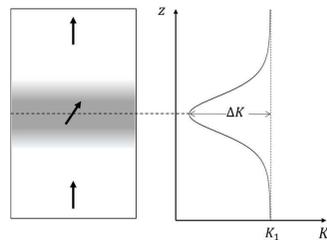
H. Kronmüller, "Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets," phys. stat. sol. (b) 144 (1987) 385-396.

ソフト磁性相を挟んだ部分の磁気のプロファイルが

$$K_1(z) = K_1 - \frac{\Delta K}{\cosh^2\left(\frac{z}{r_0}\right)}$$

に従って滑らかに変化する場合を考える。

右図下段は $K_1(z)$ の $z/r_0$ 依存性。上から順に、 $\Delta K/K_1 = 0.1, 0.2, \dots, 0.9, 1.0$ の場合。



61

## Kronmüllerモデルの逆磁区核発生の臨界磁界

H. Kronmüller, phys. stat. sol. (b) 144,385 (1987)

マイクロマグネティクス方程式 (Euler条件式)

$$2A \frac{d^2\theta}{dz^2} - \left\{ 2K_1(z) - \mu_0 M_s \left( H - H_d + \frac{1}{2} M_s \right) \right\} \cdot \theta = 0$$

の解は

$$H_0 = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \alpha_K - N_{eff} M_s$$

磁化が傾くことによって生じる反磁界  
 $H_s(z) = M_s(1 - \cos\theta(z))$   
 に起因する項

ただし、

$$\alpha_K = 1 - \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta_B^2}{r_0^2} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{4\Delta K r_0^2}{A}} \right]^2 \quad \text{および} \quad N_{eff} = \frac{1}{2} + N_d$$

62

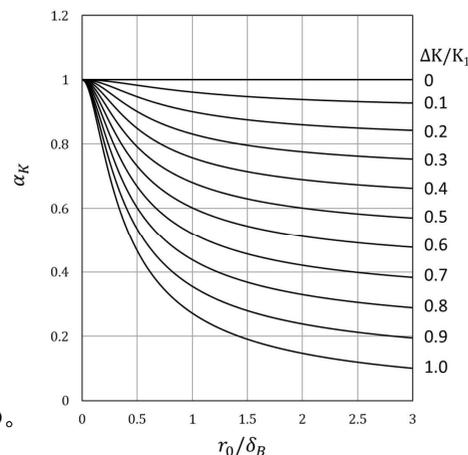
## 係数 $\alpha_K$ の $r_0/\delta_B$ への依存性

磁気異方性が低下した不均質領域の厚みが磁壁幅程度になると、急激に逆磁区核発生磁界が低下する。

右図は

$$\alpha_K = 1 - \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta_B^2}{r_0^2} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{4\Delta K r_0^2}{A}} \right]^2$$

を $A = (\delta_B/\pi)^2 K$ を使って変形し  
 $(\Delta K/K) = 0, 0.1, \dots, 1$  の場合について描画したもの。



63

## Kronmüllerモデルの3つのケース (逆磁区核発生)

1. ソフト磁性相が狭い場合 ( $r_0 < \delta'_w$ ) の場合

$$\alpha_K \approx 1 - \frac{r_0^2}{\delta_B^2}$$

2. ソフト磁性相の厚みが中間的な場合 ( $2\pi r_0 > \delta'_w$ )

$$\alpha_K \approx \frac{\delta_B}{\pi r_0}$$

3. ソフト磁性相が分厚い場合 ( $2r_0 \gg \delta'_w$ )

$$\alpha_K = 1 - \frac{\Delta K}{K_\infty}$$

$K_\infty$ は欠陥から離れた主相内の $K_u$

H. Kronmüller, K.-D. Durst, M. Sagawa, J. Magn. Mater. 74 (1988) 291-302

64

## Kronmüllerモデルの磁壁離脱の臨界磁界

局所の磁壁エネルギー  $\gamma_w(z) = 4\sqrt{AK_1(z)}$  のz方向の最大勾配が磁壁離脱の臨界磁界を与える。(磁壁厚みが不均質層の厚みよりも十分小さい場合)

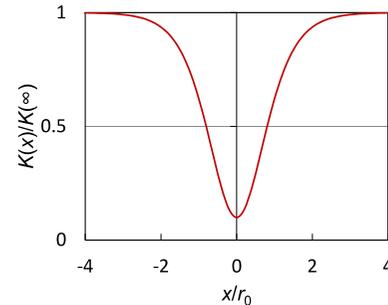
$r_0 > \delta_B$ 、 $\Delta K = 0.9K_1$ の場合について、下記が与えられている。

H. Kronmüller, "Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets," phys. stat. sol. (b) 144 (1987) 385-396.

$$H_0 = \left(\frac{2\delta_w}{3\pi r_0}\right) \frac{2K_1}{M_s} - N_{eff}M_s$$

$$\alpha_{pin} = \frac{2\delta_w}{3\pi r_0} \quad \text{と書くと、}$$

$$H_0 = \alpha_{pin} \frac{2K_1}{M_s} - N_{eff}M_s$$



65

## Kronmüllerモデルの磁壁離脱の臨界磁界

磁壁が面間隔dのn枚の原子層からなる磁気的変質層に補足される場合については (事前配布資料の「非常に薄い磁壁」を「磁壁」に修正)

$$\alpha_{pin} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\pi d}{\delta_w} \sum_i^n \left( \frac{A}{A^{i,i+1}} - \frac{K_1^i}{K_1} \right)$$

$A^{i,i+1}$ はi番目と(i+1)番目の原子面間の交換スティフネス、 $K_1^i$ はi番目の原子面の磁気異方性定数

全ての原子面でこれらのパラメータが同じ場合は、それぞれを  $A'$ 、 $K_1'$ 、 $r_0 = nd$  として

$$\alpha_{pin} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\pi r_0}{\delta_w} \left( \frac{A}{A'} - \frac{K_1'}{K_1} \right)$$

この式は不均質層の厚みが磁壁厚みよりも十分小さい場合に適用できる。

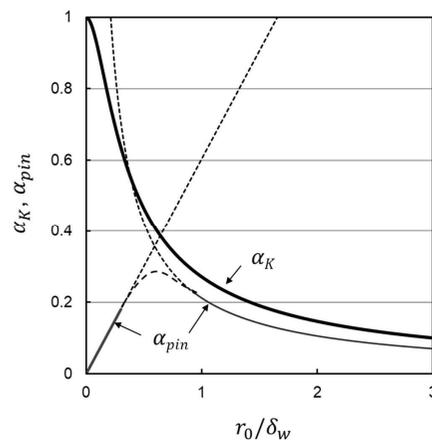
66

## Kronmüllerモデルの磁壁離脱の臨界磁界

- 磁壁離脱の臨界磁界は不均質層の厚みが磁壁厚みと同程度のときに最大となる。
- 同じ不均質層における逆磁区核生成の臨界磁界よりも常に小さい。

### 注意点:

- 今回述べた核生成と磁壁離脱のKronmüllerモデルは2次元モデル。
- S-Wモデルなどと同様に、エネルギーバリアがなくなる磁界を臨界磁界としている。
- 三次元的な反転核の生成を取り扱っていない。



$\Delta K = K_1$ の場合について $\alpha_K$ と $\alpha_{pin}$ の $r_0/\delta_w$ に対する依存性

67

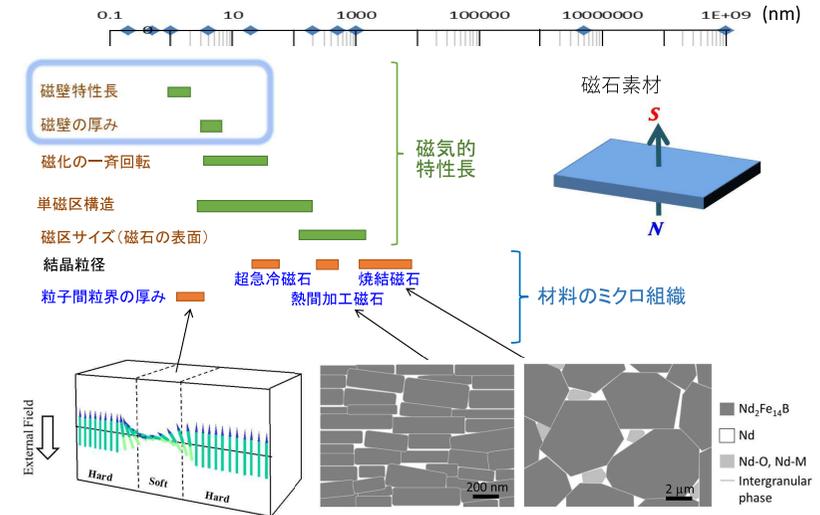
## これまでの議論のまとめ

- S-W理論や磁壁ピンニングモデルにおけるこれまでの議論では、不安定なエネルギー極小点から磁化反転の臨界磁界を決めている。
- 有限温度では熱揺らぎの効果も考える必要がある。⇒ Zenerのべき乗則、飽和磁化の異方性
- 熱活性化過程の効果を考えて、保磁力の議論には、熱エネルギー程度のエネルギー障壁を乗り越える過程を調べる必要がある。
- 磁化反転が始まる領域のサイズは nm あるいはサブnm の範囲である。したがって、その空間分解能で材料の組織を知ることが重要になる。

68

# 永久磁石の組織サイズと磁気特性との関係

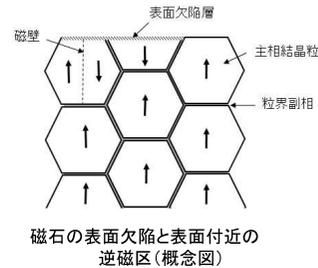
## 永久磁石材料の磁気的特性長と材料組織の特性長



S. Hiroswa, M. Nishino, S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8 (2017) 013002 (Modified)

## バリア部分のプロファイル

磁石表面の欠陥層で生成した逆磁区が材料内部への侵入を阻止するバリアが磁石の保磁力を決定づけている。



バリア部分と考えられるのは

材料	バリア部分	バリア物質	代表的サイズ
Nd-Fe-B (異方性)	粒子間粒界層	「Ndリッチ相」	厚み数nm
2-17型Sm-Co	セル壁層	Sm(Co-Cu) <sub>5</sub> 相	厚み数nm
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub> 粒子	粒子表面層	酸化相等	厚み数十nm?

保磁力に影響を与えるのは主相との界面付近のサブnm~nm領域の磁気物性値のプロファイル

## 材料中の他の結晶粒の磁化状態の影響は?

磁石は数mm、結晶粒径は数百nm~数μm。それなのにnmの領域の議論をしても始まらないのでは?

- バリアを超える磁化過程はnm領域の現象
- バリア部分のnm領域のプロファイルの確率的分布が臨界磁界の分布を生む。
- 結晶中の他の粒子の磁化状態は磁化反転核になろうとしている領域にマクロな影響を与える。
  - ✓ マクロな反磁界(方向は相対的位置関係により変化)
  - ✓ 交換結合によるトルク(磁化の相対的方位関係により変化)

1. サブnm~nm領域の磁化現象を物理的に正しい方法で理解することは重要。
2. その領域の原子レベルの構造と磁気物性値のプロファイルを、それらの分布も含めて解析することも必要。

## 界面近傍のプロファイルに影響を与える因子は?

磁性のプロファイルに影響を与える因子は原子の配列

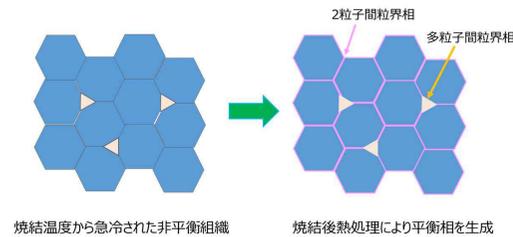
1. 結晶構造(主相とバリア相)
2. 組成(界面)
3. 界面エネルギー

### シャープな界面プロフィールの例

#### Nd-Fe-B磁石

主相とNdリッチ液相が低温まで平衡して存在する。

- 微量Cuなどにより液相との平衡がより低温まで拡大される。
- 微量酸素も主相表面に界面エネルギーの低いNd-O合金層を形成できる。
- 粒界層が過冷却液相として固定される。

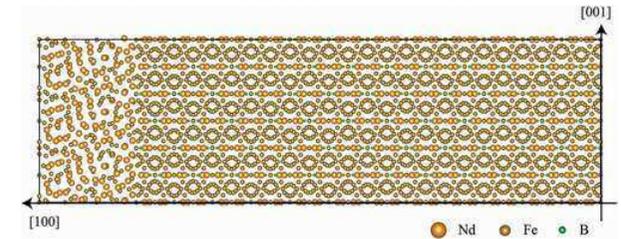


73

## Nd-Fe-B系磁石における相境界

原子オーダーで最表面まで主相の原子配列が乱されない。  
有限温度では原子の熱運動を考える必要があるが、詳細は今後の研究に期待。

### 界面構造の理論計算モデルの例

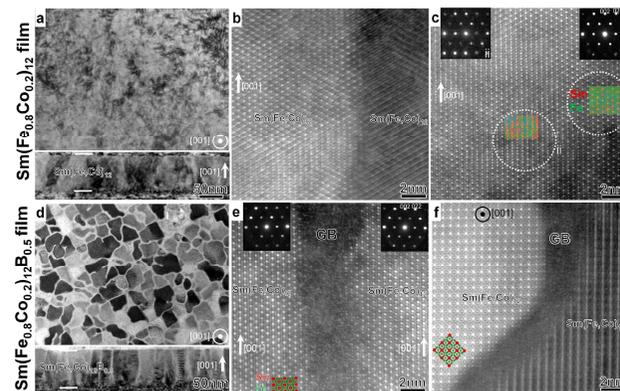


Gohda, Y. (2021). First-principles determination of intergranular atomic arrangements and magnetic properties in rare-earth permanent magnets. *Science and Technology of Advanced Materials*, 22(1), 113–123. <https://doi.org/10.1080/14686996.2021.1877092>  
Open access. Used under a Creative Commons license.

74

## 高保磁力Sm(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>12</sub>薄膜の粒界相

非強磁性粒界層の形成が難しいとされる1-12系Sm-Fe磁石でも、同時スパッタ法で非平衡的に準安定なSm-richな非晶質粒界相を形成すれば、原子尺度で明瞭な界面構造が獲得され、保磁力1MA/mを実現。



H. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, G. Saito, Y.K. Takahashi, D. Ogawa, T. Ohkubo, S. Hirose, M. Doi, T. Shima, K. Hono, *Acta Mater.* 194 (2020) 337-342. Open Access, Used under a Creative Commons licence.

75

## シャープな界面形成がうまくいかない要因は?

バリア相が存在するとして、界面がきれいにできない原因は?  
以下はあくまで一般論ですが...

### 不均化反応 (disproportionation)

例えばR-Fe磁石の粒子表面が比較的低温で酸化するとRが優先的に酸化されてR酸化物と $\alpha$ -Feの微粒子からなる層が粒子表面に形成される。最表面にR酸化物、その下にFe微結晶が主相と接して形成されることが多い。

### エネルギーの高い界面

固液界面では液相の構造に自由度があり主相側に欠陥を生成することなく界面エネルギーが低い界面構造が液相側に形成されやすいのに対して、固相同士の場合は特定の整合関係がある場合を除いて、界面エネルギーの低い原子配列が実現しにくい。その結果、主相側にも多くの欠陥を含む界面層が形成されやすい。

76

## 交換スチフネスの数値について

77

## 交換スチフネス

磁化が局所的に方向を変えて捻じれた磁気構造が現れた際の位置  $r$  におけるエネルギーの増加分を隣接スピン間の交換結合定数を使って書くと、

$$\partial E_{ex} = -2J_{ex}S^2 \sum_{i \neq j} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \quad \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j \text{は各サイトのスピン方向の単位ベクトル}$$

磁性体を連続体と見なして  $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j$  を位置の微分係数を使って偶数項を2次まで取って書き直すと、等軸立方格子の場合は、格子定数を  $a$  として、

$$\begin{aligned} \partial E_{ex} &\approx -2J_{ex}S^2 \sum_{j=1}^Z \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{e}_i \frac{\partial^2 \mathbf{e}}{\partial x^2} \underbrace{(x_i - x_j)^2}_{a_0 = a} + [y, z \text{ について同様}] \right\} \\ &= -2J_{ex}S^2 a^2 \sum_{\alpha=1}^3 \mathbf{e}_M \frac{\partial^2 \mathbf{e}_M}{\partial x_\alpha^2} = 2J_{ex}S^2 a^2 \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial \mathbf{e}_M}{\partial x_\alpha} \right)^2 \end{aligned}$$

$x, y, z$  についての和の意味です。  $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$

78

## 交換結合パラメータと交換スチフネスの関係

格子定数を  $a$  (単位はm)、単位胞内の原子数を  $n_{cell}$ 、最近接原子間の交換結合定数を  $J_{ex}$  (単位はジュール) とすると、単位体積当たりの交換結合エネルギーの変化は

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \frac{n_{cell}}{a^3} \partial E_{ex} = \frac{n_{cell}}{2a} 2J_{ex}S^2 \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial \mathbf{e}_M}{\partial x_\alpha} \right)^2 \equiv A \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial \mathbf{e}_M}{\partial x_\alpha} \right)^2$$

$$A = \frac{n_{cell}J_{ex}S^2}{a} \quad \text{を交換スチフネスと呼ぶ。単位は Joule/m}$$

$A$  とキュリー温度との関係は、 $T_C$  の下記式の  $J_{ex}$  を書き換えると

$$T_C = \frac{2ZJ_{ex}S(S+1)}{3k_B} \quad \text{から、} \quad A = \frac{3n_{cell}S}{2Z(S+1)} \cdot \frac{k_B T_C}{a} \quad \text{事前配布資料の式を訂正しました。}$$

79

## 結晶構造と交換スチフネス ( $T_C$ から見積もる場合)

$$A = \frac{3n_{cell}S}{2Z(S+1)} \cdot \frac{k_B T_C}{a} = C \cdot \frac{k_B T_C}{a} \quad (\text{立方晶系})$$

事前配布資料の式を訂正しました。

$S=1$  (R-Fe化合物のFeの磁気モーメントがおおよそ  $2\mu_B$  なので) とすると、 $C$  は下記表の数値

結晶構造	$n_{cell}$	$Z$	$\frac{3n_{cell}}{2Z}$	$C$
sc	1	6	1/4	1/8
bcc	2	8	3/8	3/16
fcc	4	12	1/2	1/4
$Y_2Fe_{14}B$	14	10.5 <sup>a)</sup>	2	1
$YFe_{12}$	12	11	18/11	9/11

a) J. F. Herbst, Rev. Mod. Phys. 63 (1991) 819.

2-14-1と1-12型化合物については複雑な正方晶構造であり、立方晶系の式はそのまま使えないので、 $a$  は  $a$  軸のセルサイズにします。 $Z$  の取り方にも異論があるかもしれません。さらに...

80

## 交換結合定数の異方性

磁石化合物は一般的に立方晶ではなく、異方性が大きい結晶構造をとる

正方晶化合物では 
$$E_{ex} = A_{\perp} \sum_{\alpha=1,2} (\nabla e_{\alpha})^2 + A_{\parallel} (\nabla e_3)^2$$

hcp格子の化合物では 
$$A_{\perp} = \frac{2J_{\perp} S^2 8\sqrt{3}}{3c} \left( \frac{1}{3} + \frac{c^2}{4a^2} \right)$$

単元素の正確なhcp格子では 
$$A_{\perp} = A_{\parallel} = 4\sqrt{2} \frac{J_0 S^2}{a}$$
  

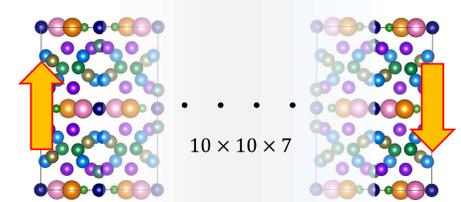
$$\frac{c}{a} = \frac{2}{3} \sqrt{6}$$

81

## 交換スチフネスの第一原理計算例

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの交換スチフネス ( $T > 0\text{K}$ )

Yuta Toga, Masamichi Nishino, Seiji Miyashita, Takashi Miyake, and Akimasa Sakuma, Phys. Rev. B 98, 054418 (2018)



原子画像のスピンモデルを用いて十分大きな系の両端のスピンを反平行にし、両端のスピンが平行な場合からのエネルギー増加(磁壁エネルギー  $E_{dw}$ )を制限モンテカルロ法で計算。

$$E_{dw} = 2\sqrt{A(T)} \int_0^{\pi} \sqrt{E_k(T, \theta)} d\theta$$

から交換スチフネス  $A(T)$  を計算。

$E_k$  は磁気異方性エネルギー

T (K)	$A_x$ (pJ/m)	$A_z$ (pJ/m)
200	15.3	11.8
400	12.2	9.1
600	8.7	6.2

82

## スピン波スチフネスとの関係

- スピン波スチフネスと交換スチフネスの理論式は物理モデルに近い。
- スピン波スチフネスは非弾性中性子散乱によって直接的に計測できる。
- 1副格子に単純化できる場合は低温での磁化-温度曲線からも推定できる(Kuz'minの式)。

スピン波スチフネスは 交換結合パラメータを  $J_{ex}$ 、スピン間の距離を  $a_0$  として

$$D_{sw} = Z J_{ex} S a_0^2 / \delta$$

Z は最近接原子の数、 $\delta$  は次元数 ( $\delta=3$ )

一方、 
$$A = \frac{n_m J_{ex} S^2}{a} = \frac{\delta n_m S}{a a_0^2 Z} D_{sw}$$

単純立方晶で  $g=2$  の場合は

$N = M_s / (g S \mu_B)$  を用いた。

$$A \approx \frac{\delta}{Z} N D_{sw} = \frac{3}{6} \cdot \frac{M_s}{g \mu_B} \cdot D_{sw} = \frac{M_s \cdot D_{sw}}{2 g \mu_B} = \frac{M_s \cdot D_{sw}}{4 \mu_B}$$

この式は等軸立方晶で常に成り立つ。

83

## スピン波スチフネスの計測例

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (交換スチフネスへの変換は立方晶の式(前頁)を使用している)

T (K)	$D_a$ (meVÅ <sup>2</sup> )	$D_c$ (meVÅ <sup>2</sup> )	$D_{av}$ (meVÅ <sup>2</sup> )	$A_a$ (pJ/m)	$A_c$ (pJ/m)	$A_{av}$ (pJ/m)	Ref.
300			100			6.6	[1]
160	332	283	—	18.9	16.2	18	[2]
249	254	208	—	13.7	11.1	13	
347	196	191	—	9.5	9.3	9.4	
442	158	146	—	6.7	6.2	6.5	

- K. Ono, N. Inami, K. Saito, Y. Takeichi, M. Yano, T. Shoji, A. Manabe, A. Kato, Y. Kaneko, D. Kawana, T. Yokoo, and S. Itoh, J. Appl. Phys. 115, 17A714 (2014)
- H. Naser, C. Rado, G. Lapertot, and S. Raymond, Phys. Rev. B 102, 014443 (2020)

$$A_{av} = \sqrt[3]{A_a^2 A_c}$$

84

## 交換スティフネスの第一原理計算例

Sm(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>12</sub>の交換スティフネス(0K)

Taro Fukazawa, Hisazumi Akai, Yosuke Harashima, Takashi Miyake, 469 (2019) 296-301

スピン波分散を計算し、スピン波スティフネスから交換スティフネスを算出

x	D <sub>sw</sub> (meVÅ <sup>2</sup> )	D <sub>a</sub>	D <sub>c</sub>	A (pJ/m)	A <sub>a</sub>	A <sub>c</sub>
0	118	91.6	194	7.21	5.61	11.9
0.1	252	220	332	15.6	13.6	20.5
0.2	324	290	407	20.3	18.1	25.4

85

## 交換スティフネスは見積りかたも数値もいろいろ

磁石化合物は通常、立方晶ではない。2副格子以上を持つ複雑構造なので交換結合定数による記述も簡単ではない。

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

T<sub>c</sub>=586K      A=8 pJ/m

D<sub>sw</sub>=100eVÅ<sup>2</sup>      A=6.6 pJ/m      K. Ono, N. Inami, K. Saito, *et al.*, J. Appl. Phys. 115,17A714 (2014)

D<sub>sw</sub>=196eVÅ<sup>2</sup>      A=9.5 pJ/m      H. Naser, C. Rado, G. Lapertot, and S. Raymond, Phys. Rev. B 102,014443 (2020)

γ<sub>dw</sub>=23.9 mJ/m<sup>2</sup>      A=7.7 pJ/m      K.-D. Durst, H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 59, 86 (1986).

86

## 交換スティフネスに関する議論のまとめ

- 交換スティフネスは局所的な磁化が徐々に方向を変えているところでの交換相互作用のエネルギー増加分を磁化の包囲ベクトルの変化率と関連付けるパラメータである。
- 交換スティフネスは交換結合定数 (J<sub>ex</sub>) と関連付けられる (したがって、分子場係数とも関連付けられる)。
- 交換スティフネスはキュリー温度やスピン波スティフネスの測定値から見積もることができる。
- 交換スティフネスの第一原理計算では局所のねじれ構造 (磁壁やスピン波) のエネルギーを計算して、それらから交換スティフネスを計算する方法が考案されている。
- 立方対称性のない結晶構造 (正方晶など) では交換スティフネスが異方性を持つ。

87

お疲れさまでした

88