

# 磁石材料の保磁力メカニズムと 温度依存性

広沢 哲

1

## Erratum 前回修正稿p.26の再修正: 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 $\theta$ に関して線形化した方程式は

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

その解は

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

これを  $x$  と置く

$$\text{境界条件 } \left. \frac{d\theta(r)}{dr} \right|_{r=R} = 0 \text{ から, } J_1'(x) = 0$$

$J_1'(x) = 0$  となる最初の解から、磁化反転の臨界磁界は

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

H. Kronmüller, Materials Science and Technology.  
©2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527603978.mst0460>  
(Open Access) **26 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  
境界条件を修正前の記述に戻しました(元論文は  $d\theta(r)/dr|_{r=R=0}$  となっており、ミスプリントと思われるので左記に修正(広沢案))。  
 $J_1'(x) = 0$  の正の最小根は  $x \approx 1.84$

## 前回のご質問

① Kronmüllerの式の  $N_{eff}$  が  $(1/2 + N_d)M_s$  となっているが、 $N_{eff}$  が局所的な反磁界だとすると磁石内部では反磁界は1を越えることがあることになる。マイクロマグネティクスでは磁石内部の局所的な反磁界は本当に1を越しているのか。反磁界は磁化や磁界に依存しない形状因子ではないか?

マイクロマグネティクス方程式 (Euler条件式)

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

⇒次ページ

② Givordらの、活性化体積が磁化反転核に育つと言う議論について、活性化体積は磁気余効の磁気粘性係数から計算で出てくるが、その物理的性質および、実態については不明だ。Givordが活性化体積についてマグノンのようなものかと質問された際に、明瞭な回答は無かったと記憶している。この点は現在どのように理解されているのか?

⇒本日の主題の一つ

3

## 回答 Kronmüllerの式のstray field $1/2 M_s$ 項の起源

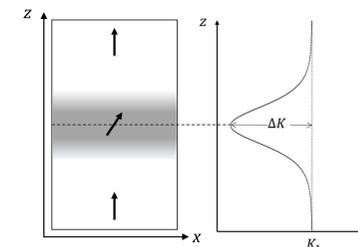
H. Kronmüller, phys. stat. sol. (b) 144,385 (1987)

逆磁区核生成において考慮すべきstray field  $H_s$  (双極子場が起源)として demagnetization field (反磁界)  $H_d$  と磁化の回転に伴って発生する漏洩磁界  $H_{nuc}$  を考える:  $H_s = H_d + H_{nuc}$

$H_d$  は表面磁荷分布によって決定され、 $H_{nuc}$  は磁性体内部の磁化分布によって決まる自己エネルギーの磁界で、反転核の形状によって異なる。  
 $y$  方向に無限に広がり  $x$ - $z$  面内で磁化が回転する場合、核生成に伴うエネルギー変化は

$$\Delta E_t = \int \left\{ A(z) \left[ \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 + \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \right] + K_1 \sin^2 \varphi + (H_{ext} - H_d) \mu_0 M_z \cos \varphi - \frac{1}{2} \mu_0 H_{nuc} M_s(z) \right\} dx dz$$

核内の磁化  $M_s(z) = M_s \cos \varphi(z)$ 、に伴う漏洩磁界は  $H_{nuc,z} = -M_s \cos \varphi(z) + M_s$   
なお、核の  $x$  方向の広がりが磁壁幅程度であれば、 $H_{nuc}$  は無視できる。



4

# 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、鉄副格子の自発磁化の温度依存性、希土類副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。

5

# 保磁力の温度依存性についての実験的知見

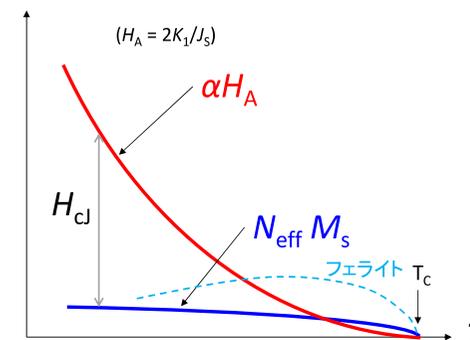
多くの永久磁石について、

$$H_0 = \alpha H_A - N_{eff} M_s$$

によって、保磁力と主相の異方性磁界、および、自発磁化とが関係づけられ、保磁力の温度依存性は主相の  $H_A$  および  $M_s$  と関係づけられる。

前回までに、係数  $\alpha$  のマイクロマグネティックス理論について整理した。

今回は、熱揺らぎの効果を入れるとどのように理解が広がるかについて述べたい。



希土類磁石を想定した概念図

- フェライト磁石では異方性磁界が温度とともに増加する温度範囲がある。
- 本図は 2-17 型 Sm-Co 磁石 には適用できない。

6

# 本講義のポイント

永久磁石の保磁力が異方性磁界の数10%にしかならないという事実は、ブラウン(W. F. Brown, 1904-1983) の逆説と呼ばれている。

一般にはその理由が Fe などの強磁性析出相や主相の構造欠陥などの磁気的に柔らかい欠陥によるものと説明されるが、ここでは熱揺らぎによるエネルギーバリアを超えた緩和過程という視点から保磁力現象を見ることにより、エネルギー障壁の高さと熱エネルギーとの関係を議論する。

エネルギー障壁を超えての準安定状態から安定状態への緩和という観点で見た場合の磁気ヒステリシス、および、微視的な視点で見た熱揺らぎと磁化反転のイメージについて述べた後、磁化反転核形成のエネルギー障壁の性質と保磁力との関係について整理する。

これらを通して、保磁力の温度依存性をよりよく改善するためのヒントを得たい。

7

# 今回の主な参考文献 (Open Accessのもの)

- S. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, T. Hinokihara, I. E. Uysal, T. Miyake, H. Akai, S. Hirose, A. Sakuma, Sci. Tech. Adv. Mater. 22 (2021) 658-682.
- 宮下清二、西野正理、榎 裕太、檜原太一、Ismail Enes UYSAL、三宅 隆、赤井久純、佐久間昭正、粉体および粉末冶金 69 (2022) S126-S146. (上記の日本語訳)
- Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, T. Miyake, npj Comp. Mater. 6 (2020) 67
- 西野正理、宮下清二、日本金属学会誌87(5), 158 (2023)

今回の内容の多くは文部科学省の〈研究拠点形成型元素戦略プロジェクト〉元素戦略磁性材料研究拠点(2012~2021年度)において電子論グループの宮下清二PI(当時 東京大学)のチームにより得られた成果に基づいています。

8

## 本日の内容

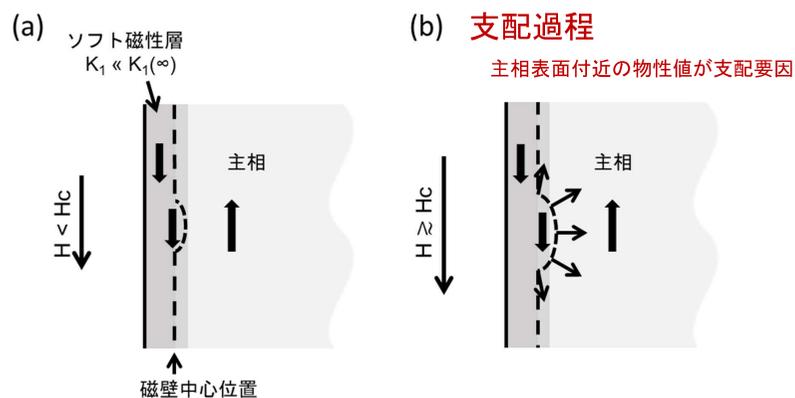
1. 保磁力現象の素過程
2. 緩和過程の現象論
3. 保磁力近傍の磁界下の逆磁区核形成のエネルギー障壁
4. 熱揺らぎと磁化反転過程の可視化
5. エネルギー障壁の磁場依存性
6. 磁化の時間変化
7. 活性化体積と反転核体積の関係
8. 保磁力温度依存性の観点で見た材料組織改善ポイント
9. まとめ

9

## 保磁力現象の素過程

10

### 保磁力を支配している素過程とは？



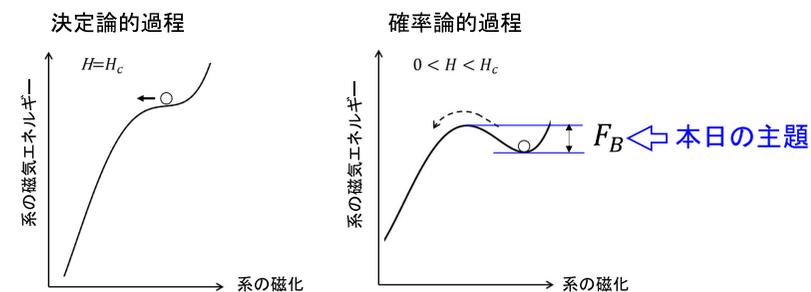
熱ゆらぎによって主相表面での磁壁の厚み程度の微小サイズの体積にわたる磁化反転核が形成される。その大きさは $\delta_B$ 程度の小ささ。

D. Givord, M. Rossignol, V. M.T.S. Barthem, J. Magn. Mater. 258–259 (2003) 1–5.

11

### 決定論的過程と確率論的過程

- 熱活性化過程を考えない場合はエネルギー障壁がなくなると直ちに安定状態に遷移する。⇒ **決定論的過程** (前回の議論)
- 有限温度では有限の待ち時間の間に、熱エネルギーによって有限のエネルギー障壁を超えて準安定状態から安定状態への遷移が起こる確率が存在する。⇒ **確率的緩和過程** (今回の主題)



12

## 緩和の速さ（緩和レート）と緩和時間

多数のスピンの構成される準安定状態にある系がエネルギー障壁を越えてより安定な状態に遷移する速さ

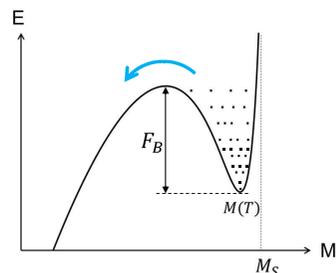
遷移の速さ(レート)  $r$  が系の状態がエネルギー障壁の山の頂上になる頻度に等しいとすると、自由エネルギー障壁の高さを  $F_B$  として、

$$r = f_0 \exp\left(-\frac{F_B}{k_B T}\right) \quad \text{Arrheniusの緩和則}$$

$f_0$  は1秒間の試行回数 ( $\approx 10^{10} \sim 10^{12} \text{s}^{-1}$ )

緩和時間(の平均値)は

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{F_B}{k_B T}\right) \quad \tau_0 = f_0^{-1} (\approx 10^{-10} \sim 10^{-12} \text{s}) \quad 1 \sim 100 \text{ps}$$



13

## 緩和過程の現象論

緩和過程がある時の磁気ヒステリシス

15

## 緩和過程としての磁化反転現象

緩和時間が磁化反転過程を計測する時間スケールになるときの  $\tau/\tau_0$  を  $10^{11}$  とすると

$$F_B = (\ln 10^{11}) k_B T = 25.3 k_B T = 1.05 \times 10^{-19} \text{J} (6.54 \text{eV}) @ \text{室温} (300\text{K})$$

となる時の印加磁界を磁化反転の臨界磁界(保磁力)と見なしている。

緩和時間  $\tau$  を持つ緩和過程に対する一般的な形の式

~~$$M(H, t) = M_S - 2M_S \exp(-t/\tau)$$~~

過渡現象と思えば左記のような表現かもしれないが、緩和時間とエネルギー障壁との関係を理解するにはネール-アレニウス型緩和について学ぶことが必要。

に従って磁化が時間的に変化する。  
(スピンは一種とし、単位体積当たりの飽和磁化を  $M_S$  とする)

14

## 緩和の現象論 基本1 (生き残りの確率)

準安定状態がエネルギー障壁を超えて緩和する(例えば核生成)確率を単位時間当たり  $p$  とすると、

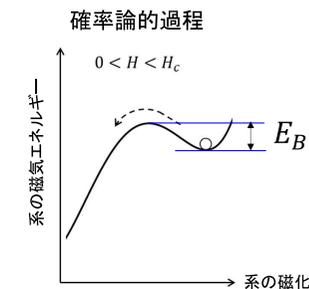
$$p = f_0 e^{-\beta E_B(H)} \quad \beta = (k_B T)^{-1}$$

係数  $f_0$  は単位時間当たりの試行回数 ( $10^{10}/\text{秒} \sim 10^{12}/\text{秒}$ )

時間  $\Delta t (\ll 1)$  内に緩和が起こらない確率は

$$p(\text{生き残り}) = 1 - p\Delta t = 1 - f_0 e^{-\beta E_B(H)} \Delta t \\ \approx \exp(-f_0 e^{-\beta E_B(H)} \Delta t)$$

確率  $p$  は単位時間当たりの量 [ $\text{s}^{-1}$ ] であることに注意。緩和時間と対して定義される「確率」である。



16

## 緩和の現象論 基本2 (磁場掃引)

時刻 $t_0$ から磁界を掃引して $t = t_0 + n\Delta t$ の時間後まで磁化反転せずに生き残る確率を求める。各時間区間 $\Delta t$ の生き残り確率の積となるので、

$$P(t) = [1 - f_0 e^{-\beta E_B(H(t_0))\Delta t}][1 - f_0 e^{-\beta E_B(H(t_0+\Delta t))\Delta t}][1 - f_0 e^{-\beta E_B(H(t_0+2\Delta t))\Delta t}] \dots$$

$$\cong \prod_{m=0}^{n-1} \exp\{-f_0 e^{-\beta E_B(H(t_0+m\Delta t))\Delta t}\} = \exp\left[-f_0 \sum_{m=0}^{n-1} e^{-\beta E_B(H(t_0+m\Delta t))\Delta t}\right]$$

$$\cong \exp\left[-f_0 \int_{-\infty}^t e^{-\beta E_B(H(t'))} dt'\right] \quad \begin{matrix} \Delta t \rightarrow 0 \\ t_0 \rightarrow -\infty \end{matrix}$$

磁界掃引速度を一定とし $v$ と書くと $H = vt$ であり、 $P$ を磁界の関数として

$$P(H) = \exp\left[-f_0 \int_{-\infty}^{H(t)} e^{-\beta E_B(h)} \frac{dt}{dh} dh\right] = \exp\left[-\frac{f_0}{v} \int_{-\infty}^H e^{-\beta E_B(h)} dh\right]$$

$E_B(H)$ の関数形が分かれば、積分を実行してヒステリシスの計算ができる。

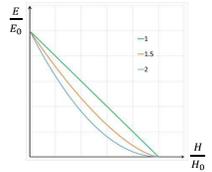
17

## 保磁力近傍の磁界下の逆磁区核形成のエネルギー障壁

19

## 緩和の現象論 基本3 (ネール-アレニウスのヒステリシス)

$E_B$ の磁界依存性として簡単な形  $E_B = E_0 \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^n$



が使われることが多い。 $n = 1$ を採用すると、

$$P(H) = \exp\left[-\frac{f_0 H_0}{v\beta E_0} e^{-\beta E_0 \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)}\right]$$

磁化の値は

$$M(H) = M_S (1 - 2P(H))$$

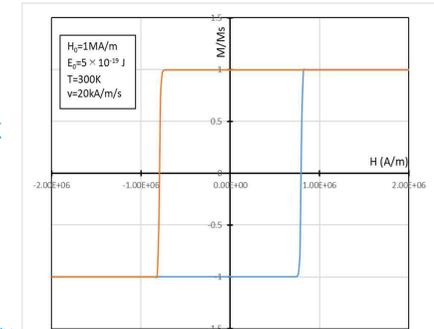
( $H$ を負から正に掃引し $-M_S$ から $+M_S$ に反転する)

Néel-Arrhenius型のヒステリシス

$P(H_c) = 0.5$ となる $H_c$ を導出することもできる(Scharrockの式)。

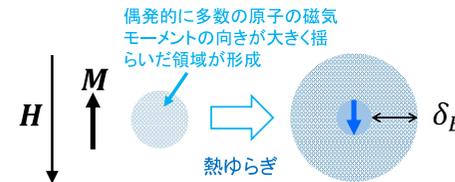
$$f_0 = 10^{10 \sim 12} / s$$

$$\beta \approx 0.25 \times 10^{20} / J \text{ at } 300K$$

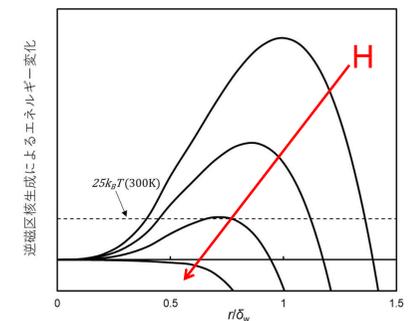


18

## 磁化反転核とエネルギー障壁のイメージ図 (前回)



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



20

# エネルギーバリアの形・大きさの計算方法

エネルギーバリアの形状、高さが材料組織によってどのように影響されるかを知りたい。

## モデル化と計算手法

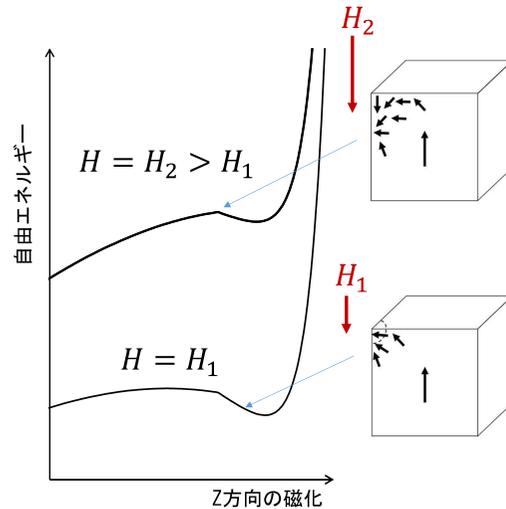
### A) FE法マイクロマグネティクス

組織モデルを構築、計算を実行できる。エネルギー最小経路を探索してエネルギーバリアを求める手法もある。

S. Bance, J. Fischbacher, T. Schrefl, JAP117, 17A733 (2015)

### B) 原子の配列から第一原理的&熱統計力学的に計算する方法

多数の経路の一つを確率的に超えるという物理描像が明確な計算が可能。大きな組織モデル構築は困難。



磁化反転過程のイメージ

# 原子論的なアプローチ

多数の磁気スピン系の磁化反転過程のエネルギー障壁を求める方法

最も基本的な場合として、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの微小単結晶粒子における逆磁区核発生について、宮下、西野、柁らによって開発された方法を紹介します。

参考文献(オープンアクセスのもの)

1. S. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, T. Hinokihara, I. E. Uysal, T. Miyake, H. Akai, S. Hiroswawa, A. Sakuma, Sci. Tech. Adv. Mater. 22 (2021) 658–682.
2. 宮下精二、西野正理、柁裕太、檜原太一、Ismail Enes UYSAL、三宅隆、赤井久純、佐久間昭正、粉体および粉末冶金 69 (2022) S126–S146. (1の日本語訳)
3. Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, T. Miyake, npj Comp. Mater. 6 (2020) 67(1–7).

# 方法論のあらまし

Ref. A) Masamichi Nishino et al. Phys. Rev. B 102, 020413(R) (2020)  
Ref. B) Yuta Toga et al., Phys. Rev. B 94, 174433 (2016)

原子の配列(結晶構造)に基づいた電子系のエネルギー

1. ハミルトニアンを交換エネルギーと結晶磁気異方性エネルギーの和として構成

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i<j} S_j^{ex} S_j \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j - \mu_0 \sum_i m_i \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{H}_{ext} - \sum_{i \in TM} D_i^A (e_i^z)^2 + \sum_{i \in RE} \sum_{l=2,4,6} \tilde{\theta}_i^l A_{li}^m(r^l)_i \hat{\delta}_{li}^{m_l}$$

交換相互作用

鉄サイトの磁気異方性

希土類サイトの磁気異方性

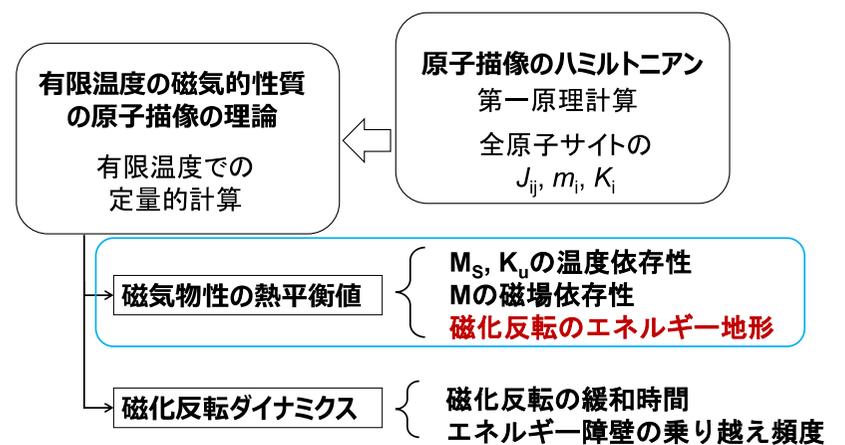
印加磁界による静磁気エネルギー

2. 基底状態(T=0K)のS<sub>i</sub>J<sub>ij</sub><sup>ex</sup>S<sub>j</sub>、m<sub>i</sub>、D<sub>i</sub><sup>A</sup>、を第一原理計算。A<sub>li</sub><sup>m</sup>(r<sup>l</sup>)<sub>i</sub>は実測と合致。

3. (A) 有効磁界に熱ゆらぎをランダムなパルス磁界として加算し、磁気エネルギーを有効磁界と原子磁気モーメントの積として表現し、有効磁界下の原子磁気モーメントの運動をすべてのサイトで計算

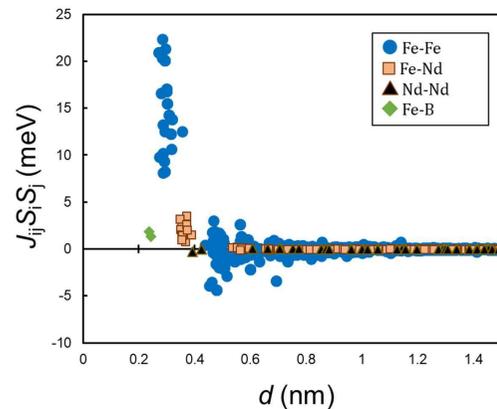
3. (B) 基底状態のエネルギーに基づいてボルツマン分布に従う熱統計量として磁性パラメータ(磁化、異方性などの期待値)を計算

# 原子描像の方法論のあらまし



## Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bにおけるスピン対間の交換エネルギー ( $S_i J_{ij}^{ex} S_j$ )

- 遠距離にあるスピンの数は距離の2乗に比例して増大するので、 $S_i J_{ij}^{ex} S_j$  の絶対値が小さくても無視できない影響を生む。
- 交換結合のカットオフ距離の選択は計算負荷に大きな影響を与える ⇒ 妥協も必要。
- 基底状態で決定された交換パラメータは多くの場合、過大評価されている ⇒ キュリー温度が系統的に実験値からずれる。



$S_i J_{ij}^{ex} S_j$  の原子間距離 (d) 依存性

S. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, T. Hinokihara, I. E. Uysal, T. Miyake, H. Akai, S. Hirose, A. Sakuma, Sci. Tech. Adv. Mater. 22 (2021) 658-682. Supplement

25

## 熱平衡量として磁性パラメータを計算する方法

熱平衡状態における状態*i*の実現確率 $P_{eq}^i$ は正準(カノニカル)分布に従い、

$$P(i)_{eq} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{状態和、または、分配関数}$$

物理量*X*の熱平均値は

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i X(i) e^{-\beta E(i)}$$

モデルのサイズを大きくすると計算コストが膨大になり非現実的 ⇒ モンテカルロシミュレーション

26

## モンテカルロシミュレーションの手法

カノニカル集団の物理量の熱平衡値を重点サンプリングにより計算する。(メトロポリスアルゴリズム)

状態*i*が時刻*t*から*t+Δt*において実現される確率 $P(i, t+\Delta t)$ を決める方程式

$$P(i, t+\Delta t) = P(i, t) - \sum_{j \neq i} W(i \rightarrow j) \Delta t P(i, t) + \sum_{j \neq i} W(j \rightarrow i) \Delta t P(j, t)$$

において、状態*i*から*j*への単位時間当たりの遷移確立 $W(i \rightarrow j)$ が熱平衡の時に

$$P(i)_{eq} W(i \rightarrow j) = P(j)_{eq} W(j \rightarrow i) \quad \text{の釣り合いを実現する。}$$

$$\mathcal{H}(i) \geq \mathcal{H}(j) \text{ なら } W(i \rightarrow j) = 1$$

$$\mathcal{H}(i) < \mathcal{H}(j) \text{ なら } W(i \rightarrow j) = \exp(-\beta(\mathcal{H}(j) - \mathcal{H}(i)))$$

27

## 有限温度における磁化反転の自由エネルギー地形図

Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, T. Miyake, npj Comp. Mater. 6 (2020) 67

$M_z$  の特定の値に対する分配関数(状態和)  $Z(T, M_z)$

$$Z(T) = \sum_{M_z} Z(T, M_z) \quad \text{確率分布は } P(T, M_z) = \frac{Z(T, M_z)}{Z(T)}$$

$$F(T, M_z) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, M_z) \quad \text{磁化 } M_z \text{ を変数とする自由エネルギー地形図}$$

自由エネルギー地形図が印加磁界の効果によりどのように変化するかを調べれば、保磁力を推定することができる。

固定された物理量を実現するには二つのスピンを同時更新して物理量を任意に固定したまま熱揺らぎを取り入れる方法(制限モンテカルロ法)が用いられる。

28

## 自由エネルギーの計算手法 (Wang-Landau法)

Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, T. Miyake, npj Comp. Mater. 6 (2020) 67  
 桐悠太, 宮下清二, まぐね16 (2021) 27

エネルギー障壁の計算には系が取り得る全ての状態の範囲にわたるサンプリングが必要なので、メトロポリス法は不向き。  
 エネルギーの高い準安定状態をサンプリングするため、サンプリングのヒストグラムがフラットになるようにサンプリングを行う。ボルツマン因子に $M_z$ に依存する任意の重み  $w(M_z(\mathbf{R}))$  をかける。(Rはスピンの配置)

新たな確率分布は

$$P(M_z) = \frac{Z(M_z)}{Z} w(M_z(\mathbf{R}))$$

$M_z$ の関数としての自由エネルギーは

$$F(M_z) = -k_B T \ln Z(M_z) = k_B T [\ln w(M_z(\mathbf{R})) - \ln ZP(M_z)]$$

29

## 自由エネルギーの計算手法

Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, T. Miyake, npj Comp. Mater. 6 (2020) 67  
 桐悠太, 宮下清二, まぐね16 (2021) 27

サンプリングされる状態数( $\propto Z(M_z)P(M_z)$ )が一定となるように $w(M_z(\mathbf{R}))$ を調整すると第二項は定数になり、自由エネルギーは

$$F(T, M_z) = k_B T \ln w(M_z(\mathbf{R})) - (\text{定数})$$

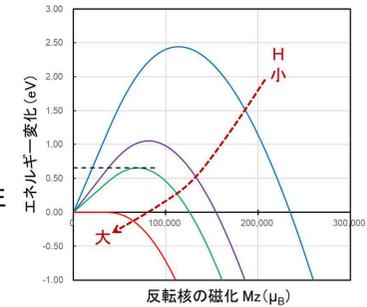
磁化 $M_z$ に対する自由エネルギー地形図の形が求まる。

保磁力は印加磁界を少しずつ変えながら自由エネルギー地形図を計算し、エネルギーバリア $F_B$ の磁界依存性を求め、1秒間で緩和するバリアの高さ

$$F_B = (\ln 10^{-11}) k_B T = 25.3 k_B T$$

となる磁界として求められる。

モデルサイズが数十nm立方なので双極子相互作用を無視した計算を実行し、巨視的な磁石との半定量的比較には巨視的反磁界の補正を取り入れている。

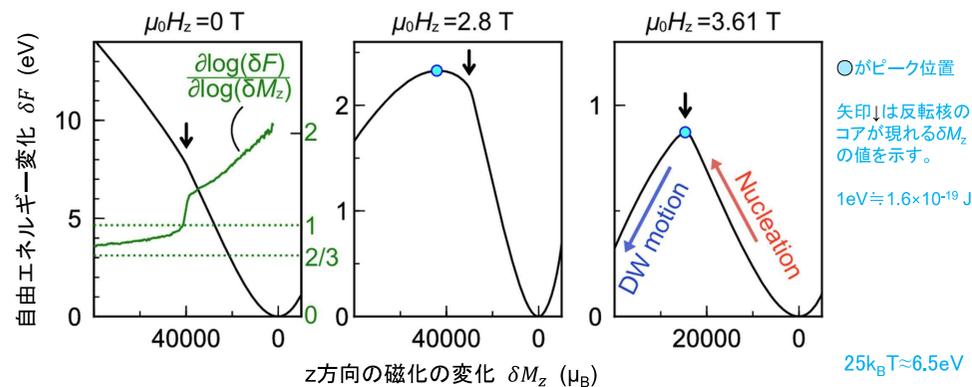


$M_z$ の変化(反転核の磁化)の関数として書いた自由エネルギー地形図の概念図(柵らによるものではありません。)

30

## エネルギーバリアの磁界依存性 (計算例)

Toga(桐)らによるモデルサイズ  $L_x = 24.6$  nm の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶における室温での磁化反転過程のエネルギー地形図の印加磁界依存性(反磁界を無視した計算)



Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, T. Miyake, npj Comp. Mater. 6 (2020) 67

31

## 磁化反転核体積

シミュレーションで求められた $\delta M_z$ の大きさが磁化反転核の磁化であると考え、その体積 $V_n$ は、

$$\Delta M_z = V_n M_s \quad \text{から、室温}(0.46 T_C) \text{でおよそ } 200 \text{ nm}^3$$

この領域の磁化が揺動磁界 $H_f$ 中で持つゼーマンエネルギーは、緩和時間内に熱エネルギーで越えられるエネルギー障壁と等しい。

$$H_f = \frac{F_B(H, T)}{\mu_0 V_n M_s} \Big|_{H=H_c}$$

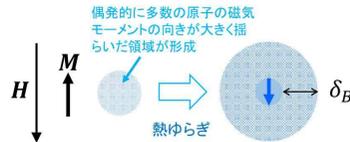
1秒間で準安定から安定状態に緩和できる障壁の高さは

$$F_B(H, T) = 25.3 k_B T \quad \frac{\tau}{\tau_0} = 10^{11} \text{となる障壁高さ}$$

32

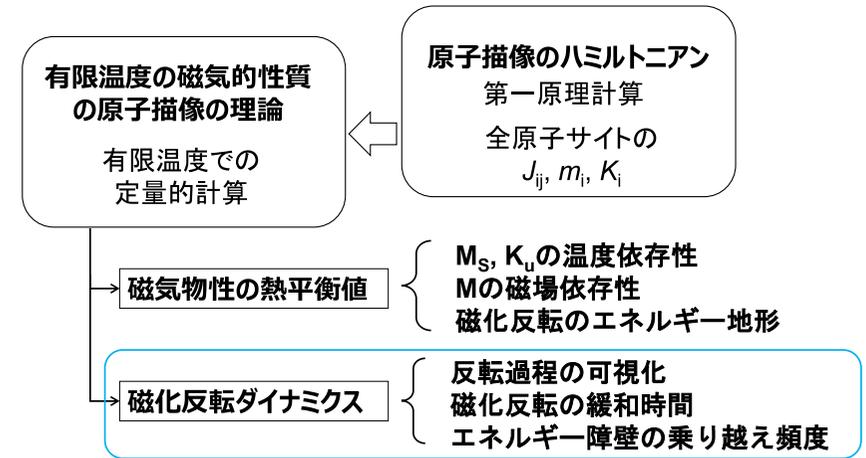
## 磁化反転のエネルギー障壁のまとめ

- 緩和時間が観測時間(例えば1秒)になる時のエネルギー障壁の高さは約  $25k_B T$
- 熱活性化過程によってエネルギー障壁を超える過程を調べるためには、最小エネルギーの経路だけでなく、多数の反転経路のエネルギーから、自由エネルギーを求める必要がある。
- 磁化反転領域が核生成する過程の自由エネルギー地形図は計算可能
- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ における室温での反転核のサイズを反転核の磁化から求めると、約 $200\text{nm}^3$ 程度(球形とすると直径約 $7\text{nm}$ )



33

## 原子描像の方法論のあらまし



34

## 熱揺らぎと磁化反転過程の可視化

## 原子磁気モーメントの集団運動シミュレーション

原子スピンモデルでの原子サイト $i$ の原子磁気モーメントに働く有効磁界 $H_i^{eff}$ は、エネルギーの磁化 $m_i$ に関する偏微分

$$H_i^m = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_i}$$

と熱揺動の効果を用いた磁界、 $\xi_i(t) = (\xi_i^x, \xi_i^y, \xi_i^z)$ 、の和として、

$$H_i^{eff} = H_i^m + \xi_i \quad \xi_i \text{は時間軸上でランダムに方向を変える。}$$

確率的ランダウ・リフシッツ・ギルバート (sLLG) 方程式は Stochastic Landau-Lifschitz-Gilbert 方程式

$$\frac{d}{dt} \mathbf{m}_i = -\frac{\gamma}{1 + \alpha_i^2} \mathbf{m}_i \times (\mathbf{H}_i^{eff} + \xi_i) - \frac{\alpha_i \gamma}{(1 + \alpha_i^2) S_i} \mathbf{m}_i \times [\mathbf{m}_i \times (\mathbf{H}_i^{eff} + \xi_i)]$$

$\gamma$ は磁気回転比 ( $m/(\hbar S) \approx 10^{11} \text{Hz/T}$ )、 $\alpha_i$ はギルバートのダンピング係数 ( $\approx 10^{-1}$ )

35

36

## ホワイトノイズ磁界の振幅について

M. Nishino and S. Miyashita: Phys. Rev. B 91 (2015) 134411.

振幅は熱エネルギー $k_B T$ 、および、各サイトのダンピング係数と磁気モーメントと関連付けられている。

$$D_i = \frac{\alpha_i k_B T}{\gamma m_i}$$

揺動散逸関係を満たし熱平均値を正しく与えるための関係式

- ホワイトノイズを用いると熱揺動の効果が過大に見積られる可能性がある。
- 量子効果のない古典スピン系のモデルとしてキュリー温度近傍(概ね室温以上)の振る舞いや熱平衡値は正しく与えられる。
- $\alpha_i$ をサイトごとに知ることは容易でないので、西野氏は一定値 $\alpha$ として扱っている(その場合、 $D_i$ が $m_i$ に逆比例することになる)。

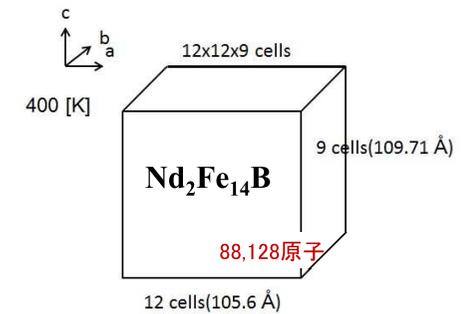
37

## 確率的LLG方程式によるダイナミクスのシミュレーション

### 体積約(10nm)<sup>3</sup>のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B単結晶微粒子における磁化反転

Y. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, T. Hinokihara, T. Miyake, S. Hiroswa, A. Sakuma, Scr. Mater. 154 (2018) 259

- 12×12×9セル
- スピン間の双極子相互作用を無視。
- T=400K (第一計算のT<sub>C</sub>≒870Kなので室温に相当)
- $\mu_0 H = 4T$



Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの最初の原子描像sLLGシミュレーション

38

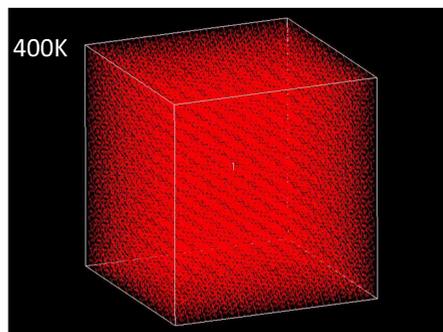
## 核形成の過程

Magnetization reversal in a (10nm)<sup>3</sup> Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B at 400K,  $\mu_0 H = 4T$

12x12x9 cells (c.a., 83 thousand atomic spins)

### 注

- 右動画は一回のシミュレーションサンプルを繰り返し再生している。
- 確率過程なのでシミュレーションサンプルごとに異なる経路、および、タイミングで磁化反転することに注意。



NIMS・西野正理氏によるsLLGシミュレーション(動画は西野正理博士のご厚意による)

手法はS. Miyashita, M. Nishino, et al. Scr. Mater. 154, 259 (2018)

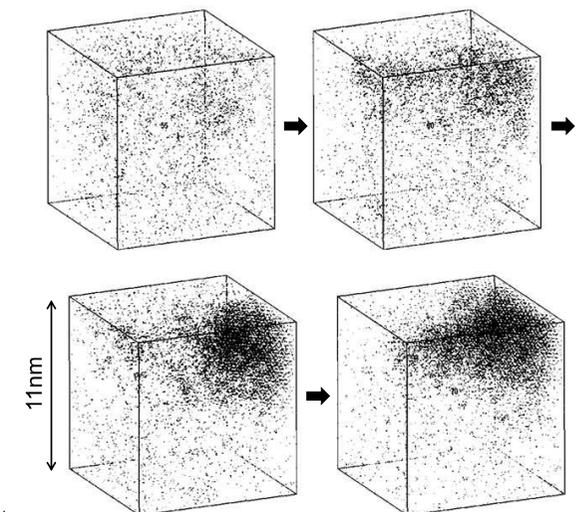
39

## 反転スピンのまとまった核を形成する過程

z成分が反転したスピンだけを抽出

磁化反転が開始する領域(活性化領域)の大きさは数nm

室温、磁界4Tでは一回のイベントの反転時間は数ps



広沢 哲 まてりあ「入門講座 永久磁石の保磁力」

40

## sLLG方程式によるダイナミクス計算の特徴

- 恣意的な仮定を置かずに熱活性化過程による有限温度における磁化反転開始の様子を実時間、実空間スールで視覚化できる。
- 計算負荷が大きいので、数 nsまでの計算しかできない。
- 印加磁界を十分大きくしエネルギー障壁を下げた条件でしか計算時間内に磁化反転が起こらない。

磁化過程の観測時間(1秒のオーダー)の磁化反転磁界の閾値を推定する方法は、最近、西野氏らによって提案されている。

M. Nishino, I. Enes Uysal, T. Hinokihara, S. Miyashita, Phys. Rev. B 102 (2020) 020413(R)

41

## 反転確率と緩和時間との関係を外挿する方法の概要

M. Nishino, I. Enes Uysal, T. Hinokihara, S. Miyashita, Phys. Rev. B 102 (2020) 020413(R)

単位時間あたりの緩和頻度が  $p$  とすると平均の緩和時間は

$$\langle \tau \rangle = p \int_0^{\infty} t e^{-pt} dt = \frac{1}{p}$$

時刻0からtまでに緩和現象が起こる確率は  $P(t) = 1 - e^{-pt}$

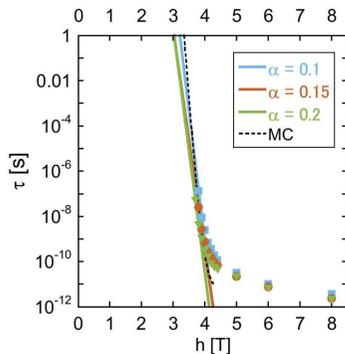
N回のシミュレーションサンプルの中で、その間に緩和(磁化反転)しないサンプルの数は  $N e^{-pt}$

緩和しなかったサンプル個数  $N e^{-pt}$  の対数を時間に対してプロットすれば、その傾きから緩和頻度  $p$  と平均の緩和時間  $\langle \tau \rangle$  を知ることができる。

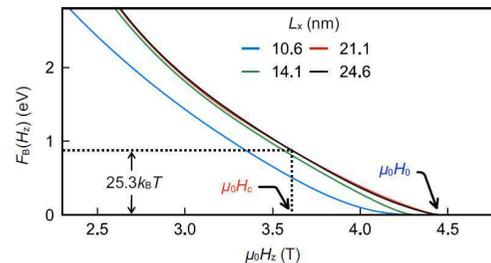
42

## 西野らによる外挿の方法の有効性

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ナノ結晶 ( $12 \times 12 \times 9$  ユニットセル) の  $T = 0.46T_C$  における外挿法と自由エネルギー障壁解析法の結果はほぼ一致



西野正理、宮下清二、  
日本金属学会誌87(5), 158 (2023)



Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, T. Miyake, npj Comp. Mater. 6 (2020) 67

43

## エネルギー障壁の磁場依存性

44

## 磁化反転臨界磁界（保磁力）の温度依存性

- 主相の表面（または界面）が明確に形成されている場合、磁化反転の臨界磁界は障壁の高さを決定づける主相の磁性（磁気異方性と自発磁化）と、エネルギー障壁の磁界依存性により決定される。
- 磁氣的不均質による磁壁捕捉の場合は不均質部分の磁性の温度依存性も決定因子である。
- したがって、保磁力の温度依存性は、主相の磁性の温度依存性とエネルギー障壁の磁界依存性の関数形に依存している。
- マイクロマグネティクス（熱活性化過程を考慮しない場合）は磁性（ $M_s, K_u, A_{ex}; H_A, \gamma_w, \delta_B$ ）の温度依存性だけに帰着される（例えば、Kronmüllerの式の係数の $\alpha_K$ や $\alpha_{pin}$ ）。

45

## Stoner-Wohlfarthモデルの場合

$$E_t = K_1 \sin^2 \theta + \mu_0 M_s H \cos \theta$$

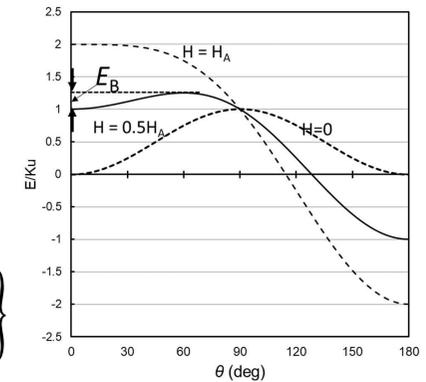
エネルギーの頂点位置（ $\theta_t = \cos^{-1}(H/H_A)$ ）と準安定位置（ $\theta_b = 0$ ）のエネルギー差は $H$ の二次関数

$$E_B = K_1 \sin^2 \theta_t + \mu_0 M_s H \{ (H/H_A) - 1 \}$$

$$= K_1 \left\{ 1 - \left( \frac{H}{H_A} \right)^2 + 2 \left( \frac{H}{H_A} \right)^2 - 2 \frac{H}{H_A} \right\}$$

$$= E_0 \left( 1 - \frac{H}{H_A} \right)^2$$

$$E_B = E_0 (1 - H/H_0)^n \quad n = 2$$



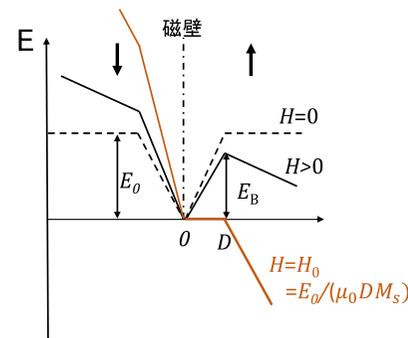
46

## 簡単なモデルの場合

例えば一次元モデルの磁壁捕捉ポテンシャルが位置の一次関数の場合は障壁高さが印加磁界の一次関数（ $n=1$ ）

$$E_B = E_0 - \mu_0 D M_s H$$

$$= E_0 \left( 1 - \frac{H}{H_0} \right)^1$$



47

## P. Gaunt & C. K. Mylvaganamモデルの場合

P. Gaunt & C. K. Mylvaganam, Phil. Mag. B 39, 313 (1979)

### 180度磁壁の1次元モデルの場合

$xy$ 平面に平行なBloch磁壁が $z = -b$ の平衡位置から移動する際のポテンシャルを

$$V = F \left[ (z+b) - \frac{(z^3 - b^3)}{3b^2} \right]$$

と仮定した場合、磁壁の面積を $A_w$ として、

$$E_B = 4FA_w b (1 - H/H_0)^{3/2} / 3 \quad n = 1.5$$

棒状の捕捉サイトの場合も $n=1.5$ となる。

### 離散的な捕捉サイトからの磁壁ボウイングによる離脱するモデルの場合

$$E_B = 2\pi N \gamma_w b^2 (1 - H/H_a) \quad n = 1$$

$$H_a = Fa / (2M_s A) \quad (N \text{は数因子}(4.929), a \text{は面積} A \text{当たりの捕捉サイトの面積})$$

以上の式は磁壁が平面形状を大きく変えずに離脱する場合（weak pinningと呼ばれる）に適用できる。

48

# エネルギー障壁の磁界依存性と保磁力

エネルギー障壁の磁界依存性によって揺らぎ磁界  $H'_f$  が見かけ上、大きく変わる。

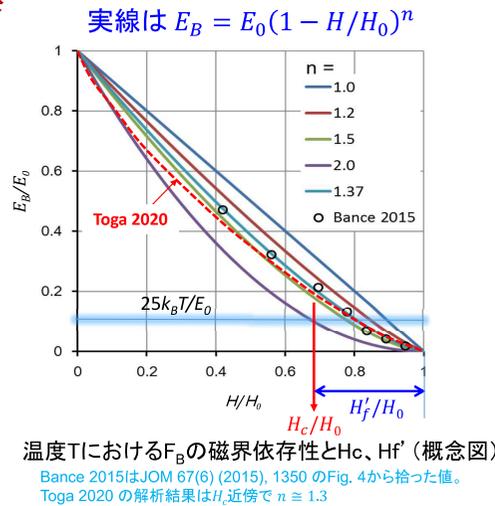
$$H_c = H_0 - H'_f$$

スピンモデルで取り扱う微小領域が巨視的な磁化された磁石(反磁界係数  $N_d$ )の内部にあると考えると、保磁力は反磁界補正を入れて

$$H_c = H_0 - H'_f - N_d M_s$$

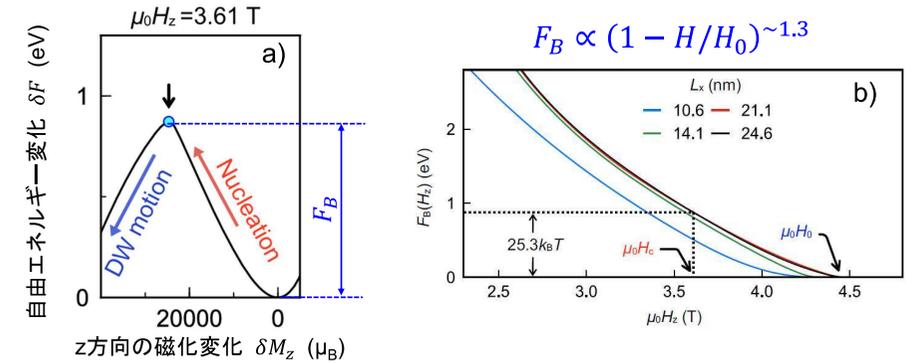
$$= \alpha H_A - N_d M_s$$

$N_d M_s$  は巨視的な反磁界。



# Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B立方体単結晶ナノ粒子の磁化反転

自由エネルギーバリアの形と磁界依存性



Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, T. Miyake, npj Comp. Mater. 6 (2020) 67

# $E_B$ の磁界依存性の指数 $n$ の実験値

$$E_B = E_0(1 - H/H_0)^n$$

D. Givord, A. Lienard, P. Tenaud and T. Viadieu, J. Magn. Magn. Mater. 67, L281 (1987).

$S_v$  が磁界に依存せず一定  $\Leftrightarrow E_B$  が磁界の一次関数 ( $n = 1$ )

$$S_v = S/\chi_{irr} = k_B T / (\partial E_B / \partial H)$$

R. Goto, S. Okamoto, N. Kikuchi, and O. Kitakami, J. Appl. Phys. 117, 17B514 (2015).

磁化及び保磁力値の測定時間依存性  $\Leftrightarrow n \cong 1.2$  (Nd-Fe-B)

$$S_v = \Delta H / \Delta \ln(S/t) = k_B T / (\partial E_B / \partial H)$$

$$H_c = H_0 \left[ 1 - \left\{ \frac{k_B T}{E_0} \ln \left( \frac{f_0 t}{\ln 2} \right) \right\}^{1/n} \right] \quad \text{かつ} \quad \left. \frac{\partial E_B}{\partial H} \right|_{H=H_c} = n \frac{E_0}{H_0} \left( 1 - \frac{H_c}{H_0} \right)^{n-1}$$

Scharrockの式(M.P. Sharrock, J. Appl. Phys. 76, 6413 (1994))

$H_c$  の測定結果から  $H_0$  と  $E_0$  が  $n$  の関数として求まり、 $(\partial E_B / \partial H)$  の測定値を再現する  $n$  が求まる。

# $E_B$ の磁界依存性の指数 $n$ の測定値

Nd-Fe-B磁石の  $n$ ,  $E_0$ ,  $H_0$  測定値 (室温)

| 製法   | Sample   | n   | $E_0$ ( $10^{-19}$ J) | $H_0$ (MA/m) | Ref. |
|------|--|-----|-----------------------|--------------|------|
| 焼結   | Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub>   | 1   | 5.2                   | 0.8          | 1    |
| 薄膜   | Nd <sub>12.8</sub> Fe <sub>78.7</sub> B <sub>8.5</sub><br>(Nd粒界拡散)   | 1.2 | 8.7                   | 1.1          | 2    |
| 熱間加工 | Nd <sub>12.9</sub> Fe <sub>77.2</sub> Co <sub>3.9</sub> B <sub>5.5</sub> Ga <sub>0.5</sub>   | 1   | 5.2                   | 1.4          | 3    |
|      | Nd <sub>12.9</sub> Fe <sub>77.2</sub> Co <sub>3.9</sub> B <sub>5.5</sub> Ga <sub>0.5</sub><br>(Nd <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub> 粒界拡散) | 1   | 8.1                   | 1.7          | 3    |

- 1) Givord et al. J. Magn. Magn. Mater. 67 (1987) L281.
- 2) Goto et al., J. Appl. Phys. 117 (2015) 17B514
- 3) Okamoto et al., J. Appl. Phys. 118, 223903 (2015)

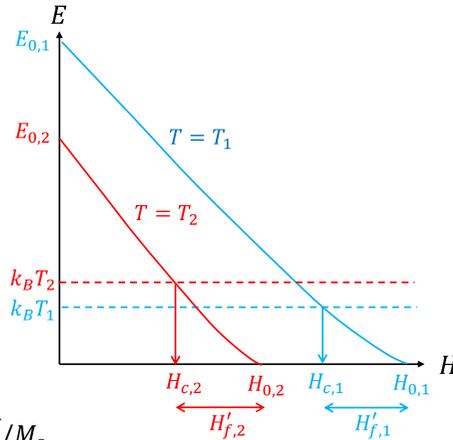
## 磁化反転磁界の温度依存性 (連続体描像の範囲で)

### $E_0$ の温度依存因子

- A) S-Wモデル:  $K_1$
- B) Kondorskyモデル:  $\Delta\gamma_w \approx \sqrt{AK_1}$
- C) Kronmüllerモデル:  $\Delta K_1$
- D) 三次元核の生成:  
 $\gamma_w v_a^{2/3} \approx \gamma_w \delta_B^2 \propto A^{3/2} K^{-1/2}$

### $H_0$ の温度依存因子

- A) S-Wモデル:  $K_1/\mu_0 M_s \propto H_A$
- B) Kondorskyモデル:  $\sqrt{AK_1}/M_s$
- C) Kronmüllerモデル ( $r_0 \leq \delta_B$ ):  
 核発生:  $\alpha_K H_A \approx (\delta_B/\pi r_0) H_A \propto \sqrt{AK_1}/M_s$   
 磁壁離脱:  $\alpha_{pin} H_A \approx (2\delta_B/3\pi r_0) H_A \propto \sqrt{AK_1}/M_s$   
 ( $r_0$ は不均質層の厚み)
- D) 三次元核の生成:  $\gamma_w \delta_B^2/v_a \approx \gamma_w \delta_B^2/(\delta_B^3 M_s) \propto K_1/M_s \propto H_A$



53

## エネルギー障壁の印加磁界依存性 まとめ

- エネルギー障壁の印加磁界依存性は保磁力の温度依存性にも影響を与え、揺らぎ磁界の温度依存性として現れる。
- 実材料ではエネルギー障壁は印加磁界にほぼ比例している。
- 揺らぎ磁界の効果は保磁力の経験式  

$$H_c = \alpha H_A - N_{eff} M_s$$
 の係数 $\alpha$ に取り込まれている。
- 微視的観点からは、磁化反転核が主相内に侵入する局所の磁気物性値 $K_1$ 、および、 $M_s$ の温度依存性に大きく支配される。

54

## 磁化の時間変化

Néel緩和の枠組みで磁化の時間変化を調べて、磁気余効と揺動磁界の関係について考察する。  
 本節は西野正理、宮下清二、日本金属学会誌87(5), 158 (2023)のほか、Seiji Miyashita, "Collapse of Metastability", Springer 2022の著者コピー、および、R. Skomski, Topical Review, "Nanomagnets", J. Phys. Cond. Mater. 15 (2003) R.841を参考にしました。

55

## 緩和の理論における磁化の時間変化 1

準安定状態からの温度 $T$ における緩和率はエネルギー障壁が $E$ のとき、

$$r = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

エネルギー障壁の分布関数を $f(E)$ とし、初期状態において障壁が $E \sim E+dE$ の間の未反転のスピンの数を $N(E, 0) = f(E, 0)dE$ とする。

緩和率 $r$ のとき $N(E)$ の時間変化率は

$$\frac{dN(E)}{dt} = -\frac{1}{\tau} N(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

時間 $t$ 後の未反転スピンの数は下記の式で表現できる。

$$N(E, t) = N(E, 0) e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} = f(E, 0) e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} dE$$

$t$ で微分すれば一行上の $dN(E)/dt$ の式になる。 $N(E, 0) = f(E, 0)dE$

56

## 緩和の理論における磁化の時間変化 2

磁化の変化率は全てのEの範囲の未反転スピンの磁化反転 ( $M_s \Rightarrow -M_s$ ) の合計

$$\frac{dM}{dt} = 2M_s \frac{1}{\tau} \int_{E_{min}}^{E_{max}} f(E, 0) e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

$f(E, 0)$  が  $\tau$  の時間スケールでほとんど変化しない ( $f(E) \cong f(E_{B,\tau}) = C$ ) とすると、

$E_{B,\tau}$  は緩和時間  $\tau$  でのエネルギー障壁

$$\frac{dM}{dt} = 2M_s \frac{C}{\tau} \int_{E_{min}=0}^{E_{max}=\infty} e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

57

## 緩和の理論における磁化の時間変化 3

$\lambda = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$  と変数を置換すると

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -2M_s \frac{C}{\tau} \int_{\lambda=1/\tau}^{\lambda=0} \tau k_B T e^{-\lambda t} d\lambda = 2M_s k_B T C \left[ \frac{1}{t} e^{-\lambda t} \right]_{\lambda=1/\tau}^{\lambda=0} \\ &= 2M_s k_B T C \frac{1}{t} (1 - e^{-t/\tau}) \end{aligned}$$

時刻  $t$  までの磁化の変化は  $t/\tau \gg 1$  のとき、

$$M(t) - M(0) = \int_0^t \frac{dM}{dt} dt = 2M_s k_B T C \ln t + const. = S \ln t + const.$$

$$S = 2M_s k_B T C$$

58

## 緩和の理論における磁化の時間変化 ここまでのまとめ

与えられた  $\tau$  の近傍で  $f(E)$  が一定値  $C \cong f(E_B)$  として

磁気余効 (磁気粘性) の式

$$M(H, t) = M(H, t_0) - S \ln(t/t_0)$$

が導出される。

磁気余効係数  $S$  は障壁の分布関数  $f(E_{B,\tau})$  と以下の式で関係づけられる。

$$\begin{aligned} S &= 2M_s k_B T C \\ &= 2M_s k_B T f(E_{B,\tau}) \end{aligned}$$

保磁力近傍では磁気余効係数が定数になる。

59

## 磁気余効の測定

$$M(H, t) = M(H, t_0) - S \ln(t/t_0)$$

の関係を生む原因を磁界の時間変化とみなすと

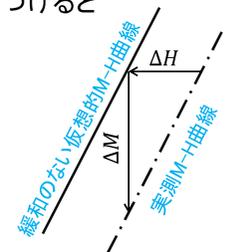
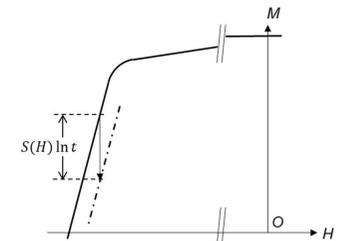
$$H_{eff}(t) = H(t_0) - S_v \ln(t)$$

測定時間における磁化の変化を十分速い磁界の変化と関係づけると

$$\Delta M = \chi_{irr} \Delta H \quad \chi_{irr} \text{ は不可逆帯磁率}$$

磁気余効定数  $S$  と不可逆帯磁率  $\chi_{irr}$  を実測すれば

$$S = \chi_{irr} S_v \quad \text{より、} S_v \text{ が求まる。}$$



60

# 活性化体積と反転核体積の関係

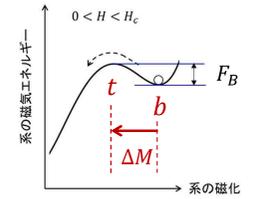
# 活性化体積

エネルギーバリアはエネルギーの頂点にt、底にbの添え字をつけて

$$\begin{aligned}
 F_B(H) &= F(M_t, H) - F(M_b, H) \\
 &= F(M_t, 0) - F(M_b, 0) + \mu_0 H (M_t - M_b)
 \end{aligned}$$

したがって $F_B(H)$ の磁界依存性は

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F_B}{\partial H} &= \frac{\partial F(M_t, 0)}{\partial H} - \frac{\partial F(M_b, 0)}{\partial H} + \mu_0 (M_t - M_b) \\
 &= \mu_0 (M_t - M_b) = \mu_0 \Delta M
 \end{aligned}$$



この $\Delta M$ を担っている体積を活性化体積  $v_a$  と呼ぶと、

$$v_a = -\frac{\Delta M}{M_s} = -\frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial F_B}{\partial H} \quad (\text{ここでは } \Delta M < 0 \text{ に注意})$$

$v_a$ は一定の緩和時間(測定時間)に対して定義された量。

# 活性化体積と揺動磁界

磁気余効の測定で求められる揺動磁界 $S_v$ は $\Delta H$ の磁界変化への応答

$$\Delta M = \chi_{irr} \Delta H$$

の時間変化(時間の対数に比例)を熱揺らぎによる磁界と見なし

$$S = \chi_{irr} S_v$$

によって余効係数 $S$ (磁化の次元)を磁界変化に変換したもの。

$$S_v = \frac{S}{\chi_{irr}} = \frac{\Delta H}{\Delta M} S$$

一方、 $S$ はNéel-Arrhenius型の緩和に対して緩和時間 $\tau$ の時の磁化反転のエネルギー障壁と関連付けられる。

$$S = 2M_s k_B T f(E_B, \tau)$$

# 磁場による磁化の変化と活性化体積

Néel緩和の枠組みで緩和時間 $\tau$ に対する磁化の時間変化を記述する。磁界を少し( $\Delta H$ )だけ変化させた時のエネルギー変化を $\Delta E$ とすると、 $\tau$ の間の磁化の変化 $\Delta M$ は $f(E)$ をエネルギー障壁の分布関数として下記の表現となる。

$$\Delta M = 2M_s f(E) \Delta E = -2M_s f(E) \left( \frac{dE}{dH} \right)_\tau \Delta H$$

$$\chi_{irr} \equiv \left( \frac{\Delta M}{\Delta H} \right)_\tau = -2M_s f(E) \left( \frac{dE}{dH} \right)_\tau$$

磁界を少し( $\Delta H$ )だけ変化させた時のエネルギー変化 $\Delta E$ は $-\mu_0 \Delta M \Delta H$ 。ここで、 $\Delta M$ に対応する体積を $v_a$ としたので、自発磁化を $M_s$ とすると

$$(\Delta M)_\tau \equiv v_a M_s \quad \therefore \left( \frac{dE}{dH} \right)_\tau = -\mu_0 (\Delta M)_\tau = -\mu_0 v_a M_s$$

## 活性化体積と揺動磁界

磁気余効の解析で用いられる揺動磁界 $S_v$ は測定時間 $\tau$ の間の磁化変化 $(\Delta M)_\tau = S$ を引き起こした磁界変化として導入された。

$S_v$ を緩和時間 $\tau$ の間にエネルギー障壁 $E_{B,\tau}$ を超えて緩和した磁化の変化 $(\Delta M)_\tau$ を引き起こした磁場変化 $(\Delta H)_\tau$ とみなすと、

$$(\Delta H)_\tau = S_v \equiv H_f$$

$$\tau = \tau_0 = 10^{-11} \text{sec} \text{で超えられる障壁高さは } E_B = k_B T \quad \left( \frac{dE}{dH} \right)_\tau = -\mu_0 v_a M_s$$

$$\frac{\partial E}{\partial H} (\Delta H)_\tau = v_a \mu_0 M_s S_v = k_B T \quad \therefore S_v = \frac{k_B T}{\mu_0 M_s v_a}$$

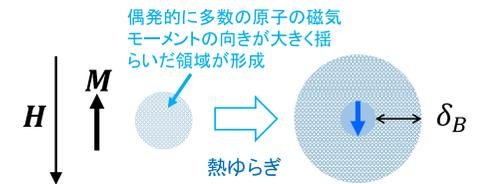
$$\tau = 10^{11} \tau_0 \text{ に対しては、 } E_B = 25.3 k_B T$$

$$v_a \mu_0 M_s H_f' = 25.3 k_B T \quad \therefore H_f' = 25.3 S_v = \frac{25.3 k_B T}{\mu_0 M_s v_a}$$

65

## 活性化体積と逆磁区核の体積 まとめ

活性化体積は有限温度において逆磁界下で熱揺らぎによって逆磁区核が核生成する時の逆磁区核の体積と見なせる。



熱揺動磁界 $H_f'$ は $S_v$ および活性化体積と以下の式で関係づけられる。

$$H_f' = 25.3 S_v = \frac{25.3 k_B T}{\mu_0 M_s v_a}$$

66

## 活性化体積の測定値

永久磁石材料の測定では保磁力近傍の磁界に対して $S_v$  がほぼ一定の範囲があり、その値を用いて $v_a$ が決定される。

適正な熱処理がされた焼結Nd-Fe-B磁石の室温付近における $S_v$ は約 7 kA/m<sup>(1),(2)</sup>

(1) D. Givord, A. Lienard, P. Tenaud, T. Viadieu, J. Magn. Magn. Mater. 67 (1987) L281-L285.

(2) 西尾博明、日本応用磁気学会誌 13 (1989) 209-212.

$$\mu_0 M_s = 1.61 \text{T} \text{ とすると、 } v_a \approx 3.7 \times 10^{-25} \text{ m}^3 = 370 \text{ (nm)}^3.$$

球換算すると直径が約9nmとなる。

磁壁幅(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bは室温で約4.2nm)の約2倍。

67

## 室温で磁化反転が開始する領域の大きさ

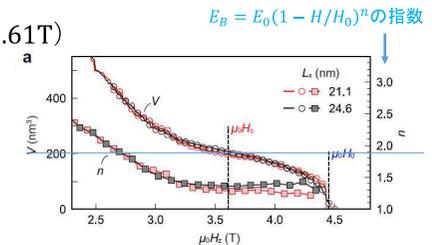
Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B磁石または粒子

原子スピンモデル解析 (24.6nm立方体、 $\mu_0 H = 3.61 \text{T}$ )

$$v_a \approx 2.0 \times 10^{-25} \text{ m}^3$$

$$v_a = \frac{\Delta M}{M_s}$$

Y. Toga et al. npj Comp. Mater. 6 (2020) 67



FEシミュレーション (50nm正12面体、 $\mu_0 H = 4.97 \text{T}$ )

$$v_a \approx 1.48 \times 10^{-25} \text{ m}^3$$

S. Bance et al. J. Appl. Phys. 117 (2015) 17A733

$$\left( \frac{dE}{dH} \right) = -\mu_0 v_a M_s$$

磁気余効解析 (焼結磁石、 $\mu_0 H_c = 1.05 \text{T}$ ):  $S_v = 7 \text{ kA/m}$

$$v_a \approx 3.7 \times 10^{-25} \text{ m}^3$$

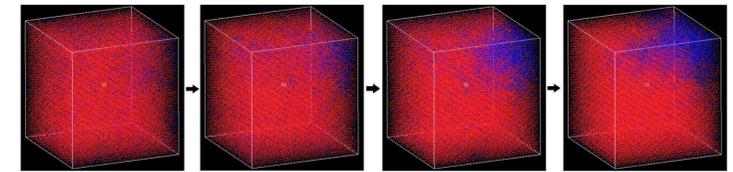
D. Givord, et al., J. Magn. Magn. Mater. 67 (1987) L281-L285  
H. Nishio, IEEE Trans. J. Magn. Jpn. 5 (1990) 374-379

68

# 保磁力温度依存性の観点で見た材料組織改善ポイント

- ① 表面の熱揺らぎ
- ② 有効反磁界係数

69



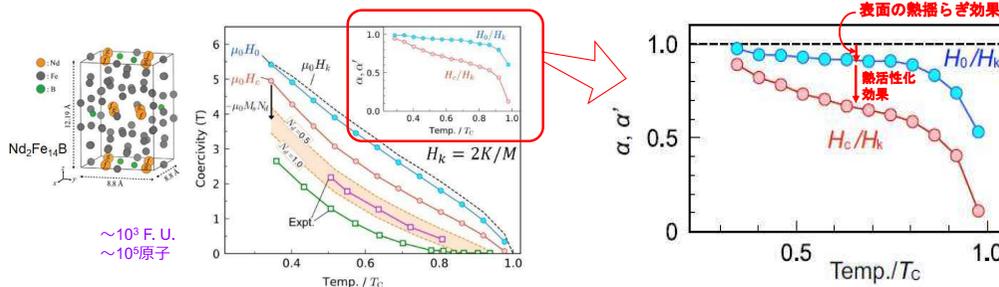
NIMS・西野正理氏によるSLGシミュレーション(西野正理博士のご厚意による)

## ① 表面熱揺らぎの抑制

70

## 主相表面の熱揺らぎ

- 主相の表面(常磁性相との界面)では最近接強磁性原子数が半減するため、表面のスピンの熱揺らぎが大きくなる。
- 特に、複数の表面が交差する角部(結晶の隅)では熱揺らぎが大きい。
- 原子描像のシミュレーション(およそ(14nm)<sup>3</sup>立方のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B単結晶粒子(212,536 スピン)によればH<sub>0</sub>のH<sub>A</sub>からの低下は室温で約10%⇒表面が大事



Y. Toga et al., npj Comp. Mater. 6 (2020) 67

c.a., (14nm)<sup>3</sup> Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (212,536 spins)

71

## 主相表面の熱揺らぎの効果を抑制するには

主相最表面層(磁壁厚み( $\delta_B$ )程度の領域)の補強

- A) 熱揺らぎの抑制: 交換定数( $J_{ex}$ )が大きな原子
- B) エネルギー障壁の増強: 磁気異方性( $K_u$ )が大きな原子
- C) 減磁界によるトルクを低減: 磁気モーメントが小さい原子を最表面層に配置

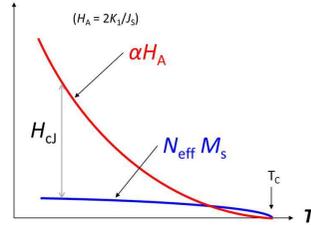
粒界拡散法を用いた主相表面での重希土類元素(Tb, Dy)によるNdの置換はこれら全てを満たしている。



72

## ② 「有効反磁界係数」 $N_{eff}$ の縮減

微視的な磁化反転領域（反転核）の生成について議論してきたが、周囲の粒子からの双極子磁界のような長距離相互作用の影響は？

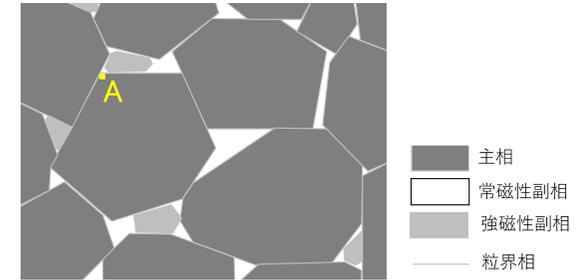


73

## 有効反磁界の要素

右図A点に逆磁区が核生成する際に働く有効反磁界の要素（双極子場を起源とする磁界: **stray field**）

- ① 磁石素材外表面の磁荷による反磁界
  - ② 副相との境界に現れる磁荷による漏洩磁界
  - ③ 粒界相を介して働く隣接する主相からの磁界（粒界相が強磁性の場合は交換相互作用の有効磁界になる）
- ※ 熱揺らぎの揺動磁界は係数  $\alpha$  に取り込まれている。



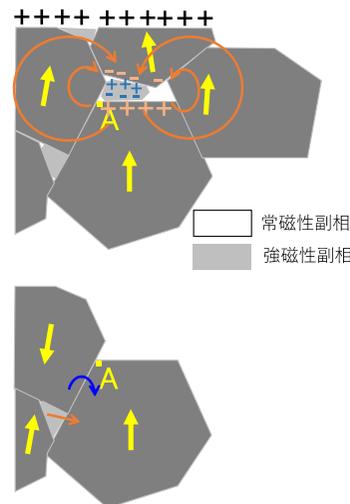
磁石の材料組織模式図

- これら①～③の磁界は通常、Aが属する主相粒子の磁化方向に対して横成分を持つ（反磁界係数では扱えない）。
- 核が現れる過程で現れる核自身のstray fieldは通常無視される。

74

## 有効反磁界（双極子場）の材料組織依存要因

- ① 磁石素材外表面の磁荷による反磁界  $\Rightarrow N_d$
- ② 副相との境界に現れる磁荷による漏洩磁界  $\Rightarrow N_{stray}$
- ③ 粒界相を介して働く隣接主相粒の表面磁荷からの磁界  $\Rightarrow N_{stray}$   
粒界相が強磁性の場合は交換相互作用の有効磁界（交換磁界）  
 $\Rightarrow$  異方性磁界の項に入れている。  
例えばKronmüllerは  $\alpha_K \Rightarrow \alpha_K \alpha_\phi$



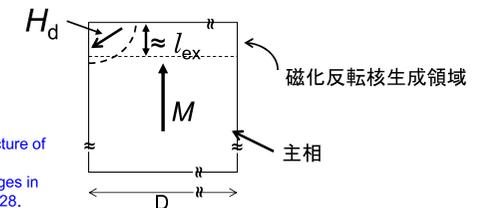
75

## 漏洩磁界（双極子磁界）と結晶粒子径

角の頂点部分の反磁界に横成分が含まれる。

$$H_d = -n_{eff} M_S \ln\left(\frac{D}{\delta_B}\right)$$

1. H. Kronmüller and M. Fähnle, in "Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids," Cambridge University Press 2003, pp. 383.
2. M. Grönefeld, H. Kronmüller, "Calculation of strayfields near grain edges in permanent magnet material," J. Magn. Magn. Mater. 80 (1989) 223-228.



- ① 露出した結晶角部の反磁界を低減するには結晶粒を微細化することが有効
  - ② 副相との境界に現れる磁荷による漏洩磁界 ( $N_{stray}$ ) を低減するには「磁気的な空洞」を削減することが有効
  - ③ 粒界相を介して働く隣接する主相からの磁界 ( $N_{stray}$ ) を低減するには主相を非強磁性（磁気的空洞）で隔離することが有効
- これらの両立がカギ!

76

## まとめ

- 保磁力の温度依存性は主相の磁性の温度依存性だけでなく、材料組織要因にも依存する。「有効反磁界」と呼ばれている磁石内部のstray fieldの影響を低減することも、保磁力の温度依存性改善につながる。
- 熱揺らぎと熱活性化過程という視点で有限温度の保磁力を理解すると、特に主相結晶表面近傍の磁壁厚み程度の領域の高温磁気物性値を改善することの重要性が見えてくる。
- 希土類磁石化合物では、希土類副格子磁化の温度依存性を小さくすることが重要であり、鉄副格子との磁氣的結合(分子場係数)が大きな希土類元素を結晶表面に配置することが、保磁力の温度依存性低減には有効となる。

## 謝辞

今回のBM寺子屋塾で3回にわたり保磁力の基礎的な事項について話をする機会を与えていただいたボンド磁性材料協会の皆様に感謝いたします。

本日お話しした保磁力現象の原子描像に基づいた理解の進展は文科省の元素戦略磁性材料研究拠点プロジェクト(2012～2021年度)において得られたものです。関係者各位に感謝申し上げます。