

ナノ結晶構造を持つ軟質および硬質磁性材料
における保磁力機構の解析

佐藤 卓

2012年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

ナノ結晶構造を持つ軟質および硬質磁性材料
における保磁力機構の解析

佐藤 卓

（電子・物理工学専攻）

目次

第1章	序論	3
1.1	はじめに	3
1.2	磁性材料とナノテクノロジー	4
1.3	軟質磁性材料	7
1.3.1	軟質磁性材料の種類	7
1.3.2	ランダム磁気異方性モデル	8
1.3.3	交換結合長の検出	11
1.4	硬質磁性材料	16
1.4.1	硬質磁性材料の種類	16
1.4.2	ナノコンポジット永久磁石	17
1.4.3	ナノコンポジット永久磁石の保磁力機構	18
1.5	研究目的と論文の構成	24
第2章	計算原理・モデル・手法	25
2.1	マイクロマグネティクス	25
2.2	シングルスピンのモデル	27
2.2.1	交換結合エネルギー	27
2.2.2	結晶磁気異方性エネルギー	29
2.2.3	磁気双極子エネルギー	30
2.3	計算方法	32
2.3.1	磁化曲線	32
2.3.2	双極子磁場	33

第3章	ランダム磁気異方性モデルの マイクロマグネティクスシミュレーション	39
3.1	一軸異方性の計算結果	40
3.1.1	一軸異方性の孤立単磁区粒子	40
3.1.2	交換結合した一軸異方性の単磁区粒子	45
3.2	立方異方性の計算結果	61
3.2.1	立方異方性の孤立単磁区粒子	61
3.2.2	交換結合した立方異方性の単磁区粒子	70
3.3	自己相関関数の計算結果	73
3.4	考察	82
3.5	小括	89
第4章	ナノコンポジット永久磁石における 保磁力機構の解析	91
4.1	ランダム配向ナノコンポジット磁石の計算結果	92
4.2	配向ナノコンポジット磁石の計算結果	99
4.3	拡張シングルスピンモデルの計算結果	106
4.3.1	粒間・粒内磁壁を考慮した計算結果	106
4.3.2	双極子相互作用を考慮した計算結果	112
4.4	考察	119
4.5	小括	123
第5章	総括	125
	参考文献	131
	業績リスト	133
	謝辞	137

1

序論

1.1 はじめに

強磁性材料は、古くは方位磁石に始まり、人類の役に立ってきた。現在では、外部磁場に敏感な軟質磁性材料と鈍感な硬質磁性材料である永久磁石、そして中間的な性質を持つ磁気記録媒体に分類され、今日のエレクトロニクスを支えてきた。情報化社会における情報の記憶容量の増大、情報機器の小型化によるユビキタス化を支えてきた。しかしながら 21 世紀に入り、エネルギーや資源の枯渇などの新たな問題を抱えるにいたり、磁性材料は省エネルギー、省資源において重要な役割を果たしつつある。例えば、軟質磁性材料は変圧器の磁芯に用いられ、保磁力が小さく飽和磁束密度が大きい事が要求される。送電時に使用する変圧器に用いられる材料としては FeSi (珪素鋼板) が主流となっている。しかしながら、送電の際に発生する電力損失の 2 割は、鉄心で発生することから近年のエネルギー問題を背景に更なる高性能化が望まれている¹⁾。軟磁性材料のさらなる高性能化には、内部構造をナノスケールで制御するナノテクノロジーが応用されている。実際、新幹線用小型インバーターには、結晶粒径を 10 ~ 20 nm に微細化したナノ結晶磁性材料が使

用され、低消費電力化に貢献している。

一方、永久磁石はモーターなどに用いられ、保磁力が大きく飽和磁束密度が大きい事が要求される。特に全世界の消費電力量の4割を占めているモーターの高効率化による省エネルギーへの寄与は大きい²⁾。従来、硬質磁性材料は小型のモーターのみに用いられ、強い磁力が必要な大出力モーターには低効率な界磁コイルが用いられてきた。その後、保磁力と飽和磁束密度の高い希土類磁石が開発され、大出力モーターの高効率化と小型化を実現した。モーターの小型化により、自動車の動力としてモーターが再注目され、現在ハイブリット自動車や電気自動車には希土類磁石が使用されている。モーターのさらなる小型化には、永久磁石の最大エネルギー積の向上が必要であるため、新材料の探索・研究が進められている。その中でナノコンポジット磁石は、希土類磁石と飽和磁束密度の大きな鉄のナノ微粒子を混合したもので、希土類元素使用量の低減による低コスト化とともに飽和磁束密度の増大によって磁石性能の指標である最大エネルギー積の向上も期待されている。

1.2 磁性材料とナノテクノロジー

磁氣的性質がナノサイズの領域で大きな変化を示すことは、ナノテクノロジーが一般化するよりかなり以前から知られていた。強磁性体の保磁力や超常磁性がその例である。前述したように、ナノテクノロジーを磁性に応用したナノ磁性が研究され、一部実用化されている。磁性材料におけるナノテクノロジーのメリットは、小型化と高性能化である。ハードディスクは、磁気記録媒体の書き込みビットを小型することで大容量化してきた。次世代のハードディスクの記録密度は1平方インチ当たり1Tbitであり、ビットあたりの面積は600nm²となり、その記録サイズは12nm×50nmである。一方高性能化は、ある物理現象と関係した特性長よりも材料組織を微細化することで、バルク材料とは異なる優れた材料特性を実現する。

磁性とナノテクノロジーの関わりは、1930年の単磁区粒子の発見に始まる³⁾。バルク強磁性体は、多くの磁区をもつ多磁区構造をとっている。磁区と磁区間の磁化遷移領域は磁壁と呼ばれ、その幅は、磁区同士の磁化の位相が180°である時、

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.1)$$

のように決定される。ここで、 A は交換スティフネス、 K は磁気異方性定数である。例と

して Fe では、 $A = 0.83 \times 10^{-6} \text{ erg / cm}$, $K = 4.8 \times 10^5 \text{ erg / cm}^3$ とすると、 $\delta \approx 40 \text{ nm}$ となり、磁壁幅はナノオーダーである。磁壁幅 δ よりも小さな微粒子となると、多磁区構造は消失し単磁区粒子となる (図 1.1 参照)。さらに、粒径が小さくなると熱的揺らぎの影響を受け、常磁性と強磁性の中間的な性質を持つ超常磁性が発現する (図 1.2 参照)。このように、孤立磁性粒子はその粒子径の変化により多様な磁性を示す。

また、孤立磁性粒子の集合体である多結晶磁性材料では、自然交換結合長 L_{ex}^0 が特性長となる。

$$L_{\text{ex}}^0 = \varphi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.2)$$

結晶粒径が、自然交換結合長よりも小さい材料はナノ結晶材料と呼ばれる。交換結合長よりも微細な構造をもつ磁性材料は、微結晶の磁気特性が平均化される。結晶構造が無配向であるナノ結晶軟磁性材料では、磁化が一様な領域に多くの異なる容易軸をもつ結晶粒子が存在することになり、磁化が感じる磁気異方性が平均化されて実効的な磁気異方性が減少する。磁気異方性定数が異なる材料を複合化したナノコンポジット磁石では、両者の中間的な磁気異方性が観測され優れた永久磁石となりうる。しかし、実際のナノ結晶材料では粒界相や微細組織に磁気特性は強く依存し、その保磁力機構は後述するように単純ではない。

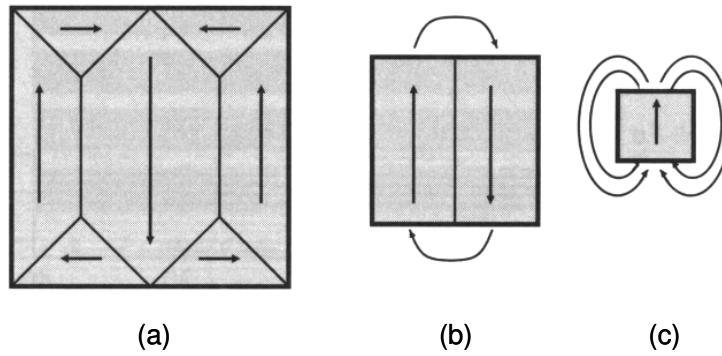


図 1.1: 磁性体内の磁区構造の模式図. (a)(b)(c) の順で粒子サイズが低下すると多磁区構造から単磁区構造に移行する.⁴⁾

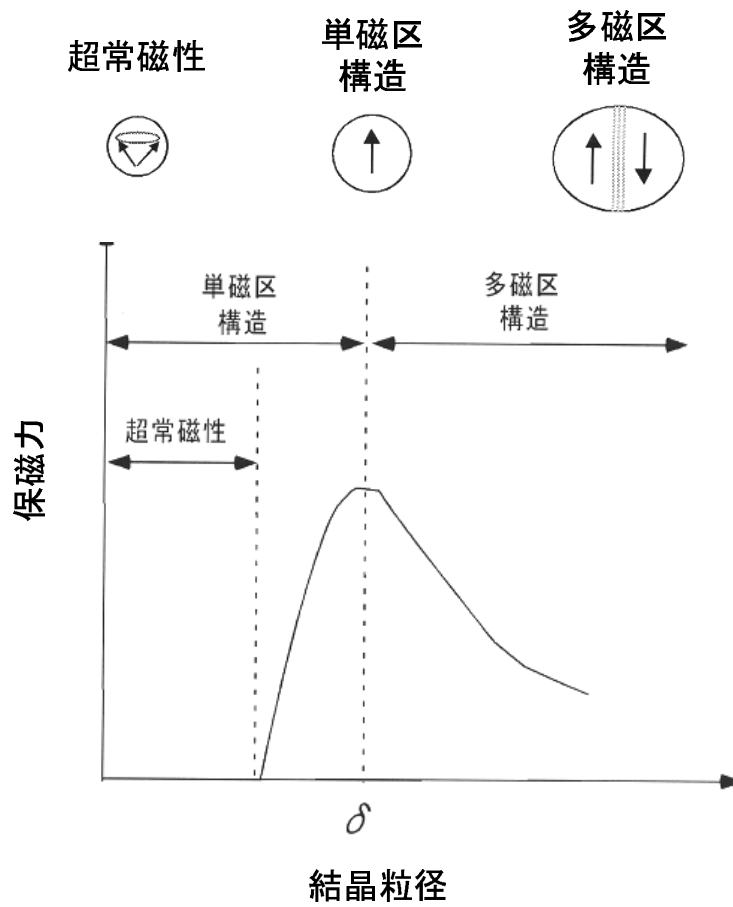


図 1.2: 孤立磁性粒子の保磁力の粒径依存性。

1.3 軟質磁性材料

1.3.1 軟質磁性材料の種類

軟磁性材料では、高い飽和磁束密度 B_S と高い透磁率 μ が要求される。初磁化過程において磁化過程が回転磁化である場合、初透磁率 μ_i は次式で示される⁵⁾。

$$\mu_i \propto \frac{B_S^2}{aK + b\lambda_S\sigma} \quad (1.3)$$

ここで B_S 、 K 、 λ_S 、 σ は、それぞれ飽和磁束密度、磁気異方性定数、飽和磁歪定数、内部応力であり、 a 、 b は比例定数である。また、磁化が磁壁移動によっておこる場合の初透磁率は次式で示される⁵⁾。

$$\mu_i = \frac{2B_S^2 l}{9\pi\lambda_S\sigma\delta} \quad (1.4)$$

ここで l 、 δ は、それぞれ内部応力分布の波長と磁壁幅である。以上より、より大きな μ_i を得るためには K と λ_S 、 σ を小さくすれば良い。また、 l が大きくなるような均質な内部組織が望まれる。

図 1.3 は、様々な軟磁性材料とその飽和磁束密度と透磁率を示したものである。軟質磁性材料は大きく分けると合金系とフェライト系の 2 つに分けられる。合金系材料は、珪素鋼板 (FeSi: Si 3-4 mass %) やパーマロイ (FeNi: Ni 35-85 mass %)、センダスト (Fe-Si-Al) がある。珪素鋼板は、Si 添加による Fe の軟磁気特性の改善が 1908 年に発見されたことに始まる。Fe に Si を添加することで、異方性定数と飽和磁歪定数が減少し、軟磁気特性が改善する。Si 6 mass % で飽和磁歪定数が 0 になるが、異方性定数は有限である。珪素鋼板の組成は、90 % 以上を Fe が占めており、高い飽和磁束密度を持つことから現在も有用な軟磁性材料である。パーマロイは、珪素鋼板を超える透磁率材料を目指し 1914 年ベル研究所の Elmen により開発された。パーマロイは、Ni 78 mass % 付近で磁気異方性定数と飽和磁歪定数が 0 になる軟磁性材料である。センダストは、1932 年に増本・山本により発見された軟磁性材料で Fe(85 %)-Si(9.6 %)-Al(5.4 %) 付近において、飽和磁歪定数と異方性定数が 0 になる。センダストは、電気抵抗率が高く高強度であるため磁気ヘッドコア材料等に用いられる。フェライト材料系は Mn-Zn フェライトや Ni-Zn フェライトが使用されており、絶縁性が高く渦電流損失が低いため、高周波トランスに用いられている。

以上の軟磁性材料開発の指針は、添加元素の調整による磁気異方性定数と飽和磁歪定数の減少である。また、金属内部の構造としては、粒径が大きく、欠陥が少ない均質な構造

が求められる。1970年代にアモルファス磁性材料が登場し、従来材料を上回る透磁率が得られた。アモルファス合金の結晶構造は、原子オーダーで無秩序な構造を持ち、従来材料で求められる均質な構造とは全く異なる。ついでアモルファスを凌ぐ高磁束密度、高周波数高透磁率特性のナノ結晶磁性材料が発見された。

アモルファス磁性材料は液体急冷法による $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ アモルファス合金の報告に端を発している⁶⁾。1974年にリボン状の $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ アモルファス合金を作製され、保磁力が 0.1 Oe 以下になることが確認された⁷⁾。アモルファス磁性材料は、結晶磁気異方性の起源となる結晶構造の並進対称性が存在しないため、高透磁率材料として活発に研究された。そして1975年、磁歪が0となる $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ で保磁力 0.005 Oe、透磁率 $10^5 \sim 10^3$ (1 ~ 100kHz)、飽和磁束密度 8 kG というパーマロイを凌ぐ特性が見い出された⁸⁾。しかしながら、磁歪0組成付近での飽和磁束密度は、0.5 ~ 0.9 T 程度である。一方、高い飽和磁束密度が期待された Fe 基アモルファス合金も研究されたが、磁歪定数は Co 基よりも大きい。さらに Fe 基アモルファス合金は、Fe の組成を大きくするとインバー効果により飽和磁束密度は低下する⁹⁾。

1988年、Fe-Si-B系アモルファス合金にCuを加え熱処理することで、10 ~ 20 nm の微細な結晶構造を持ち、非常に高い透磁率を持つナノ結晶材料が開発された¹⁰⁾。これにより、Feの大きな飽和磁束密度を生かし、かつ保磁力の小さな材料開発への道が開けた。アモルファスが結晶化すると結晶磁気異方性が生じ、保磁力は増大すると考えられていたため、その軟磁性発現機構については当時から活発に研究された。Herzerは、 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ ナノ結晶において主相であるFeSiのほかに、残存した強磁性アモルファス相が存在し、保磁力機構についてはランダム配向の主相がアモルファス相を介して強磁性的に結合することで磁気異方性の平均化が生じると考えるランダム磁気異方性モデル(Random Anisotropy Model:RAM)によりこの機構を説明した¹¹⁾。

1.3.2 ランダム磁気異方性モデル

RAMは、 TbFe_2 アモルファス合金における巨大保磁力発現を説明するためにAlbenらにより提唱された¹²⁾。しかしながら、アモルファス金属は、結晶構造に並進対称性を有さないため結晶磁気異方性が存在しないはずである。Albenらは、 TbFe_2 アモルファス合金における巨大保磁力を、希土類原子(イオン)によって生じたランダムな局所的異方性¹³⁾の交換結合による平均化により説明した。Albenらは、磁気相関長 L の範囲で交換結合に

より局所的な異方性を無視して磁気イオンが強磁性的に結合すると考え、そのときの交換結合体積 L^3 内の平均エネルギーを以下のように表した。

$$E = A \left(\frac{\nabla \mathbf{m}}{|\mathbf{m}|} \right)^2 + K \left(\frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{n}}{|\mathbf{m}|} - \frac{1}{3} \right) \approx \frac{A}{L^2} - K \left(\frac{d}{L} \right)^{3/2} \quad (1.5)$$

ここで、 K と A はそれぞれ局所磁気異方性定数、交換スティフネスである。 d は結晶構造が一樣な範囲をしめす構造相関長であり、アモルファス合金においては格子定数となる。また、 \mathbf{n} は一軸異方性の容易軸の方向ベクトルである。第一項の交換エネルギーについては、磁気相関長内で磁気モーメントがほとんど一様と仮定し、 $(\nabla \mathbf{m}/|\mathbf{m}|)^2 \approx 1/L^2$ と粗く近似している。異方性エネルギーを表している第二項については、容易軸はランダムであるため平均の異方性エネルギー $\langle K \rangle = K/\sqrt{N} = K(d/L)^{3/2}$ となる。磁気相関長 L の値は、 $dE/dL = 0$ の条件により決まる。

$$L = \frac{16}{9} \frac{A^2}{K^2 d^3} \quad (1.6)$$

式 (1.6) を式 (1.5) に代入することで式 (1.7) 以下の式を得る。

$$E_{\min} = -\frac{1}{10} \frac{K^2 d^6}{A^3} \quad (1.7)$$

この E_{\min} は $L \rightarrow \infty$ すなわち飽和磁化状態を基準にしたエネルギーであるため、磁気イオンが強磁性的に結合した交換結合領域内の実効的な異方性定数に比例した量であると考えられる。アモルファス合金においては、 d は原子間距離であり K は希土類原子の局所異方性であるが、 d をナノ結晶粒径、 K を結晶磁気異方性と考えればナノ結晶に適用できる。つまり、上式によると d^6 に従って軟磁性化することが示唆されている。

一方 Herzer は、ナノ結晶磁性材料の保磁力を説明するために磁気異方性定数の粒径依存性を求めている。Herzer らは、先ほどの Alben が用いた磁気相関長を磁壁幅 $\delta = \sqrt{A/K}$ に比例定数 φ をかけて自然交換結合長と呼んだ。

$$L_{\text{ex}}^0 = \varphi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.8)$$

このとき、結晶粒径 D が L_{ex}^0 よりも小さくなると、結合領域の磁気異方性定数が平均化され $\langle K \rangle$ となる。この平均化による異方性定数の減少が生じると磁気相関長がさらに広がる (図 1.4 参照)。つまり、

$$L_{\text{ex}} = \varphi \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} \quad (1.9)$$

$$\langle K \rangle \approx \frac{K}{\sqrt{N}} = K \left(\frac{D}{L_{\text{ex}}} \right)^{n/2} \quad (1.10)$$

となり、(1.9) と (1.10) は連立方程式となる。ここで (1.10) 中の n は L_{ex} の拡張次元であり、細線、薄膜、バルクではそれぞれ $n = 1, 2, 3$ となる。交換結合長を求めるには (1.9) を (1.10) に代入し、

$$L_{\text{ex}} = \left(\frac{\varphi \sqrt{A/\langle K \rangle}}{D^{n/4}} \right)^{4/(4-n)} \quad (1.11)$$

が得られる。ここで $n = 3$ では、

$$L_{\text{ex}} = \varphi^4 \frac{A^2}{\langle K \rangle^2 D^3} \quad (1.12)$$

となり、係数を除いて Alben らが求めた (1.6) と一致する。ただし、Herzer らは $\varphi = 1$ を仮定しているのに対して、Alben らは $\varphi = (4/3)^{1/2}$ を仮定している。どちらが正しいかは φ の実験的観測が必要である。 L_{ex}^0 は保磁力が減少し始める結晶粒径 D^0 から求めることができる。実験により、 D^0 の値が得られれば (1.8) を用いて φ の値を見積もる事ができる。そして、(1.11) を (1.10) に代入することで、

$$\langle K \rangle = K \left(\frac{D}{\varphi \sqrt{A/\langle K \rangle}} \right)^{2n/(4-n)} \quad (1.13)$$

が得られナノ結晶における異方性定数の粒径依存性が導かれた。さらに、一斉回転モデルを用いると $H_C \propto K/M_S$ と表せ、 $H_C \propto D^6$ が示された。図 1.5 は、Herzer がまとめた各種軟磁性材料の保磁力の粒径依存性である¹⁴⁾。パーマロイや珪素鋼板などの結晶粒径が磁壁幅よりも大きい材料では、保磁力は $1/D$ に比例して変化している。 $D = 40 \sim 50$ nm 付近から保磁力は D^6 に沿って変化しており、自然交換結合長はこの長さに相当すると考えられる。

ナノ結晶磁性材料の軟磁性化は上述した RAM により説明可能であり、多くの支持を得ている。しかしながら、一部の実験では D^6 則は観測されておらず、 D^3 則になるという報告がある^{15)–17)}。アモルファス合金を再結晶化させたナノ結晶材料では、磁気異方性を担う主相は残留した強磁性アモルファス相を介して結合しており、本来単相を仮定した RAM を適用することは適当ではない。RAM の多相系への拡張¹⁸⁾や、誘導磁気異方性の効果の取り入れ¹⁹⁾により、これらの実験結果をうまく説明した報告もあるが、結晶粒径の増大に伴い残存アモルファス相の磁性元素濃度は複雑に変化しているため²⁰⁾、拡張モデルの妥当性は不明瞭である (図 1.6 参照)。Kita らは、ナノ結晶材料における D^6 則の妥当性を検証するため不活性ガス中蒸着法を応用したガスデポジション法により高純度な単相 Ni ナノ結晶を作製し、 D^6 乗則を確認した²¹⁾ (図 1.7 参照)。保磁力の減少し始める粒径 $D^0 = 13$ nm より、 $\varphi = 0.36$ という値が得られた。この値は、他のグループの結果と比べると小さい値

である(表 1.1 参照)。 φ については、交換結合領域内での磁気モーメントのねじれなどの磁氣的な構造を反映するパラメーターであると考えられるが依然明らかにされていない。

1.3.3 交換結合長の検出

φ のさらに詳細な議論は、ナノ結晶内の磁気構造の検出が必要となる。Schäfer らは、 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ナノ結晶合金の磁区構造を Kerr 効果顕微鏡により検出し、その磁区と磁壁が μm 程度である事を報告している²²⁾。しかし、観察されたのは表面の磁気構造であったため、内部の磁気構造を示す交換結合長とは異なる。内部の磁気構造の検出には、中性子散乱小角実験が有効である。無偏極中性子による磁気散乱断面積は以下のように表される²³⁾。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N}\gamma^2\left(\frac{2\pi e}{hc}\right)^2 |\mathbf{M}_F^\perp(\mathbf{q})|^2 \quad (1.14)$$

ここで $\gamma=1.91$ 、 h はプランク定数、 e は電子の電荷、 c は光速、 N は原子内の電子数を示している。また、 \mathbf{q} は散乱ベクトルである。 $\mathbf{M}_F^\perp(\mathbf{q})$ は、磁気構造 $\mathbf{M}_F(\mathbf{r})$ のフーリエ成分 \mathbf{M}_F の \mathbf{q} に対する垂直成分であるため、 \mathbf{M}_F を用いて以下のように表せる。

$$\mathbf{M}_F^\perp(\mathbf{q}) = \left(\frac{\mathbf{q}}{q} \times \mathbf{M}_F(\mathbf{q}) \times \frac{\mathbf{q}}{q} \right) = \mathbf{M}_F(\mathbf{q}) - q^{-2}\mathbf{q}(\mathbf{M} \cdot \mathbf{q}) \quad (1.15)$$

式 (1.15) を式 (1.14) に代入することで、以下の式が導ける²⁴⁾。

$$|\mathbf{M}_F^\perp(\mathbf{q})|^2 = \mathbf{M}_F^\perp(\mathbf{q})\mathbf{M}_F^\perp(\mathbf{q})^* = \frac{1}{N}\gamma^2\left(\frac{2\pi e}{hc}\right)^2 \left[|\mathbf{M}_F(\mathbf{q})|^2 - q^{-2} \left((\mathbf{M}_F(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q}) (\mathbf{M}_F(-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q}) \right) \right] \quad (1.16)$$

\mathbf{q} を $q_z=0$ とすると、 z 方向から中性子線を入射させ透過した中性子線を二次元検出器に検出させた場合の強度分布となる。式 (1.16) により、中性子散乱実験により $|\mathbf{M}_F(\mathbf{q})|^2$ が検出できることがわかる。

$|\mathbf{M}_F(\mathbf{q})|^2$ と磁気構造 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ には、以下の関係がある。

$$|\mathbf{M}_F(\mathbf{q})|^2 \iff C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r} + \mathbf{r}')\mathbf{M}(\mathbf{r})dV' \quad (1.17)$$

\iff はフーリエ変換を示している。 $C(\mathbf{r})$ は、自己相関関数と呼ばれる。つまり、中性子散乱実験により自己相関関数の検出が可能である。しかしながら、実際の磁化分布 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ を知ることはできない。

その他の磁性体内の磁気構造を解析する手法としては、マイクロマグネティクスが考えられる。磁性体内部の磁化分布を、磁壁や磁区構造を仮定することなく基本方程式を解く

ことによって求めようとする解析手法をマイクロマグネティクスと呼ぶ。マイクロマグネティクスシミュレーションは、磁性体の磁気構造とミクロな磁気定数の関係を明らかにするための手法として用いられてきた²⁵⁾。ナノ結晶磁性材料をモデル化し、シミュレーションによりナノ結晶内の磁気構造 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ を求めることができれば、中性子小角散乱実験と比較検討することにより、 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ を知ることができる。さらに、RAM では異方性定数と保磁力の関係について一斉回転モデルを用いているため実際のナノ結晶磁性材料における保磁力機構は取り扱っていない。ナノ結晶軟磁性材料の磁化過程をシミュレーションすることで、保磁力機構を解析することができる。そして、 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ を可視化することができれば、 φ に対する理解が進展すると考えられる。

表 1.1: ナノ結晶材料の自然交換長と磁壁厚さの比

ナノ結晶材料	$D_0(\text{nm})$	φ	Ref.
再結晶金属	~ 50	1.6	²⁶⁾
n-Fe (Löffler)	35	2	²⁷⁾
n-Ni	13	0.36	²¹⁾

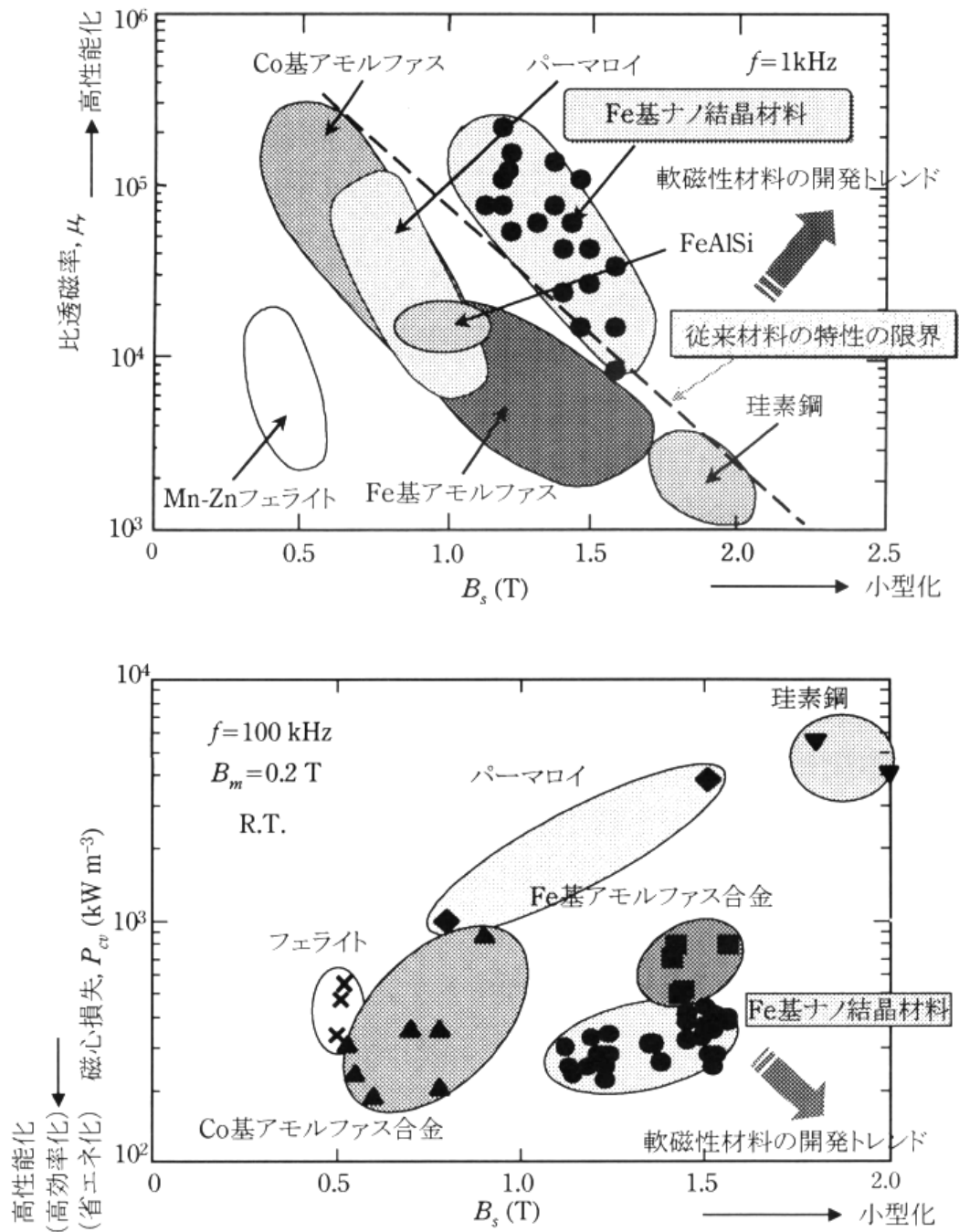


図 1.3: (上図) 軟磁性材料の比透磁率 μ_r と飽和磁束密度 B_s の関係
 (下図) 軟磁性材料の比透磁率 μ_r と飽和磁束密度 B_s の関係²⁸⁾

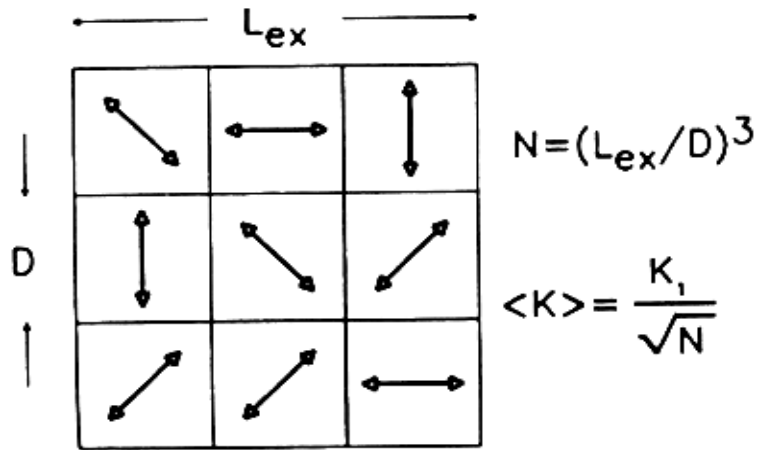


図 1.4: ランダム磁気異方性モデルの模式図

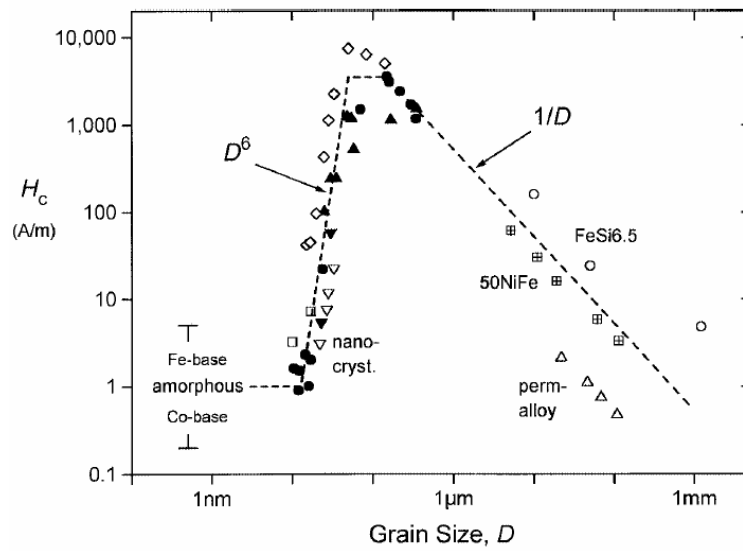


図 1.5: 各種軟磁性材料の保磁力粒径依存性¹⁴⁾

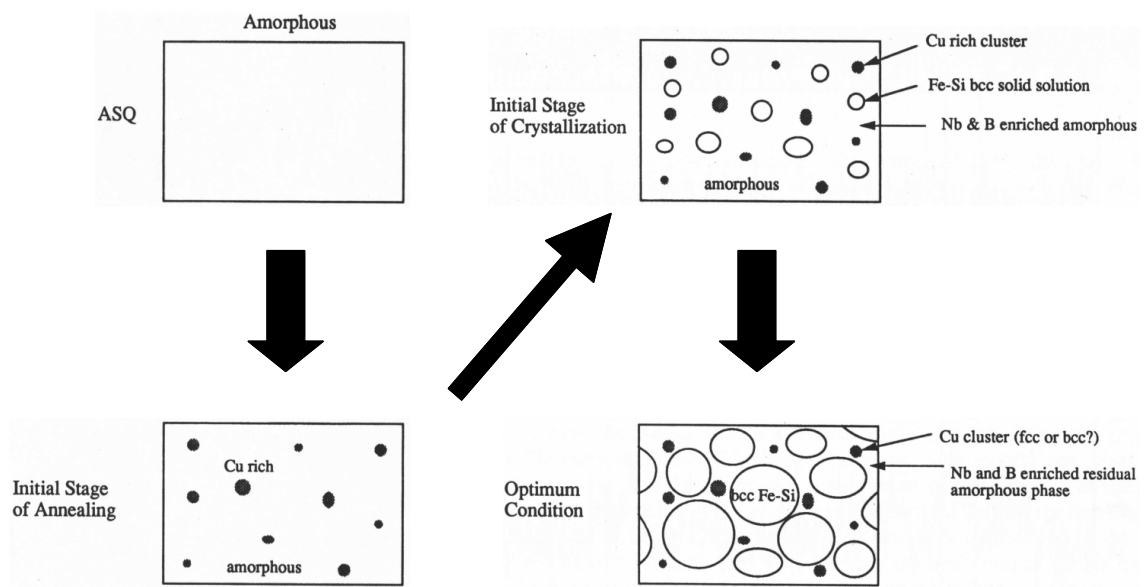


図 1.6: アモルファスからのナノ結晶析出過程の模式図²⁰⁾

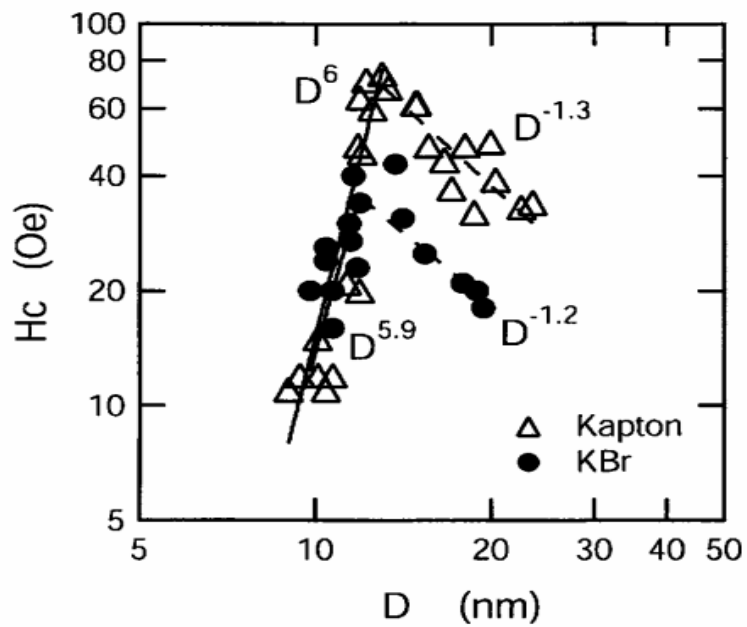


図 1.7: Ni ナノ結晶の保磁力粒径依存性²¹⁾

1.4 硬質磁性材料

1.4.1 硬質磁性材料の種類

永久磁石は、大きく分類すると金属合金系磁石とフェライト系磁石、希土類系磁石の3つに分けることができる。金属合金系磁石は、人類史上初めて工業的に量産された永久磁石であり、1917年の本多光太郎によるKS鋼の発明が最初であるといえる。KS鋼の組成は、 $\text{Fe}_{57.1}\text{Co}_{35}\text{W}_4\text{Cr}_3\text{C}_{0.9}$ で、保磁力の発現機構はCo添加により生じる磁気ひずみによる磁壁ピニングであった。以後、1933年三島によってMK鋼、1934年本田・増本らによってNKS鋼、1938年GE社によってアルニコ磁石、1971年金子らによってFe-Cr-Co磁石が開発された。これらの材料では、非磁性中に分散した20～40nmの針状磁性粒子による形状磁気異方性をもった単磁区粒子の磁化回転が保磁力発現につながった。

フェライト系磁石は、1932年の加藤・武井によるOP磁石($\text{CoFe}_2\text{O}_4 : \text{Fe}_3\text{O}_4 = 75 : 25$)の発明が始まりとされる。1961年フィリップス社によりBaフェライトが開発されると、酸化物の利点である絶縁性と化学的安定性、コストの安さで急激に普及した。フェライトは、 Fe^{3+} を含む酸化物であり、酸素イオンを介した磁気イオン同士の超交換結合により自発磁化を生じるというフェリ磁性を有する。フェライトにおける保磁力の発現は、磁気イオンの軌道角運動量とスピン軌道相互作用により生じる結晶磁気異方性に起因している。

希土類元素(R)の電子配位では、磁性を担う4f電子が外部イオンからの結晶場の影響を受けにくい。よって、大きな軌道角運動量を持つことから大きな結晶磁気異方性が期待される。しかしながら、希土類原子は隣接原子間の交換相互作用が弱いいため、飽和磁化とキュリー温度は実用材料としては低い。一般に希土類系磁石とは、優れた結晶磁気異方性を持った希土類元素と飽和磁化とキュリー温度の高い鉄族元素との金属化合物を指す。永久磁石材料としての希土類鉄族金属化合物研究は、1966年のHofferとStrnatによる YCo_5 の $5.7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ という大きな結晶磁気異方性の報告²⁹⁾が契機となった。翌1967年、Hofferらは SmCo_5 で最大エネルギー積 $(BH)_{max} = 5.1 \text{ MGOe}$ ³⁰⁾というBaフェライトを大きく上回る特性を記録し、永久磁石材料としての研究が急速に進んだ。1970年代には、さらに磁性元素が多く含まれる $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石が俵らにより発見され³¹⁾、 SmCo_5 を凌ぐ特性が報告された。その組成は、 SmCo_5 よりもややCoリッチな組成であり、厳密には $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ではない。保磁力機構は、 SmCo_5 層と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 層が二層分離組織をもつことで起こる、磁壁ピニングである^{32),33)}。現在最強の永久磁石である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は、1984年

に佐川ら³⁴⁾と Croat ら³⁵⁾に独立に発表された。特に、焼結磁石にて 36.4 MGOe という高い磁気特性が得られた³⁴⁾。以後希土類磁石は Nd-Fe-B 系磁石が研究され、現在 55 MGOe クラスが量産されている。図 1.8 は、以上の永久磁石の特性向上の歴史をまとめたものである。

Nd-Fe-B 系磁石の開発から、20 年以上経過しているが、それを超える特性を持つ磁石材料は発見されていない。永久磁石材料の指標である $(BH)_{max}$ の理論限界値は、飽和磁化 M_S により以下のように上限が決定されてしまう。磁束密度 B の定義は以下ようになる。

$$B = H + 4\pi M \quad (1.18)$$

上式より、B-H 曲線の保磁力 BH_C と M-H 曲線の保磁力 H_C は異なることがわかる (図 1.9 参照)。 $H_C \geq 4\pi M_S$ の場合、 BH_C は H_C に依存しない。式 (1.18) を用いて (BH) を求めると、

$$(BH) = (H + 4\pi M)H \quad (1.19)$$

$$= (H + 2\pi M)^2 - 4\pi^2 M^2 \quad (1.20)$$

であり、B-H ループは第二象限では $(BH) < 0$ なので、

$$|(BH)| = -(H + 2\pi M)^2 + 4\pi^2 M^2 \quad (1.21)$$

$M \leq M_S$ であるから、 $|(BH)|$ の最大値 $(BH)_{max}$ には以下のような理論限界が存在する。

$$(BH)_{max} \leq 4\pi^2 M_S^2 \quad (1.22)$$

$M_S = 1281 \text{ emu/cm}^3$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ では $(BH)_{max} \leq 64 \text{ MGOe}$ となる。しかしながら実験室レベルでは理論限界の 93 % に相当する 59.5 MGOe が報告されており³⁶⁾、さらに M_S が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ より大きく、かつ保磁力の大きい材料探索が行われている。

1.4.2 ナノコンポジット永久磁石

新たな材料開発指針としてナノコンポジット磁石が注目され研究されている。ナノコンポジット磁石とは、大きな飽和磁化 M_S を持つ軟質磁性材料と、大きな結晶磁気異方性を持つ硬質磁性材料それぞれのナノ粒子を複合化したもので、粒子間に働く強い交換結合で硬磁性を実現する材料である。一般に、保磁力の異なる二相の強磁性体を単純に混合させた場合、磁化曲線は二段になり特性の向上は見込めない (図 1.10(b) 参照)。しかし、ソフ

ト相とハード相が結晶粒間を介して交換結合を起こすと、ソフト相の磁化は、ハード相と同じ方向を向くため、実効的に保磁力が増加する(図 1.10(c)(d) 参照)。

ナノコンポジット磁石は、液体急冷法により作製された $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ アモルファス合金を熱処理することで得られた結晶粒径 30 nm の $\text{F}_3\text{B} / \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 2 相ナノ結晶組織において $(BH)_{max} = 12 \text{ MGOe}$ が得られた事が契機となり研究がなされた³⁷⁾。ナノコンポジット磁石では、二相の混合比や空間分布、結晶粒径等、材料設計上最適化すべきパラメータが多い。そのため、ナノコンポジット磁石の設計指針に関する理論研究が活発になされた。Kneller らは、ソフト相とハード相が交互に並んだ次元モデルを用い、ソフト相の厚さが、 $b_s = \pi \sqrt{A_s / 2K_H}$ が最適であると報告した³⁸⁾。ここで、 A_s はソフト相の交換スティフネスであり、 K_H はハード相の異方性定数である。Skomski は、ハード相中に粒径 D の球状ソフト相における磁壁の核発生磁界 H_N を解析的に計算し、粒径 D がハード相の磁壁 δ_h よりも大きいと $1/D^2$ に比例して減少することを報告した³⁹⁾。彼らは、その核発生磁界の最大値が異方性定数の平均値に比例することから、厚さ 2.4 nm の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ と 9 nm の $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ の多層膜で 137 MGOe になることを報告した。しかしながら、この取り扱いでは完全配向かつ角形ヒステリシスを仮定し、保磁力に関しては単に $H_C = H_N$ とおいている。より現実的な予測は、マイクロマグネティクスシミュレーションにより行われた。福永ら⁴⁰⁾と Fishrefl⁴¹⁾らは、Nd-Fe-B 系の等方性ナノコンポジットにて $(BH)_{max} = 50 \text{ MGOe}$ という値を報告している。表 1.2 は等方性ナノコンポジット磁石の実験値であるが計算値との差は大きく、その保磁力機構を説明するモデルが必要とされている。

1.4.3 ナノコンポジット永久磁石の保磁力機構

この実験値とのギャップは、配向度を高めた異方性ナノコンポジット磁石のほうが大きい。数値計算では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} / \alpha\text{-Fe}$ 系にて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界を超える特性が予測されたが^{42), 43)}、実験では配向させることで保磁力が大幅に減少し特性が劣化したという報告がある⁴⁴⁾。実験値と理論値とのギャップの要因として結晶界面における交換結合の劣化⁴⁵⁾や、非磁性層の存在⁴⁶⁾が指摘されている。理想的な界面を薄膜製法によって作製し、ナノコンポジット磁石の原理検証が行われた。

Shindo らは、スパッタ法により作製した Nd-Fe-B アモルファス薄膜を熱処理することで $D = 10 \sim 50 \text{ nm}$ の無配向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微結晶を含んだ薄膜に、Fe を積層させ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} / \alpha\text{-Fe}$ 多層膜を作製した⁴⁷⁾。この磁気特性は、 $H_C \approx 3 \text{ kOe}$ で、最大エネルギー積 $(BH)_{max} =$

5.4 MGOe であった。Ishizone らは、組成を Fe リッチにしスパッタすることで三次元分散 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 薄膜を作製し、 $H_C \approx 3 \text{ kOe}$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{max} = 9.0 \text{ MGOe}$ を報告した。さらに Ishizone らは、スパッタ時の基板温度を上げることで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を配向させた三次元分散 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 薄膜を作製した⁴⁸⁾。この磁気特性は、 $H_C \approx 5 \text{ kOe}$ で、最大エネルギー積 $(BH)_{max} = 15.6 \text{ MGOe}$ であった⁴⁹⁾。これらの報告結果は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界である $(BH)_{max} = 64 \text{ MGOe}$ を下回る。Zhang らは、 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5/\text{Fe}$ 多層膜にて $(BH)_{max} = 32 \text{ MGOe}$ という SmCo_5 の理論限界を上回る特性を報告した⁵⁰⁾。

$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ の保磁力機構は、Cu 添加による磁壁ピニングである。しかし、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の保磁力機構はニュークリエーションであるため、結晶粒内が多磁区化した場合、その保磁力は大きく減少する。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の単磁区粒子径は 200 nm 程であり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 薄膜の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶は単磁区化しているはずであるが、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ の強い交換結合や双極子相互作用により、多磁区化している可能性がある。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ ナノコンポジット磁石の磁気特性計算には、結晶粒内の磁区構造をシミュレーションする必要があるが、シミュレーションにて最も広く用いられる連続体モデルでは、原子オーダーの磁壁や界面の交換結合を正確に扱う事はできない。

表 1.2: α -Fe / Nd₂Fe₁₄B ナノコンポジット永久磁石の実験結果 (MS : Melt-spinning、 A : Annealing)

組成	作製法	B_r (kG)	$B_H C$ (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	Ref.
Nd ₁₀ Fe ₈₂ B ₈	MS	8.5	6.85	9.75	51)
Nd ₉ Fe _{72.5} Co ₁₀ Zr _{2.5} B ₆	MS	8.9	8.10	16.25	51)
Nd ₉ Fe ₈₅ B ₆	MS	11	6.13	19.75	52)
(70 wt.%) α -Fe / (30 wt.%) Nd ₂ Fe ₁₄ B	MS	1.45	2.62	14.38	53)
Nd ₈ Fe _{87.5} B _{4.5}	MS	12.5	6.32	23.15	54)
Nd ₇ Fe ₈₉ B ₄	MS	12.8	3.18	18.25	55)
Nd _{3.5} Fe ₉₁ Nb ₂ B _{3.5}	MS	14.5	2.72	14.38	56)
Nd ₆ Fe ₈₇ Nb ₁ B ₆	MS	10.4	3.82	9.75	56)
Nd ₄ Tb ₂ Fe ₈₆ Nb ₂ B ₆	MS	7.2	4.53	5.13	56)
Nd ₈ Fe ₇₆ Co ₈ Nb ₂ B ₆	MS	11.2	6.48	17.88	57)
(Nd _{0.9} Dy _{0.1}) ₉ (Fe _{0.9} Co _{0.1}) _{84.5} B _{5.5} Nb ₁	MS-A	10.7	7.50	20.75	58)

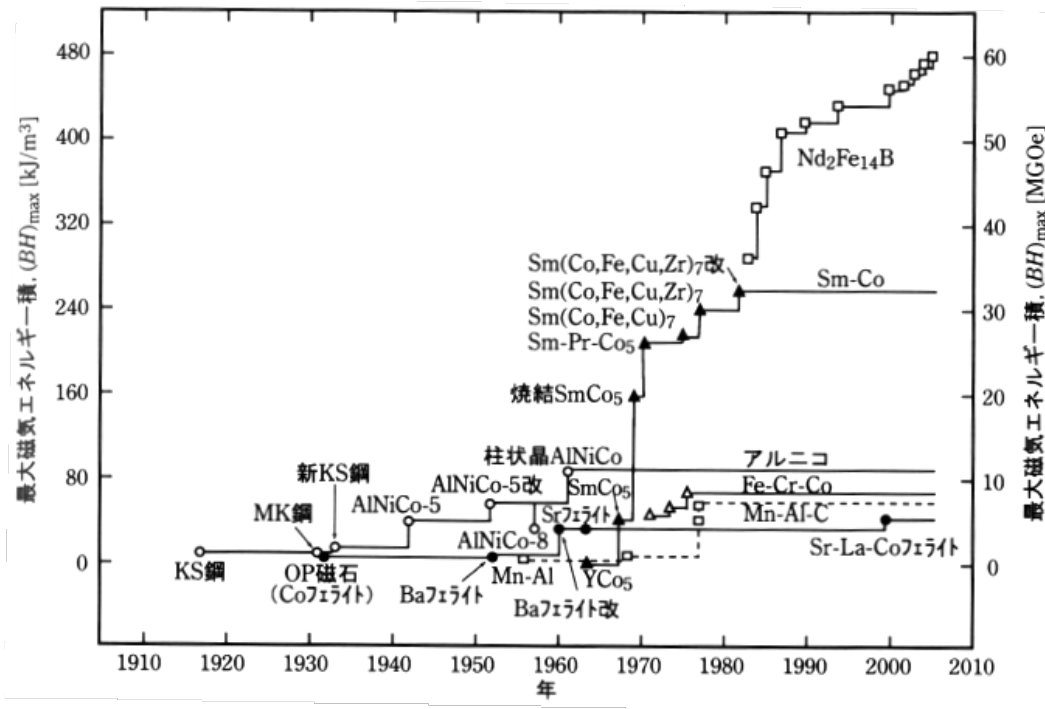


図 1.8: 永久磁石の最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ の推移⁵⁹⁾

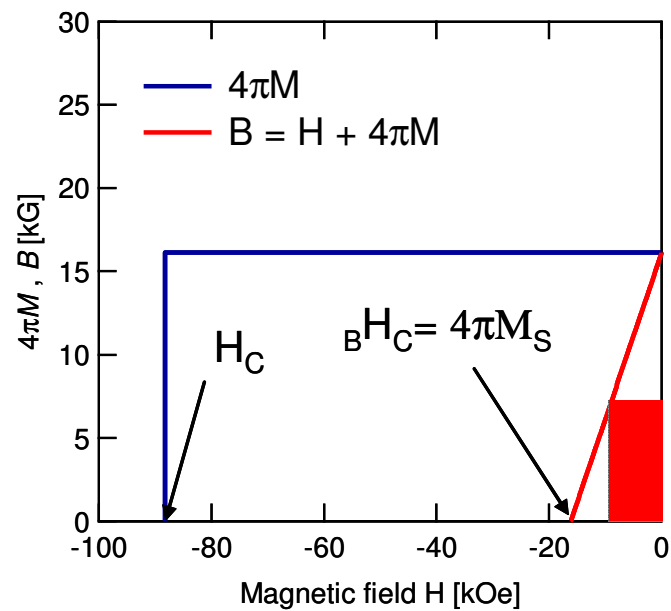


図 1.9: BH_C と H_C の違い

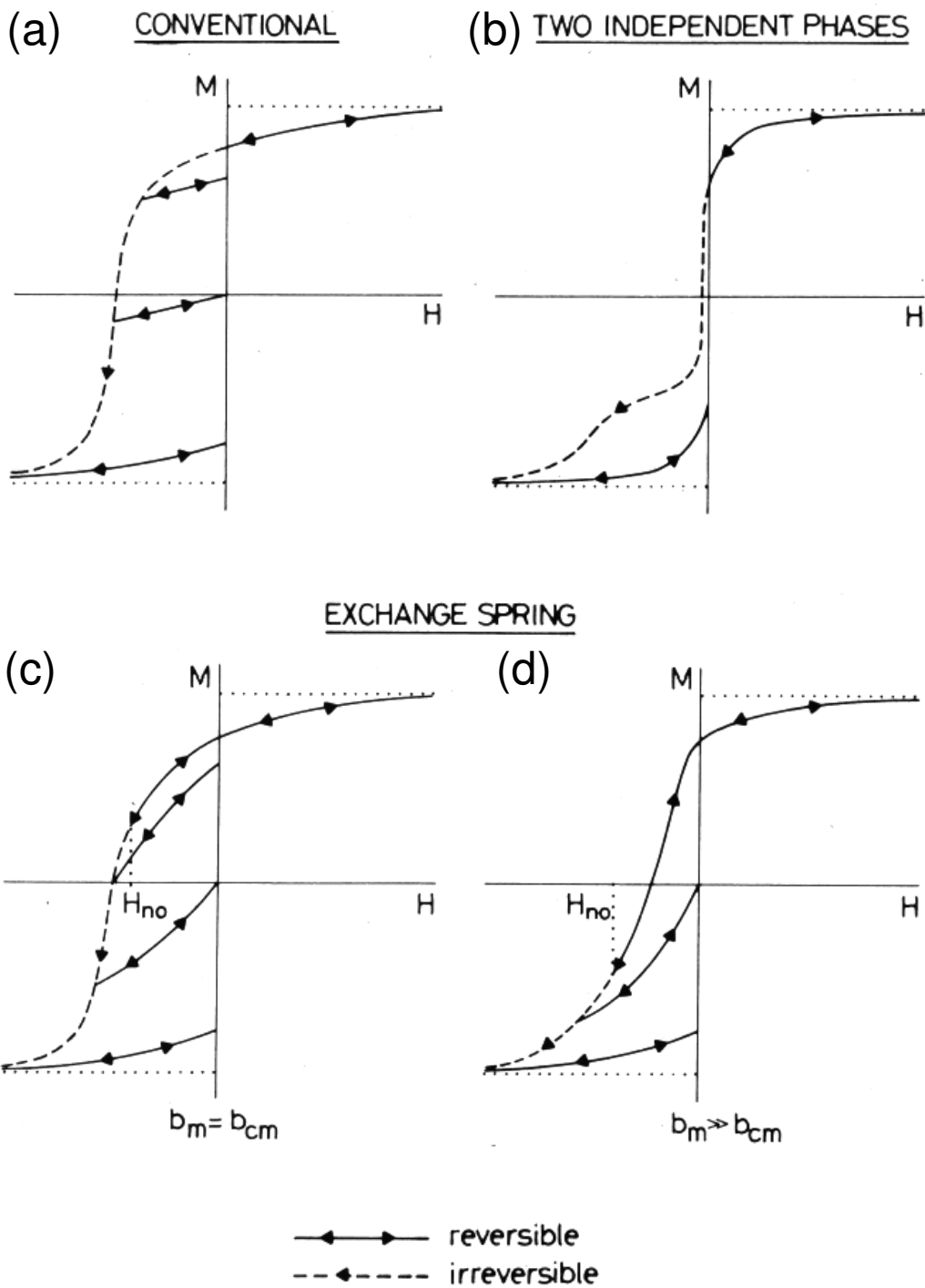


図 1.10: (a) 単相の磁化曲線 (b) 保磁力の異なる二相が単純に混合した場合の磁化曲線 (c) 最適化された構造 (d) されていない構造のナノコンポジット磁石の磁化曲線³⁸⁾

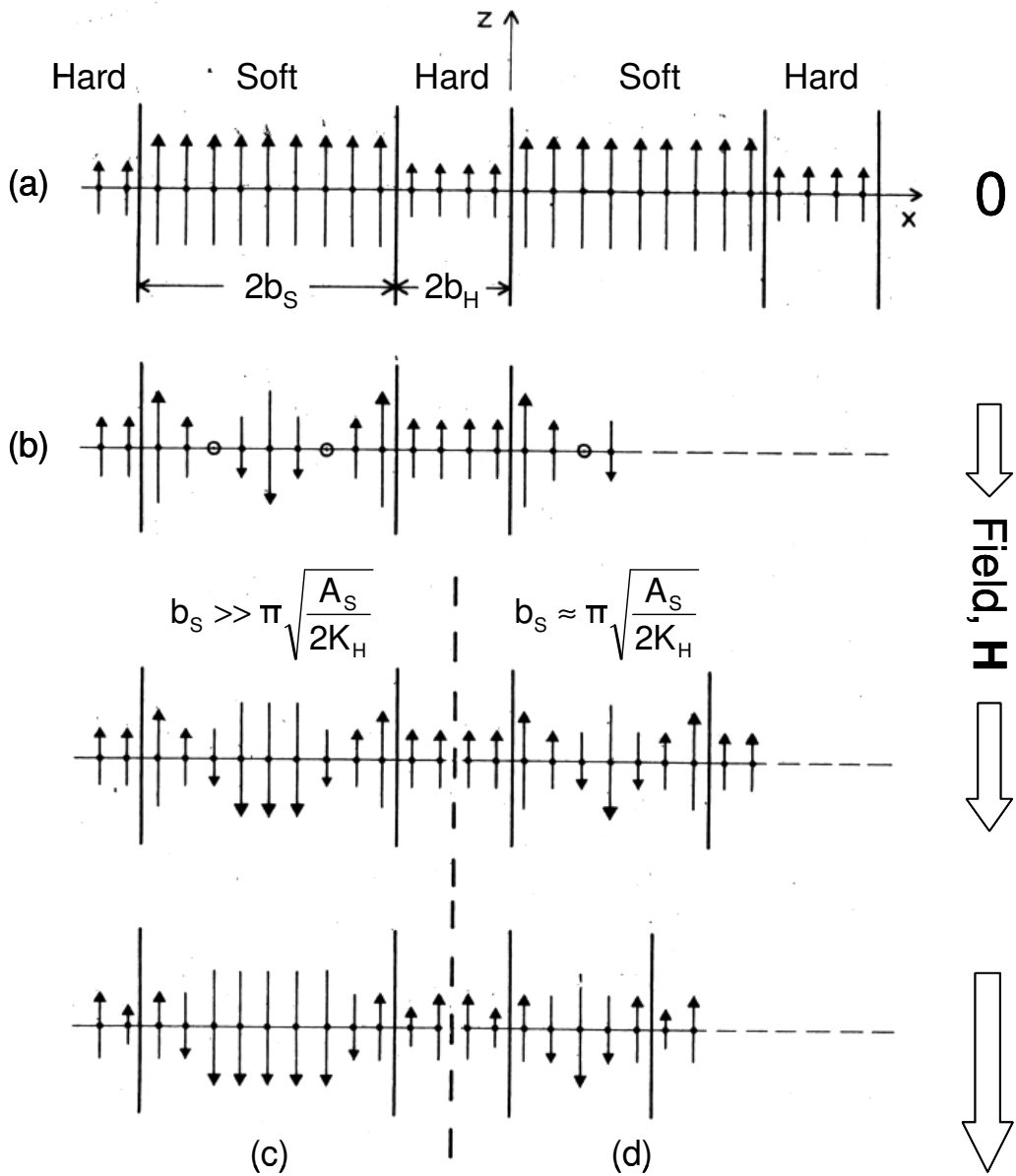


図 1.11: ハード相とソフト相のナノコンポジット磁石一次元モデル (a) 残留磁化状態 (b-c) ソフト相の厚さ $b_s \gg \pi \sqrt{A_s/2K_H}$ での減磁過程 (d) ソフト相の厚さ $b_s \approx \pi \sqrt{A_s/2K_H}$ での減磁過程³⁸⁾

1.5 研究目的と論文の構成

前節までに述べた通り、ナノ結晶磁性材料では粒間相互作用が、保磁力発現に重要な役割を担う。しかしながら、通常計算で用いられる連続体モデルは粒界面に生じる交換エネルギーを正確に扱うことができない。本論文は、ナノ結晶粒間で生じる交換エネルギーを正確に扱えるシングルスピンのモデルを用いて軟質及び硬質ナノ結晶における保磁力機構を明らかにすることを目的とし、以下の内容の検討を行った。

(1) ランダム磁気異方性モデルの磁気シミュレーション

ナノ結晶軟磁性材料の保磁力機構であると考えられている RAM を粒子間相互作用したランダムな容易軸を持つ単磁区粒子として扱いシミュレーションする。保磁力粒径依存性を調べることで、 $H_C \propto D^6$ を再検討する。そして、保磁力状態の磁化分布を可視化し交換結合長を求める。

(2) ナノコンポジット永久磁石における保磁力機構の解析

次世代永久磁石材料として有望であるナノコンポジット永久磁石の磁気特性のシミュレーションを行う。配向度を変えた場合の保磁力の粒径依存性を調べ、保磁力機構を検討する。また、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒内の磁区構造を解析するために計算モデルを拡張し粒内磁化回転を考慮することでその影響を調べる。

本論文は、上記を目的として行ったシミュレーション結果と考察をまとめたものであり、各章は以下のように要約される。第二章は、計算モデルとその解法であり、計算結果に関する詳細を述べる。第三章は、軟磁性ナノ結晶材料の計算結果であり、そこから得られた知見をまとめた。第四章は、ナノコンポジット永久磁石の計算結果であり、そこから得られた知見をまとめた。第五章は、本研究で得られた知見をまとめ総括する。

2

計算原理・モデル・手法

2.1 マイクロマグネティクス

磁性体内部の磁化分布を、磁壁や磁区構造を仮定することなく基本方程式を解くことによって求めようとする解析手法をマイクロマグネティクスと呼ぶ。基本方程式は、Brown 方程式⁶⁰⁾ や Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式 (LLG 方程式)^{61),62)} が用いられる。マイクロマグネティクスの基本方程式は、非線形偏微分方程式であるため非常に限られたケースでしか解析解を求めることができない。しかしながら、近年の計算機の発展に伴い基本方程式の任意の特殊解を数値計算により求めることが可能となった。それにより、現在ではマイクロマグネティクスシミュレーションは磁気構造、磁化過程、磁気共鳴現象、磁化反転ダイナミクス、熱揺らぎ現象等幅広い問題に対し威力を発揮している⁶³⁾。

Brown 方程式は連続体近似でのエネルギー極小条件から導かれ、静的な問題に用いられる。平衡状態での磁化分布 \mathbf{M} は、Brown 方程式により以下の制限を受ける。

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) \times \mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}, \quad \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial n} = \mathbf{0} \quad (2.1)$$

ここで、 \mathbf{H}_{eff} は様々な磁気エネルギーの影響を含む実効的な磁場である。 $\partial \mathbf{M} / \partial n$ は、磁性体表面における外向き法線方向の方向微分である。

それに対し、LLG 方程式は磁気モーメントの時間発展を記述し、静的な問題と動的な問題のどちらにも使われている。本論文では、基本方程式として以下の LLG 方程式を用いる。実効的磁場 \mathbf{H}_{eff} 中での磁気モーメントの時間変化は LLG 方程式を用いて以下のよう表される。

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma(\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) + \frac{\alpha}{m} \left(\mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \right) \quad (2.2)$$

α と γ は、それぞれ緩和定数とジャイロ定数である。また、 $|\mathbf{m}| = m$ と表記した。第一項は歳差運動を生む磁気トルク、第二項は磁化反転を生む磁気緩和項を示している (図 2.1 参照)。 α は、局在スピンの集団運動であるスピン波との相互作用や、伝導電子のスピンとの相互作用であると考えられている。また α は、強磁性共鳴の半値幅を用いて実験的に検出することができる物理量であり、実際の物質では $\alpha \approx 0.01$ である。しかしながら計算結果は、静的な問題に限れば α に依存しない。実際、定常状態 $d\mathbf{m}/dt = \mathbf{0}$ のとき、式 (2.2) の α に関連した二項目は消失する。 α は、磁気緩和項であるため定常状態に落ち着くまでの緩和時間を決めてしまう。本論文では、計算を高速化するため便宜的に $\alpha = 1$ を用いている。

式 (2.2) 右辺の $d\mathbf{m}/dt$ に式 (2.2) 右辺を再帰的に代入することで以下の式を得る。

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma(\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) - \frac{\alpha\gamma}{m} \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) - \frac{\alpha^2}{m^2} \left(\mathbf{m} \times \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \right) \quad (2.3)$$

さらに、 $\alpha \ll 1$ とすると、以下の式を得る。

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma(\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) - \frac{\alpha\gamma}{m} \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) \quad (2.4)$$

歴史的には式 (2.4) が Landau と Lifshits により提案され、後に式 (2.2) が Gilbert により提案されたが上記に示したように等価な方程式である。 \mathbf{H}_{eff} は、内部エネルギー E を用いて以下のように求められる。

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{m}} \quad (2.5)$$

ここで考慮すべき E は、外部磁場エネルギー E_{app} 、異方性エネルギー E_{an} 、交換エネルギー E_{ex} 、双極子エネルギー E_{d} の和で表される。

$$E = E_{\text{app}} + E_{\text{an}} + E_{\text{ex}} + E_{\text{d}} \quad (2.6)$$

これら内部エネルギーの扱い方の違いにより、いくつかの物理モデルが存在する。次節から、本論文で用いた物理モデルについて説明する。

2.2 シングルスピンモデル

マイクロマグネティクスに用いられる物理モデルとしては、アトミックモデル、シングルスピンモデル⁶⁴⁾と連続体モデルがあり、それぞれ交換結合と双極子相互作用の扱い、計算対象が異なる。マクロな材料である多結晶磁性材料や磁気記録媒体の特性予測には、連続体モデルが用いられてきた。一方で、原子レベルでの材料探索にはアトミックモデルが用いられ、ユニットセルの計算や原子構造に敏感な物質界面の解析が行われている。近年、構造解析手法と試料作製技術の進歩に伴いナノ構造体の開発が進められ、その解析法として結晶内の磁気モーメントを一つの大きな磁気モーメントとして扱うシングルスピンモデルが、ナノ結晶の磁気特性解析に用いられている。このような扱いは、結晶粒径が単磁区粒径よりも小さいナノ結晶では妥当である。シングルスピンモデルは、軟磁性ナノ結晶とナノコンポジット磁石の機能発現の起源である粒界での交換エネルギーを、連続体モデルより正確に扱える。本論文では、ナノ結晶の磁気特性をシングルスピンモデルを用いて計算した。

2.2.1 交換結合エネルギー

シングルスピンモデルの模式図を図 2.2 に示す。 i 番目の結晶粒は、 $n \times n \times n$ の単純立方格子にスピンの \mathbf{S}_i^k が整列しているとする。また、スピン間の距離は、格子定数 a とする。 i 番目の粒子の磁気モーメントを \mathbf{m}_i とすると、粒内のスピン \mathbf{S}_i^k との関係は $\mathbf{m}_i = g\mu_B \sum \mathbf{S}_i^k$ となる。各結晶粒を単磁区と仮定すると粒内すべてのスピンは平行、つまり $\mathbf{S}_i^k = \mathbf{S}_i^{k'} = \mathbf{S}_i$ であるから、 $\mathbf{m}_i = g\mu_B n^3 \mathbf{S}_i$ となる。つまり、結晶粒を大きな磁気モーメントをもつスピンとして扱える。粒径が、孤立粒子において単磁区粒径以下、多結晶において交換結合長以下であるならばこのような扱いは妥当である。

隣接したナノ結晶の磁気モーメントは、界面原子の交換相互作用を通して結合している。界面原子にてハイゼンベルグ型の交換結合が起こっている場合スピン間の交換エネルギーは $E = -J(\mathbf{S}^k \cdot \mathbf{S}^{k'})$ と表される。ここで、 J は交換結合定数である。また i 番目の結晶粒の交換エネルギー E_{ex} を、

$$E_{\text{ex}} = E_{\text{gr}} + E_{\text{int}} \quad (2.7)$$

とする。粒内のエネルギー E_{gr} と粒界のエネルギー E_{int} に分け、以下よりそれぞれについて計算を行う。

粒内の交換エネルギー E_{gr} は、

$$E_{\text{gr}} = -J \sum_{k,k' \in \text{grain}} \mathbf{S}_i^k \cdot \mathbf{S}_i^{k'} \quad (2.8)$$

となる。ここで k と k' は粒内のスピンを示しており、それらの取り得るすべてのペアについて総和をとる。シングルスピンモデルでは粒内のスピンはすべて同じ方向を向いていることを前提としているため、 $\mathbf{S}_i^k \cdot \mathbf{S}_i^{k'} = 1$ となる。つまり、

$$E_{\text{gr}} = -\frac{Jzn^3}{2} \quad (2.9)$$

となる。ここで z は単位胞内の原子数である。

一方、界面の交換エネルギーは、界面には $n \times n$ のスピン対が存在することから、以下のように表される。

$$E_{\text{int}} = -J \sum_{k,k' \in \text{interface}} \mathbf{S}_i^k \cdot \mathbf{S}_j^{k'} = -Jn^2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (2.10)$$

ここで Σ は、 i 番目の結晶粒と j 番目との粒界でのスピン対の総和を表している。 $n^2 = (D/a)^2$ であり、粒径 D^2 は立方体の側面積なので E_{int} は界面の面積に比例していることがわかる。

交換エネルギーにより i 番目の結晶粒が感じる有効磁場 \mathbf{H}_{ex} は、 E_{ex} を磁気モーメント \mathbf{m}_i で微分することで得られる。

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{ex}} &= -\frac{\partial E_{\text{ex}}}{\partial \mathbf{m}_i} \\ &= -\frac{\partial E_{\text{gr}}}{\partial \mathbf{m}_i} - \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial \mathbf{m}_i} \end{aligned} \quad (2.11)$$

式 (2.9) が定数となるため、式 (2.11) 第一項はゼロとなる。粒内のスピンの数は、 $n \times n \times n$ であり、 $\mathbf{m}_i = g\mu_B \Sigma \mathbf{S}_i^k$ であるから、次の式が導かれる。

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{ex}} &= \frac{Jn^2 \partial(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)}{g\mu_B \partial \Sigma \mathbf{S}_i^k} \\ &= \frac{Jn^2 \partial(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)}{g\mu_B n^3 \partial \mathbf{S}_i} \\ &= \frac{J}{ng\mu_B} \mathbf{S}_j \end{aligned} \quad (2.12)$$

最後に、隣接結晶のすべての界面についての総和をとることで以下の式が導ける。

$$\mathbf{H}_{\text{ex}} = \frac{J}{ng\mu_B} \sum \mathbf{S}_j \quad (2.13)$$

式 (2.13) に $n = D/a$ を代入すると、有効磁場が粒径に反比例することがわかる。

2.2.2 結晶磁気異方性エネルギー

磁気モーメントのエネルギーが、方向によって異なる性質を磁気異方性という。特に、結晶構造の対称性に起因したものを結晶磁気異方性と呼ぶ。ここでは、結晶磁気異方性エネルギーを導入し有効磁場を導出する。

六方晶や正方晶に生じる一軸異方性における、単位体積当たりの異方性エネルギー ϵ_{an} は以下のように表せる。

$$\epsilon_{an} = -K_u \cos^2 \theta \quad (2.14)$$

ここで、 K_u は一軸異方性定数であり、 θ は容易軸と磁化方向の成す角度である。容易軸の単位方向ベクトルを \mathbf{n} とした。結晶粒の異方性エネルギー E_{an} は、容易軸の方向ベクトル \mathbf{n} と、結晶粒の磁気モーメント \mathbf{m} を用いることで表すことができる。

$$E_{an} = D^3 \epsilon_{an} = -K_u D^3 \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{n} \right)^2 \quad (2.15)$$

上記の E_{an} を、 \mathbf{m} で微分することで異方性磁場が得られる。

$$\mathbf{H}_{an} = -\frac{\partial E_{an}}{\partial \mathbf{m}} \quad (2.16)$$

$$= K_u D^3 \frac{\partial}{\partial \mathbf{m}} \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{n} \right)^2 \quad (2.17)$$

$$= \frac{K_u D^3}{m} \frac{\partial}{\partial (\mathbf{m}/m)} \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{n} \right)^2 \quad (2.18)$$

$$= -\frac{2D^3 K_u}{g\mu_B n^3} \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{n} \right) \mathbf{n} \quad (2.19)$$

$$= -\frac{2K_u}{M_S} \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{n} \right) \mathbf{n} \quad (2.20)$$

K は異方性定数、 \mathbf{n}_i は容易軸を表す単位ベクトルであり、単位体積当たりの磁気モーメントを $M_S = g\mu_B n^3 / D^3$ とおいた。

次に立方晶に生じる立方異方性における単位体積当たりの異方性エネルギーは、以下のように表される。

$$\epsilon_{an} = -K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) \quad (2.21)$$

α_x 、 α_y 、 α_z は、それぞれ $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ の方向余弦である。ここで、 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ の方向ベクトル \mathbf{e}_x 、 \mathbf{e}_y 、 \mathbf{e}_z を用いると、結晶粒の異方性エネルギーは以下のよ

うに表すことができる。

$$E_{\text{an}} = D^3 \epsilon_{\text{an}} = -D^3 K_1 \left[\left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_x \right)^2 \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_y \right)^2 + \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_y \right)^2 \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_z \right)^2 + \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_z \right)^2 \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_x \right)^2 \right] \quad (2.22)$$

上記の E_{an} を、 \mathbf{m} で微分することで異方性磁場が得られる。

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{an}} &= -\frac{\partial E_{\text{an}}}{\partial \mathbf{m}} \\ &= \frac{D^3 K_1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{m}/m} \left[\left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_x \right)^2 \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_y \right)^2 + \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_y \right)^2 \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_z \right)^2 + \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_z \right)^2 \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_x \right)^2 \right] \\ &= \frac{2K_1}{M_S} \left[\left(\left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_y \right)^2 + \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_z \right)^2 \right) \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_x \right) \mathbf{e}_x \right. \\ &\quad \left. + \left(\left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_z \right)^2 + \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_x \right)^2 \right) \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_y \right) \mathbf{e}_y + \left(\left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_x \right)^2 + \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_y \right)^2 \right) \left(\frac{\mathbf{m}}{m} \cdot \mathbf{e}_z \right) \mathbf{e}_z \right] \quad (2.23) \end{aligned}$$

2.2.3 磁気双極子エネルギー

磁気双極子エネルギーは、磁気モーメントの双極子相互作用により生じるもので、有限形状の磁性体では反磁場として磁化過程に大きな影響を与える。双極子エネルギーの出発点は、スピン間に働く双極子エネルギーである。スピン間に働く双極子エネルギーは、以下のように記述される。

$$E_d = \frac{1}{r_{ij}^3} \left((\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - \frac{3}{r_{ij}^2} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) \quad (2.24)$$

$$\mathbf{H}_d = -\frac{1}{r_{ij}^3} \left(\mathbf{S}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \right) \quad (2.25)$$

しかしながら、結晶粒内の全原子に対する双極子磁場の計算を行うと膨大な時間がかかり、実際に解くことは計算時間の制約上難しい。通常は、スピン分布 \mathbf{S}_i を微小体積内での平均値の連続関数 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ として扱う連続体近似を用いる。連続体近似における双極子磁場は、Maxwell 方程式に従う。

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.26)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.27)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}(\mathbf{r}) + 4\pi \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

上式より、静磁ポテンシャル U に関する以下の方程式が導ける。

$$\Delta U = 4\pi \nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = -\nabla U(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

上式の一般解は以下のように求められる。

$$U = - \int_V \frac{\nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' + \int_S \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS' \quad (2.31)$$

次に、一様磁化した立方体の作る双極子磁場を求める。一様に磁化している立方体内では $\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$ であるから、式 (2.31) の第一項は 0 となる。残った第二項目と、式 (2.30) を用いることで双極子磁場を得る。

$$\mathbf{H}_d = -\nabla U = \int_S \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS' \quad (2.32)$$

上式は、表面磁化 $\sigma_m = \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}$ が作るクーロン磁場の表面積分となる。ここでは、すでに求められている一様磁化した立方体に対する結果を用いた。一様磁化した立方体が、位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ に作る磁場を下記に示す^{65), 66)}。

$$\mathbf{H}_d = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

$$K_{xx} = \sum_{l,m,n}^{0,1} (-1)^{l+m+n} \tan^{-1} \frac{(z_{lmn} - z)(y_{lmn} - y)}{(x_{lmn} - x)R_{lmn}} \quad (2.34)$$

$$K_{xy} = - \sum_{l,m,n}^{0,1} (-1)^{l+m+n} \log |(z_{lmn} - z) + R_{lmn}| \quad (2.35)$$

$$R_{lmn} = \sqrt{(x_{lmn} - x)^2 + (y_{lmn} - y)^2 + (z_{lmn} - z)^2} \quad (2.36)$$

ここで、 $\mathbf{R}_{lmn} = (x_{lmn}, y_{lmn}, z_{lmn})$ は立方体の八頂点から \mathbf{r} への位置ベクトルである。また、ほかの行列成分に関しては、その対称性から $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$ のように変数を巡回させればよい。ここで用いた \mathbf{M} はナノ結晶内の体積磁化であるため、ナノ結晶の磁気モーメント \mathbf{m} とは異なり、 $\mathbf{M} = \mathbf{m}/D^3$ である。双極子磁場の計算は、 \mathbf{M} に K を作用させることで計算される。 K は反磁場テンソルや減磁場テンソルと呼ばれるが、本論文では双極子テンソルと呼ぶことにする。

その他の双極子磁場計算では、式 (2.25) のスピン \mathbf{S} を \mathbf{M} に置き換える双極子近似が用いられる。

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_d &= -\frac{1}{r_{ij}^3} \left(\mathbf{M}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\mathbf{M}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \right) \\ &= -\frac{1}{D^3 r_{ij}^3} \left(\mathbf{m}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \right)\end{aligned}\quad (2.37)$$

上式の計算では、四重極子や八重極子などの高次の静磁エネルギーの影響を無視している。その誤差は最隣接で 10 %、第二隣接で 0.01 % 程度となる⁶⁷⁾。本論文では近接する粒子からの静磁エネルギーを正確に扱うために双極子近似は用いない。

2.3 計算方法

ここでは、磁化曲線と双極子磁場の計算方法について記述する。磁化曲線は、外部磁場を変えながら式 (2.4) を用いて定常状態を求めることで計算する。双極子相互作用は長距離相互作用であるため、双極子磁場の計算時間は膨大となる。双極子磁場の計算時間を短縮する高速フーリエ変換法 (FFT 法) について記述する。

2.3.1 磁化曲線

$N \times N \times N$ の三次元格子に配置した磁気モーメント \mathbf{m}_{ijk} を、式 (2.4) を離散化した時間 δt を用いて計算する。

$$\mathbf{m}_{ijk}(t + \delta t) = \mathbf{m}_{ijk}(t) + \left(-\gamma (\mathbf{m}_{ijk} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) - \frac{\alpha\gamma}{m_{ijk}} \mathbf{m}_{ijk} \times (\mathbf{m}_{ijk} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) \right) \delta t \quad (2.38)$$

式 (2.38) を、 $\delta \mathbf{m}_{ijk} / \delta t = \mathbf{0}$ になるまで計算を行い、平衡状態を求める。実際には、格子点すべてについて足し合わせた磁気モーメントを比較し微小数 ϵ を用いて収束判定を行っている。

$$|\mathbf{M}_{\text{cnv}}(t) - \mathbf{M}_{\text{cnv}}(t + \delta t)| < \epsilon \quad (2.39)$$

$$\mathbf{M}_{\text{cnv}} = \left(\sum_{i,j,k} |\mathbf{m}_{ijk,x}|, \sum_{i,j,k} |\mathbf{m}_{ijk,y}|, \sum_{i,j,k} |\mathbf{m}_{ijk,z}| \right) \quad (2.40)$$

\mathbf{m}_{ijk} の初期状態は、容易軸ベクトル \mathbf{n} と一致させている。外部磁場を 0 から最大磁場まで大きさを変えながら上記の計算を行うことで磁化曲線を求めている。

LLG 方程式により定常状態を求める際には、特異点の問題に注意しなければならない。式 (2.4) を見ると、 $\mathbf{m} // \mathbf{H}_{\text{eff}}$ において $d\mathbf{m}/dt = 0$ となり、磁気モーメントの変化が起きず保磁力は無限大となる。例えば、容易軸が印加磁場方向と平行な $\mathbf{n} // \mathbf{H}_{\text{app}}$ では、 $\mathbf{m} // \mathbf{H}_{\text{eff}}$ となり磁化反転を起こさない。実際の物質では、熱擾乱や双極子磁場の影響で保磁力が無限大となることはない。本計算では印加磁場を容易軸から微小角度ずらすことでこの問題を回避している。

2.3.2 双極子磁場

一様磁化した一つの立方体が任意の空間に作る双極子磁場は、前節で式 (2.34) ~ (2.36) のように導いた。ここでは、 $N \times N \times N$ の単純立方格子に配置された一辺 D の一様磁化した立方体 (i', j', k') が、立方体 (i, j, k) の中心点につくる双極子磁場 \mathbf{H}_d を導出する。ここで、立方体のインデックスは $i = 0, 1, \dots, N-1$ 、 $j = 0, 1, \dots, N-1$ 、 $k = 0, 1, \dots, N-1$ で表す。 $x_{lmn} = iD + (l-1/2)D$ 、 $x = i'D$ を、式 (2.34) ~ (2.36) に代入することで立方体 (i, j, k) が、立方体 (i', j', k') より受ける双極子テンソルが導ける。

$$K_{xx}(I, J, K) = \sum_{l,m,n}^{0,1} (-1)^{l+m+n} \tan^{-1} \frac{\left(K + n - \frac{1}{2}\right)\left(J + m - \frac{1}{2}\right)}{\left(I + l - \frac{1}{2}\right)r_{IJK}} \quad (2.41)$$

$$K_{xy}(I, J, K) = - \sum_{l,m,n}^{0,1} (-1)^{l+m+n} \log \left| \left(K + n - \frac{1}{2}\right)D + r_{IJK}D \right| \quad (2.42)$$

$$r_{IJK} = \sqrt{\left(I + l - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(J + m - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(K + n - \frac{1}{2}\right)^2} \quad (2.43)$$

ここで、 $I = i - i'$ 、 $J = j - j'$ 、 $K = k - k'$ である。式 (2.43) を、 $N \times N \times N$ の立方体に対して和をとることで立方体 (i, j, k) の双極子磁場が計算できる。計算回数は、すべての立方体に対する双極子磁場を計算すると $(N \times N \times N)^2 = N^6$ となり、その計算量は膨大となる。双極子磁場の計算は、シミュレーションにおいて最も計算時間がかかるが、計算時間を短縮する計算手法が考案されている。本論文では、計算時間の短縮に FFT 法 (高速フーリエ変換法) を用いた。以下に、双極子磁場 \mathbf{H}_d が双極子磁場テンソルと磁化分布のフーリエ変換に帰着する事を示す。

双極子磁場の計算は、

$$\mathbf{H}_d(i, j, k) = \sum_{i', j', k' = -\infty}^{\infty} K(I, J, K) \mathbf{M}(i', j', k') \quad (2.44)$$

$$= \sum_{i', j', k' = -N/2}^{N/2} \sum_{\lambda_i, \lambda_j, \lambda_k = -\infty}^{\infty} K(I + \lambda_i N, J + \lambda_j N, K + \lambda_k N) \mathbf{M}(i' + \lambda_i N, j' + \lambda_j N, k' + \lambda_k N) \quad (2.45)$$

となる。ここで、周期的境界条件 $\mathbf{M}(i' + \lambda_i N, j', k') = \mathbf{M}(i', j' + \lambda_j N, k') = \mathbf{M}(i', j', k' + \lambda_k N) = \mathbf{M}(i', j', k')$ を用いると、

$$\mathbf{H}_d(i, j, k) = \sum_{i', j', k' = -N/2}^{N/2} \left(\sum_{\lambda_i, \lambda_j, \lambda_k = -\infty}^{\infty} K(I + \lambda_i N, J + \lambda_j N, K + \lambda_k N) \right) \mathbf{M}(i', j', k') \quad (2.46)$$

$$= \sum_{i', j', k' = -N/2}^{N/2} K^*(I, J, K) \mathbf{M}(i', j', k') \quad (2.47)$$

$$K^*(I, J, K) = \sum_{\lambda_i, \lambda_j, \lambda_k = -\infty}^{\infty} K(I + \lambda_i N, J + \lambda_j N, K + \lambda_k N) \quad (2.48)$$

となり上式は周期 N の信号 K^* 、応答 \mathbf{M} の離散畳み込みとなっている。離散畳み込み定理を用いると、

$$\sum_{i', j', k' = -N/2}^{N/2} K^*(i - i', j - j', k - k') \mathbf{M}(i', j', k') \iff K_F^*(k_i, k_j, k_k) \mathbf{M}_F(k_i, k_j, k_k) \quad (2.49)$$

ここで K_F^* と \mathbf{M}_F は、 K^* と \mathbf{M} の離散フーリエ変換である。また、 \iff はフーリエ変換を示している。よって、双極子磁場 \mathbf{H}_d の計算は、 K^* と \mathbf{M} のフーリエ変換に帰着した。ここで、フーリエ変換の数値計算に高速フーリエ変換を用いる事で、 N^6 の計算量は $N^3 \log_2 N^3 = 3N^3 \log_2 N$ に減らすことができる。例えば $N=10$ とすると、 $N^6 = 10^6$ 、 $3N^3 \log_2 N \approx 10^4$ となり計算量を 1/100 倍に短縮できる。以上は、周期的境界条件下での計算であったが、有限の計算領域においても Zero Padding という計算手法を行うことで FFT 法が適応可能である。この節のまとめとして、静磁有効場計算の計算手順を以下に示す。

1. 計算に入る前にあらかじめ $K^*(i - i', j - j', k - k')$ を求め、高速フーリエ変換により $K_F^*(k_i, k_j, k_k)$ を計算する。
2. LLG 方程式により決定された $\mathbf{M}(i, j, k)$ を高速フーリエ変換し、 $\mathbf{M}_F(k_i, k_j, k_k)$ を計算する。

3. $K_F^*(k_i, k_j, k_k) \times \mathbf{M}_F(k_i, k_j, k_k)$ を計算する。

4. 式 (2.49) により、 $K_F^*(k_i, k_j, k_k) \times \mathbf{M}_F$ を高速逆フーリエ変換し、 $\mathbf{H}_d(i, j, k)$ を得る。

ここで求めた双極子磁場は、立方体中心に作る双極子磁場であるが実際には立方体内の双極子磁場は一様ではない。この双極子磁場の非一様性が問題になる場合には、一様と見なす領域を細分化して計算する必要がある。

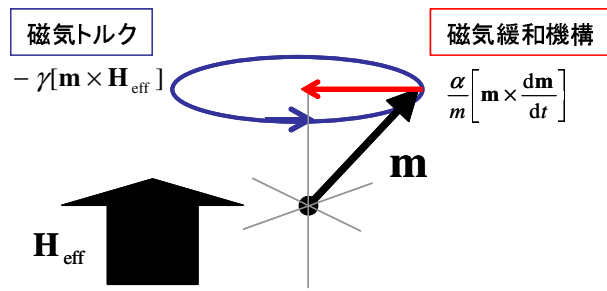


図 2.1: 磁気トルク項と磁気緩和項のベクトル

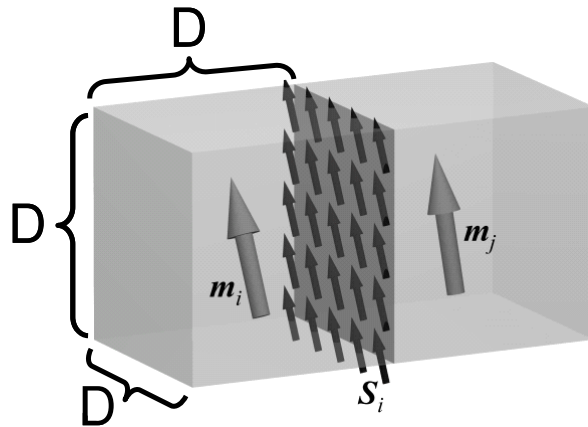


図 2.2: シングルスピンの模式図

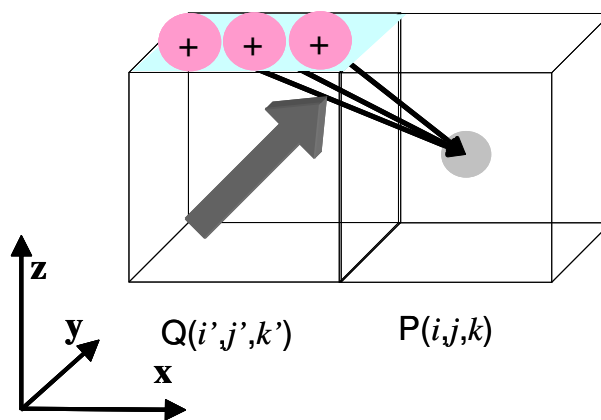


図 2.3: 双極子磁場模式図

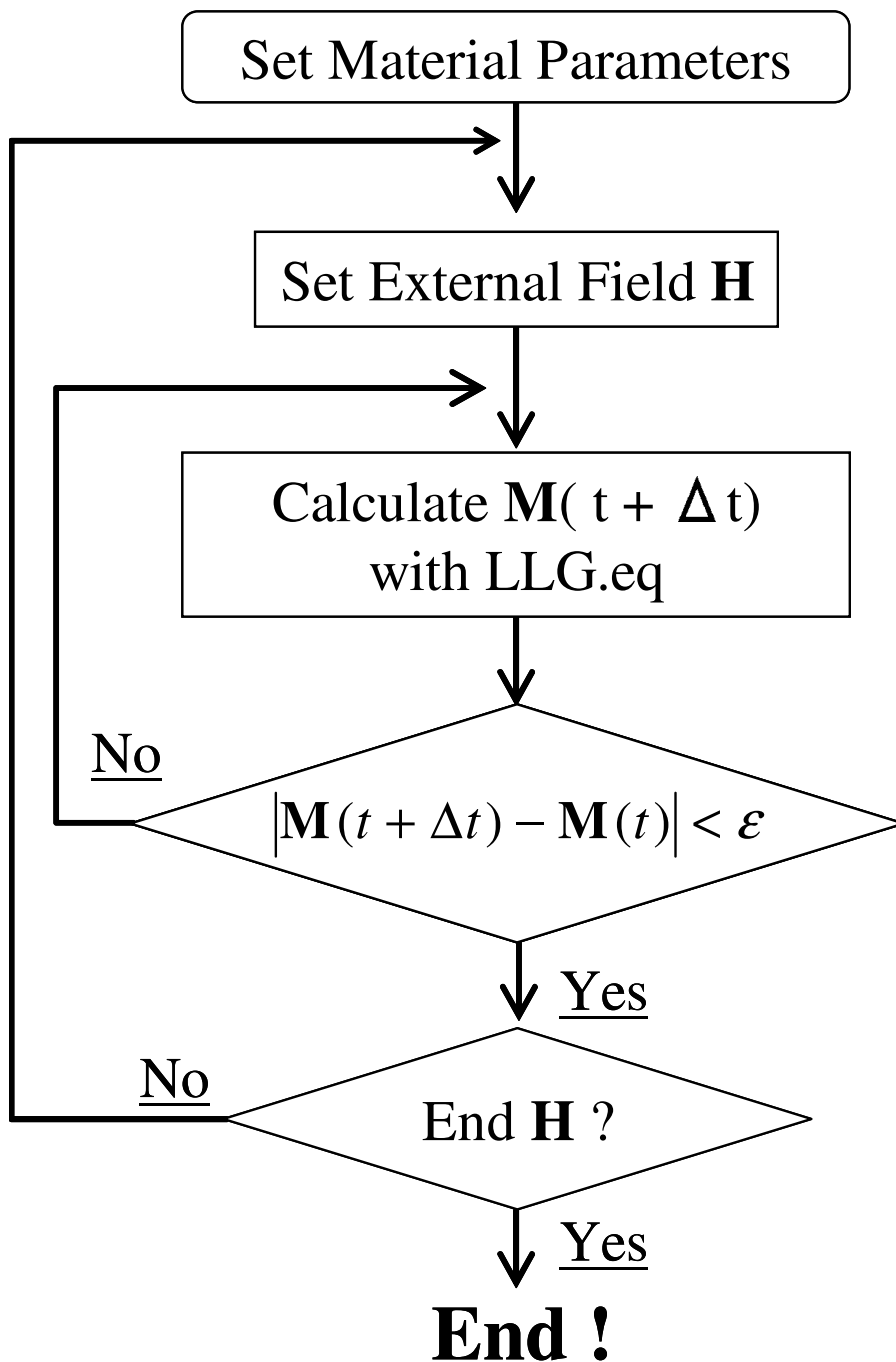


図 2.4: 計算のフローチャート

3

ランダム磁気異方性モデルの マイクロマグネティクスシミュレーション

ランダム磁気異方性モデル (RAM) は、ナノ結晶磁性材料の保磁力粒径依存性の説明に広く用いられている。Herzer は、単純な統計計算を用いて実効的な異方性定数が D^6 乗に依存することを示し、実験結果の $H_C \propto D^6$ を説明した。しかし異方性定数と保磁力の関係については一斉回転モデルを用いているため、実際のナノ結晶磁性材料における保磁力機構は説明されていない。ここでは、ナノ結晶軟磁性材料の保磁力機構と考えられている RAM を、粒子間相互作用したランダムな容易軸を持つ単磁区粒子の集合体として扱い、シミュレーションした。

まず、解析解が自明な相互作用しない一軸異方性の孤立単磁区粒子の計算を用いることで、シミュレーション精度を確認した。その後、前章で説明したシングルスピンモデルを用いて粒子間相互作用を考慮し、保磁力の粒径依存性を調べ D^6 則を再検討した。そして、保磁力状態の磁化分布を可視化し、交換結合長を求めた。また、立方異方性についても同様に孤立単磁区粒子と相互作用した単磁区粒子の計算を行った。

3.1 一軸異方性の計算結果

ここでは、一軸異方性での計算結果について記述する。孤立単磁区粒子の磁化曲線は、解析的に求めることができる。孤立単磁区粒子における磁化曲線の解析結果と計算結果を比較することで、計算精度を確認した。更に、ランダムな磁化容易軸を持つ単磁区粒子を立方格子に配置し、相互作用を考慮することで、ランダム磁気異方性モデルをシミュレーションした。

3.1.1 一軸異方性の孤立単磁区粒子

孤立単磁区粒子の磁化曲線の計算は、Stoner と Wohlfarth によってはじめて示された⁶⁸⁾。その計算では、外部磁界中でも単磁区状態が保たれると仮定している。この粒子内のスピンの完全に整列したまま一斉に回転するとしたモデルは一斉回転モデル、または Stoner-Wohlfarth モデル (SW モデル) と呼ばれている。SW モデルの解析解とシミュレーションの比較を行うことで、孤立単磁区粒子の磁化過程が正確に扱えているかを検討した。図 3.1 は、容易軸と印加磁場の角度 θ を変えたときの磁化曲線の計算結果である。ここでは磁化曲線の形に着目するため、磁化と磁場の値はそれぞれ飽和磁化 M_S と異方性磁場 $H_A (= 2K_u/M_S)$ を用いて規格化している。 θ の増大と共に、保磁力と残留磁化が減少していることがわかる。困難軸方向に磁場をかけた $\theta = 90^\circ$ の場合は、残留磁化及び保磁力は 0 になっている。

図 3.2 と 3.3 は、保磁力及び残留磁化の θ 依存性である。残留磁化は、 θ の増大に伴い単調に減少するが、保磁力は $\theta = 45^\circ$ 付近で変化が小さくなった後、再び減少に転じる。永久磁石では、高い保磁力と残留磁化が求められるため、 θ を小さくすることが要求される。図 3.2 中の点線は、残留磁化の解析解 $\cos \theta$ である。残留磁化の計算結果は、解析解と良い一致を見せている。図 3.3 中の点線は不可逆磁化反転を起こす臨界磁場を表し、青線は不可逆磁化反転を起こす直前の磁化 (以降、臨界磁化と呼ぶ) を表している。 $\theta = 45^\circ$ 以下では、臨界磁化が正であるため臨界磁場と保磁力は一致する。実際、この臨界磁場と保磁力の計算結果は良い一致を見せている。 $\theta = 45^\circ$ 以上では、臨界磁化が負になるために保磁力は臨界磁場より小さくなる。この場合の保磁力計算は、エネルギー極小点を数値計算により求める必要がある。図 3.4 は、エネルギー極小点計算より算出された保磁力の θ 依存性であるが、シミュレーション結果は、これとよく一致している。以上から、シミュレーションが解析解と矛盾なく行われていることがわかる。

磁氣的相互作用を無視した場合の単磁区粒子集合体の磁化曲線は、容易軸を変えた場合の磁化曲線を相加平均することで求めればよい。その結果、 $H_C = 0.479H_A$ 、 $Mr/M_S = 0.5$ となることが Stoner らにより示された⁶⁸⁾。

ランダムな一軸異方性は、容易軸ベクトル \mathbf{n} を乱数を用いて半径 1 の球面上に一様に分布させればよい。このことを確率密度 $p(\theta, \phi)$ を用いて表すと、

$$\int_S p(\theta, \phi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.1)$$

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (3.2)$$

となる。式 (3.1) より、 $\phi(0 \leq \phi \leq 2\pi)$ は一様乱数でよいが $\theta(0 \leq \theta \leq \pi)$ に関しては $\sin \theta$ の分布をもつ乱数を生成する必要がある事に注意が必要である。図 3.5 は、相互作用を無視した 1000 個の単磁区粒子の磁化曲線である。計算結果では、 $H_C = 0.482H_A$ 、 $Mr/M_S = 0.495$ となり、Stoner・Wohlfarth の結果と近い値が得られた。この結果は、ランダムな容易軸が均一に分布していることを示している。更に粒子数を増やして計算する事で、値が Stoner らの結果に近づくことが期待される。

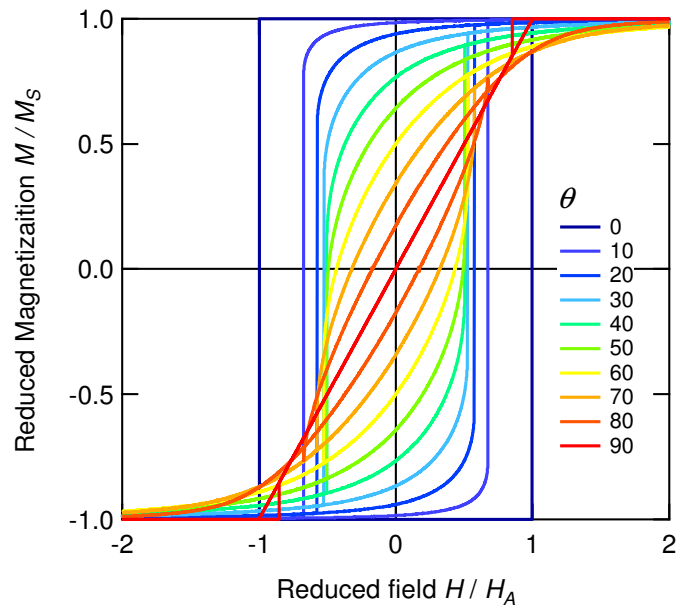


図 3.1: 容易軸と印加磁場の角度 θ を変えたときの磁化曲線の計算結果。

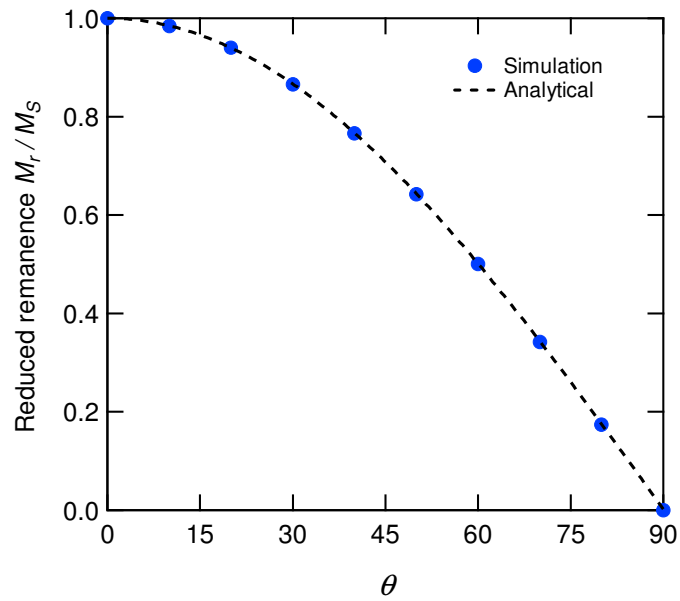


図 3.2: 一軸異方性単磁区粒子における残留磁化の θ 依存性。点線は、エネルギー極小値から求めた解析解。

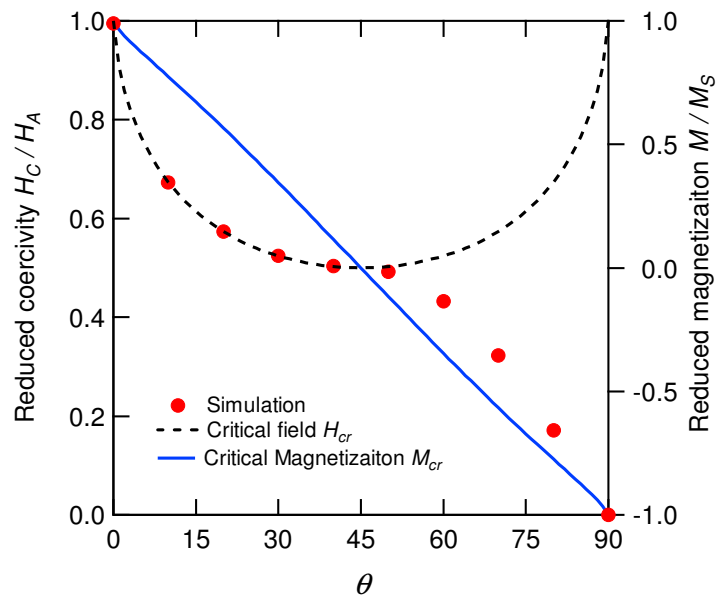


図 3.3: 一軸異方性単磁区粒子における保磁力の θ 依存性。

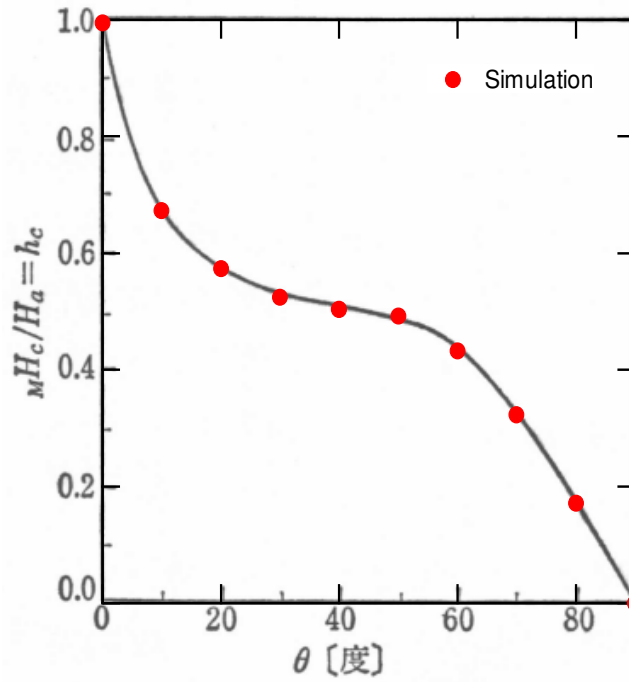


図 3.4: 保磁力の θ 依存性の計算結果⁶⁹⁾とシミュレーションの比較。

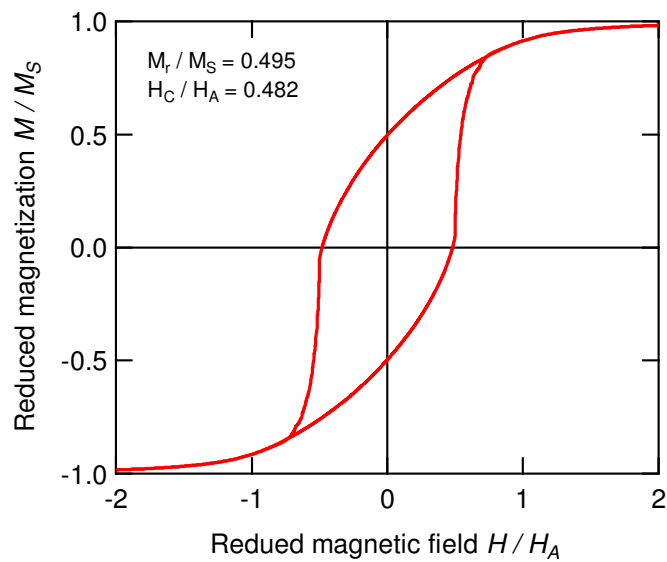


図 3.5: ランダムな容易軸を持つ孤立単磁区粒子 1000 個の磁化曲線計算結果。

3.1.2 交換結合した一軸異方性の単磁区粒子

ランダムな磁化容易軸を持つ単磁区粒子を立方格子に配置し、相互作用を考慮することで、ランダム磁気異方性モデルをシミュレーションした(図 3.6 参照)。異方性定数は $4 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ とした。交換結合定数 J は、バルク Ni のキュリー温度から推定される値の $1/100$ である $0.5 \times 10^{-16} \text{ erg}$ を仮定した。 $1/100$ の値の意味については、考察にて議論を行った。RAM は、異方性エネルギー E_{an} と交換結合エネルギー E_{ex} のみの議論である。双極子相互作用は、RAM との直接比較のために無視した。

$$E = E_{\text{app}} + E_{\text{an}} + E_{\text{ex}} \quad (3.3)$$

ここで、 E_{app} は外部磁場によるエネルギーである。立方格子に単磁区粒子を配置し、計算サイズ $N \times N \times N$ は、 $N = 10$ とした。

図 3.7 は、磁化曲線の粒径依存性である。粒径の減少に伴い残留磁化が増加しているのに対し、保磁力は減少している。この残留磁化の増加は、残留磁化状態でランダムな磁化容易軸方向を向いていた磁化が、粒子間交換結合によって印加磁場方向に向きを揃えた事により起こる。この現象はレマネンスエンハンスメントと呼ばれ、結晶粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ となる液体急冷薄帯で観測されている。相互作用を考慮していない前節の計算では、 $M_r/M_S = 0.5$ であったが、相互作用を考慮した今回の計算では、粒間の交換結合により残留磁化 0.5 を超えている。実験では、 M_r/M_S の大きさを粒間交換結合の尺度とする事が多い。ただし、残留磁化状態は $M \neq 0$ であり反磁場の影響が強くと考えられる。より正確な議論をするには、双極子相互作用を考慮する必要がある。保磁力の減少は、ランダムな磁化容易軸をもつ微結晶が交換結合することで実効的な異方性が減少している事を意味する。この保磁力の減少とランダム磁気異方性モデルの関係を明らかにすることが本論文の主目的である。

この保磁力の減少を定量的に見るために、図 3.8 に保磁力の粒径依存性を示す。容易軸の分布を変えて 10 回計算を行いその平均値をプロットしたものである。図のエラーバーは、10 回計算した結果の最大値と最小値を示している。粒径の減少に伴い、指数関数的に保磁力が減少している。特に 25 nm 付近で傾きが最大となっている。そして、 15 nm 付近で保磁力の変化が緩やかになっている。 $D = 20 \sim 25 \text{ nm}$ での傾きを調べるために、以下の関数で最小二乗法フィッティングを行った。

$$H_C = 10^{k \log D+h} \quad (3.4)$$

式 (3.4) を用いて最小二乗法によるフィッティングを行った結果、 $k = 5.74 \pm 0.30$ 、 $h = -6.77 \pm 0.42$ となり、 $H_C \propto D^{5.74 \pm 0.30}$ であることがわかった。RAM の $K_{\text{eff}} \propto D^6$ が正しいとすると、 $H_C \propto K_{\text{eff}}$ が言える。つまり、交換結合領域内は一斉回転しかつ交換結合領域同士は互いに独立していることが期待される。

図 3.9 は、計算サイズを変えた時の保磁力の粒径依存性を調べた結果である。ランダムな容易軸を生成する乱数を変えて 10 回の計算を行い、その平均値をプロットした。図中のエラーバーは、10 回の計算結果の最大値と最小値を示している。計算サイズが大きくなるほど、エラーバーの長さが短くなっていることがわかる。つまり計算サイズが大きい場合の保磁力は、容易軸分布に依存しない。また、計算サイズ増大に伴い保磁力-粒径依存性の形状に変化が見られる。図 3.10 は、計算サイズを変化させたときの平均保磁力粒径依存性である。保磁力に不連続性が見られるため、比較がしづらい。図 3.11 では、平均保磁力-粒径依存性にスムーズイング処理を行った。大粒径領域 ($D \geq 35 \text{ nm}$) では保磁力に大きな違いは見られない。しかし、 $D = 20 \sim 30 \text{ nm}$ では計算サイズに依存しており、計算サイズが大きくなると保磁力の減少が大きくなっている。小粒径領域 ($D \leq 15 \text{ nm}$) では、 $10 \times 10 \times 10$ で見られていた保磁力の飽和傾向が計算サイズの増加により消失している。図 3.12 は、図 3.11 の微分から求めた保磁力-粒径依存性 D^k の指数 k である。点線は $k = 6$ を示しており、この値に一致することが $H_C \propto D^6$ を意味している。 k の値は、幅を持っておりピーク構造が表れている。すべての計算サイズにおいてピーク値が $k \approx 6$ となっている。傾きをフィッティングにより求めることは、 k の平均値を求めることに対応している。フィッティングを行う粒径領域によっては、傾きが 6 から大きく離れてしまう可能性がある。 $D = 10 \sim 20 \text{ nm}$ における、 k が計算サイズの増加に伴い上昇している。これは、保磁力-粒径依存性の小粒径領域における保磁力飽和が消失したことを意味している。RAM では、自然交換結合長より小さな粒径では $k = 6$ となると考えられている。計算サイズを増大させることで、小粒径側の k も 6 に近づくことが期待される。 L_{ex} 内での磁化の揺らぎを考慮している本計算では、必ずしも RAM から予測される小粒径側の k が一様に 6 に近づくとは限らない。磁化揺らぎの保磁力への影響を調べるためには、計算サイズに依存しなくなるまで計算サイズを増加させる必要がある。

図 3.8 の $D = 15 \text{ nm}$ 以下で見られる保磁力減少の飽和は、交換結合領域が計算領域 N^3 と同等まで大きくなったことを意味する。図 3.13 は、 $D = 15 \text{ nm}$ 以下での保磁力と計算サイズ N 依存性の関係である。この図から、飽和領域が計算サイズの増大に伴い、小粒径側に移動していることがわかる。つまり、小粒径側で見られる保磁力減少飽和は計算サイズ

によるものであることがわかった。実際のナノ結晶でも小粒径側での保磁力飽和現象は観測されるが、その場合の原因は誘導磁気異方性であり、本計算での飽和現象とは起源が異なる。小粒径側での飽和保磁力 H_C^{\min} は、計算サイズと強い相関がある。異方性の平均化効果を考えると、 $K_{\text{eff}} = K_u / \sqrt{N^3}$ であるから、今回の系に対応する最低異方性定数がわかる。また、一斉回転モデルを仮定すると $H_C \propto 1 / \sqrt{N^3}$ となる事が期待される。図 3.14 は、保磁力飽和領域での平均保磁力と計算領域 N^3 との関係である。おおよそ、 $H_C \propto 1 / \sqrt{N^3}$ の依存性を示している事がわかる。しかしながら、計算サイズの増大に伴い実線からずれている。これは、RAM で仮定されている単純な平均化とは異なる傾向である。

次に、自然交換結合長を調べた。保磁力の減少し始める粒径は、自然交換結合長 L_{ex}^0 であり φ の情報を含む重要な物理量である。図 3.8 からの自然交換結合長 L_{ex}^0 を見積もることができると考えられるが、大粒径側の保磁力の減少は緩やかであり単純な見積もりは難しい。自然交換結合長を定量的に扱うためには、自然交換結合長の定義を定め、数値化する必要がある。本論文では、最大保磁力と粒径依存性からフィッティングにより求めた接線との交点を、自然交換結合長 L_{ex}^0 とした (図 3.15 参照)。この場合の自然交換結合長は、式 (3.4) を用いて以下のように求められる。

$$H_C^{\max} = 10^{k \log L_{\text{ex}}^0 + h} \quad (3.5)$$

上式を変形することで、

$$L_{\text{ex}}^0 = 10^{\frac{\log H_C^{\max} - h}{k}} \quad (3.6)$$

が得られる。これを用いて図 3.8 から、自然交換結合長を見積もると $L_{\text{ex}}^0 = 31.5 \text{ nm}$ となった。

図 3.16・3.17 は、交換結合定数及び磁気異方性定数を変化させたときの保磁力の粒径依存性である。図 3.16 から、交換結合定数を変えたとき保磁力粒径依存性は、平行移動したようになっている。交換結合定数が大きくなると大粒径側に、交換結合定数が小さくなると小粒径側に移動している。しかしながら、保磁力減少の傾向はほとんど同じである。磁気異方性定数を変えた場合は、保磁力減少の傾向はほとんど変わらないが、保磁力は変わっている。大粒径領域での保磁力は、 $H_C^{\text{MAX}} = 0.479 H_A \propto K_u$ が期待される通り、異方性定数に対して線形に応答している。図 3.16・3.17 の保磁力粒径依存性から、自然交換結合長を算出した。図 3.18・3.19 は、自然交換結合長の交換結合定数依存性及び磁気異方性定数依存性である。その結果、自然交換結合長は $L_{\text{ex}}^0 \propto J / K_u$ となる事がわかった。

ここまでは、三次元的磁気結合を仮定しているが、ワイヤー構造や薄膜のように一次元、または二次元的に広がった構造では異方性平均の効果が異なる。これら一次元および二次元構造についても RAM は適用できる。低次元系での RAM は、構造の次元を n とすると、 $H_C \propto D^{2n/(4-n)}$ となる⁷⁰⁾(図 3.20 参照)。ここでは、粒子配列を $N_x \times N_y \times N_z$ として 1 ~ 3 次元の形状をモデル化し、保磁力粒径依存性の交換結合長の拡張次元による違いを調べた。各次元形状を表す粒子配列はそれぞれ $1000 \times 1 \times 1$ 、 $30 \times 30 \times 1$ 、 $10 \times 10 \times 10$ とした(図 3.21 参照)。図 3.22・3.23 は、1・2 次元構造での磁化曲線の粒径依存性である。3 次元での結果も合わせると、傾きはそれぞれ $D^{0.63}$ 、 $D^{1.76}$ 、 $D^{5.74}$ となっており、RAM の予測される $D^{2/3}$ 、 D^2 、 D^6 と良い一致をみせている(図 3.24 参照)。図 3.25 は、図 3.12 と同様の手法で微分により求めた保磁力-粒径依存性 D^k の指数 k である。赤、緑、青の点線は、RAM から予測される各次元での k の値となる。どの次元も、ピーク値に関しては点線に近い値を示している。

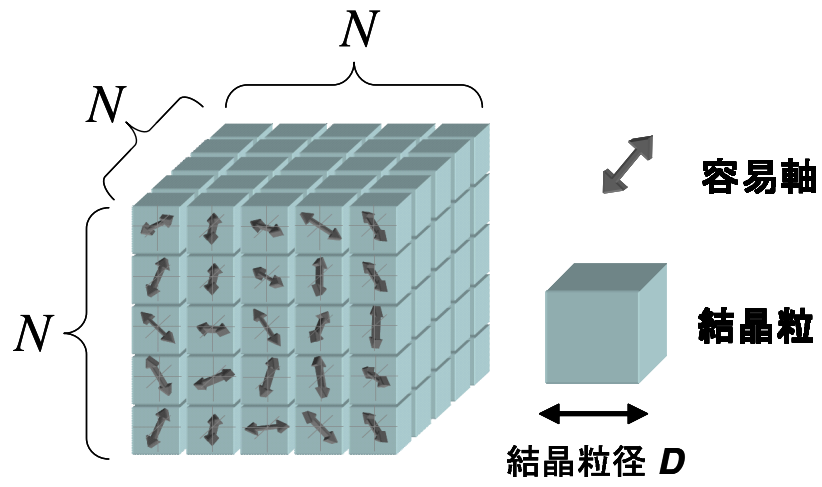


図 3.6: ランダム磁気異方性モデルを相互作用した単磁区粒子としてモデル化

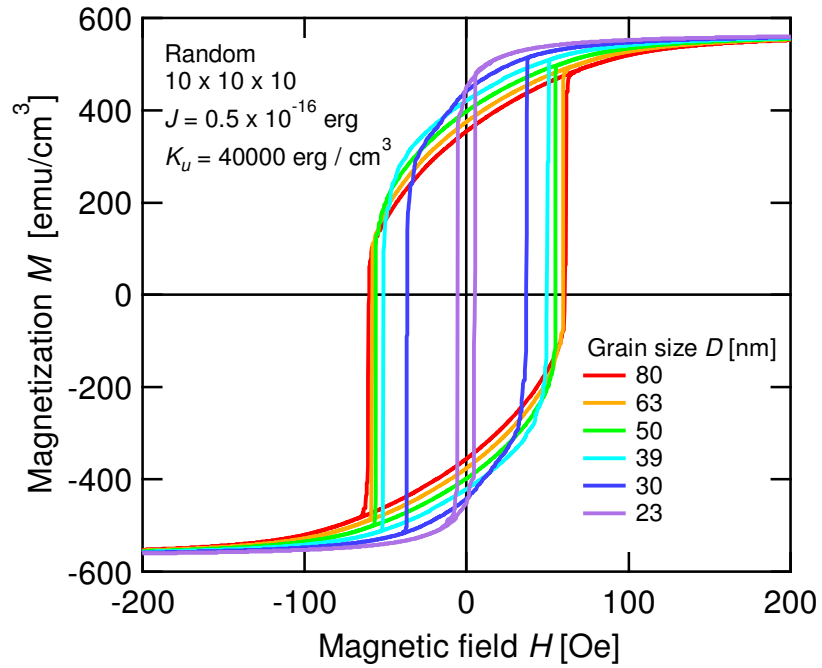


図 3.7: 計算サイズ $10 \times 10 \times 10$ での磁化曲線粒径依存性の計算結果

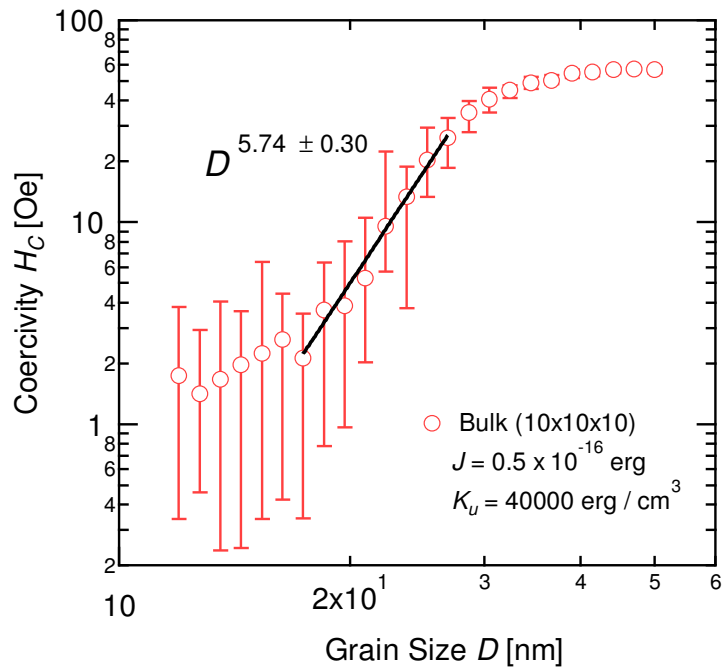


図 3.8: 計算サイズ $10 \times 10 \times 10$ での保磁力粒径依存性の計算結果

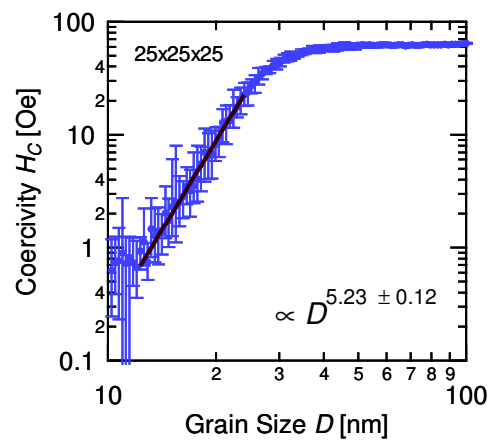
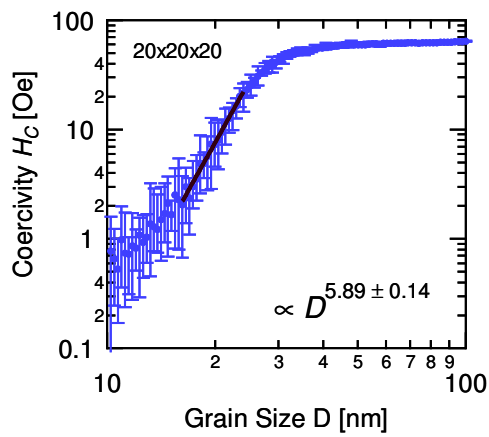
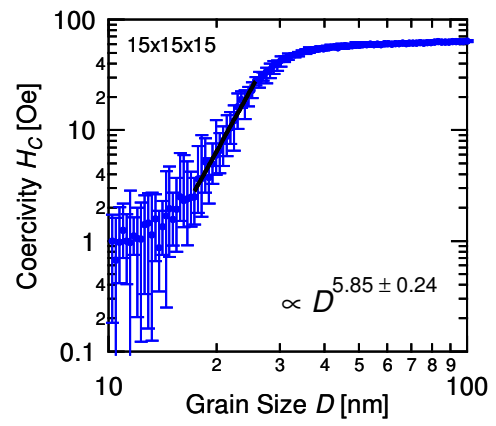
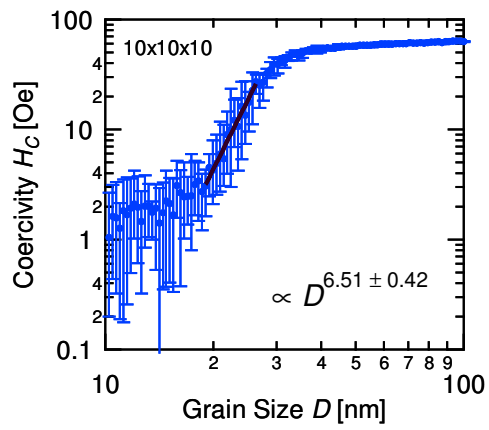


図 3.9: 計算サイズを変えた時の保磁力-粒径依存性

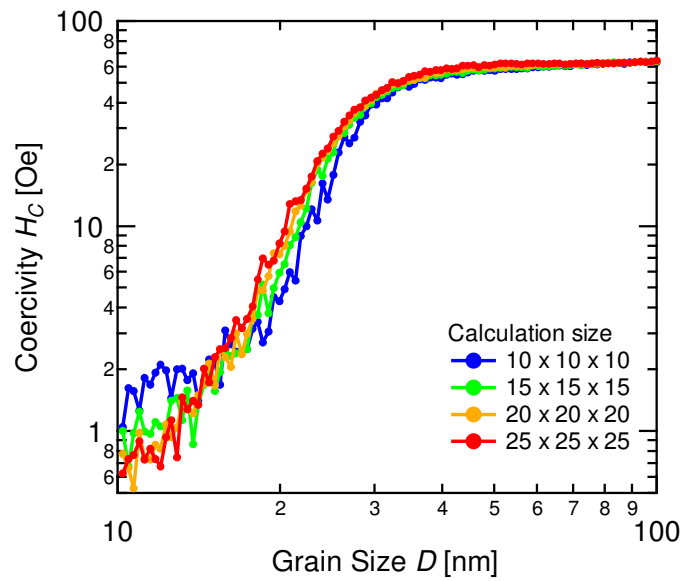


図 3.10: 計算サイズを変えた時の平均保磁力-粒径依存性

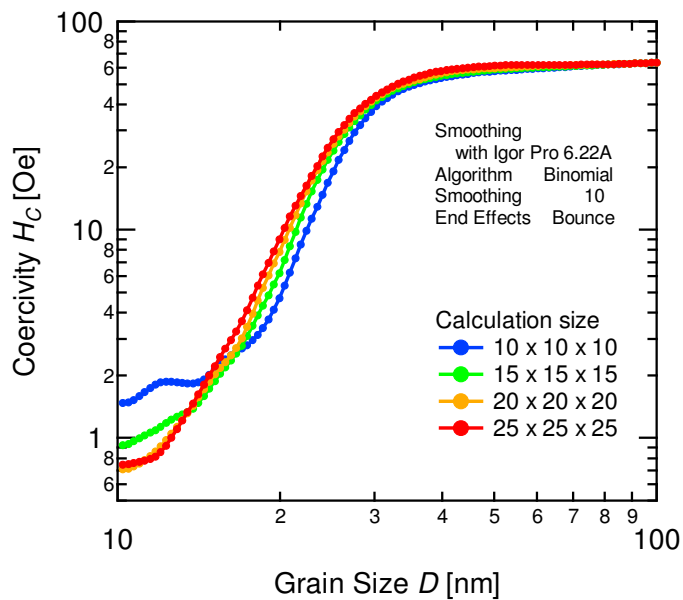


図 3.11: 計算サイズを変えた時の平均保磁力-粒径依存性にスムージング処理を行った結果

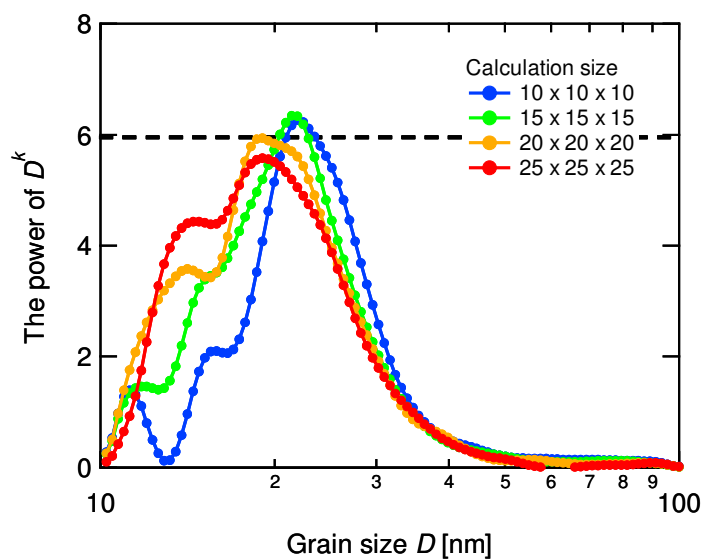


図 3.12: 保磁力-粒径依存性の微分から求めた指数 k

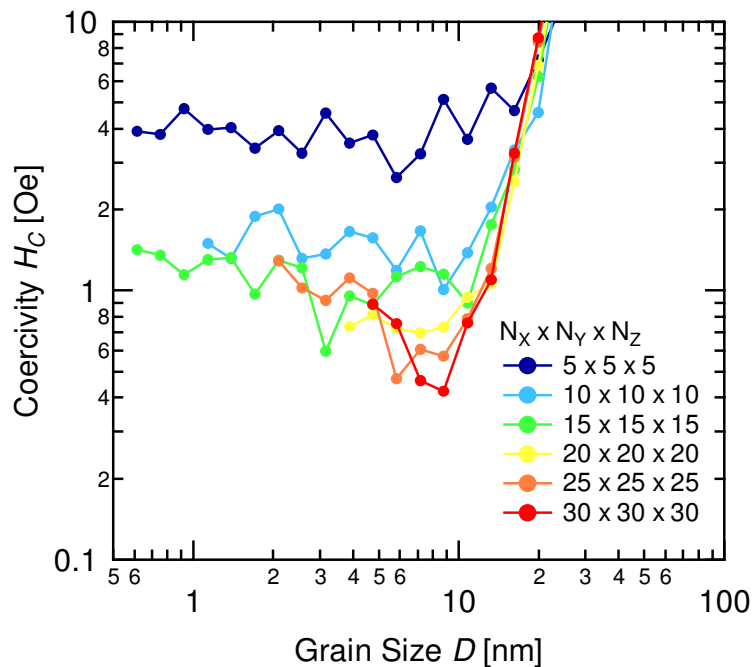


図 3.13: 保磁力飽和領域の計算サイズ依存性

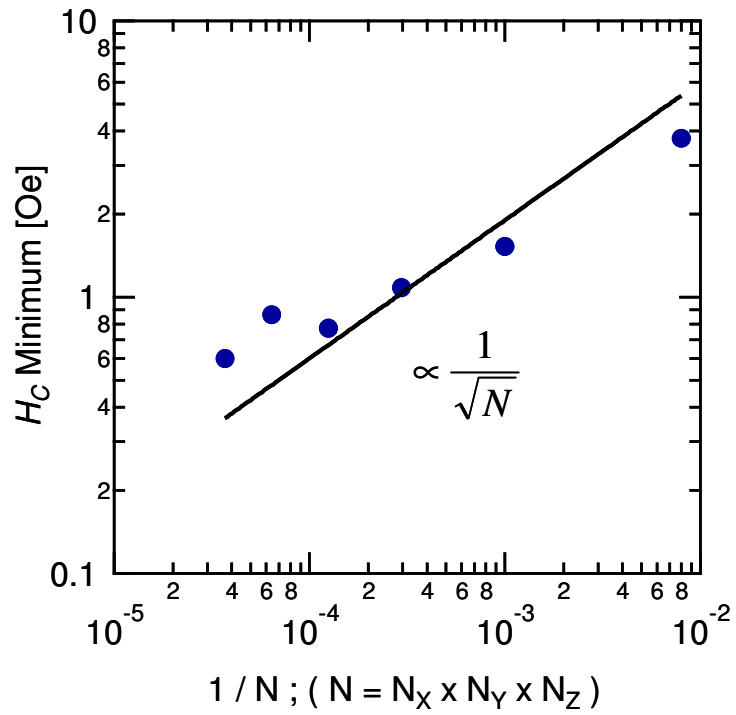


図 3.14: 最小保磁力の計算サイズ依存性

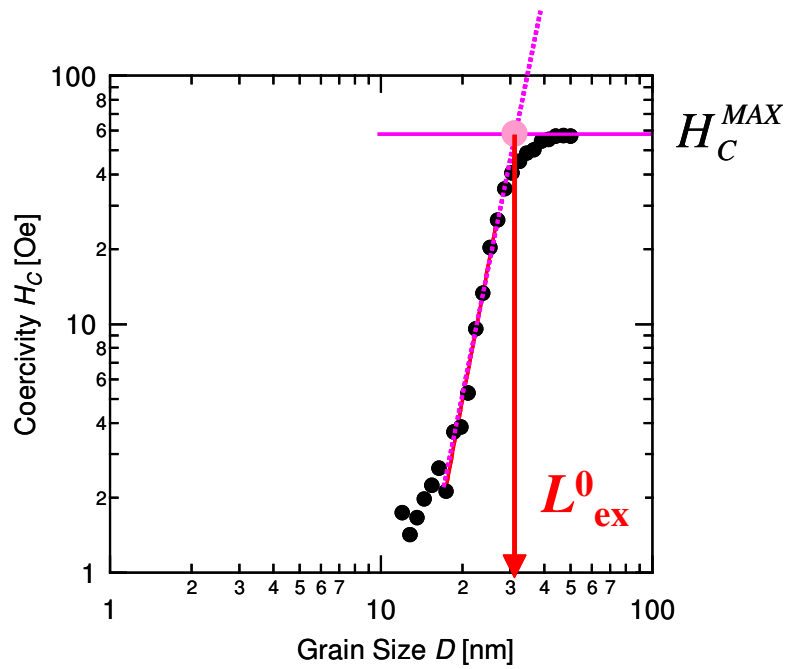


図 3.15: 本論文での自然交換結合長の定義

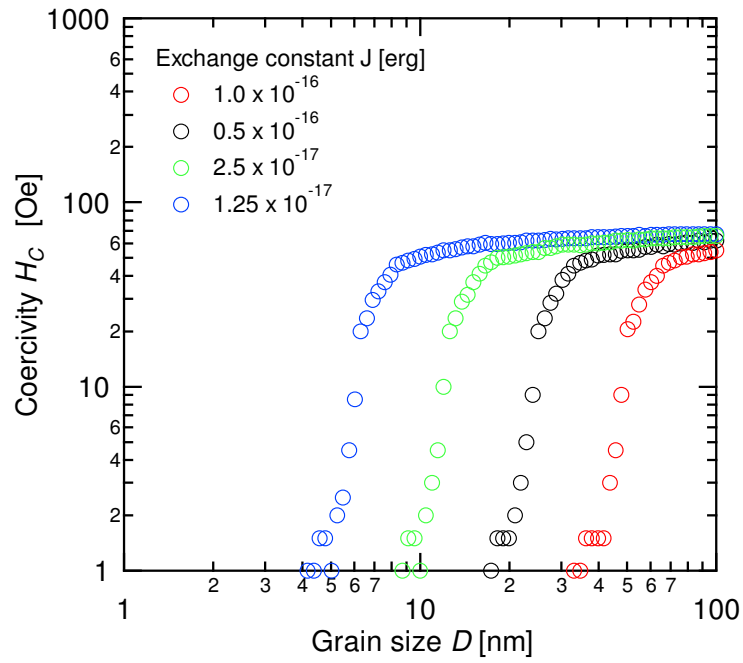


図 3.16: 交換結合定数を変えた場合の保磁力粒径依存性

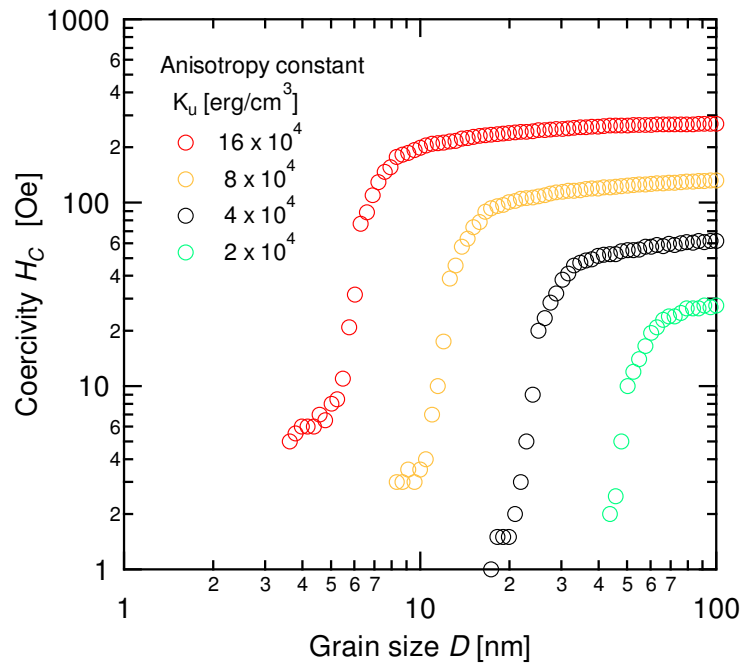


図 3.17: 異方性定数を変えた場合の保磁力粒径依存性

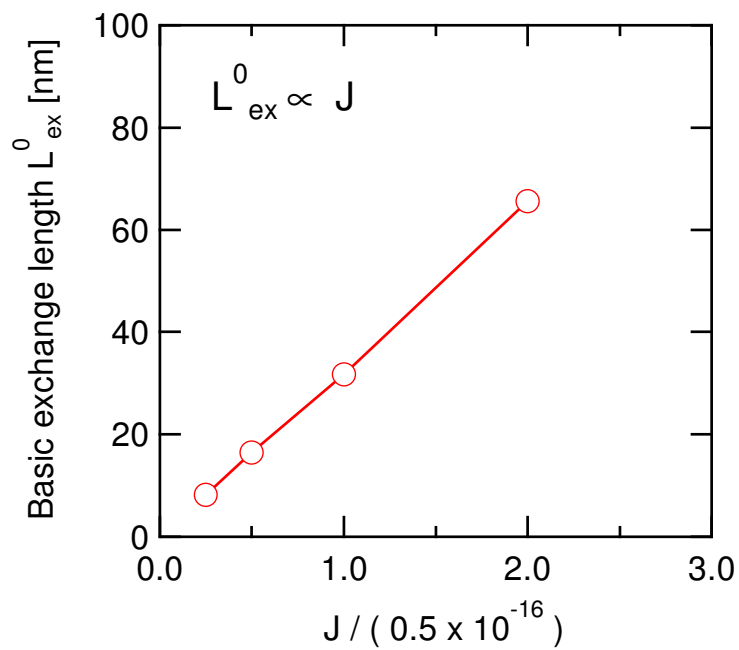


図 3.18: 自然交換結合長の交換結合定数依存性

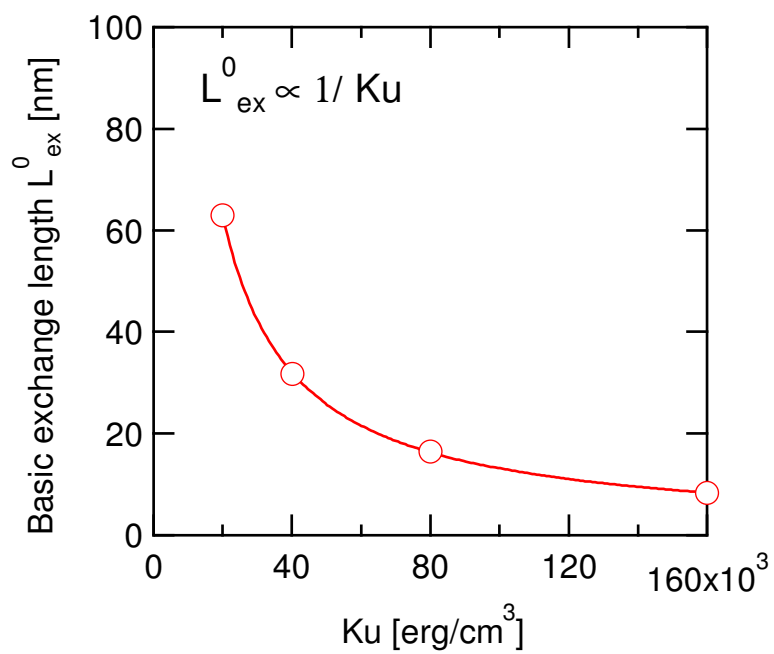


図 3.19: 自然交換結合長の異方性定数依存性

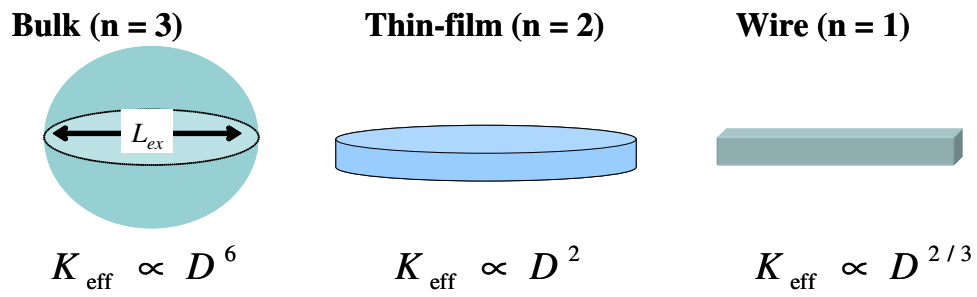


図 3.20: 磁気異方性平均化効果の次元依存性

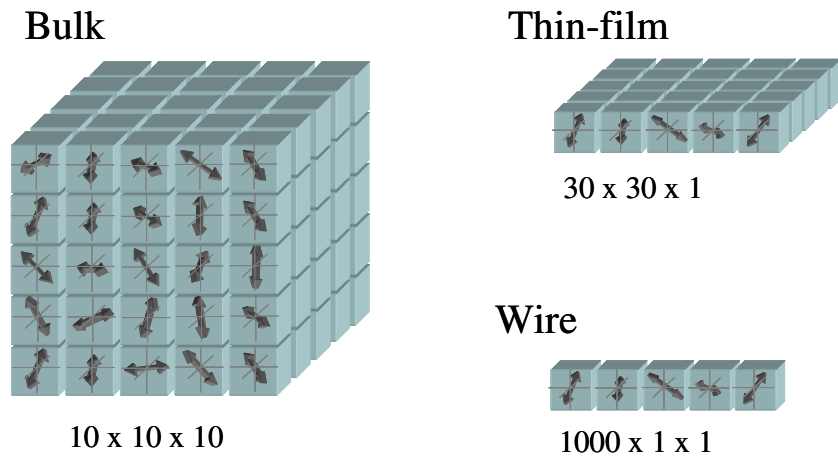


図 3.21: 1000 × 1 × 1、30 × 30 × 1、10 × 10 × 10 として、1・2・3次元構造をモデル化する

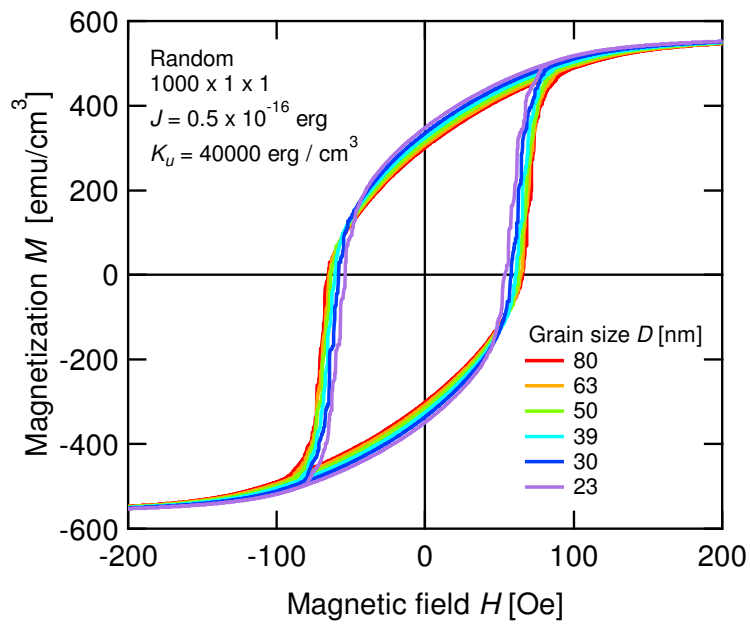


図 3.22: 1次元構造 ($1000 \times 1 \times 1$) での磁化曲線の粒径依存性

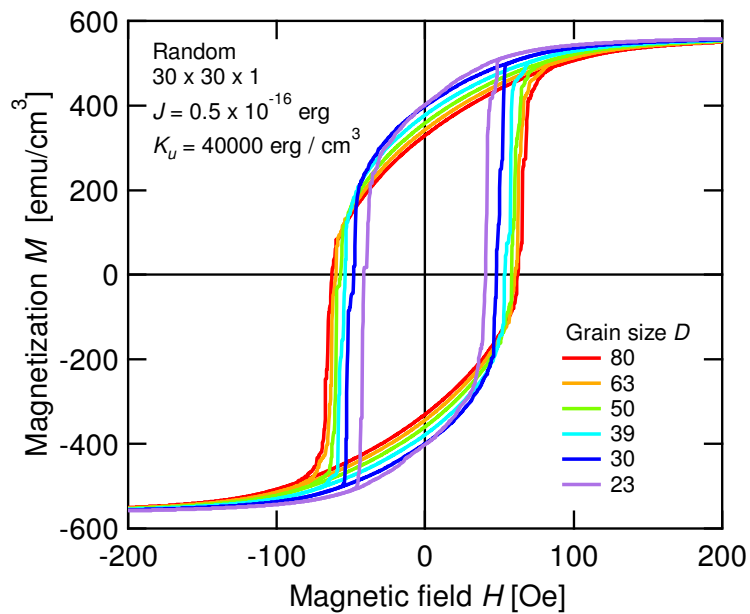


図 3.23: 2次元構造 ($30 \times 30 \times 1$) での磁化曲線の粒径依存性

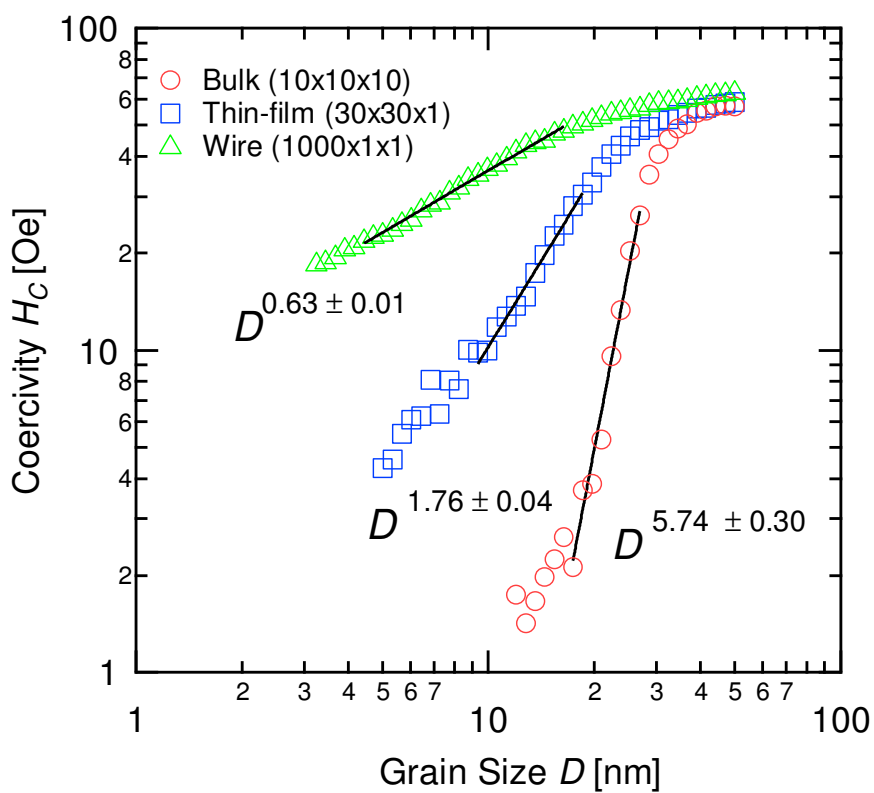


図 3.24: 保磁力粒径依存性の次元依存性の計算結果

表 3.1: 保磁力粒径から得た傾きと Herzer の異方性定数の粒径依存性との比較

Structure	Dimension n	Herzer's prediction	Simulation
Bulk	3	D^6	$D^{5.74 \pm 0.30}$
Thin-film	2	D^2	$D^{1.76 \pm 0.04}$
Wire	1	$D^{2/3} \approx D^{0.66}$	$D^{0.63 \pm 0.01}$

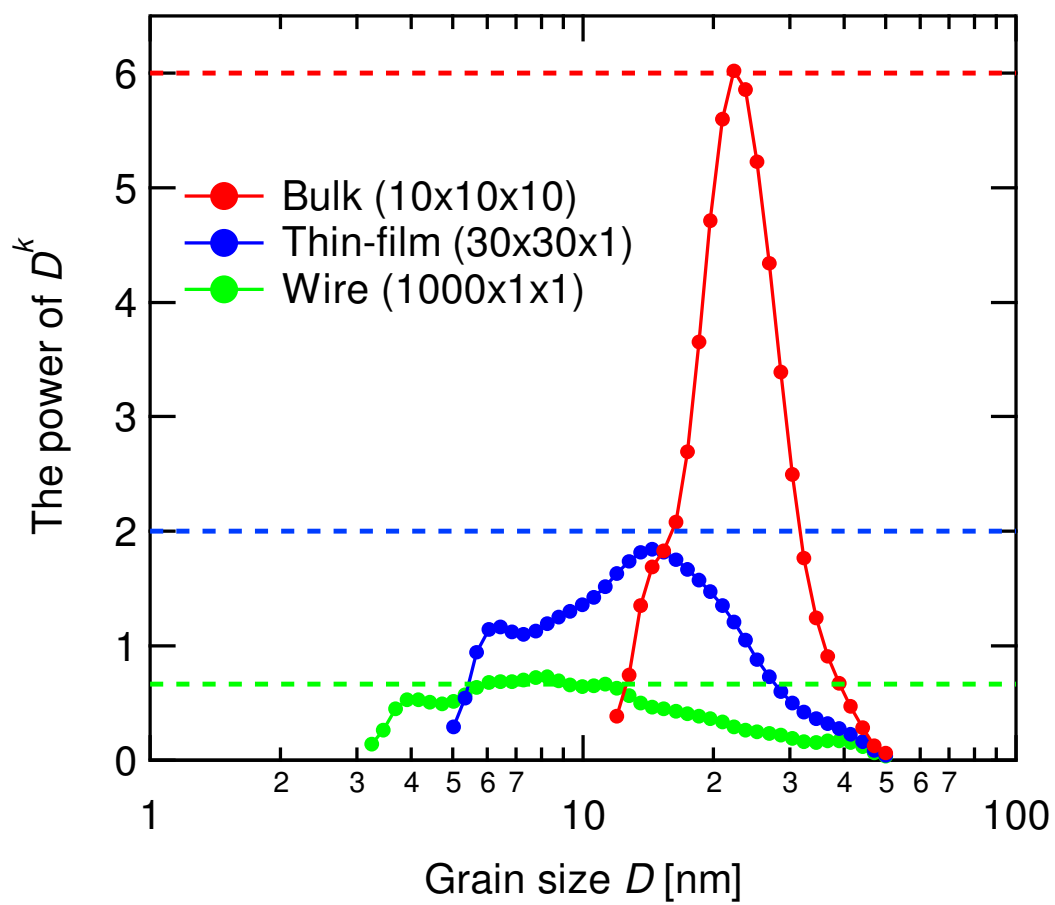


図 3.25: 1・2・3次元構造における保磁力-粒径依存性の微分から求めた指数 k

3.2 立方異方性の計算結果

実際に、ランダム磁気異方性モデルが適応されている系は、立方異方性を持つ Fe や Ni が主相である。実験との比較のために、立方異方性での計算を行った。まず、立方異方性を持つ孤立単磁区粒子の磁化曲線を計算した。前節と同様に、ランダムな磁化容易軸を持つ単磁区粒子を立方格子に配置し、相互作用を考慮することで、ランダム磁気異方性モデルをシミュレーションした。

3.2.1 立方異方性の孤立単磁区粒子

一軸異方性とは異なり、立方異方性の磁化曲線を解析的に求めることはできない。それは、磁化容易方向が $K_1 > 0$ では 6 方向、 $K_1 < 0$ では 8 方向あり磁気過程が一意に定まらないからである。磁場を印加したときのエネルギー極小点が複数存在するため、エネルギー極小点を調べる静的な解析手法では磁化曲線を計算できない。しかし、磁気モーメントの動的過程を扱える LLG 方程式を用いれば磁化曲線の計算が可能である。

図 3.26 は、 $K_1 > 0$ の磁化曲線の計算結果である。 $K_1 > 0$ では、 $\langle 100 \rangle$ 方向が容易軸、 $\langle 110 \rangle$ が第二容易軸、 $\langle 111 \rangle$ が困難軸である。磁場印加方向が $\langle 100 \rangle$ 方向の場合では、角形磁化曲線を示している。磁場印加方向が $\langle 110 \rangle$ 及び $\langle 111 \rangle$ 方向の場合、保磁力が $\langle 100 \rangle$ と比べて小さくなっている。図 3.27 は、 $K_1 < 0$ の磁化曲線の計算結果である。 $K_1 < 0$ では、 $\langle 100 \rangle$ 方向が困難軸、 $\langle 110 \rangle$ が第二容易軸、 $\langle 111 \rangle$ が容易軸である。磁場印加方向が $\langle 111 \rangle$ 方向の場合、角形磁化曲線を示している。磁場印加方向を $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向とすると、 $\langle 111 \rangle$ と比べ保磁力が小さくなっている。困難軸方向においても保磁力が生じる点は、一軸異方性との大きな違いである。

図 3.28・3.29 は、立方異方性 ($K_1 > 0$ 及び $K_1 < 0$) における磁化過程を見るために、磁気モーメントの軌道を示した図である。赤矢印が飽和磁化状態を示しており、矢印が青になるまでが減磁過程である。

図 3.28 から $K_1 > 0$ では、印加磁場方向が $[100]$ の場合は $[100]$ から $[-100]$ に磁化反転が生じる。この挙動は、一軸異方性の容易軸方向に磁場を印加した場合と同様である。磁場方向が $[110]$ の場合は、磁化回転が $\langle 100 \rangle$ - $\langle 010 \rangle$ 面内で起こっている。磁気モーメントの軌道は、 $[110]$ $[010]$ $[0-10]$ $[-1-10]$ となっている。磁気モーメントが、 $[010]$ $[0-10]$ で磁化反転していることから、このときの保磁力は容易軸 $\langle 100 \rangle$ に起因してい

ることがわかる。磁場方向が [111] の場合は、さらに複雑である。磁気モーメントの軌道は、[111] [001] [-100] [-1-1-1] となっている。磁気モーメントの磁化反転が、[001] [-100] で起こっていることから、保磁力の起源はやはり第一容易軸 $\langle 100 \rangle$ であることがわかる。

図 3.29 から、 $K_1 < 0$ の場合に困難軸となる [100] 方向が印加磁場方向の場合は、磁気モーメントの軌道が [100] [111] [-111] [-100] となっていることがわかる。磁化反転は [111] [-111] で起こっており、 $K_1 > 0$ の時と同様、保磁力は容易軸によって生じている。磁場方向が [110] の場合では、磁気モーメントの軌道は [110] [111] [-1-11] [-1-10] となっている。磁化回転は $\langle 001 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ 面内で起こっている。磁場方向が [111] の場合では、磁気モーメントの軌道は [111] [-1-1-1] となった。

ランダムな立方異方性をもつ場合は、結晶方位を表す e_x, e_y, e_z に座標回転行列 R を作用させることでランダムな異方性を表現する。ランダムな座標回転行列を用いる事で、ランダム立方異方性を計算する。座標回転行列としては以下の三つを考え (図 3.30 参照)、 $e'_x = R e_x, e'_y = R e_x, e'_z = R e_x$ の分布と、それを用いて磁化曲線を計算し、その保磁力と単純な統計計算で求められた値の比較により、どの座標回転行列が適切かを評価した。

Z 軸周りに θ 、Y 軸周りに ϕ 回転させる。

$$R_{yz} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & \sin \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Z 軸周りに θ 、Y 軸周りに ϕ 、次に Z 軸周りに ψ に座標回転する R はオイラー表現と呼ばれ以下のように表される。

$$R_{\text{Euler}} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \psi - \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \phi \cos \psi + \cos \theta \sin \psi & -\sin \phi \cos \psi \\ -\cos \theta \cos \phi \sin \psi - \sin \theta \cos \psi & -\sin \theta \cos \phi \sin \psi + \cos \theta \cos \psi & \sin \phi \sin \psi \\ \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Z軸周りに θ 、Y軸周りに ϕ 、X軸周りに ψ 回転させる場合は、ロール・ピッチ・ヨー表現と呼ばれる。

$$R_{rpy} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & \sin \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ -\sin \theta \cos \psi + \sin \phi \cos \theta \sin \psi & \cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \phi \sin \psi \\ \sin \theta \sin \psi + \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\cos \theta \sin \psi + \sin \theta \sin \phi \cos \psi & \cos \phi \cos \psi \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

上記の θ 、 ϕ 、 ψ に適切な乱数分布を用いれば、ランダムな立方異方性を表現することができる。本論文では、以下の四つのランダム回転座標行列を考えた。

名称	回転行列	確率密度	乱数の範囲
XY 回転	R_{yz}	$p(\theta, \phi) = \text{Const.}$	$0 \leq \theta, \phi \leq 2\pi$
Euler 回転 1	R_{Euler}	$p(\theta, \phi, \psi) = \text{Const.}$	$0 \leq \theta, \phi, \psi \leq 2\pi$
RPY 回転	R_{rpy}	$p(\theta, \phi, \psi) = \text{Const.}$	$0 \leq \theta, \phi, \psi \leq 2\pi$
Euler 回転 2	R_{Euler}	$p(\theta, \phi, \psi) = \sin \phi$	$0 \leq \theta, \psi \leq 2\pi, 0 \leq \phi \leq \pi$

図 3.31 は、 e'_x 、 e'_y 、 e'_z を 8000 回サンプリングした計算結果である。Euler 回転 1 は、 e'_y が e_x - e_y 面上にのみ分布し、大きく偏っていることがわかる。Euler 回転 1、RPY 回転 は、それぞれ e'_x と e'_z が、 e_z 極にやや偏っている。一方、Euler 回転 2 は均一に分布していることがわかる。Euler 回転 2 については、Euler 回転 1、RPY 回転に表れた偏りを解消しようと乱数の確率分布を工夫した際に経験的に決めたものである。

次に、ランダム性を評価するために磁化曲線を計算し、その保磁力の平均値を調べた。相互作用を無視した孤立粒子における立方異方性の保磁力に関しては、単純な統計計算でありすでに調べられている⁷¹⁾。表 3.2 に実際に計算した平均保磁力と統計計算との比較を示す。各値にそれほど大きな違いは見られないが、Euler 回転 2 の結果が統計計算と近い

値を示した。以後本論文では、回転座標行列として Euler 回転 2 を用いて計算を行う事とする。

表 3.2: 4 つの異なる回転行列を用いて求めた 1000 個の立方異方性単磁区粒子の保磁力 $h_C = H_C/(2K/M_S)$ の計算結果

$h_C = \frac{H_C}{2K/M_S}$	Cubic ($K < 0$)	Cubic ($K > 0$)
統計計算 ⁷¹⁾	0.189	0.321
XY 回転	0.164	0.355
Euler 回転 1	0.173	0.341
RPY 回転	0.175	0.334
Euler 回転 2	0.182	0.322

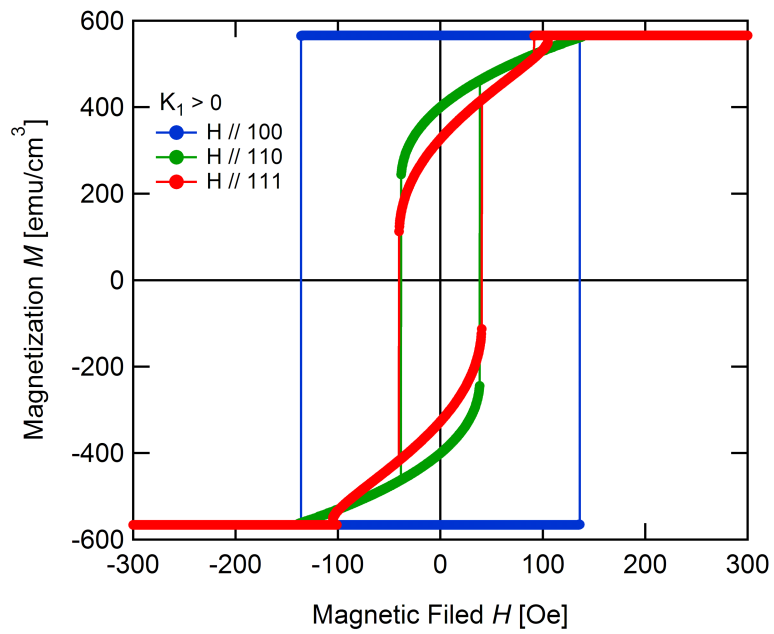


図 3.26: 印加磁場方向を変えたときの $K_1 > 0$ での磁化曲線

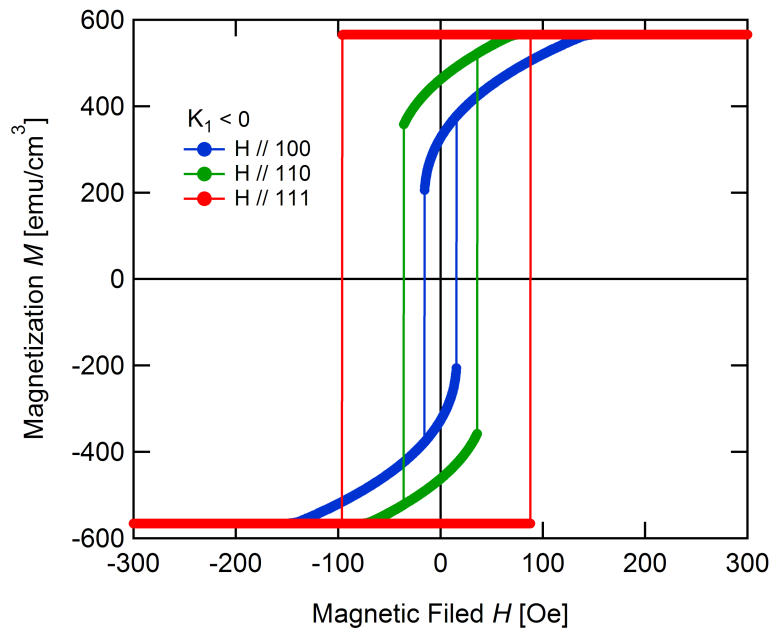


図 3.27: 印加磁場方向を変えたときの $K_1 < 0$ での磁化曲線

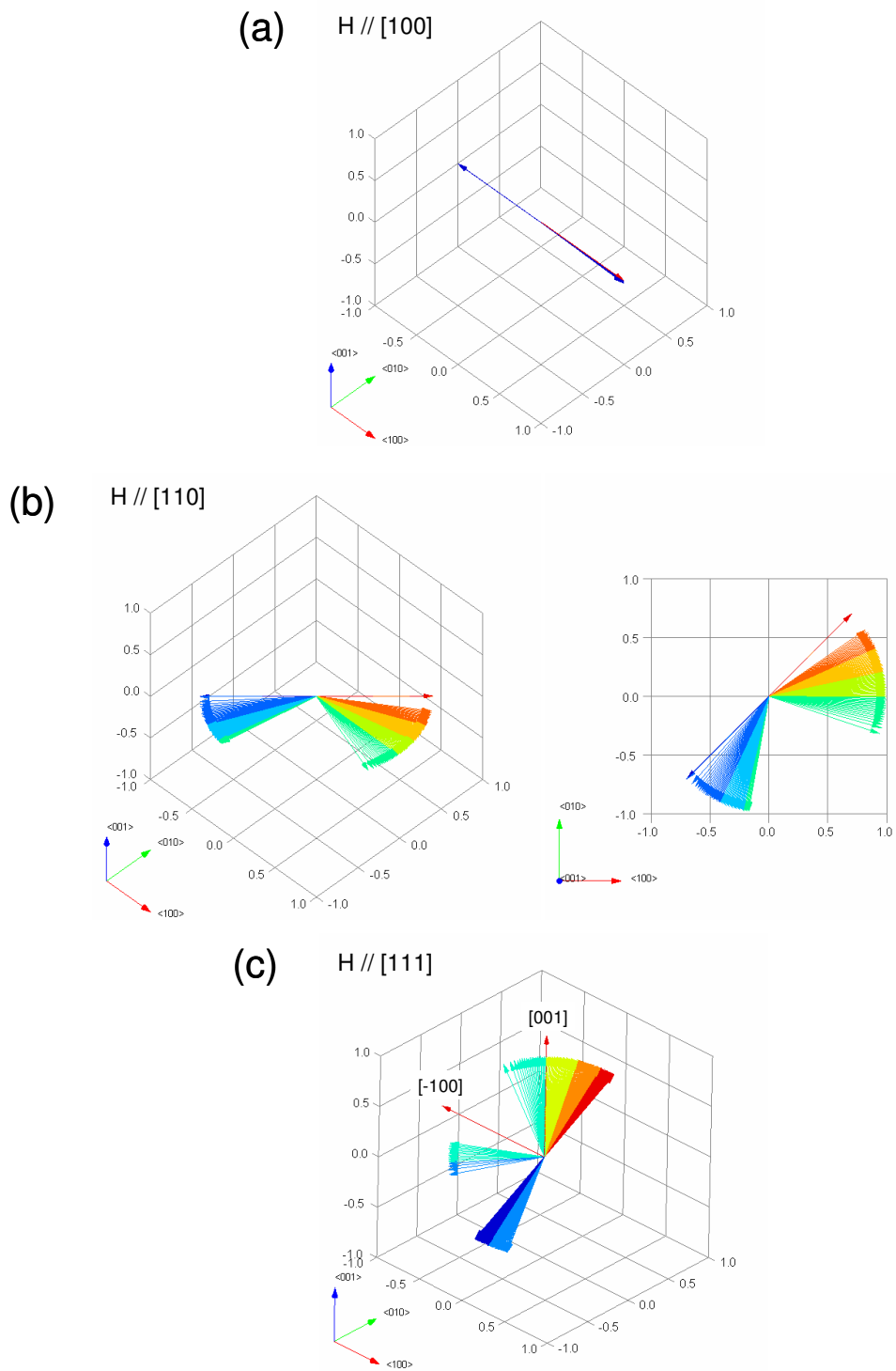


図 3.28: $K_1 > 0$ での磁化過程を見るために磁気モーメントの軌道を示した図。赤矢印が飽和磁化状態を示しており、矢印が青になるまでが減磁過程を示している

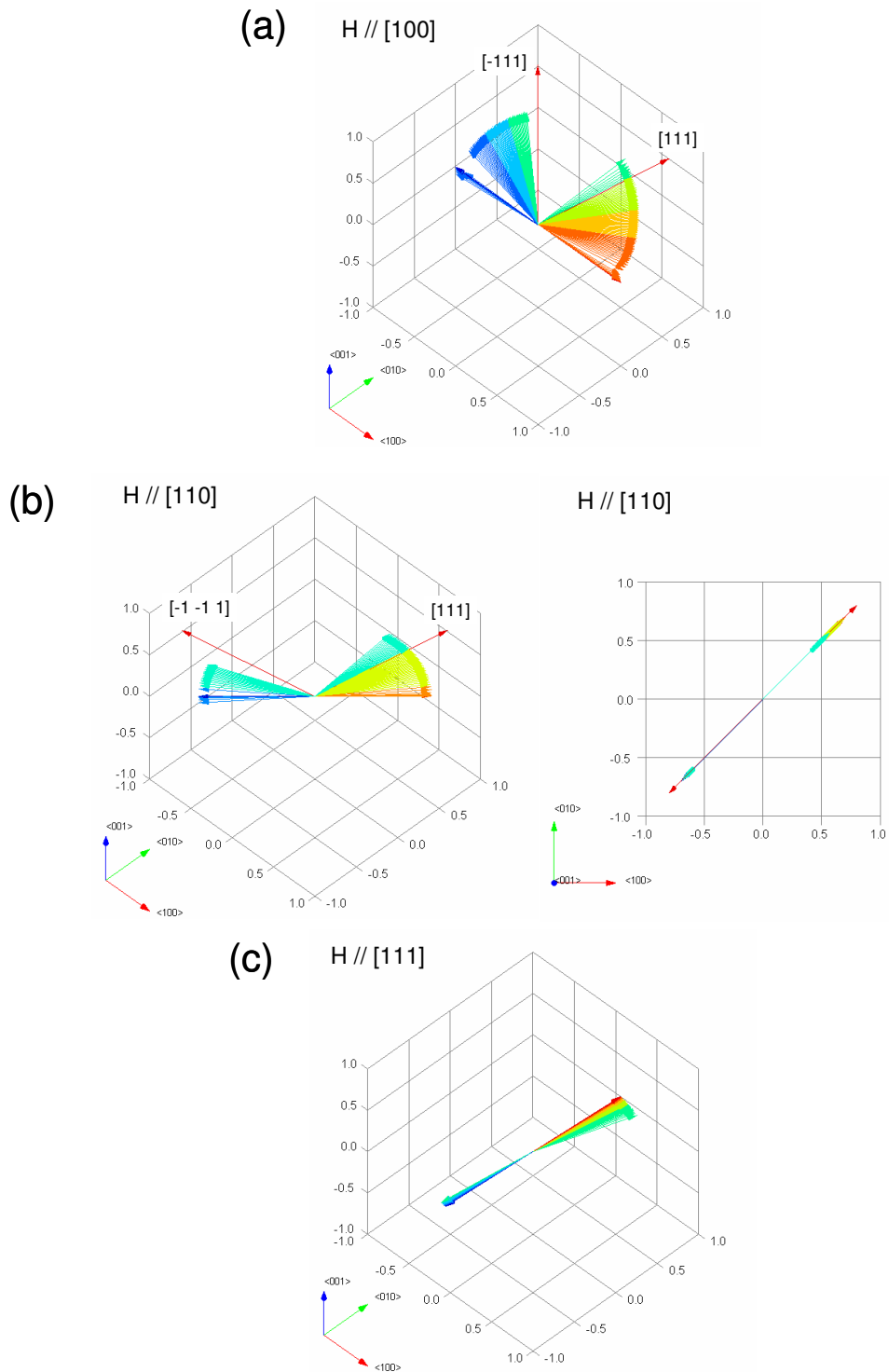
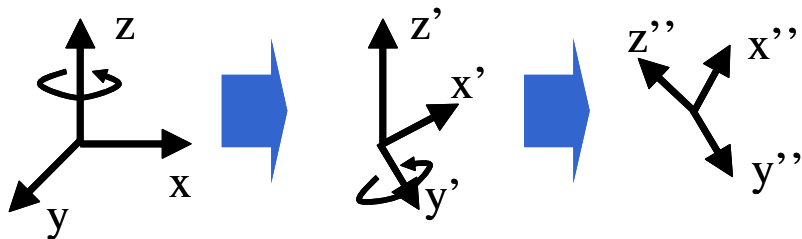
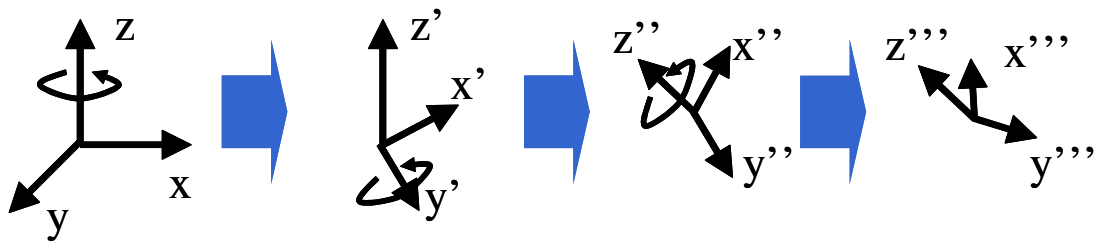


図 3.29: $K_1 < 0$ での磁化過程を見るために磁気モーメントの軌道を示した図。赤矢印が飽和磁化状態を示しており、矢印が青になるまでが減磁過程を示している

$$R_Y(\varphi)R_Z(\theta)$$



$$R_Z(\Psi)R_Y(\varphi)R_Z(\theta) \text{ (オイラー角)}$$



$$R_X(\Psi)R_Y(\varphi)R_Z(\theta) \text{ (ロール・ピッチ・ヨー角)}$$

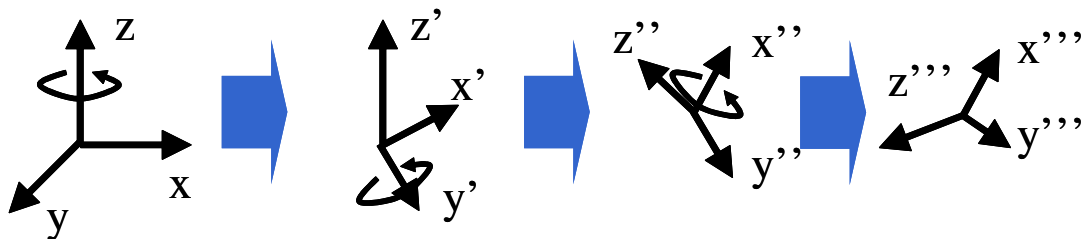


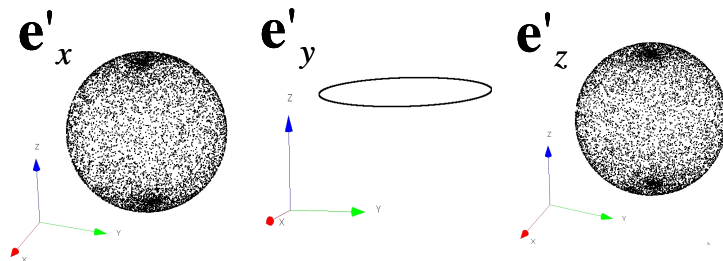
図 3.30: 回転座標行列

XY回転

$$R_Y(\phi)R_Z(\theta)$$

$$0 \leq \theta, \phi \leq 2\pi$$

$$p(\theta, \phi) = \text{Const.}$$

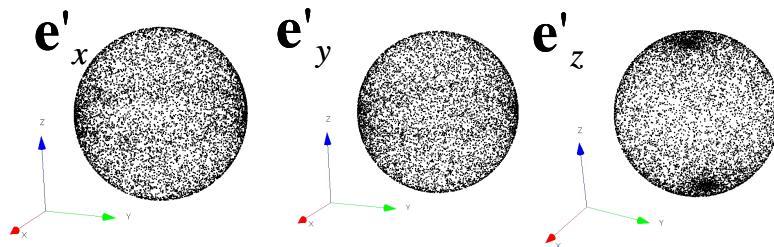


Euler回転1

$$R_Z(\Psi)R_Y(\phi)R_Z(\theta)$$

$$0 \leq \theta, \phi, \Psi \leq 2\pi$$

$$p(\theta, \phi, \Psi) = \text{Const.}$$

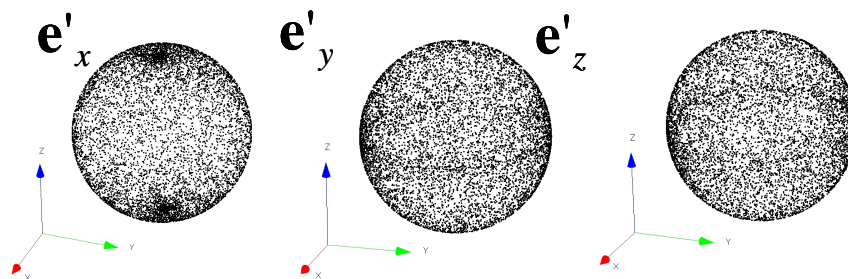


RPY回転

$$R_X(\Psi)R_Y(\phi)R_Z(\theta)$$

$$0 \leq \theta, \phi, \Psi \leq 2\pi$$

$$p(\theta, \phi, \Psi) = \text{Const.}$$



Euler回転2

$$R_Z(\Psi)R_Y(\phi)R_Z(\theta)$$

$$0 \leq \theta, \Psi \leq 2\pi$$

$$0 \leq \phi \leq \pi$$

$$p(\theta, \phi, \Psi) = \sin \phi$$

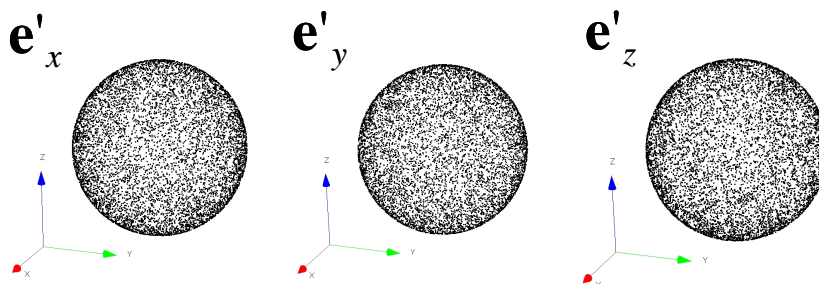


図 3.31: 8000 個の Re_x 、 Re_y 、 Re_z を球面状に分布させた結果

3.2.2 交換結合した立方異方性の単磁区粒子

相互作用を考慮した場合の立方異方性の磁化曲線の計算結果を、図 3.32・3.33 に示す。図 3.32 は、 $K_1 > 0$ の場合の磁化曲線-粒径依存性である。図 3.33 は、 $K_1 < 0$ としたものである。ここで、交換結合定数を $J = 0.5 \times 10^{-16}$ erg、異方性定数を $K_1 = 40000$ erg/cm³ とした。一軸異方性の時と同様に、粒径の減少と共に残留磁化が上昇し保磁力が減少していることがわかる。

図 3.34 は、立方異方性での保磁力-粒径依存性である。比較のために、交換結合定数 $J = 0.5 \times 10^{-16}$ erg、異方性定数 $K_u = 40000$ erg/cm³ での一軸異方性の結果をプロットした。立方異方性では、一軸異方性に比べ自然交換結合長が長く、保磁力の減少が緩やかになっている。特に、 $K_1 < 0$ ではその傾向が顕著である。保磁力が急激に減少している領域でのフィッティング結果を表 3.3 にまとめた。自然交換結合長 L_{ex}^0 は、 $L_{\text{ex}}^0 = \varphi \sqrt{A/K}$ で定義される。今回の計算では J と K の値は一定であるため、自然交換結合長 L_{ex}^0 の変化は、 φ が変化した事を意味している。 φ は、磁気異方性の対称性に依存することはすでに指摘されているが²⁶⁾、これがマイクロマグネティクスシミュレーションにより示された報告はない。立方異方性の結果では、 K_1 の符号により自然交換結合長が異なる。 $K_1 > 0$ では磁化容易方向は 6 つであり、 $K_1 < 0$ では磁化容易方向は 8 つとなる。自然交換結合長は、磁化容易方向の対称性に依存することがわかる。

図 3.34 において、保磁力減少の傾きが、一軸異方性と立方異方性で異なる。これは、容易軸の対称性により磁気異方性定数の平均化過程が異なる事を示唆している。Herzer らは、単純な統計計算から D^6 則は対称性に依存しないと主張している²⁶⁾。実際、 D^6 則が観測されている多くの実験結果の主相は、立方異方性である^{21), 72), 73)}。この結果から、立方異方性における D^6 則は、交換結合エネルギーと異方性エネルギーのみでは、説明できないことがわかった。

$H_C \propto D^k$ の k は異方性の平均化過程、 L_{ex}^0 は φ を表している。表 3.3 から、系の対称性が上がり磁化容易方向が増えるほど傾き k が小さくなり自然交換結合長 L_{ex}^0 が長くなっていることがわかる。つまり、保磁力の粒径依存性 k と φ に相関が見て取れる。Herzer のモデルでは、 φ は平均化過程において定数となっていることから、 φ が保磁力の粒径依存性 k に影響を与えることはない。図 3.34 の結果は、Hezer のモデルの φ に粒径依存性を加える必要性を示している。

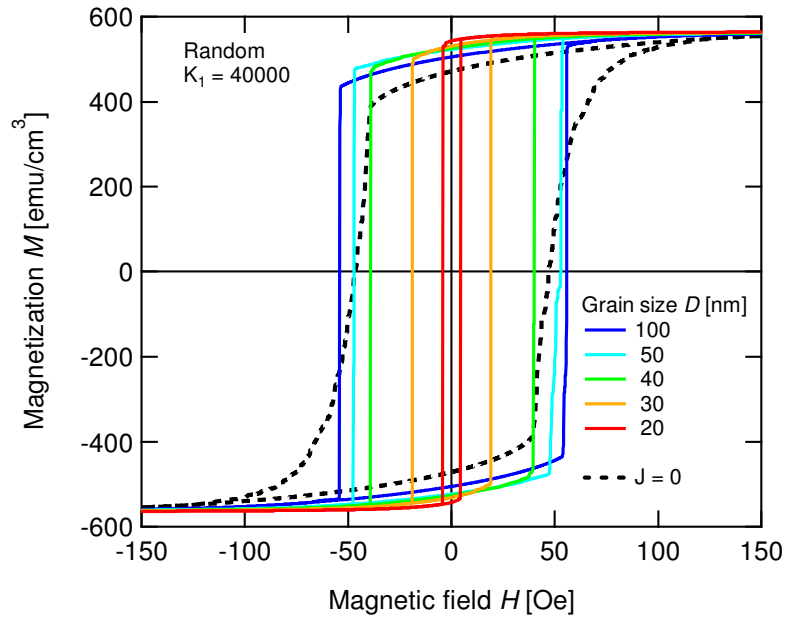


図 3.32: 相互作用した立方異方性単磁区粒子 ($K_1 > 0$) の磁化曲線粒径依存性

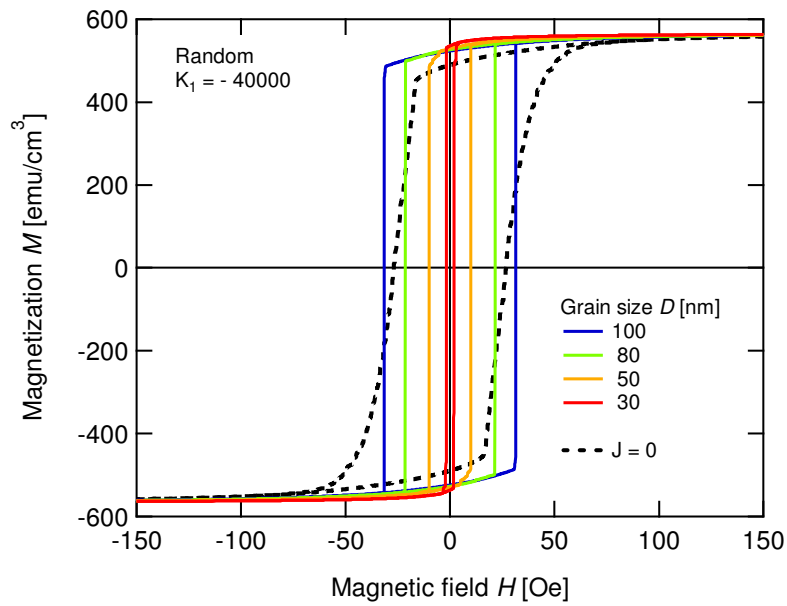


図 3.33: 相互作用した立方異方性単磁区粒子 ($K_1 < 0$) の磁化曲線粒径依存性

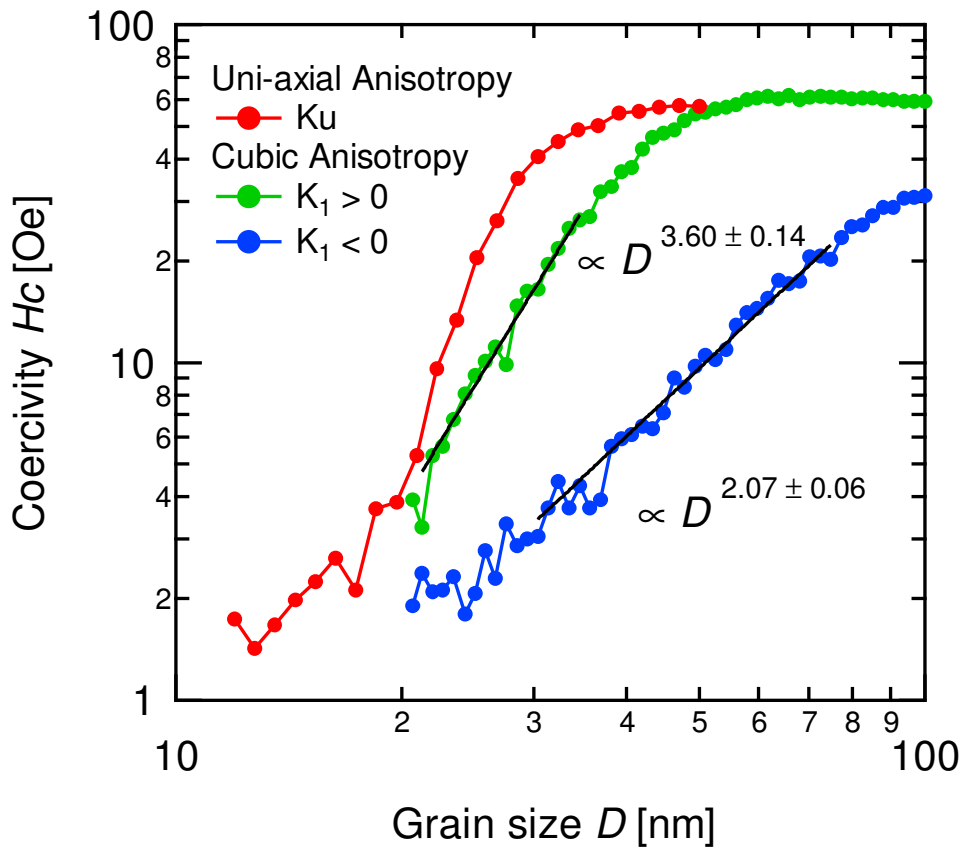


図 3.34: 相互作用した立方異方性単磁区粒子 ($K_1 > 0$ 、 $K_1 < 0$) の保磁力粒径依存性

表 3.3: 保磁力粒径依存性のフィッティングで得られた結果

	k	h	H_C^{MAX}	L_{ex}^0 [nm]	磁化容易方向
Uni-axial $K_u > 0$	5.74 ± 0.30	-6.77 ± 0.42	57.1	31.5	2
Cubic $K_1 > 0$	3.60 ± 0.14	-4.11 ± 0.21	60.0	43	6
Cubic $K_1 < 0$	2.07 ± 0.06	-2.54 ± 0.11	31.2	89	8

3.3 自己相関関数の計算結果

本章の主目的である、RAM から予測される磁気構造について考察を行うために、保磁力が大きい場合と小さい場合での磁気構造を調べた。図 3.35 と 3.36 は、一軸異方性での粒径 $D = 30 \text{ nm}$ 及び $D = 20 \text{ nm}$ の交換結合した単磁区粒子における飽和磁化 ($M \approx M_S$)、残留磁化 ($M \approx M_r$)、保磁力状態 ($M \approx 0$) でのスピン分布である。ここでの計算サイズ N は 16 である。スピンの分布は、構造をわかりやすくするため方向を色で表している。磁化方向は、同系色になっている領域が、均一な磁気構造を持つクラスターになっており、磁区に相当する。すべてのスピンが同じ方向を向いている飽和磁化状態では、スピン分布は単色となる。残留磁化状態、保磁力状態になるにつれ様々な色が表れており、磁気クラスターを形成している事がわかる。粒径 $D = 30 \text{ nm}$ と $D = 20 \text{ nm}$ の分布の違いは、保磁力状態で特に顕著に表れており、 $D = 30 \text{ nm}$ では色が多いが、 $D = 20 \text{ nm}$ で見える色は比較的少ない。保磁力状態のスピン分布は、最小の磁気構造であり交換結合長に相当する。粒径が異なるスピン分布の交換結合長を比較するためには、空間スケールに合わせて比較をする必要がある。図 3.37 は、空間スケールを合わせたスピン分布の比較である。軟磁性化が起こっている $D = 20 \text{ nm}$ の磁気クラスター (色が同系色の領域) が、 $D = 30 \text{ nm}$ よりも増大していることから、交換結合長の増大が示唆される。

交換結合長の定量的な解析をするために、得られた磁化分布から自己相関関数

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{m}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) dV \quad (3.10)$$

を求めた。自己相関関数は、中性子散乱実験で観測することができる物理量である。図 3.38 は、 $D = 30 \text{ nm}$ の磁化分布から求めた自己相関関数である。距離 $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ の時は、式 (3.10) より自分自身との内積であるため 1 になる。図 3.38 は、 $D = 30 \text{ nm}$ の磁化分布とそこから計算された自己相関関数である。求めた自己相関関数が、 x 、 y 、 z 方向で依存性が異なり、やや非等方的になっている。これは容易軸の分散によるものであり、計算サイズを大きくすることで等方的になると考えられる。自己相関関数は距離とともに減少しているが、ここから相関長を定めることは難しい。交換結合長を定量的に扱うには、減衰関数でフィッティングを行い半値幅を求めることが有効である。この自己相関関数の広がり様子は、交換結合長を表している。本論文では、実際にフィッティングを行いよく一致した減衰関数 $\exp(-2r/L_{ex})$ を用いて、交換結合長を決定した。

図 3.39 及び図 3.40 は、自己相関関数の粒径依存性である。交換結合長の上限值は、計算サイズ N によって決まってしまう。ここでは長い交換結合長を扱うために、計算サイ

ズ $N = 64$ とした。粒径の減少と共に、自己相関関数 $C(r)$ は広がっていることがわかる。また小粒径になるにつれて、xyz 方向により自己相関関数の値が異なり、非等方的になっている。フィッティングの際には、各方向に対する平均値 C_{Ave} を用いた。図 3.41 は、 C_{Ave} の粒径依存性である。大粒径側では、相関距離 r とともに急激に $C_{Ave}(r)$ の値が減衰している。それに対し、粒径が小さくなるにつれて相関関数の裾が広がっており、交換結合長が増大していることがわかる。図 3.42 は、フィッティング結果より得られた交換結合長の粒径依存性である。さらに、保磁力と磁気相関との関係を調べるために、保磁力-粒径依存性を同図上にプロットした。結晶粒径の減少に伴い交換結合長が増加している。これにより、RAM にて仮定されている $L_{ex} = \varphi \sqrt{A/K_{eff}}$ が確認できた。シングルスピンモデルでは粒内の磁化は一様であるため、結晶粒径以下の相関長の計算は意味を持たない。交換結合長が計算サイズと同等になると、周期的境界条件の影響を受けるため、計算サイズは相関長計算の上限となる。図中の斜線は、これらによる交換結合長の上限値と下限値を示している。今回議論した領域は、その領域外であり相関長の議論に妥当だと考えられる。大粒径では、相関長・保磁力ともに変化は緩やかであるが、小粒径側では急激な変化を見せている。その時の傾きは、保磁力に関しては $H_C \propto D^{4.47}$ 、相関長に関しては $L_C \propto D^{1.97}$ であった。今回の計算では、保磁力の粒径依存性に D^6 則は得られなかった。その原因としては、図 3.12 にみられた保磁力-粒径依存性 D^k の指数 k が考えられる。さらに、データ点数を増やして検討する必要がある。RAM で用いられる $K_{eff} = K(D/L_{ex})^{3/2}$ に今回の L_{ex}^{-2} の関係を代入すると $K_{eff} \propto (D/D^{-2})^{3/2} = D^{4.5}$ となり、保磁力粒径依存性と近い値が得られた。

ランダム磁気異方性モデル (RAM) において、実効的異方性定数と交換結合長の関係は、

$$K_{eff} = \frac{K}{\sqrt{N}} = K \left(\frac{L_{ex}}{D} \right)^{-3/2} \quad (3.11)$$

となる。Herzer は交換結合長を実効的異方性定数を用いて表しているが、本論文では交換結合長をシミュレーションにより厳密に求めた。図 3.43 は、計算により求めた交換結合体積内の結晶粒数と保磁力の関係を示したものである。最小二乗法によるフィッティングにより、 $H_C \propto 1/N^{0.36 \pm 0.04}$ である事がわかった。この原因に関しては、計算サイズが考えられる。式 (3.11) は、中心極限定理に起因しており大きな計算サイズが要求される。

図 3.44 は、 $D = 30 \text{ nm}$ と $D = 20 \text{ nm}$ の保磁力状態のスピン分布から求めた中性子散乱断面積である。ここで、散乱ベクトルは $\mathbf{q} = (q_x, q_y, 0)$ とした。 $q_z = 0$ と定めており、これは z 方向から中性子線を入射させ、透過した中性子線を二次元検出器に検出させた場合の

強度分布となる。粒径が減少すると交換結合長が増大し、低 q 側に分布が変化していることがわかる。今後は、ガス中蒸着法 (GDM) により作製した Ni ナノ結晶を用いて、中性子小角散乱実験を行い、シミュレーションを用いてフィッティングすることで磁化分布を可視化する予定である。

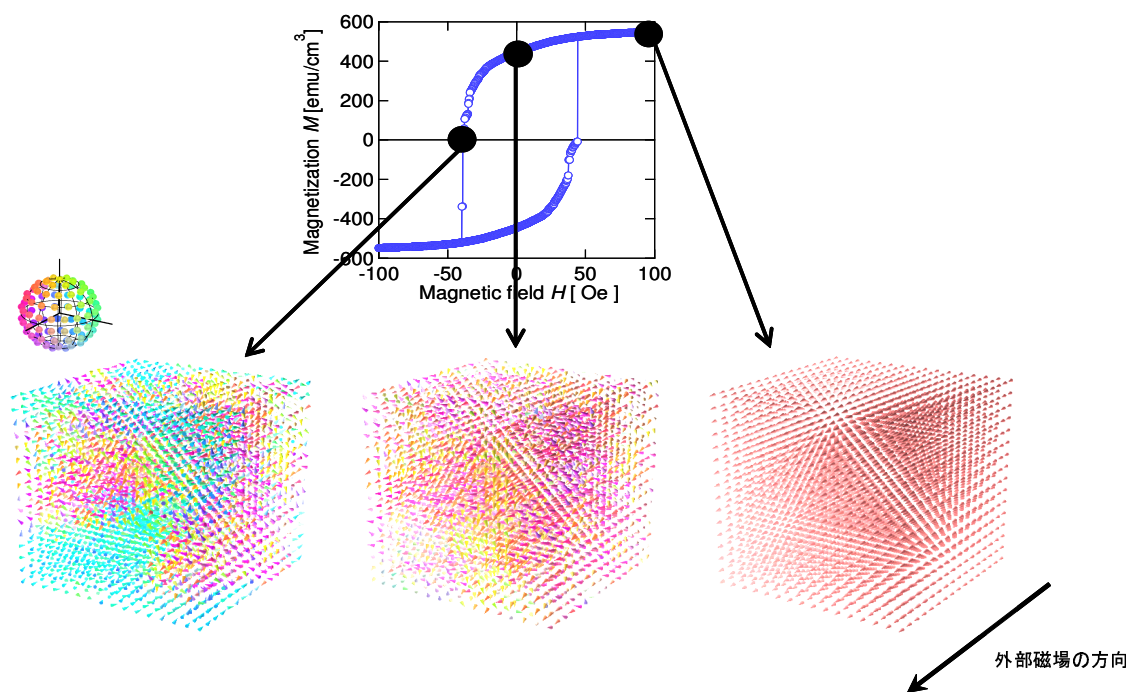


図 3.35: 粒径 $D = 30$ nm の磁化曲線と飽和磁化、残留磁化、保磁力状態での磁化分布

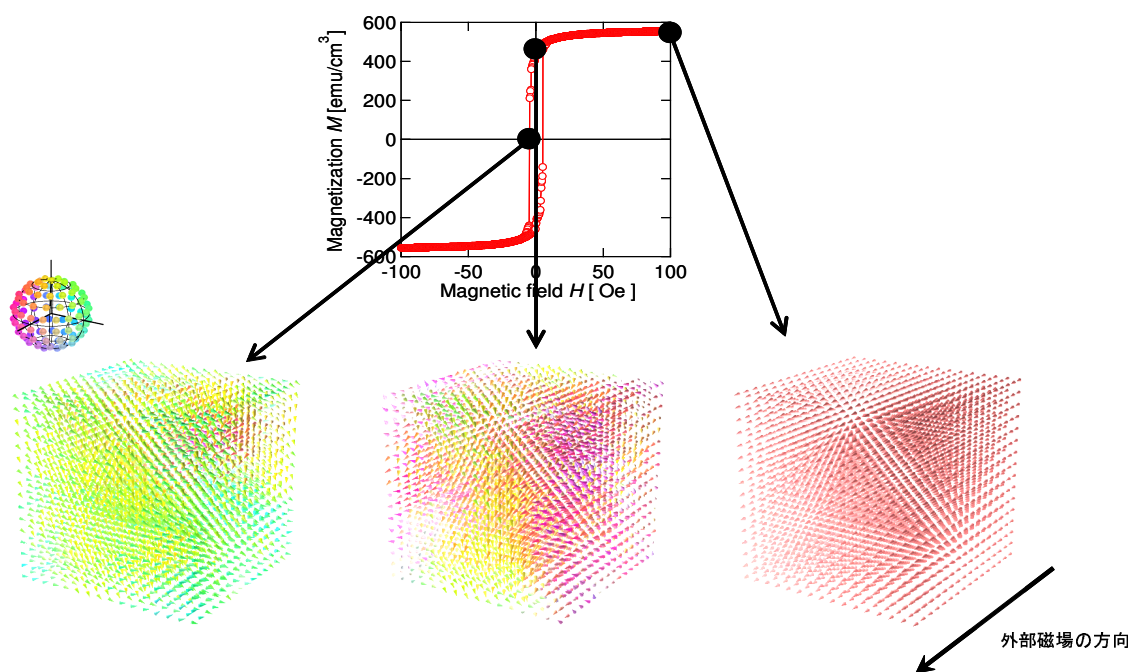


図 3.36: 粒径 $D = 20$ nm の磁化曲線と飽和磁化、残留磁化、保磁力状態での磁化分布

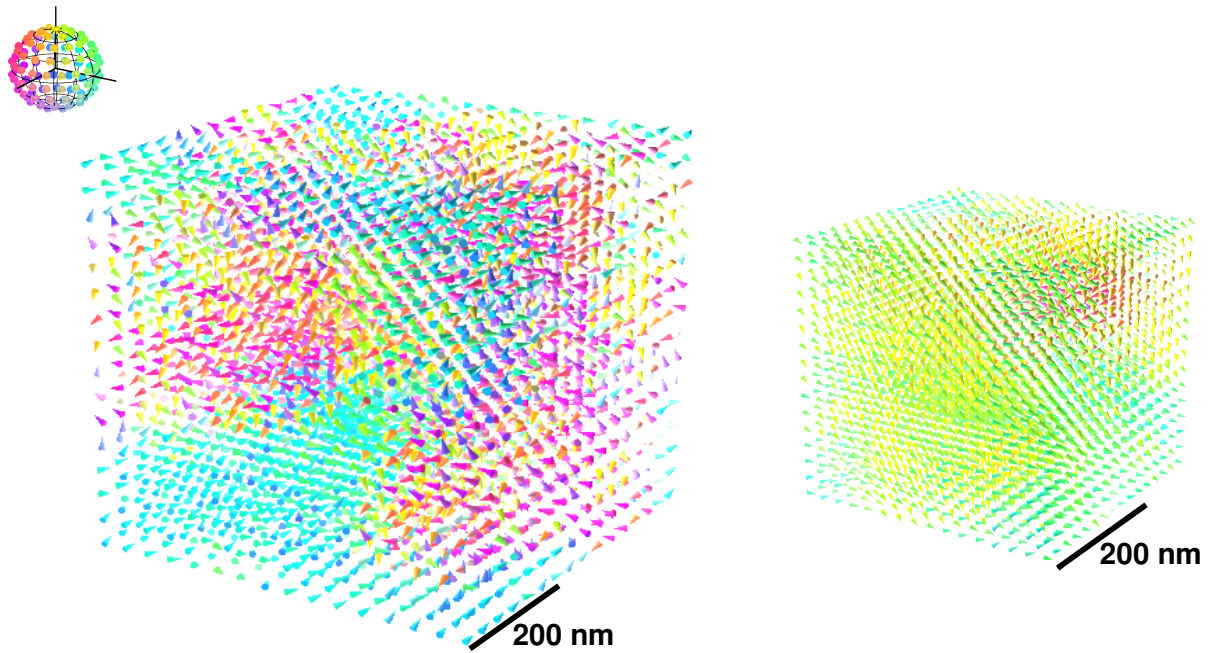


図 3.37: 保磁力状態における磁化分布の比較

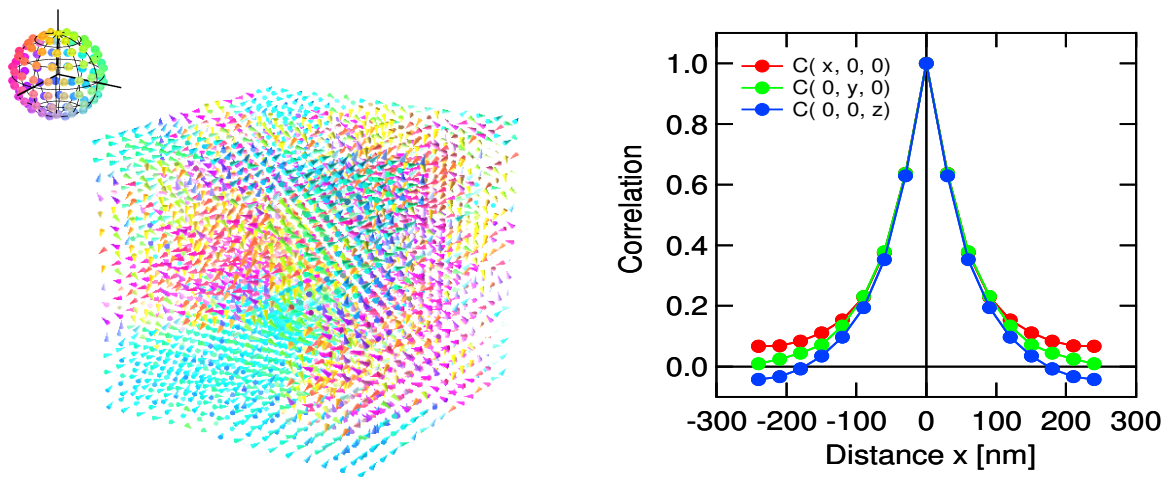
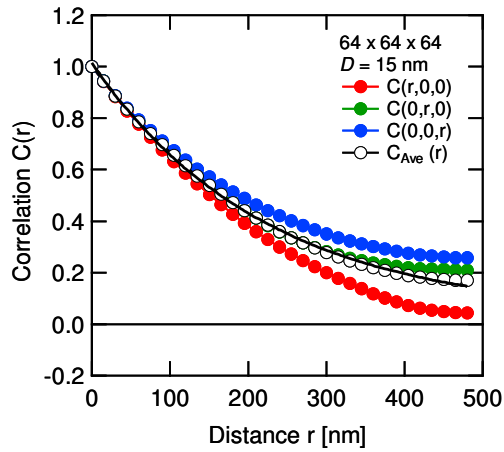
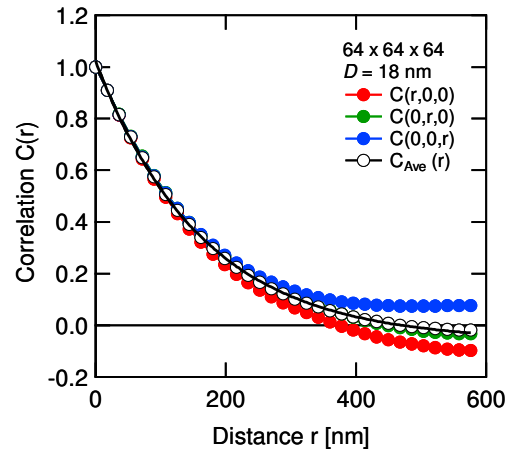


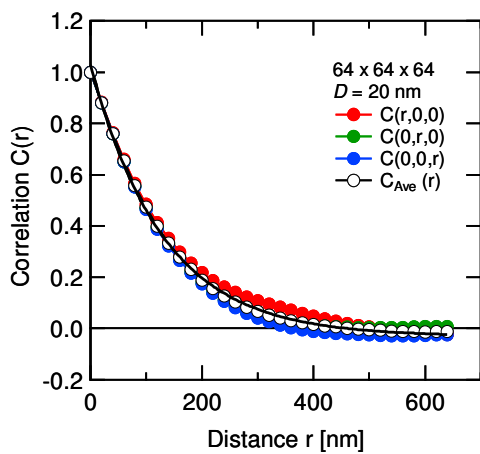
図 3.38: $D = 30$ nm の磁化分布とそこから計算された自己相関関数



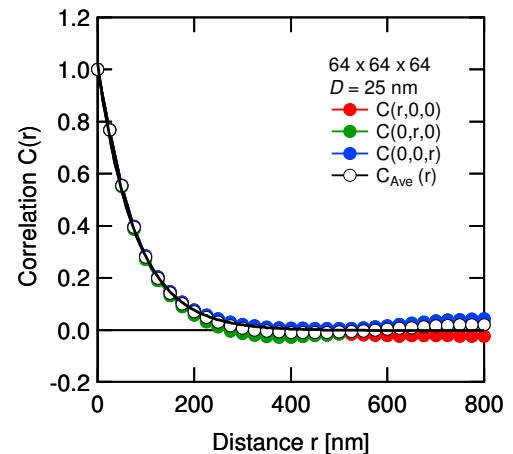
$D = 15 \text{ nm}$



$D = 18 \text{ nm}$

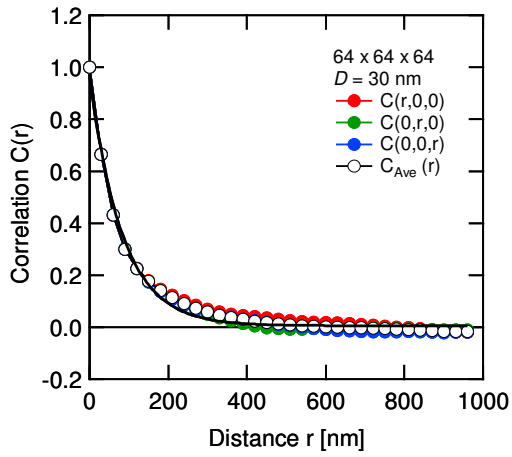


$D = 20 \text{ nm}$

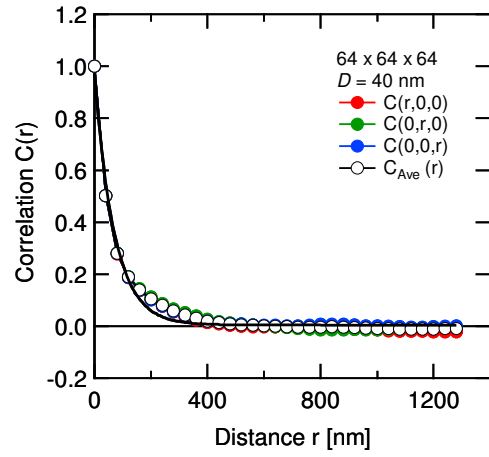


$D = 25 \text{ nm}$

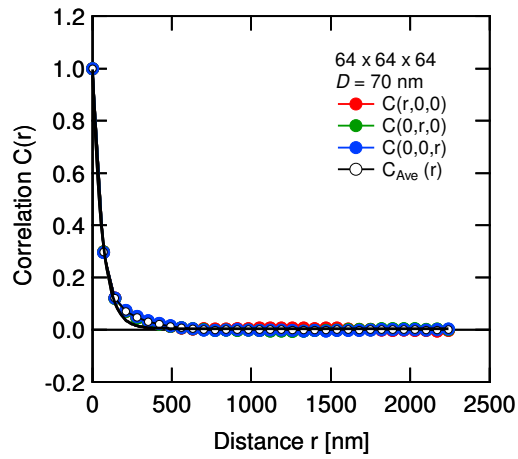
図 3.39: 計算サイズ $64 \times 64 \times 64$ 、 $D = 15 \sim 25 \text{ nm}$ での自己相関関数の粒径依存性



$D = 30 \text{ nm}$



$D = 40 \text{ nm}$



$D = 70 \text{ nm}$

図 3.40: 計算サイズ $64 \times 64 \times 64$ 、 $D = 30 \sim 70 \text{ nm}$ での自己相関関数の粒径依存性

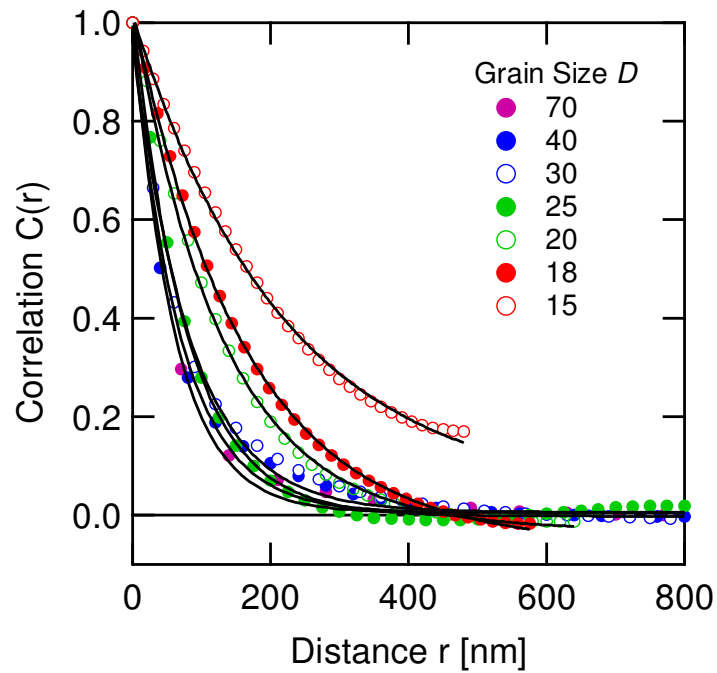


図 3.41: $64 \times 64 \times 64$ での X, Y, Z 方向の自己相関関数の平均値-粒径依存性

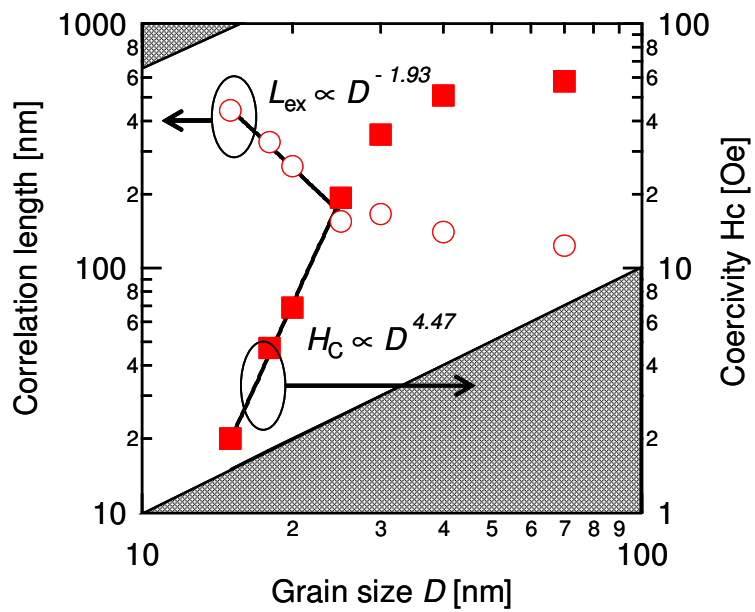


図 3.42: $64 \times 64 \times 64$ での自己相関関数から計算された交換結合長の粒径依存性比較のために保磁力粒径依存性も同時にプロットした。

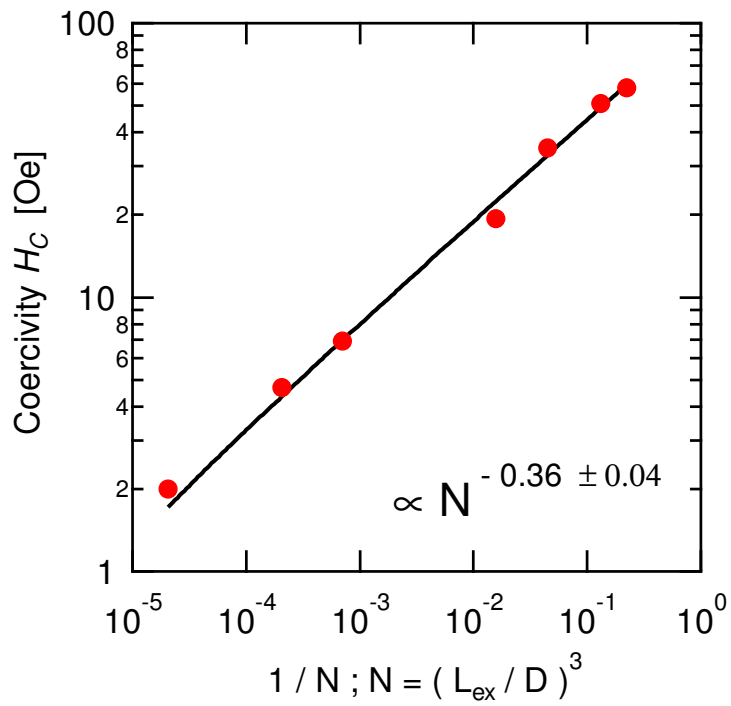


図 3.43: 計算より求められた交換結合体積内の結晶粒数と保磁力の関係

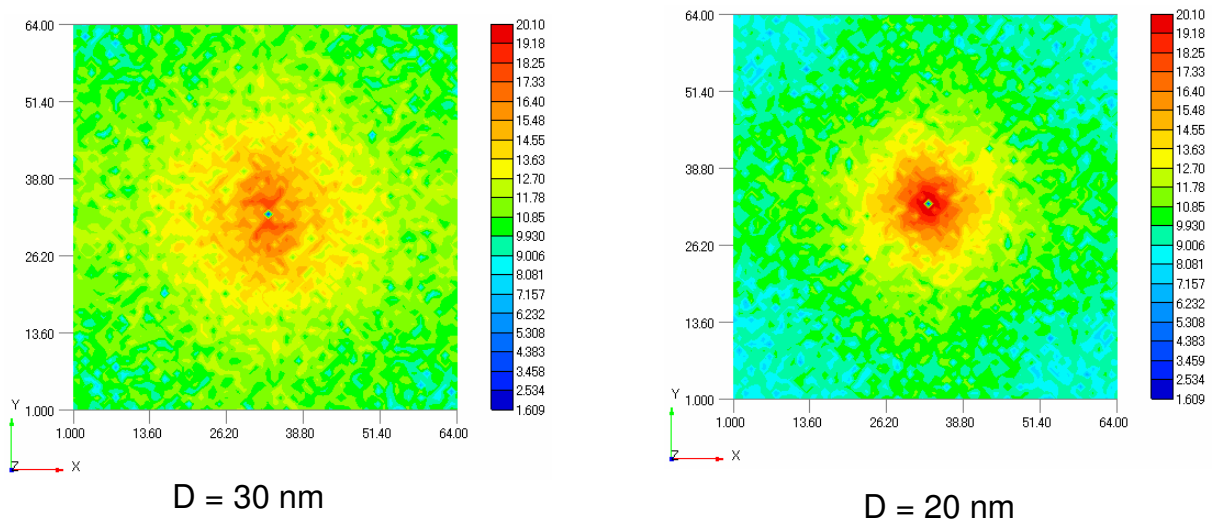


図 3.44: $D = 20, 30 \text{ nm}$ の保磁力状態の磁化分布から求めた磁気散乱断面積

3.4 考察

ここでは、得られた結果と実験結果を比較する。図 3.45 は、Ni ナノ結晶の実験結果²¹⁾とシミュレーション結果の比較である。シミュレーション結果は、保磁力と自然交換結合長が一致するように、異方性定数 J と交換結合定数 K をフィッティングしたものである。シミュレーションの計算サイズ N は 10 とした。バルク Ni と同様に立方異方性 ($K_1 < 0$) を仮定した場合、 $K_1 = -80000 \text{ erg/cm}^3$ 、 $J = J_{Ni} \times 0.005$ となった。ここで、 J_{Ni} はバルク Ni のキュリー温度から推定される交換結合定数 $J_{Ni} = 0.7 \times 10^{-14} \text{ erg}$ である。フィッティングの結果、実験結果を再現する J はバルク値の $1/100$ 程の値となった。自然交換結合長より大きな粒径において、実験結果は粒径の増加に伴い軟磁性化しているが、シミュレーションでは保磁力が飽和し一定になっている。この領域での磁化過程は、粒内の磁壁移動が支配的であると考えられシングルスピンモデルは適切ではない。立方異方性 ($K_1 < 0$) における保磁力の粒径依存性は、傾きが実験結果よりも緩やかである。一軸異方性を仮定してシミュレーションを行い、立方異方性と同様にフィッティングを行うと、 $K_u = -40000 \text{ erg/cm}^3$ 、 $J = J_{Ni} \times 0.003$ となった。そのときの保磁力の粒径依存性は、立方異方性の場合より実験値に一致する結果となった。シミュレーション結果との整合性を考えると、Ni ナノ結晶の異方性は一軸異方性である可能性がある。その原因に関しては、局所的な歪みの影響が考えられる。また、双極子相互作用の影響も検討する必要がある。双極子相互作用は、前節までに議論したとおり交換結合長に影響を与える可能性がある。従って、双極子相互作用を加えた計算を行い、保磁力の粒径依存性を検証する必要がある。

一軸異方性・立方異方性を仮定したどちらのケースにおいても、フィッティングにより求められた交換結合定数が、バルク Ni の値 J_{Ni} の $1/100$ となることがわかった。ナノ結晶粒間の交換結合が小さくなる原因に関しては、不完全界面の影響が考えられる。計算では、ナノ結晶を立方体と仮定しているが、実際の結晶は、様々な形をとっている。例えば、球状を仮定すると接触面積は著しく小さくなる。粒界面における酸化により交換結合が消失している事も考えられる。

他に考えられる原因としては結晶粒間の磁壁による効果が考えられる。結晶粒内の磁化を一様とするシングルスピンモデルでは、結晶粒間に生じる磁壁を考慮していない。隣り合う結晶粒の磁気モーメントが、結晶粒間で 180° 磁壁を形成していない場合と形成している場合のエネルギーを比較する (図 3.46 参照)。磁壁が生じていない場合の単位面積当たりのエネルギー ϵ は、 J/a^2 となる。一方、磁壁が生じた場合 ϵ_0 は $\sqrt{AK} = \sqrt{JK/a}$ とな

る。ここで、交換スティフネス A である。ここで、シミュレーションで用いた値 $J = 0.7 \times 10^{-14}$ [erg]、 $K = 4 \times 10^4$ [erg/cm³]、 $a = 3.4 \times 10^{-8}$ [cm] を用いると、 $\epsilon = 6$ erg/cm²、 $\epsilon_s = 0.09$ erg/cm² となる。両者の比が $\epsilon_s/\epsilon \approx 1/100$ となることから、この磁壁効果が、フィッティングにより求められた J が、 J_{Ni} の $1/100$ 原因であった可能性がある。この計算は、粒径が磁壁幅よりも十分に大きく磁化容易軸が揃った場合を想定しており、ランダムな容易軸で結晶粒径が変化するシミュレーションとは異なる状況ではあるが、シングルスピモデルでは、磁壁が生じない分エネルギーが高くなっている可能性がある。

上記の結晶粒間の磁壁による交換結合エネルギーをシミュレーションで検討するには、粒内磁化の自由度を検討する必要がある。シングルスピモデルでは、結晶粒を一様な磁化と仮定していた。そこで結晶粒径を更に $n \times n \times n$ の計算領域に分割することで、磁壁効果をシミュレーションに導入した。図 3.48 は、 $D = 15$ nm における磁化曲線の粒内分割数 n 依存性である。ここでは、計算量を減らすために計算サイズ $N = 3$ とした。粒内分割数 n を $1 \sim 16$ に変えて計算を行った。 $n = 1$ は、粒内磁化を一様と見なすことになり、前節までの計算と同様の結果となっている。粒内分割数 n が大きくなるに従って、残留磁化が低下し、保磁力が増加している。残留磁化の低下は、結晶粒間に生じた磁壁により粒間実効的な交換結合が減少する事を意味している。また保磁力の増加は、粒間の磁壁により実効的な粒間の交換結合が減少し、異方性の平均化効果が緩和したためだと考えられる。

残留磁化状態は外部磁場が 0 であり、その磁化分布は交換結合エネルギーと異方性エネルギーにより決まるため、結晶粒間の交換結合の影響が強く表れる。図 3.49 は、 $n = 1$ と $n = 16$ の残留磁化状態での磁化分布である。(a) は磁化曲線、(b) は容易軸の分布、(c) は $n = 1$ での磁化分布、(d) は $n = 16$ のときの分割結晶粒内の磁化分布である。(c) $n = 1$ では、粒間交換結合により容易軸を無視して磁気モーメントが揃っている。それに対し、(d) $n = 16$ では、結晶粒内の磁気モーメントは容易軸方向に向いており、粒界面では磁気モーメントがねじれた磁壁が生じている。この粒界面に生じた磁壁により、実効的な粒間交換結合が小さくなっていると考えられる。この結果は、交換結合定数が $1/100$ 程に減少した要因が、結晶粒間の磁壁である事を示唆している。

結晶粒界面の磁壁による交換結合定数が実効的にどれほど減少したか見積もるために、磁壁を考慮したモデル ($n = 16$) の残留磁化を、考慮しないモデル ($n = 1$) の交換結合定数を変えることでフィッティングした(図 3.50 参照)。その結果、交換結合定数は 0.14×10^{-14} erg となり $1/4$ に減少していることがわかった。一方、保磁力は $n = 16$ のほうが、 $n = 1$ よりも低下していることがわかる。つまり、 $n = 16$ の粒内の磁化反転機構は、一斉回転が

仮定された $n = 1$ とは異なる。この磁化反転機構の変化は、保磁力の粒径依存性に寄与する可能性がある。例えば、結晶粒径がさらに大きい場合には、粒内に磁壁を生じ、さらに保磁力を減少させる可能性がある。この機構は、図 3.45 の実験結果で見られた大粒径側の保磁力減少に関係する。小粒径領域では、結晶粒内には磁壁が生じないため、粒内の磁化を一様とする $n = 1$ の結果と一致するはずである。自然交換結合長付近の場合は、上記二つの機構が混在するため保磁力-粒径依存性に影響する。つまり、保磁力粒径依存性の指数 D^k が変化する可能性がある。

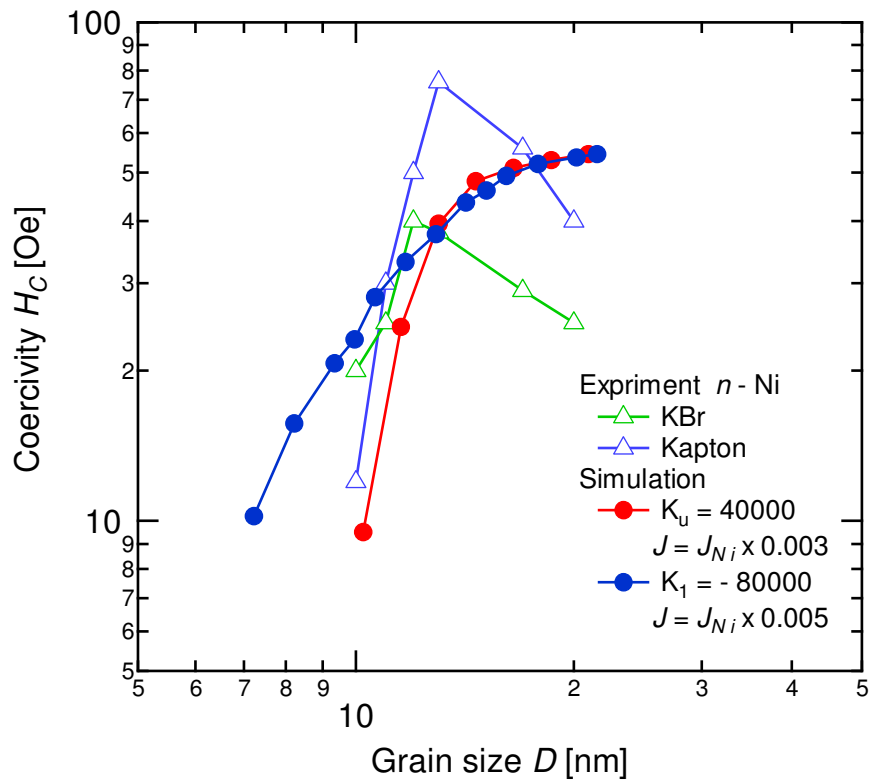


図 3.45: 実験結果²¹⁾とシミュレーション結果の比較

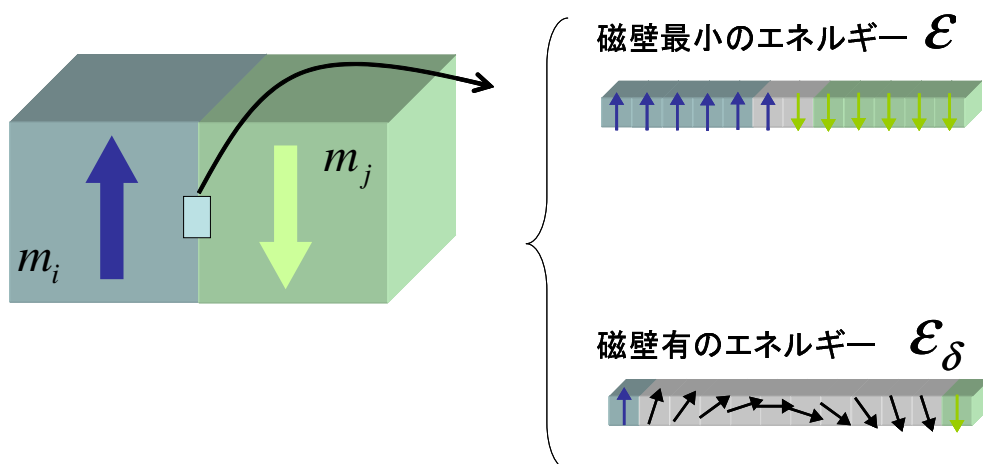


図 3.46: 隣り合う結晶粒の磁気モーメントが、結晶粒間で 180° 磁壁を形成していない場合としている場合の模式図

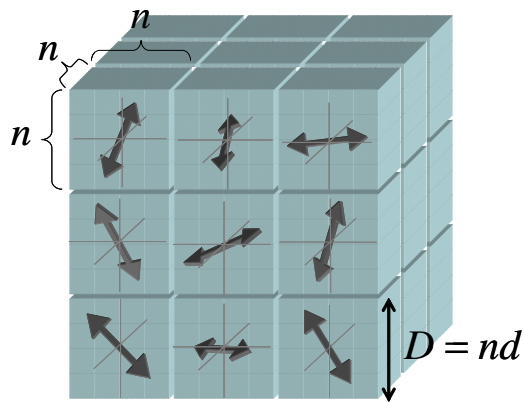


図 3.47: 計算量を減らすために結晶粒の数は $3 \times 3 \times 3$ にした。粒内を $n \times n \times n$ の領域に分割し、粒内分割数 n を 1 ~ 16 に変えて計算を行った

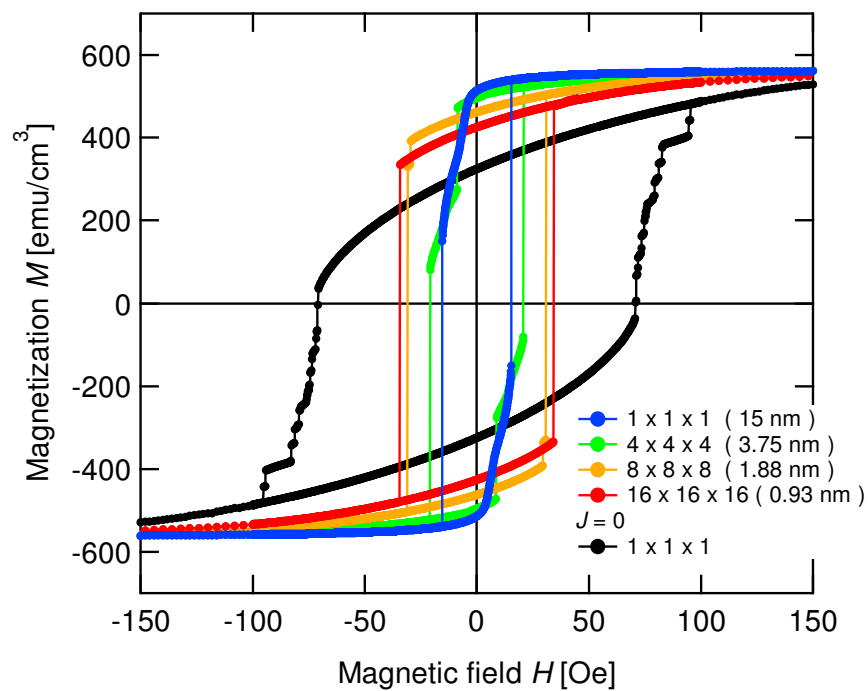


図 3.48: $D = 15 \text{ nm}$ での磁化曲線の粒内分割数 n 依存性。

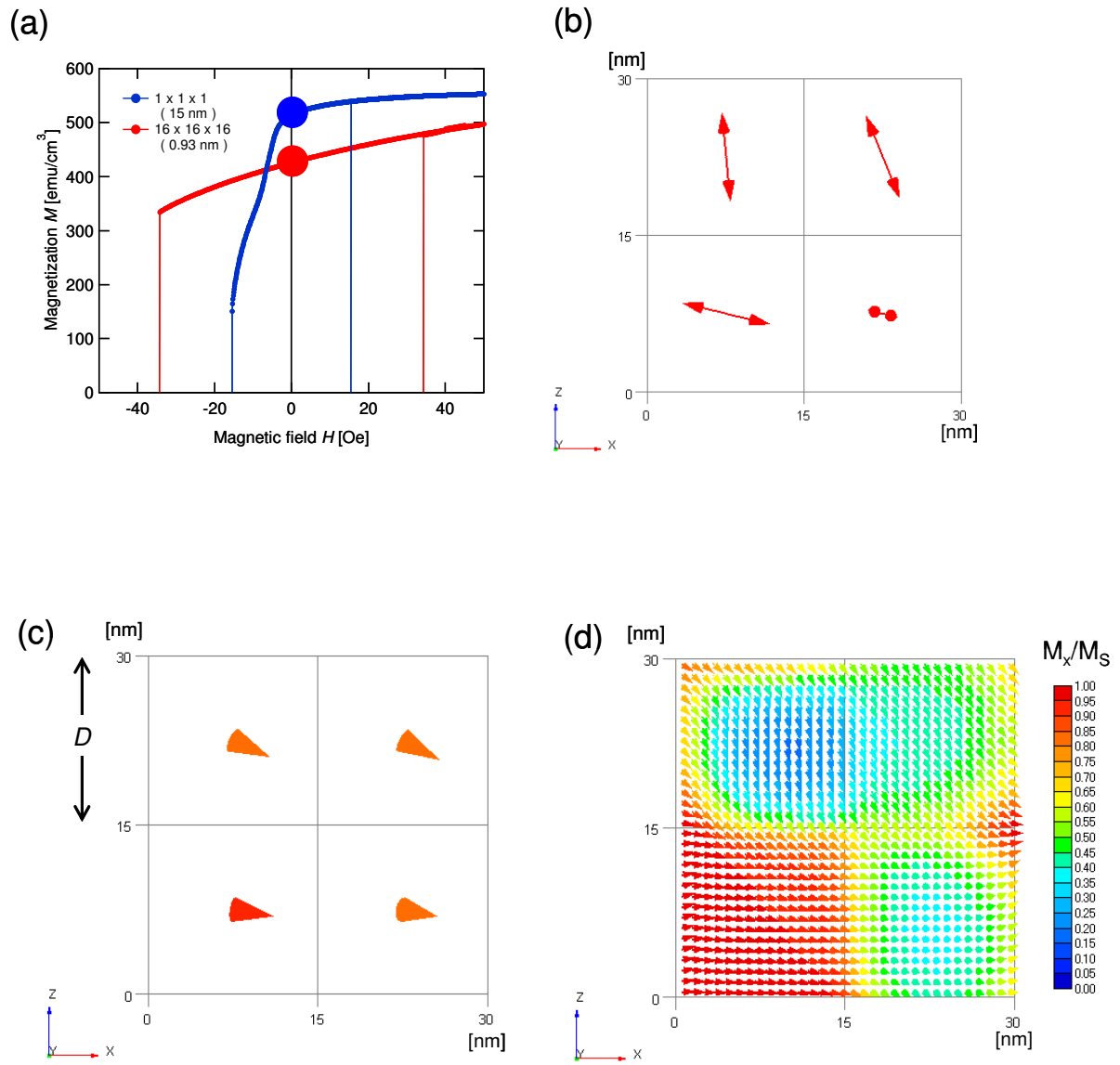


図 3.49: 粒内分割数 $n = 1, 16$ の残留磁化状態での磁化分布の比較 (a) 磁化曲線、(b) 容易軸分布、(c) $n = 1$ での磁化分布、(d) $n = 16$ での磁化分布

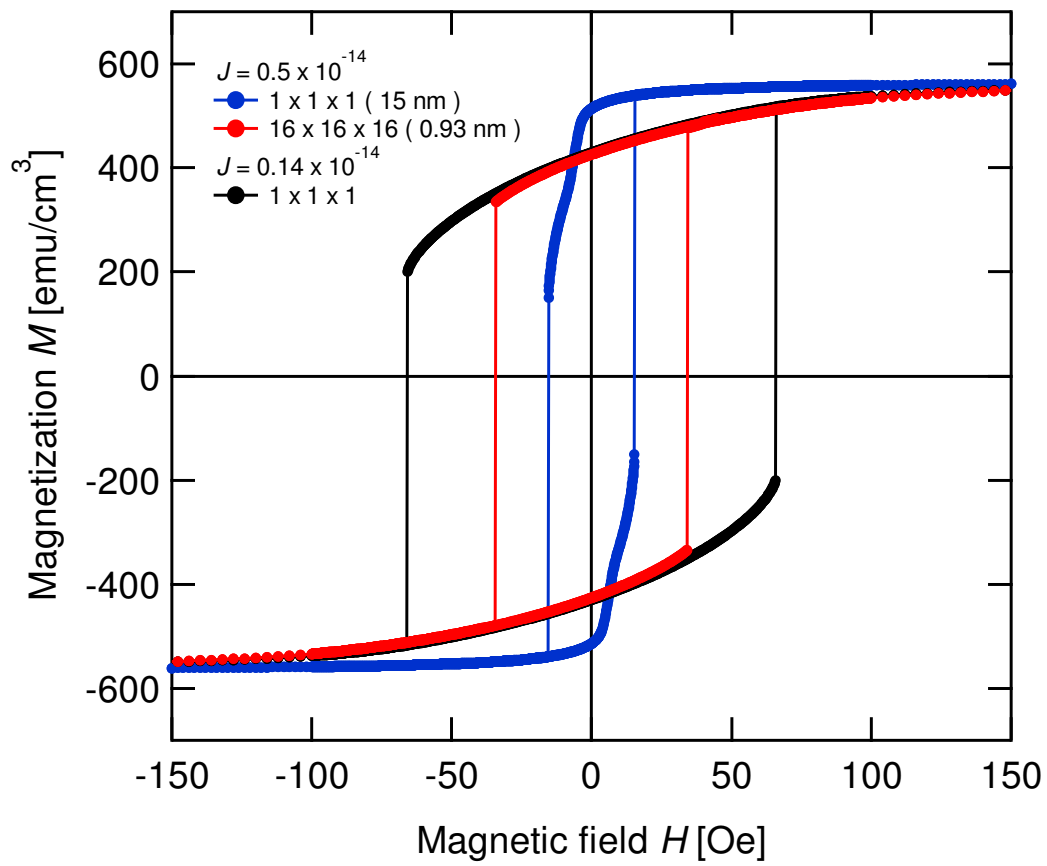


図 3.50: $n = 16$ の残留磁化を $n = 1$ の交換結合定数を変えることでフィッティングした

3.5 小括

ナノ結晶磁性材料における軟磁性発現機構の解析を目的とし、シングルスピンモデルを用いたマイクロマグネティクスシミュレーションにより磁化曲線を計算した。一軸異方性の計算ではバルク、薄膜、細線形状にて $H_C \propto D^{5.74}$ 、 $D^{1.76}$ 、 $D^{0.63}$ が得られた。これは、RAMにより予測される $H_C \propto D^6$ 、 D^2 、 $D^{2/3}$ に近い値となった。一軸異方性での保磁力の減少し始める自然交換結合長 L_{ex}^0 には、 $L_{\text{ex}}^0 \propto J/K$ という関係があることがわかった。立方異方性では、 $K_1 > 0$ にて $H_C \propto D^{3.60}$ 、 $K_1 < 0$ にて $H_C \propto D^{2.07}$ が計算から得られた。これは、Herzer の H_C - D 依存性は磁気異方性の対称性によって変化しないという主張と異なる。

一軸異方性にて $D = 20 \text{ nm}$ と $D = 30 \text{ nm}$ での保磁力状態のスピン分布を比較することで、交換結合長が増大していることを確認した。交換結合長を定量的に評価するために、スピンの自己相関関数を、減衰関数でフィッティングし、その半値幅を交換結合長と定義した。計算サイズ $N = 64$ にて、 $L_{\text{ex}} \propto D^{-2}$ のとき $H_C \propto D^{4.5}$ の関係を得た。RAMで用いられる $K_{\text{eff}} = K(D/L_{\text{ex}})^{3/2}$ に今回の L_{ex}^{-2} の関係を代入すると $K_{\text{eff}} \propto (D/D^{-2})^{3/2} = D^{4.5}$ となり、保磁力粒径依存性と近い値が得られた。この結果により、異方性定数の平均化に伴う交換結合長の増大が確認された。今回のシミュレーション結果の磁気散乱実験による検証を目指し、小角散乱実験のシミュレーションを行った。

Ni ナノ結晶の実験結果を用いて、交換結合定数 J と異方性定数 K をフィッティングした。Ni のナノ結晶の保磁力-粒径依存性は、一軸異方性を仮定することで説明できることがわかった。Ni ナノ結晶内に、局所的な歪みにより一軸異方性が誘起されている事も考えられるが、今回無視した双極子相互作用の影響も含めての議論が必要である。 J のフィッティング結果は、バルク Ni のキュリー温度から予想される値の $1/100$ となった。交換結合が減少した原因としては、結晶粒界面の酸化や結晶形状による接触面積の低下が考えられる。また、結晶粒内の磁化を更に分割することで、結晶粒間に磁壁が生じ粒間の交換結合を実効的に減少させることが確認された。さらに、粒内分割により磁化反転機構の変化が確認されたため、保磁力-粒径依存性への影響を検討する必要がある。

4

ナノコンポジット永久磁石における 保磁力機構の解析

ナノコンポジット磁石において高性能化の鍵は、ソフト相とハード相との交換結合の制御である。現象論的には、ハード相とソフト相とが交換結合し、保磁力の大きなハード相に固着されたソフト相の磁化が、外部磁場が印加されてもバネの力でねじ戻されるような振り舞い（スプリングバック）をすることで、複合材料の磁気特性が向上すると考えられた。ここからナノコンポジット磁石は交換スプリング磁石とも呼ばれる。しかし、実際のナノコンポジット磁石では、交換結合の特性のみならず磁石の構成粒子が多磁区化し難いなどの条件が必要であり、単磁区粒子を得るために粒子径を小さくする試みが行われてきた。一方、結晶方位がランダムであった場合、前述のように急激な軟磁性化を起こすため、永久磁石においては深刻な特性劣化を起こす可能性がある。ここでは、結晶方位がランダムなナノコンポジット磁石におけるランダム磁気異方性の影響を調べた。また、ランダム磁気異方性に大きな影響を及ぼす結晶粒の配向度を変化させシミュレーションを行った。そして、双極子相互作用の影響を考慮した計算を行った。

4.1 ランダム配向ナノコンポジット磁石の計算結果

計算モデルは、ハード・ソフト相は互いに隣接し、各相の磁化容易軸はランダム配向とした(図 4.1 参照)。ソフト相には α -Fe を想定し、本来は立方異方性であるが簡単化のために一軸異方性を仮定した。磁気定数は、 $K_u^{\text{Fe}} = 4.0 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 、 $M_S^{\text{Fe}} = 1730 \text{ emu/cm}^3$ とした。ハード相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ とし $K_u^{\text{NdFeB}} = 4.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、 $M_S^{\text{NdFeB}} = 1281 \text{ emu/cm}^3$ とした。このときのナノコンポジット磁石の飽和磁化 M_S^{NCM} は、 $M_S^{\text{NCM}} = v^{\text{Fe}} M_S^{\text{Fe}} + v^{\text{NdFeB}} M_S^{\text{NdFeB}}$ となる。ここで v^{Fe} と v^{NdFeB} は、Fe 相と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積分率であり、 $v^{\text{Fe}} = v^{\text{NdFeB}} = 0.5$ であるため、 $M_S^{\text{NCM}} = 1506 \text{ emu/cm}^3$ である。計算サイズ N は 20 とした。Fe / $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面の交換結合定数 J は、Fe のキュリー温度から推定される値 $J = 1.0 \times 10^{-14} \text{ erg}$ を仮定した。双極子相互作用は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の双極子相互磁場 $H_d = 4\pi M_S = 16 \text{ kOe}$ が、異方性磁場 $H_{\text{an}} = 2K/M_S = 60 \text{ kOe}$ よりも小さいため無視した。本節で考慮したエネルギーは以下の通りである。

$$E = E_{\text{app}} + E_{\text{an}} + E_{\text{ex}}$$

ここで、 E_{app} 、 E_{an} 、 E_{ex} はそれぞれ、外部磁場エネルギー、異方性エネルギー、交換結合エネルギーを示す。

図 4.2 は、磁化曲線の粒径依存性の計算結果である。点線は粒間相互作用を無視し $J = 0$ とした場合の計算結果である。 $J = 0$ では、Fe 相が先に磁化反転をし、続いて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が磁化反転するという二段階の磁化曲線になっていることが確認できる。このときの保磁力は、Fe 相の保磁力であり特性の向上は見込めない。相互作用を考慮した $D = 20 \text{ nm}$ では、二段の磁化曲線はそのままであるが、Fe 相の保磁力が増加している。Fe 相の磁化は、粒間交換結合により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の磁化と同じ方向を持つ実効的磁場を受ける。これにより、Fe 相の磁化反転が妨げられ保磁力が上昇する。一方、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の Fe 相からの反作用を受け保磁力が減少している。 $D = 10 \text{ nm}$ では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Fe 相が同時に磁化反転する単相的な挙動を示し、その保磁力は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と Fe の中間的な値となった。 $D = 3 \text{ nm}$ では、保磁力が急激に減少している。これは、ランダム磁気異方性効果によるものであると考えられる。図 4.3 は、BH 曲線の粒径依存性である。最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ は、粒径の減少とともに特性が改善し、 $D = 3 \text{ nm}$ で急激に減少している。図 4.4 は、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ の粒径依存性を示している。また、比較のためにランダム配向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結果を同時に示す。容易軸分布による誤差を軽減するために、10 回の計算結果の平均値をとった。エラーバーは、そのときの最小値と最大値を示している。破線は、

完全配向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界値である。ナノコンポジット磁石の $(BH)_{max}$ は、ランダム配向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の値を超えている。したがって、Fe を加えることで磁気特性が大幅に改善する。 $D = 4 \sim 6$ nm 付近では、最大エネルギー積は粒径の減少に伴って急激に減少している。

図 4.6 に残留磁化 M_r と保磁力 H_C の粒径依存性を示す。また、ランダム配向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結果を同様に図 4.5 に示す。ランダム配向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は粒径が 5 nm 以上になると保磁力 H_C の変化が緩やかになっている。この領域は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁壁幅 5 nm を超えており、粒内を単磁区と見なすシングルスピンのモデルの適応は不適切である。実際は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒内が多磁区構造に移行し、保磁力が減少すると考えられる。4 nm 以下の領域では、粒径の減少に伴って保磁力 H_C が急激に減少している。図 4.5 中の実線は、保磁力が減少している領域でのフィッティング結果であり、 $H_C \propto D^{6.01 \pm 0.11}$ が得られた。この結果は、ランダム磁気異方性モデル (RAM) から予測される値とよく一致している⁶⁴⁾。一方、残留磁化 M_r は単調増加している。この残留磁化の増加は、残留磁化状態でランダムな磁化容易軸方向を向いていた磁化が、粒子間交換結合によって印加磁場方向に向きを揃えた事により起こる。この残留磁化 M_r の増加は、レマネンスエンハンスメントと呼ばれ粒径が 10 - 20 nm となる急冷薄体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の実験結果³⁵⁾で確認されている。

図 4.6 よりランダム配向ナノコンポジット磁石の場合、5 - 20 nm において保磁力が単調増加している。これは、Fe 相と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相との交換結合により起きるスプリングバックに起因する。しかしながら、粒径 5 nm 以上では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は多磁区構造であることが予測されるため、この領域でのスプリングバック効果を検証するには粒内磁化の計算が必要である。ナノコンポジット磁石においても、6 nm 付近における保磁力の急激な減少がみられ、フィッティングを行った結果、 $H_C \propto D^{6.09 \pm 0.14}$ が得られた。自然交換結合長が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相単相のときよりも約 2 nm 長くなっている。保磁力の粒径依存性 D^k の指数 k は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単相の結果とほとんど変わらない。これは、Fe 相を介した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の異方性定数の平均化が、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相単相の時と同じということを示している。Fe 相を介した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の磁気異方性の平均化過程は、自然交換結合長が変調されるが、その異方性の平均化過程に関しては RAM に近い挙動を示した。しかし、Fe 相の磁気異方性定数は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の 1 / 100 であり非常に小さい値である。Fe 相の磁気異方性定数が大きくなったときに、この平均化過程は変化する可能性がある。

図 4.7 は、 $D = 2$ nm における保磁力と残留磁化の計算セル数 N 依存性である ($N = 10 \times 10 \times 10, 20 \times 20 \times 20, 30 \times 30 \times 30$)。この結果から、計算サイズが $20 \times 20 \times 20$ 以上

であれば計算サイズに依存しないとわかった。

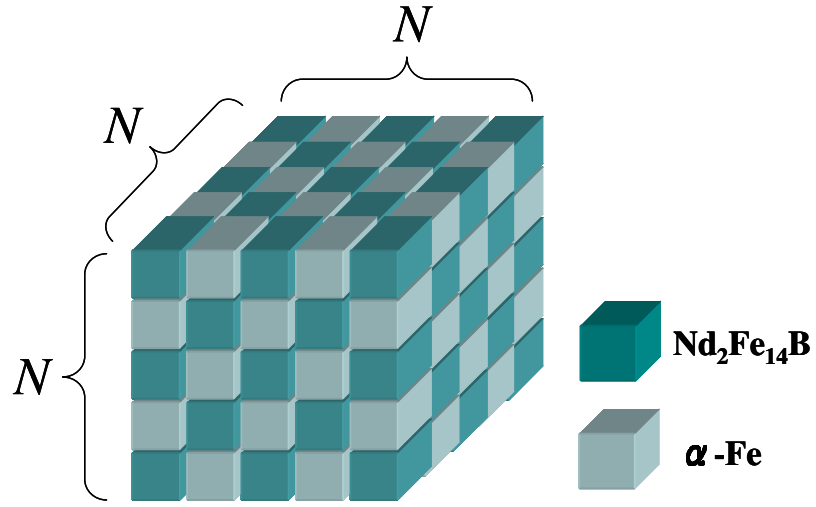


図 4.1: ハード・ソフト相の配置

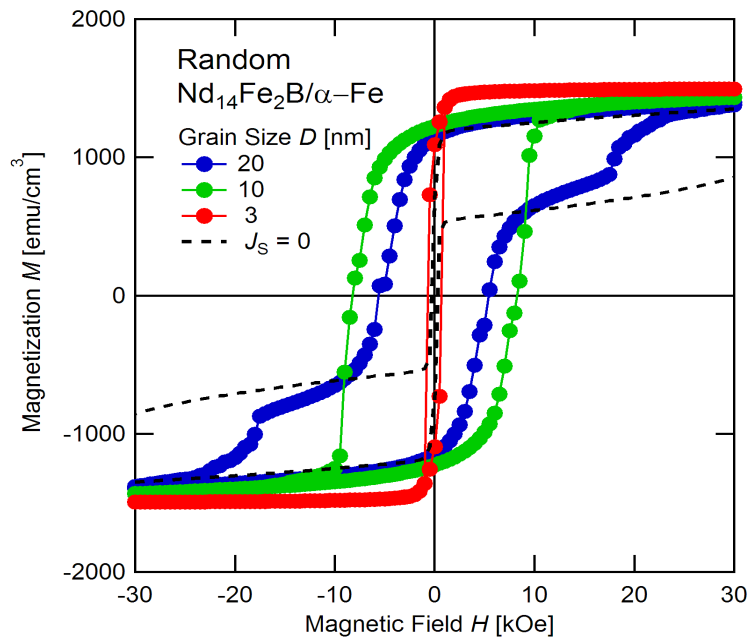


図 4.2: ランダム配向ナノコンポジット磁石の磁化曲線の計算結果

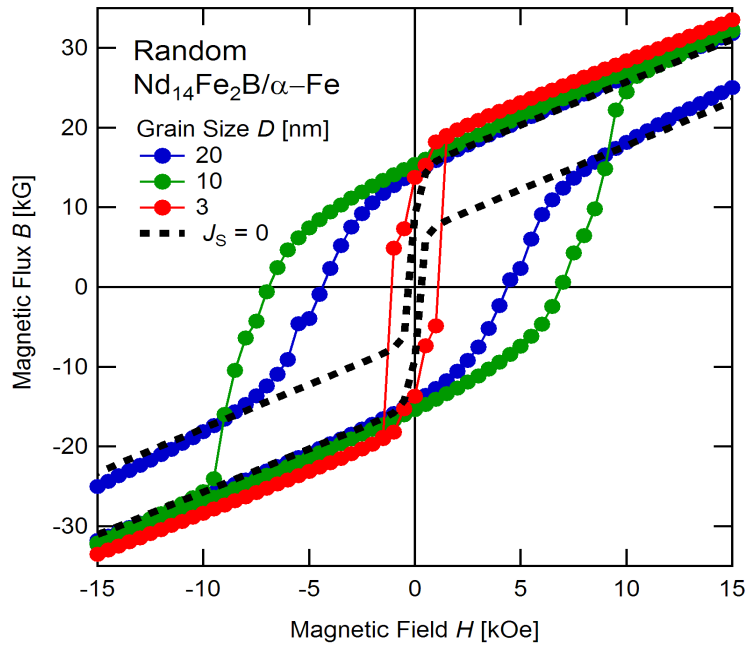


図 4.3: ランダム配向ナノコンポジット磁石の B-H 曲線の計算結果

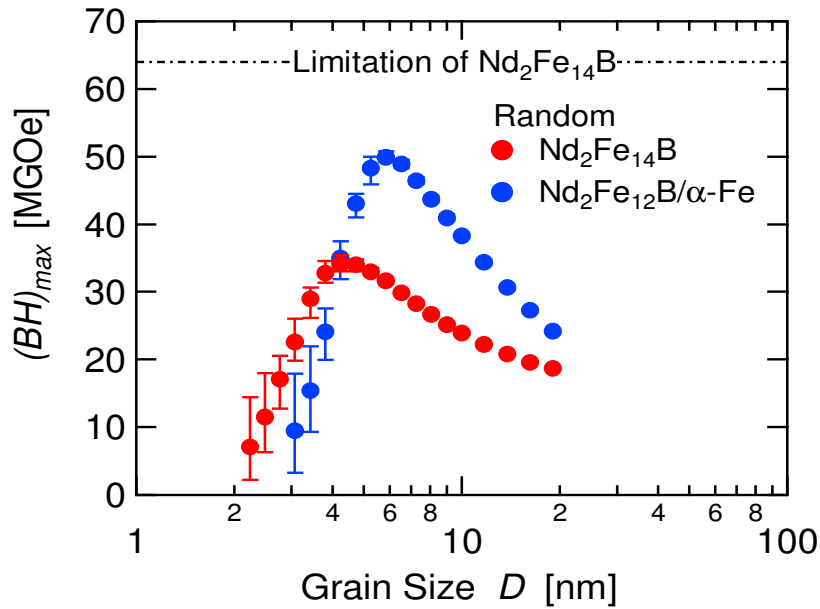


図 4.4: ランダム配向ナノコンポジット磁石の最大エネルギー積粒径依存性。比較のために、ランダム配向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結果を同時にプロットした。点線は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界を示している

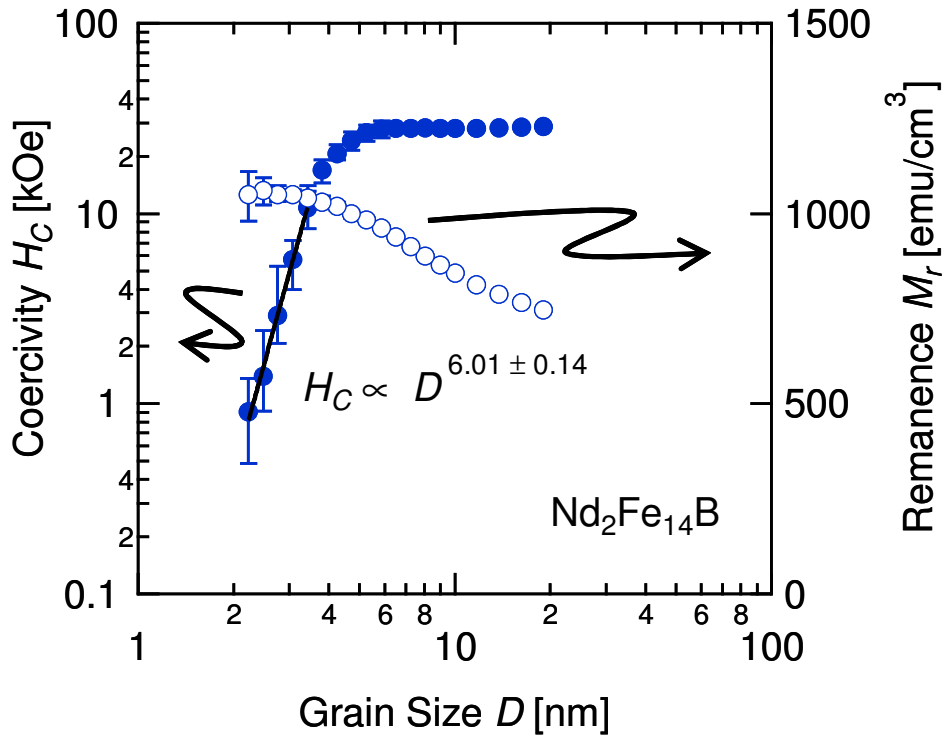


図 4.5: ランダム配向 Nd2Fe14B の保磁力と残留磁化の粒径依存性

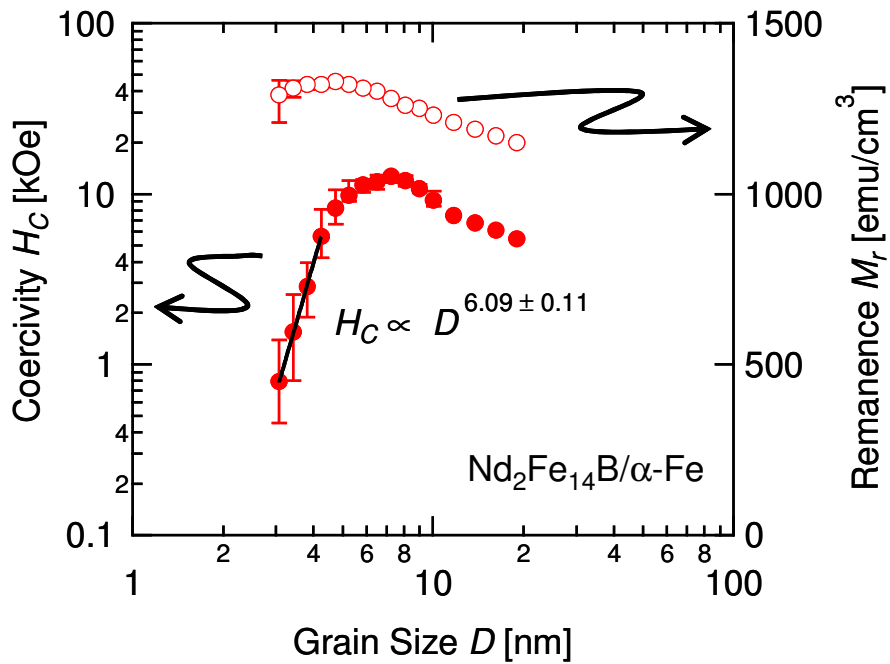


図 4.6: ランダム配向ナノコンジット磁石の保磁力と残留磁化の粒径依存性

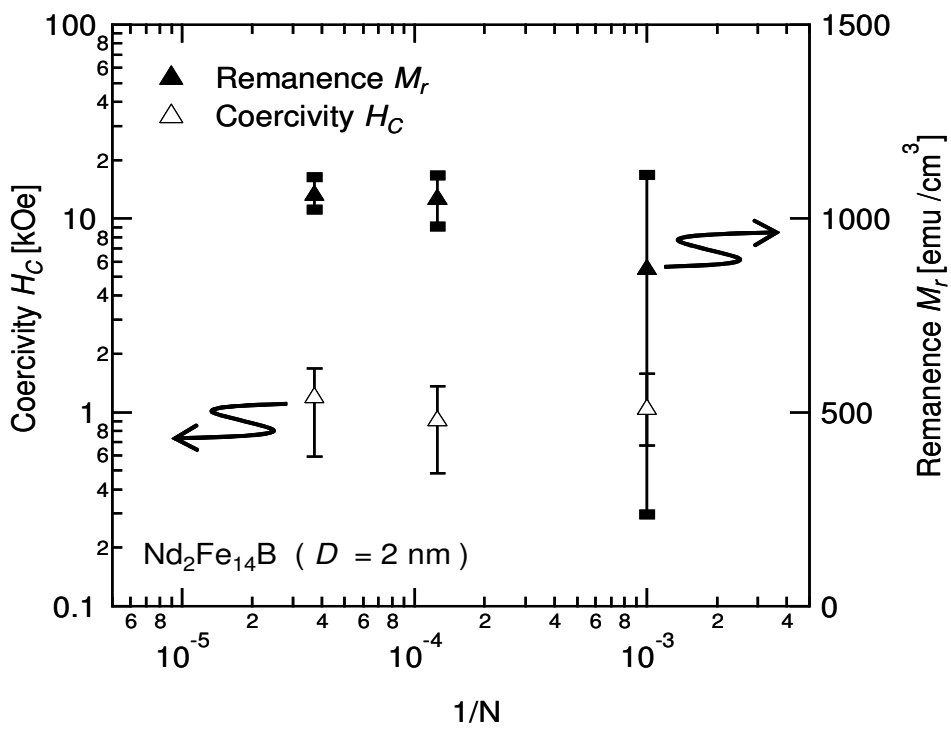


図 4.7: $D = 2$ nm における保磁力と残留磁化の計算セル数 N 依存性

4.2 配向ナノコンポジット磁石の計算結果

ランダム磁気異方性効果は、ランダム配向した結晶粒の交換結合により生じるため、容易軸の配向度に強く依存する。一方、磁化容易軸の配向は、残留磁化と保磁力の双方を増加させるため、最大エネルギー積を増加させるために必須である。この節では、ナノコンポジット磁石の磁気特性の配向度依存性を調べた。磁場 H とハード・ソフト相の容易軸の角度 θ の確率分布 $P(\theta)$ に分散 $\Delta\theta$ をもったガウス関数 $P(\theta) \propto \exp(-\theta^2/(\Delta\theta)^2)$ を仮定した^{42),43)}。図 4.8 は、 $\Delta\theta$ 変えた時の 64 個の容易軸をサンプリングした結果である。 $\Delta\theta$ が大きくなるにつれて、容易軸の分布が広がっている。 $\Delta\theta = \infty$ では、前節のランダム配向となる。

図 4.9・4.10 は、相互作用を無視した $D = 20$ nm の孤立 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単磁区粒子についての計算結果である。図 4.9 は、1000 個の孤立 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単磁区粒子の磁化曲線である。 $\Delta\theta = 90^\circ$ では、ほぼランダム配向と同様の磁化曲線となっている。 $\Delta\theta$ を小さくし、配向度を上げることで保磁力と残留磁化が増加している。 $\Delta\theta = 0^\circ$ は完全配向であり、角形ヒステリシスを示している。図 4.10 は、最大エネルギー積の $\Delta\theta$ 依存性である。 $\Delta\theta$ を小さくすることで、 $(BH)_{max}$ が増加している。 $\Delta\theta = 0^\circ$ で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界である 64 MGOe となっている。

図 4.11・図 4.12 は、 $\Delta\theta = 60^\circ$ 、 $\Delta\theta = 30^\circ$ の磁化曲線粒径依存性である。 $D = 6$ nm では、単相的な挙動を示している点はランダム配向と同じ傾向であるが、保磁力と残留磁化は $\Delta\theta$ が小さくなるほど上昇している。 $D = 3$ nm では、ランダム配向の場合に見られた急激な軟磁性化が消失している。

図 4.13 は、ランダム配向、 $\Delta\theta = 10^\circ$ 、 30° 、 60° 、完全配向の場合の最大エネルギー積粒径依存性であり、配向度により粒径依存性が大きく変化している。同時にプロットした点線は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界値である。 $\Delta\theta = 60^\circ$ の結果では、ランダム配向で見られた小粒径側での $(BH)_{max}$ の減少が見られない。そして $\Delta\theta = 30^\circ$ では、単調増加に転じている。 $\Delta\theta = 10^\circ$ と完全配向の結果では、 $(BH)_{max}$ はほとんど一定となっている。また、 $D = 5$ nm に注目すると Random 以外で完全配向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界を超えている。 $(BH)_{max}$ の最高値は、完全配向の場合に 89 MGOe であった。この値は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 理論限界の 140% である。

図 4.14・図 4.15 は、保磁力と残留磁化の粒径依存性である。保磁力は配向度に強く依存しており、ランダム磁気異方性に起因する保磁力の急激な減少は $\Delta\theta$ が 30° 以下では消失

している。従って、配向度制御により保磁力の減少を抑えることが可能である。 $(BH)_{max}$ と比較すると、それぞれ粒径依存性が異なっている事がわかる。完全配向した場合 3 ~ 15 nm の領域において、保磁力は増大しているが $(BH)_{max}$ は変わらない。BH 曲線における保磁力 BH_C は、MH 曲線における保磁力 H_C が $4\pi M_S = 18 \text{ kOe}$ 以上になると、変化しない。このために、この領域での保磁力 H_C の増加は $(BH)_{max}$ の増加に寄与しない。また、 $\Delta\theta = 10^\circ$ 、 30° での $(BH)_{max}$ の増加は M_r の増加に起因している。

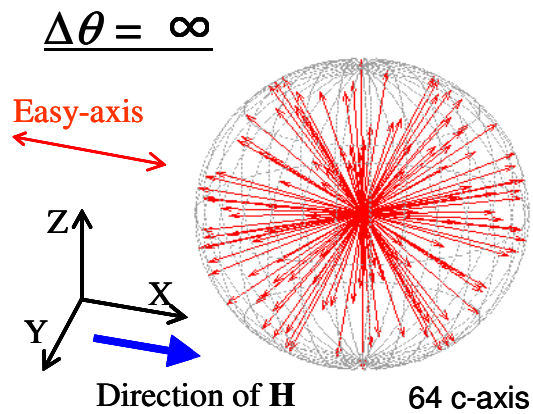
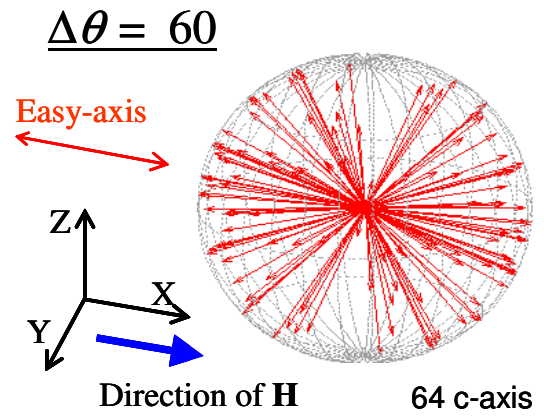
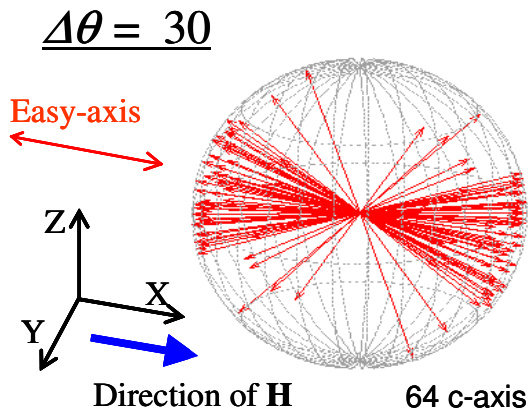
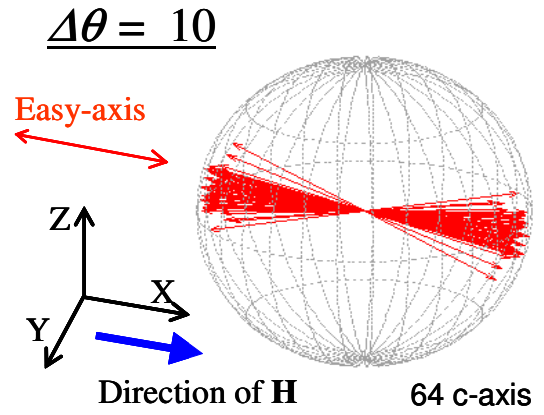
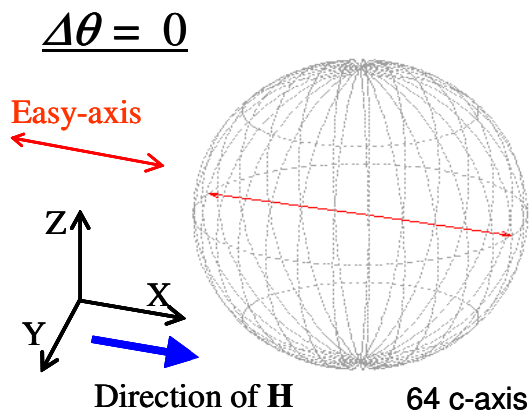


図 4.8: $\Delta\theta$ 変えた容易軸の分布

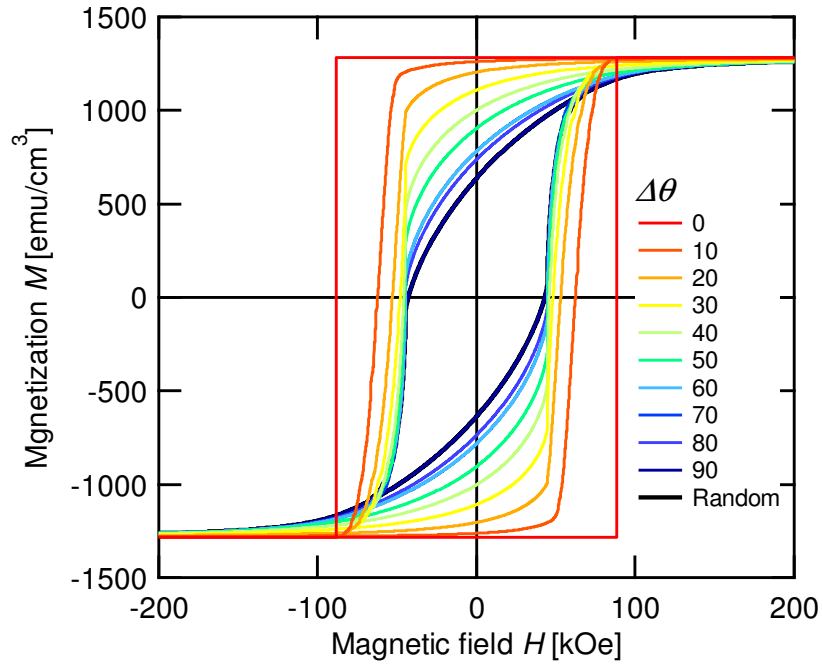


図 4.9: 孤立 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単磁区粒子集合体の磁化曲線の配向度依存性

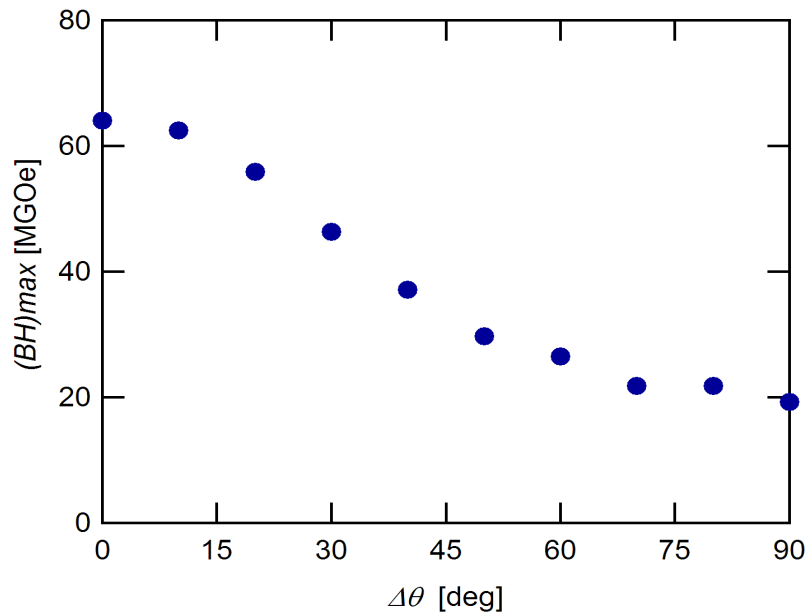


図 4.10: 孤立 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単磁区粒子集合体の最大エネルギー積の配向度依存性

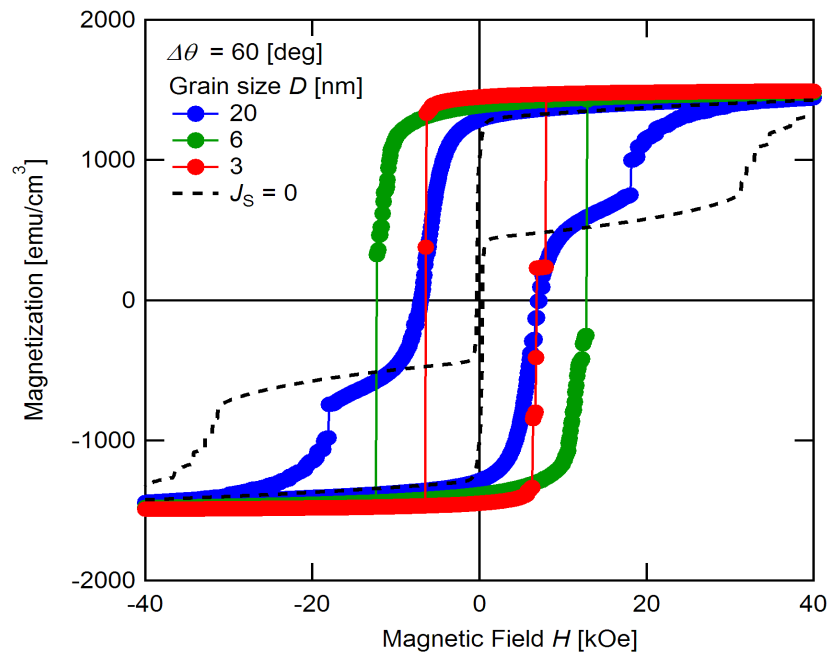


図 4.11: $\Delta\theta = 60^\circ$ の磁化曲線粒径依存性

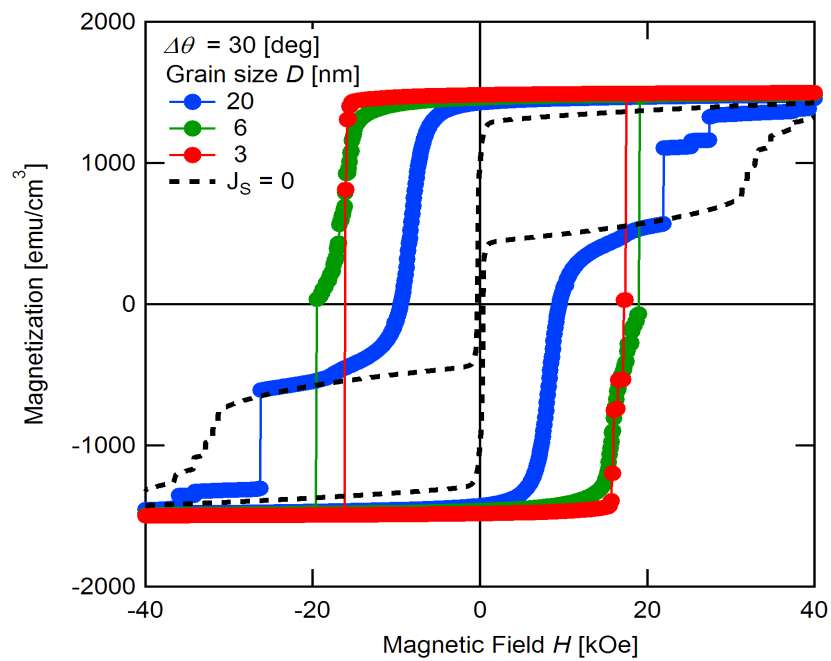


図 4.12: $\Delta\theta = 30^\circ$ の磁化曲線粒径依存性

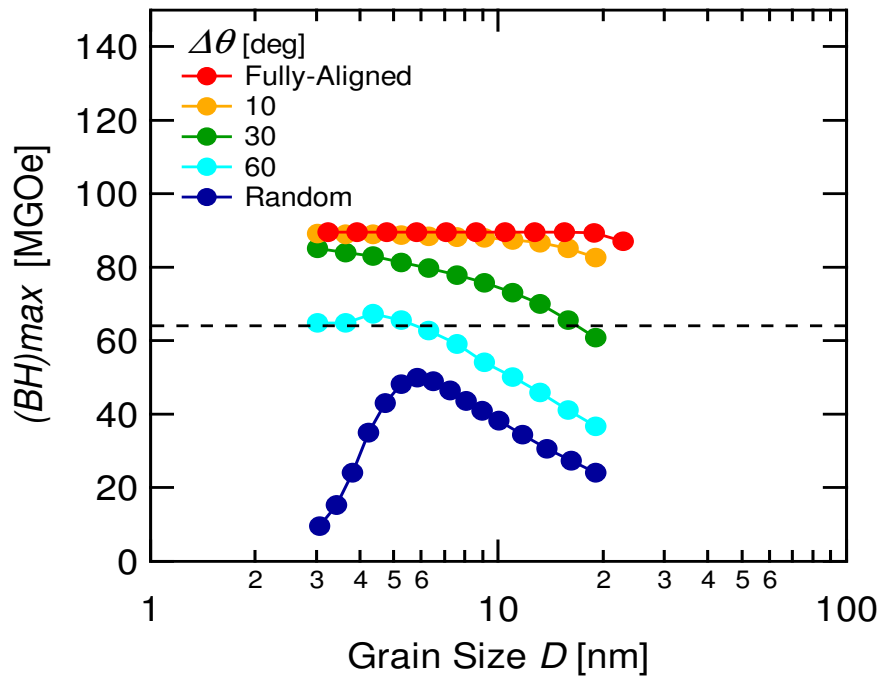


図 4.13: 配向ナノコンポジット磁石の最大エネルギー積の粒径依存性

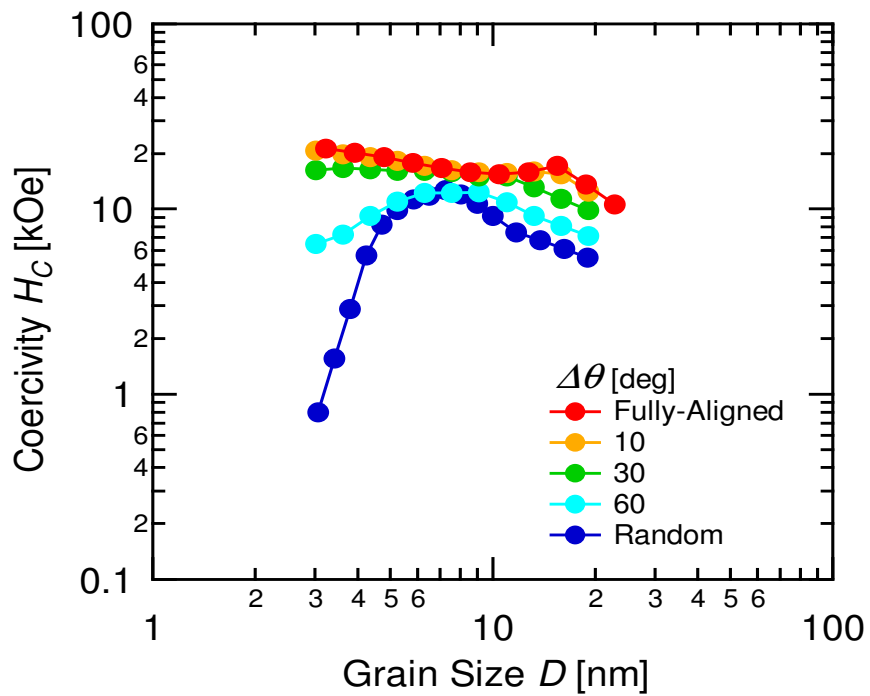


図 4.14: 配向ナノコンポジット磁石の保磁力の粒径依存性

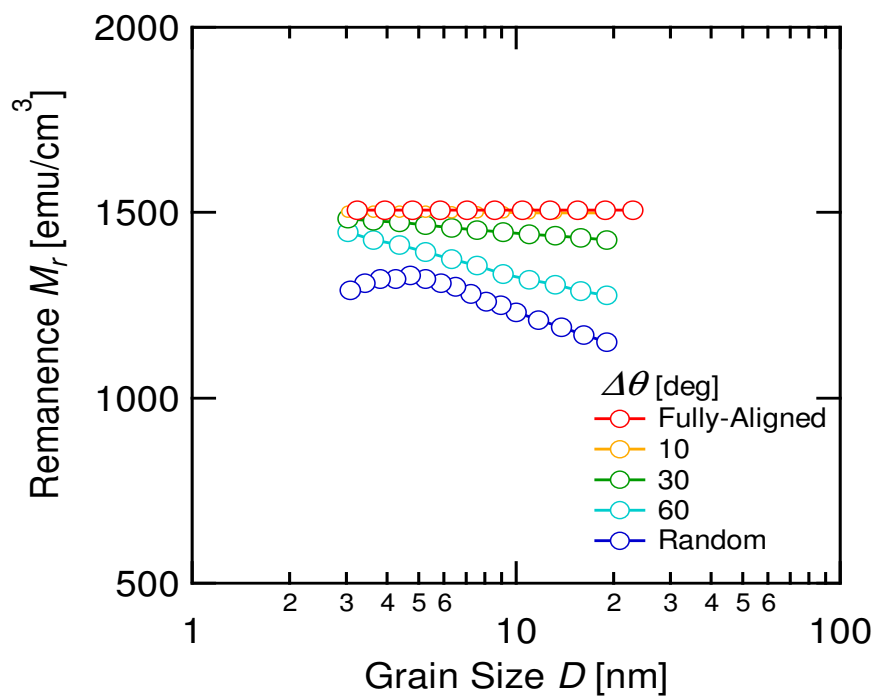


図 4.15: 配向ナノコンポジット磁石の残留磁化の粒径依存性

4.3 拡張シングルスピンモデルの計算結果

結晶粒内の磁化が一様とするシングルスピンモデルによる計算により、粒径微細化に伴った保磁力・残留磁化の増加を表現することができた。また、配向度を上げることで保磁力と残留磁化は増加し、Nd₂Fe₁₄Bの理論限界を超える特性が予測された。しかしながら、バルクナノコンポジット磁石の保磁力は、配向させることで大幅に低下する⁴⁴⁾。薄膜ナノコンポジット磁石では、配向させることで保磁力・残留磁化が増加するが、最大エネルギー積は15 MGOeであり、本計算で得られた89 MGOeを大きく下回る⁴⁹⁾。この節では、配向ナノコンポジット磁石における実験値と計算値との違いの原因を検討するため、シングルスピンモデルで無視されていた粒間・粒内磁壁と、粒内の不均一な双極子相互作用を考慮した計算を行う。

4.3.1 粒間・粒内磁壁を考慮した計算結果

シングルスピンモデルは、結晶粒径が自然交換結合長以下では有効と考えられるが、自然交換結合長以上の領域では粒内や粒間に磁壁が生じる可能性がある。この結晶粒径では、磁壁移動により保磁力が劣化する可能性がある。実際、ランダム配向ナノコンポジット磁石の実験値は、粒内磁化を考慮することで説明できることが報告されている⁴⁶⁾。ここでは、シングルスピンモデルを拡張し粒内の磁化を計算することで、上記の磁壁効果を検証する。

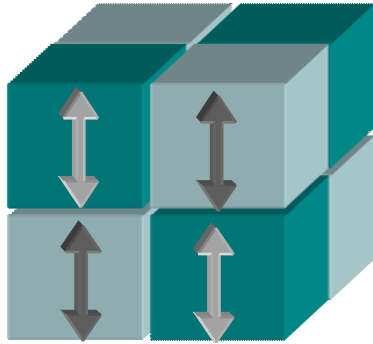
シングルスピンモデルでは、結晶粒内の磁化を一様と仮定し、大きな磁気モーメントをもつスピンとして扱った。ここでは、粒内の磁化に自由度を持たせ結晶粒内の磁化を1つのスピンとして扱う。結晶粒数 2×2 の完全配向ナノコンポジットを計算する。粒内分割数 n を $2 \sim 16$ ($2 \times 2 \times 2 \sim 16 \times 16 \times 16$)にした(図4.8参照)。

図4.17は、 $D = 20$ nmにおける磁化曲線計算結果である。 $n = 1$ は、粒内の磁化を一様と仮定したモデルである。その場合、磁化曲線は二段に分かれておりFe、Nd₂Fe₁₄Bの順に磁化反転が起こる。しかし、粒内分割数 n を増やすことで磁化曲線が大きく変化している。粒内分割数 $n = 4, 8$ では、Nd₂Fe₁₄B相の保磁力が大きく減少していることがわかる。磁化曲線にはステップが生じており、磁壁が生じている可能性が考えられる。図4.19に、粒内分割数 $n = 8$ の計算結果で $H = -16.5$ kOeでのNd₂Fe₁₄B粒内のスピン分布を示す。表面は反転し、中心部分のみが一様に磁化している。Fe / Nd₂Fe₁₄B界面の交換結合

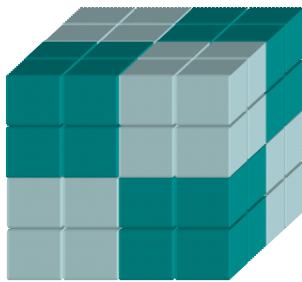
エネルギーを緩和するために、結晶粒界面に磁壁が生じている。このような磁気分布は、シングルスピモデルでは表現できない。

粒内分割数 $n = 16$ では、明確な二段の磁化曲線では異なり単相的となっている。この結果から、大粒径側で粒間交換結合が不十分な場合でも、単相的磁化曲線が生じることがわかった。 $n = 8$ とは異なり、Fe 相の磁化反転が弱い磁場で起こっており、Fe 相の保磁力が減少している。さらに、磁化曲線を見ると Fe 相の磁化反転する領域でステップが表れている。図 4.20 は、粒内分割数 $n = 16$ における $H = -12 \text{ kOe}$ でのスピン分布である。粒内の磁化分布を見ると、磁化が一様な領域と非一様な領域に分かれている。この非一様な領域は磁壁領域であり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ 界面では 180° 磁壁が生じている。この粒間に生じた磁壁が、Fe 相の保磁力変化の原因だと考えられる。言い換えれば、磁壁が、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ 粒間の交換結合を実効的に弱め、スプリングバック効果が弱くなったとも見ることができる。この磁壁の磁壁幅は非対称であり、Fe 領域の磁壁のほうが長く、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が短くなっている。これは磁壁幅 δ が、 $\delta \propto 1/\sqrt{K}$ である事を反映している。このときの磁壁幅を図から読み取ると $\delta \approx 10 \text{ nm}$ と見積もれる。

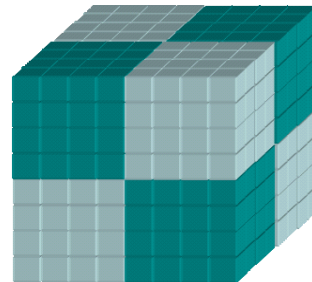
図 4.18 は、 $D = 10 \text{ nm}$ における磁化曲線計算結果である。磁化曲線は、粒内分割数 n に依存せずシングルスピモデルがよく成り立っている。 $D = 20 \text{ nm}$ で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ 界面に生じていた磁壁幅が約 10 nm であったことを踏まえると、これと同等の粒径になったために、磁壁を形成できず単磁区的挙動に移行したと考えられる。



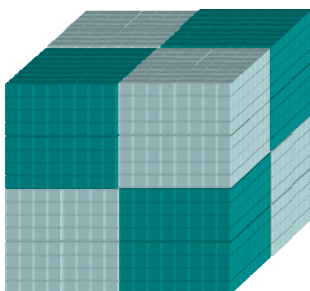
Single domain



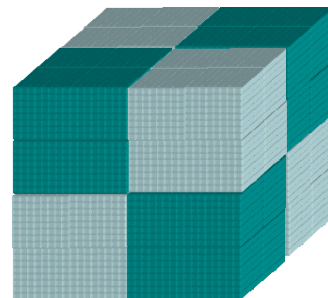
$2 \times 2 \times 2$



$4 \times 4 \times 4$



$8 \times 8 \times 8$



$16 \times 16 \times 16$

図 4.16: 粒内磁化回転を考慮した計算の模式図

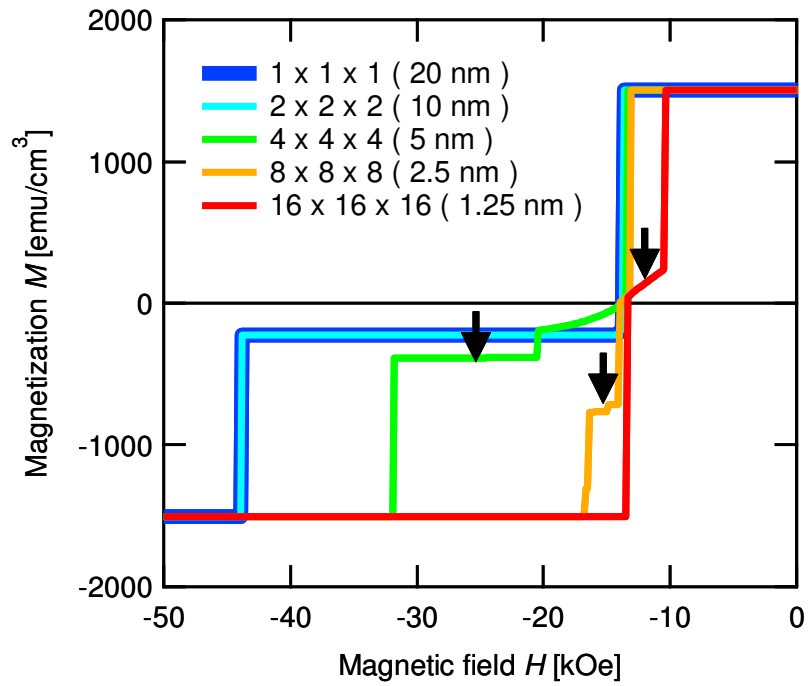


図 4.17: $D = 20$ nm における磁化曲線の粒内分割依存性

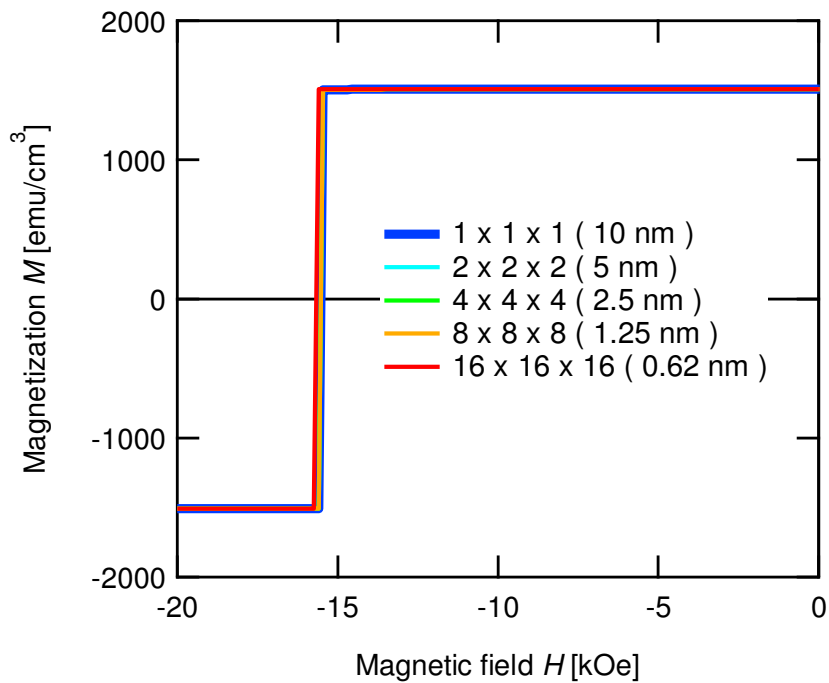


図 4.18: $D = 10$ nm における磁化曲線計算結果の粒内分割依存性

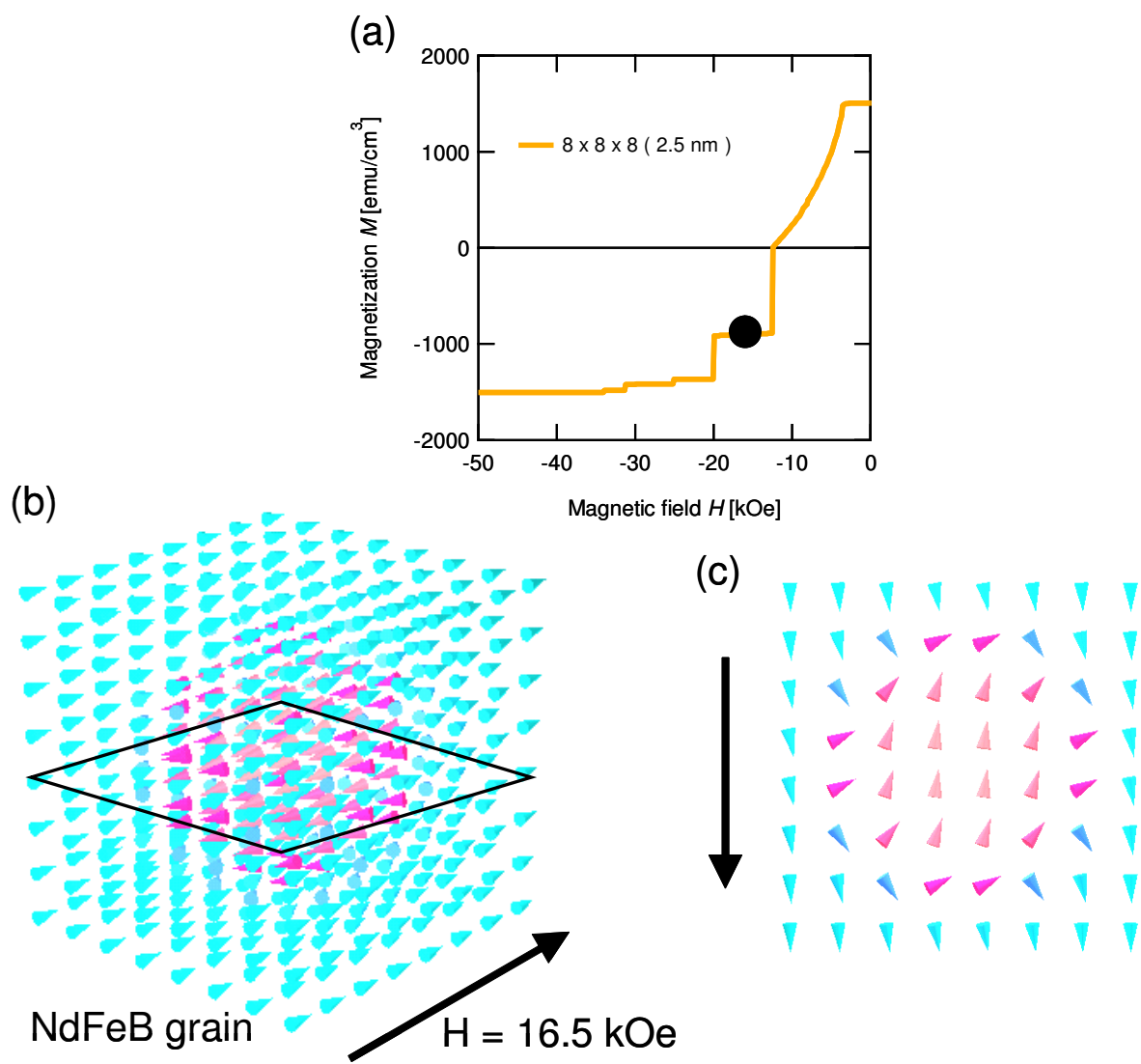


図 4.19: 粒内分割数 $n = 8$, $D = 20$ nm, $H = -16.5$ kOe における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒内の磁化分布

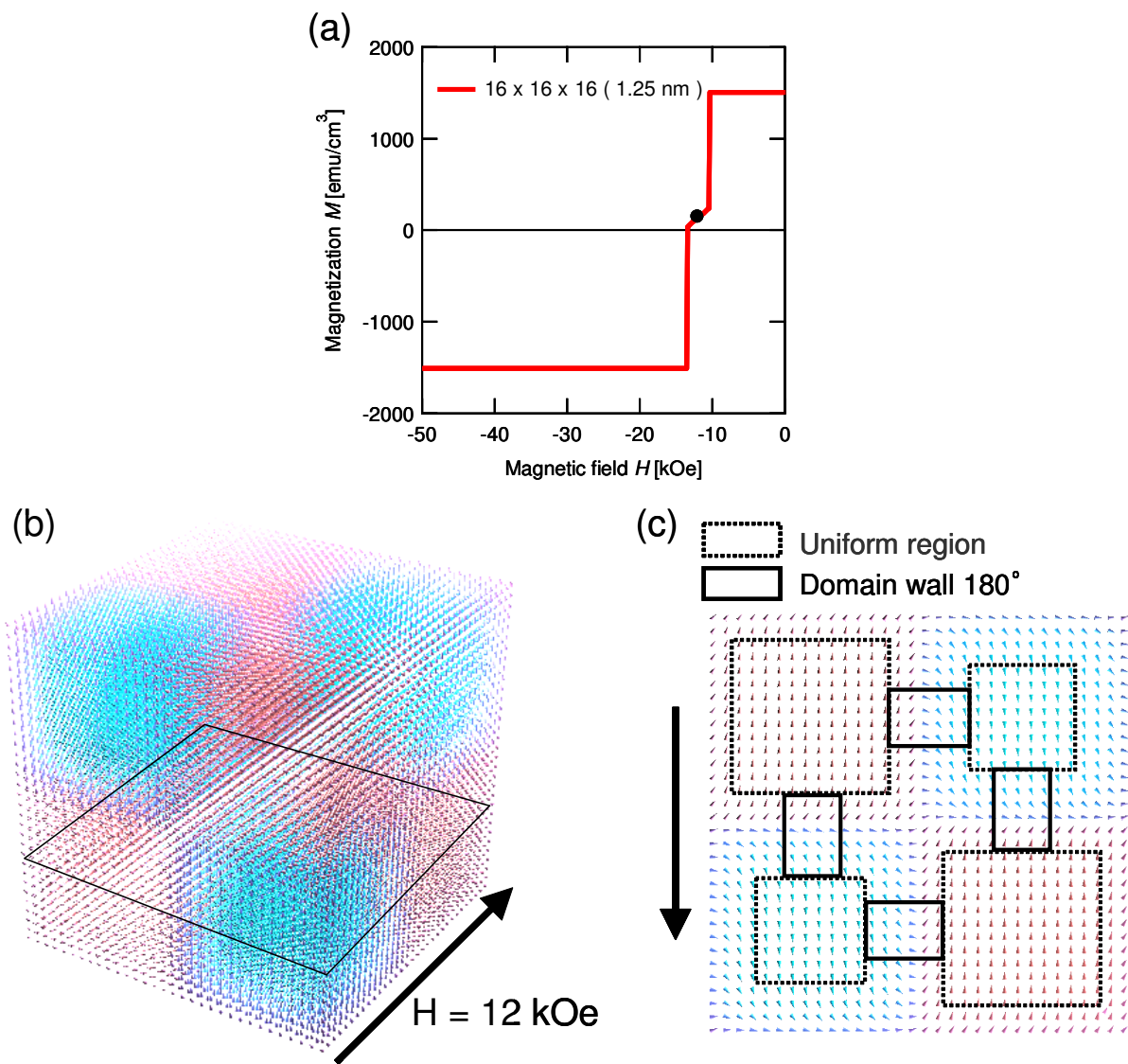


図 4.20: 粒内分割数 $n = 16$, $D = 20$ nm, $H = -12$ kOe における磁化分布

4.3.2 双極子相互作用を考慮した計算結果

これまでの議論では、Nd₂Fe₁₄Bの異方性磁場($H_A \approx 60$ kOe)が、その双極子磁場($H_d \approx 13$ kOe)よりも十分に大きいため、双極子相互作用を無視してきた。実際、ランダム配向Nd₂Fe₁₄Bにおいては双極子磁場の影響は少ないという計算結果がある⁷⁴⁾。しかし、その計算では粒内磁化は一様としており、結晶粒内の不均一な双極子磁場は無視されている。ナノコンポジット磁石においては、Nd₂Fe₁₄B/Fe界面に生じる局所的な磁化の不連続性により、局所的な双極子磁場の変化は大きいと言える。特に完全配向ナノコンポジット磁石においては、このFe/Nd₂Fe₁₄B界面の双極子磁場の影響が大きくなると考えられる。ここでは、ナノコンポジット磁石における粒内非一様双極子磁場の影響を調べた。前節に用いた拡張シングルスピンモデルによる粒内磁化の計算に加え、局所的な双極子磁場の影響を組み込んだ。本節で考慮したエネルギーは以下の通りである。

$$E = E_{\text{app}} + E_{\text{an}} + E_{\text{ex}} + E_{\text{d}}$$

ここで、 E_{app} 、 E_{an} 、 E_{ex} 、 E_{d} はそれぞれ、外部磁場エネルギー、異方性エネルギー、交換結合エネルギー、双極子エネルギーを示す。

図4.21は、双極子相互作用を考慮した完全配向ナノコンポジット磁石の、粒径が20 nmである場合の減磁曲線の計算結果である。 $n = 1$ の磁化曲線を見ると、双極子相互作用を考慮することで肩が丸まっている。これは、先に指摘したFe界面に起きる局所的な磁化の不連続性に起因すると考えられる。粒内分割数 $n = 2 \sim 16$ では、この肩の丸まりが大きくなっている。一方、Nd₂Fe₁₄B相は双極子相互作用を考慮しない場合と同様に、ステップを形成している。このステップはNd₂Fe₁₄B/Fe界面に生じた磁壁であるが、双極子相互作用を考慮することでステップ形状が変化していることから界面磁壁構造が変化していると考えられる。

次に、FeとNd₂Fe₁₄Bがコヒーレントに磁化反転し、双極子磁場の影響が強い $D = 10$ nmの場合を調べた。図4.22は、双極子相互作用を考慮した $D = 10$ nmの計算結果である。計算サイズを細かくすることで、肩が下がり保磁力が減少している。双極子相互作用を考慮しない計算では、磁化曲線は粒内分割数に依存していなかった。図4.23は、 $D = 5$ nmの計算結果である。 $D = 10$ nmと比べて、粒内分割数に対する依存性が小さくなっている。上記の特性の劣化の原因を調べるために、磁気構造を解析する。磁化曲線の肩の丸まりは、Fe相に関係している。図4.24は、 $n = 8$ における磁化曲線の肩の丸まり部分での

磁気構造を示したものである。界面に生じる磁極を打ち消そうと Fe 相が傾いていることがある。特に、磁場が強くなると Fe 相の中心部分が大きく傾き、界面部分は小さく傾いている。つまり、Fe 相内が単磁区構造ではなくなっている。図 4.25 では、Nd₂Fe₁₄B 相の磁化反転のダイナミクスを追ったものである。Fe / Nd₂Fe₁₄B 界面に生じたねじれにより、磁化機構が一斉回転から磁壁移動へ移行したことがわかる。この磁壁移動が、保磁力減少の原因であると考えられる。双極子相互作用を考慮しない計算では、一斉回転であったことから、 $D = 10$ nm での磁壁移動を考慮するには双極子磁場が必要であることがわかる。

Fe 粒子が多磁区構造をとるためには、粒内に非一様な磁場が必要である。図 4.26・図 4.27 は、10nm Fe 粒子に強制的に 180° 磁壁を作るような磁場をかけた結果である。磁場を強くしていくと、磁区構造が変化して磁化が 0 に近づく。10 kOe 付近で 180° 磁壁を形成し磁化が 0 になることから、局所的に向きが変化する 10 kOe 程度の磁場が外部から入り込むことで、Fe 粒子が多磁区構造をとる場合があることが確認された。図 4.28 は、X 方向に一樣磁化した場合の Fe と Nd₂Fe₁₄B のつくる双極子磁場である。Nd₂Fe₁₄B がつくる双極子磁場を表した右図を見ると、Fe 領域に方向が異なる 5 - 8 kOe 程の磁場があることがわかる。この結果から、Nd₂Fe₁₄B がつくる双極子磁場が Fe 相の単磁区構造を乱している事がわかる。

以上の結果をまとめ最大エネルギー積への影響を検討する。図 4.29 は、双極子相互作用を組み込んだ場合の、最大エネルギー積粒径依存性である。双極子相互作用により、粒径依存性が強くなっていることがわかる。 $D = 5$ nm 以下の場合には、双極子相互作用の影響は無視できるが、それ以上の粒径領域では双極子相互作用の組み込みは重要である。

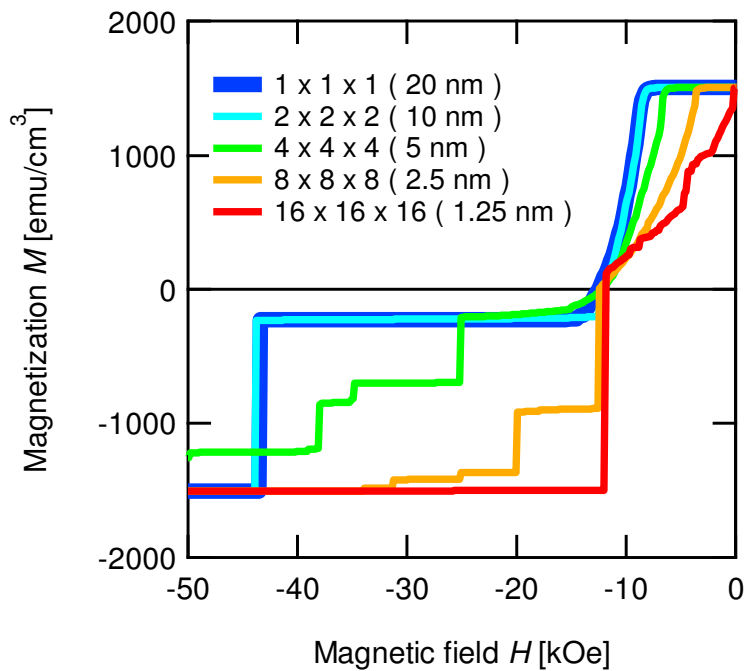


図 4.21: $D = 20$ nm における双極子相互作用を考慮した磁化曲線の計算結果

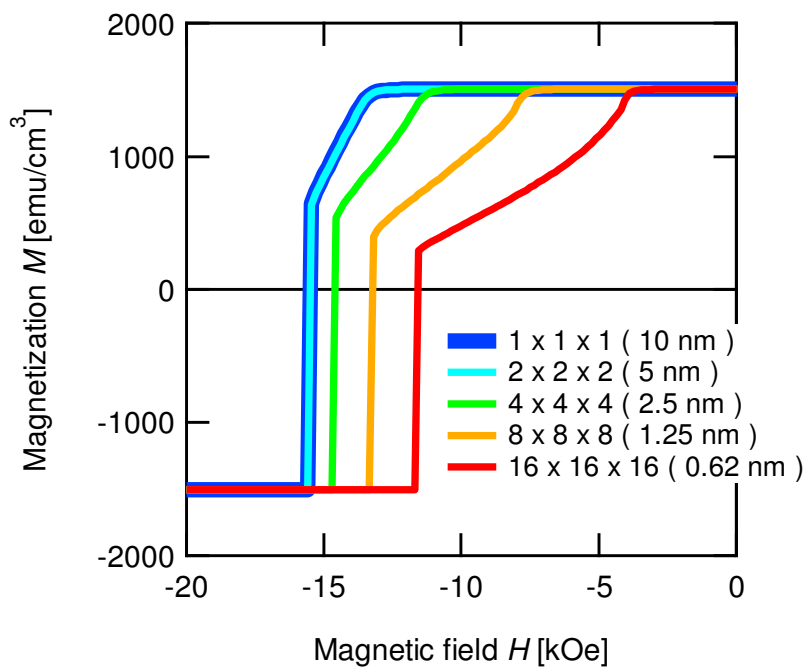


図 4.22: $D = 10$ nm における双極子相互作用を考慮した磁化曲線の計算結果

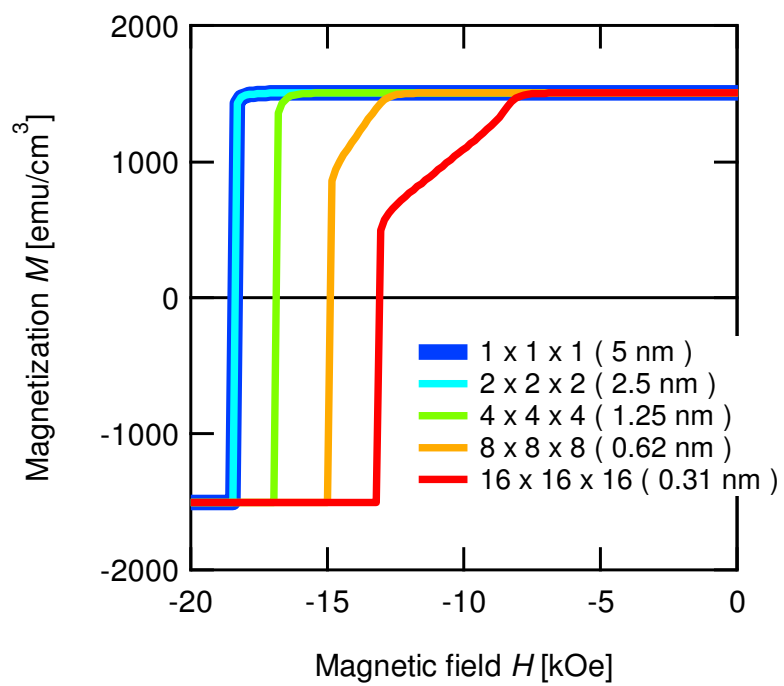


図 4.23: $D = 5$ nm における双極子相互作用を考慮した磁化曲線の計算結果

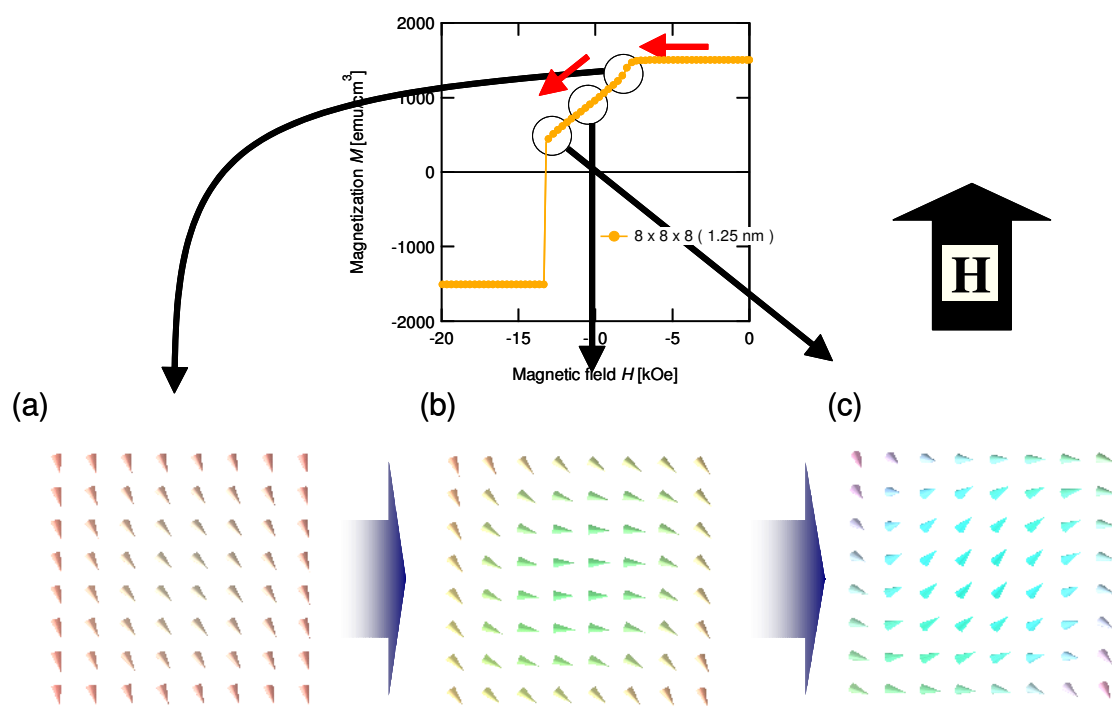


図 4.24: $D = 10$ nm ($8 \times 8 \times 8$) での Fe 粒内の磁化分布

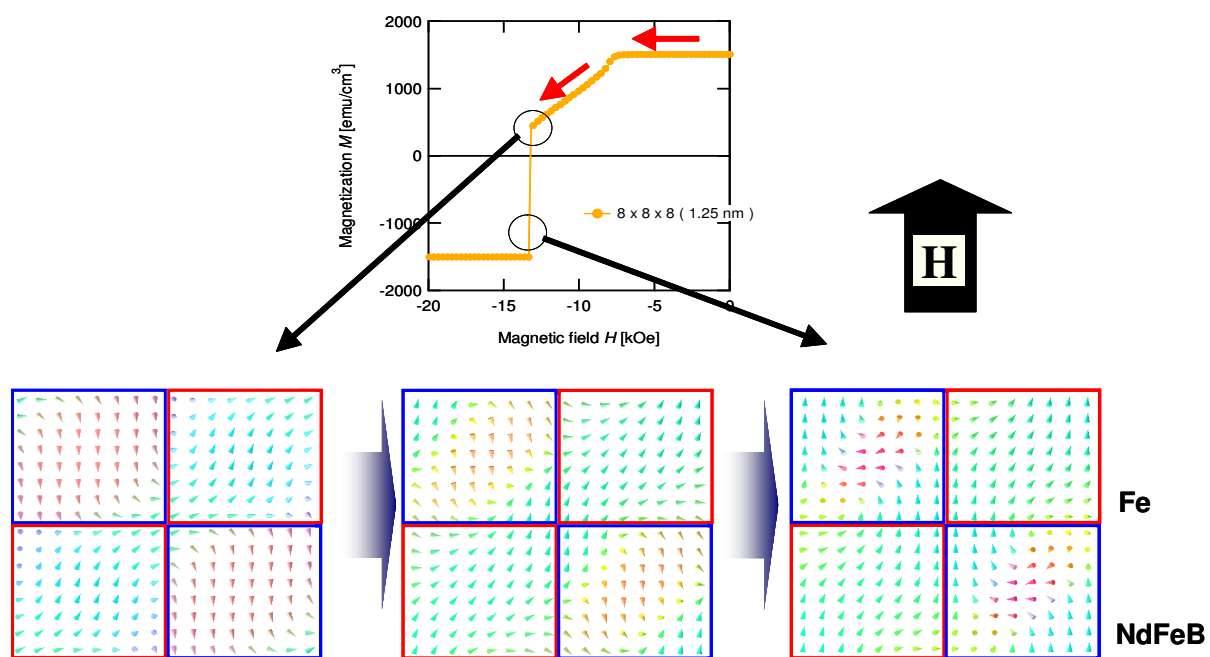


図 4.25: $D = 10$ nm ($8 \times 8 \times 8$) での磁化反転時の磁化分布

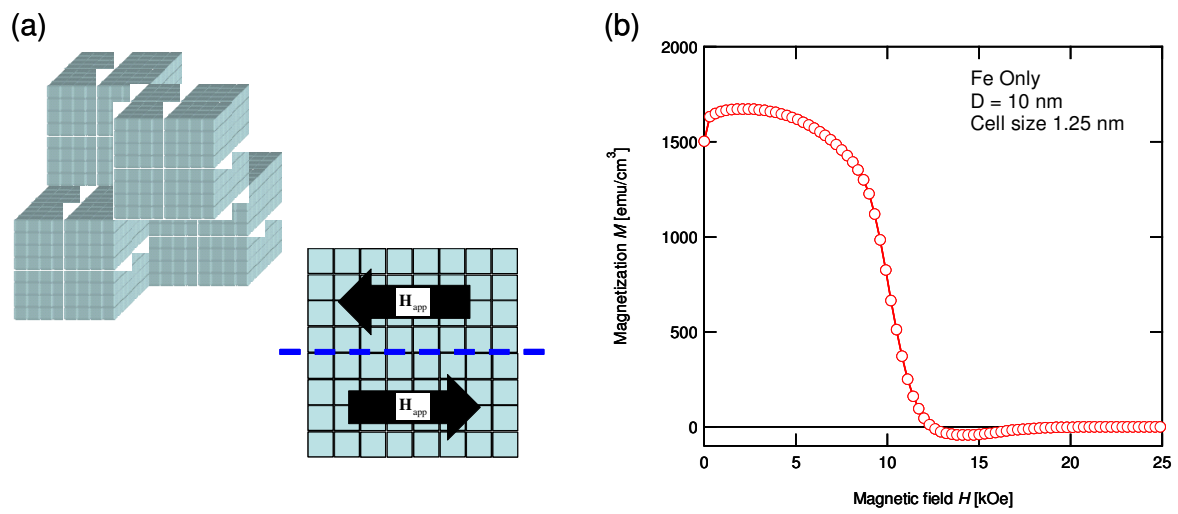


図 4.26: 単磁区 Fe 粒子に不均一な磁場をかけた時の計算結果

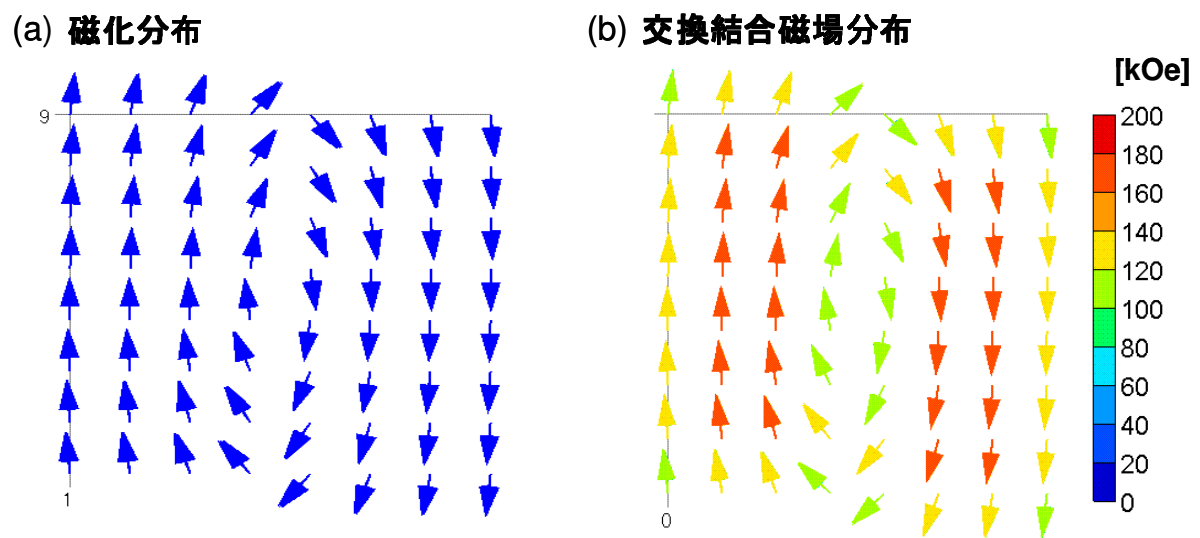


図 4.27: $H = 12$ kOe での Fe 粒内の磁化と交換結合磁場分布

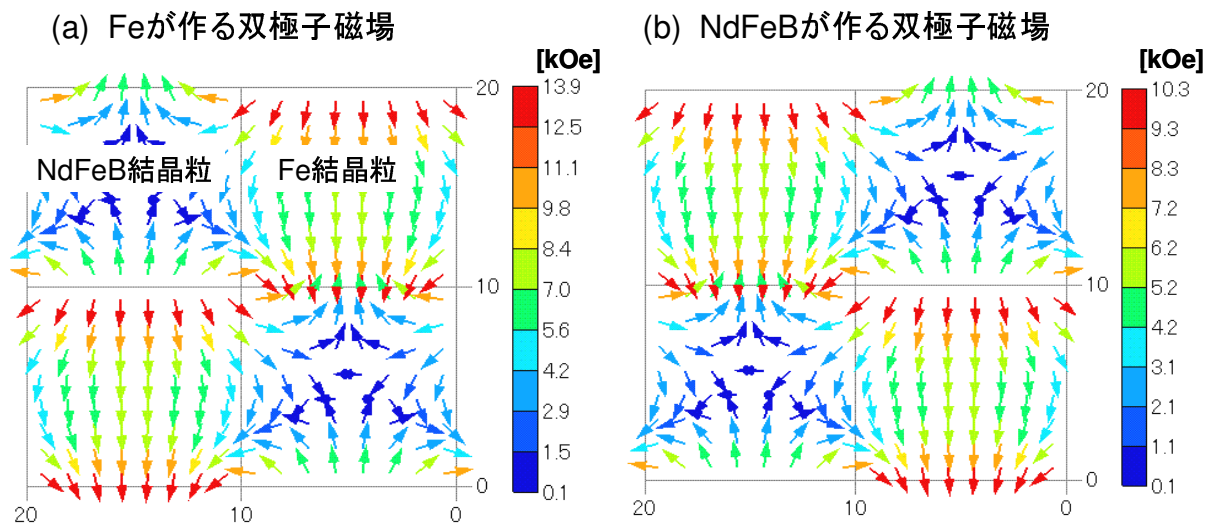


図 4.28: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Fe 相の双極子磁場分布

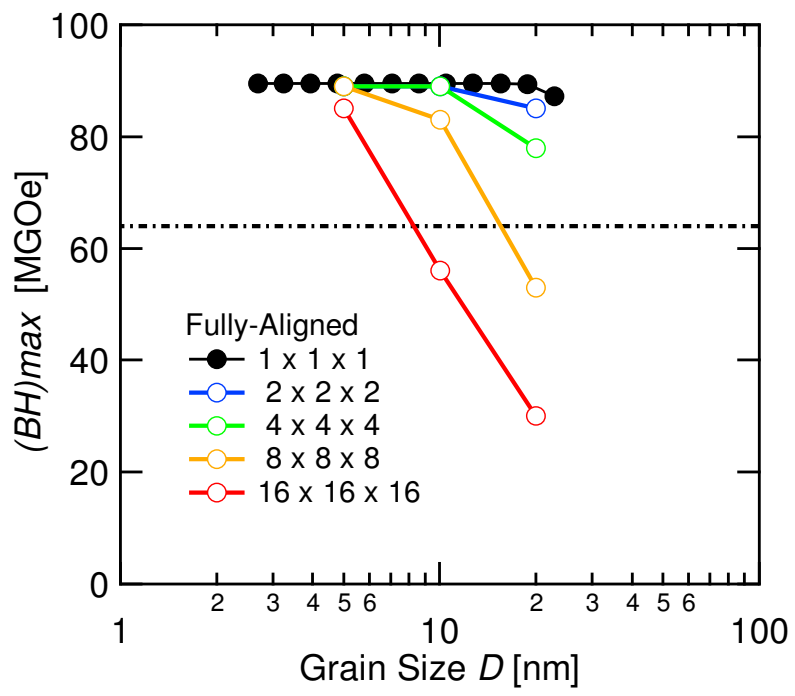


図 4.29: 粒内分割数を変化させた時の最大エネルギー積粒径依存性

4.4 考察

ここで、本章で得られた計算結果について先行研究の計算結果と実験結果とを比較し以下の点について考察を行う。

(1) ナノコンポジット永久磁石における保磁力機構

本研究の計算により、結晶粒径 $D = 5 \sim 20$ nm の完全配向ナノコンポジット磁石では、Fe / Nd₂Fe₁₄B 界面に生じる交換結合と双極子磁場の影響により、保磁力機構が磁壁移動となる事がわかった。孤立 Nd₂Fe₁₄B 粒子の単磁区粒子径は 200 nm であり⁵⁹⁾、本研究で検討した $D = 5 \sim 20$ nm では十分に単磁区化しているはずである。実際、焼結した Nd₂Fe₁₄B の単磁区粒径は、260 nm であることが磁区観察の結果から見積もられている⁷⁵⁾。その理由から、多くのナノコンポジット磁石のシミュレーションは、粒内を単磁区として扱っている^{43),49),76)}。従来の結晶粒径を小さくするという指針の目的は、結晶粒間の交換結合を強めると共に、単磁区粒子化することであった。本研究の検討から、ナノコンポジット磁石における磁化機構は磁壁移動であり、結晶粒径を小さくしても各結晶粒は単磁区化しないことがわかった。そのため、ナノコンポジット磁石において大きな保磁力を得るには、磁壁移動を妨げる機構が必要である。具体的には、ハード相を磁壁ピニング型にすることが有効であると考えられる。

(2) 保磁力配向度依存性

ナノコンポジット磁石における保磁力機構は、磁壁移動であることがわかった。外部磁場と磁化容易軸の角度を θ とすると、磁化機構が一斉回転であるとき $H_C \propto \cos \theta$ となり、磁壁移動であるとき $H_C \propto 1 / \cos \theta$ となる⁵⁹⁾。磁化機構が、磁壁移動である場合、配向度をあげることで保磁力は減少する。つまり、前節で検討したナノコンポジット磁石の磁気特性の配向度依存性は、大きく変わる可能性がある。配向ナノコンポジット磁石の実験では、配向度を上げることで保磁力が減少している^{44),49),76)}。この原因については、粒径増大や結晶粒界面の非磁性相による交換結合の減少が指摘されてきた。本研究で指摘した磁化機構の磁壁移動への移行が、配向させたことによる保磁力減少に寄与してした可能性がある。今後は、保磁力の配向度依存性を検証する必要がある。

(3) 最適ハード・ソフト相割合

シミュレーションの大きな問題点としては、最適な Fe 相の体積分率 v^{Fe} が実験と異

なる事が挙げられる。急冷薄帯等方性ナノコンポジット磁石において、 $v^{\text{Fe}} \approx 0.3$ の時に最大エネルギー積が最大になることが報告されている⁵⁴⁾。また、スパッタ法をもちいたランダム配向ナノコンポジット薄膜でも、同様の報告が成されている⁴⁹⁾。一方、シミュレーションでは、 $v^{\text{Fe}} = 0.6$ で最大エネルギー積が最大になることが報告されている^{77),78)}。先行研究の計算セルサイズは、連続体モデル⁴⁵⁾では 1 nm、シングルスピモデル⁷⁷⁾では 5 nm である。本研究では計算セルサイズを 0.3 nm にし、ナノコンポジット磁石の結晶粒内の双極子磁場を高精度に扱った。 v^{Fe} は、今回検討した結晶粒内の双極子磁場磁場に影響を与える可能性がある。 v^{Fe} を変えたシミュレーションを行う事で、最適 v^{Fe} への双極子磁場磁場の高精度化の影響を検証する必要がある。

粒内分割数 n を大きくすれば計算精度は上がるが、計算時間は n^3 に従って増大する。計算セルサイズ $d(= D/n)$ を小さくし、最大エネルギー積が飽和する最適なセルサイズを調べることはシミュレーション上重要である。図 4.30 は、最大エネルギー積の計算セルサイズ d 依存性である。 $D = 20$ nm では、計算セルサイズ依存性が非常に強いが、結晶粒径が小さくなるにつれて依存性は小さくなっている。このことから、最適計算セルサイズは結晶粒径により異なることがわかる。特に、 $D = 10, 20$ nm では計算セルサイズを小さくしても最大エネルギー積が飽和する傾向は見えない。さらに、ここで検討している細分化条件には上限がある。即ち、計算セルの大きさは格子定数よりも細くなることはない。計算セルサイズの最小値である Fe の格子定数 2.8 nm まで検討する必要がある。細分化によって計算結果が収束する傾向がない原因について、双極子磁場の計算モデルに連続体近似を用いていることが影響している可能性がある。連続体モデルでは、一様磁化した結晶粒表面に表れる磁荷分布を面密度として扱っている。実際には、この磁化分布は原子の磁気モーメントがつくる離散的な分布である。以上より、シングルスピモデルによって得られる磁化曲線の収束性は、アトミックモデルへの移行を最終形として考慮し、検討を進める必要がある。

(4) ナノコンポジット永久磁石の設計指針

最後に本研究の検討結果として得られた定性的議論に基づいて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の最大エネルギー積の理論限界を超えるようなナノコンポジット磁石開発の可能性について考察する。

体積分率の問題については、最大エネルギー積を増加させるために有利な Fe の添加

量を多くすることが必要条件である。しかし、上にも述べたように、Fe 内部の双極子磁場分布の効果を過小評価すると、保磁力の低下が抑制されるために、最大エネルギー積を大きく見積もりすぎる可能性がある。よって、実験的には、どのような粒径の条件を用いるにしても、Fe ナノ粒子の添加量は少ない条件で検討すべきと考える。Fe の体積分率の最適値が小さいことは実験的にも示されているが、これは実験結果が理論予測に対して未達の条件があると考えられるよりも、従来の理論予測が特性を過大評価している結果と考えるべきであろう。

結晶配向の問題については、ナノコンポジット磁石の保磁力機構が磁壁移動となる事を考慮する必要がある。従来の設計指針は、結晶粒径の微細化による単磁区粒子化と結晶配向度を上げることであった。しかしながら保磁力機構が磁壁移動である場合、その保磁力は配向度に反比例する。この対策としては、ハード相を磁壁移動し難くする仕組みが必要である。具体的には、ハード相を磁壁ピニング型にすることが考えられる。または、ソフト相とハード相の配向度を少し下げること磁壁移動を妨げることも有効だと考えられる。

結晶粒径については、これまでの理論予測でも、またいくつかの実験結果についても単純に結晶粒径の微細化について議論されている。しかし、Fe 粒子内の磁化や双極子磁場分布の影響が重要であるとすれば、これまで交換結合長が大きく、単純に単磁区粒子になり易いと考えられてきた Fe 粒子の粒径は十分注意して設計すべきである。例えば、上述の体積分率の効果も考慮すれば、Nd₂Fe₁₄B 粒子よりも Fe 粒子の方が小さい必要があるというような材料設計指針が必要かもしれない。

残念ながら現時点では、このような予想の定量評価が不十分なため、具体的指針を示すことは難しいが、本研究で用いたモデルの定量性を確立し、ソフト相とハード相の粒径や分量を決定するように検討を進めたい。

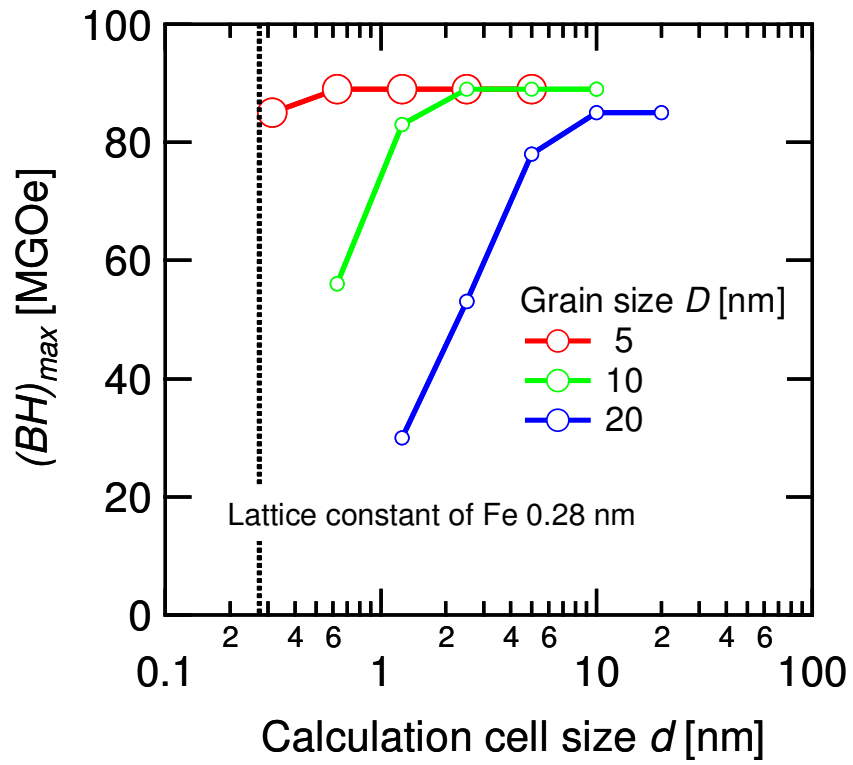


図 4.30: 最大エネルギー積の粒内分割数依存性

4.5 小括

ナノコンポジット永久磁石の磁気特性を検討するため、マイクロマグネティクスシミュレーションにより磁化曲線を計算した。ランダム配向ナノコンポジット磁石では、粒径 $D = 6$ nm 付近から、粒径の減少と共に急激な保磁力の減少が起こった。そのときの保磁力の減少は、 $H_C \propto D^{6.09 \pm 0.14}$ となった。自然交換結合長が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相単相のときよりも 2 nm 長くなっている。Fe 相を介した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の磁気異方性の平均化過程は、自然交換結合長が変調されるが、その平均化過程に関しては RAM に近い挙動を示した。配向ナノコンポジット磁石では、配向度 $\Delta\theta = 60^\circ$ にて保磁力の減少が消失した。完全配向させる事で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界を上回る $(BH)_{max} = 89$ MGOe の特性が得られる事がわかった。拡張シングルスピモデルを用いて、粒内分割を行う事で結晶粒間の磁壁を考慮した。 $D = 20$ nm では、粒内分割数 n を増やすことで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の保磁力が減少した。この時の磁化分布を可視化し調べると、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ 界面に厚さ 10 nm ほどの磁壁が生じたことがわかった。保磁力の減少は、ナノコンポジット磁石の磁化機構が、磁化回転から磁壁移動へ移行したことが原因であると考えられる。 $D = 10$ nm では、磁壁は生じず一斉回転の磁化機構を示すことがわかった。さらに、双極子相互作用を考慮することで、 $D = 10$ nm においても保磁力が大幅に劣化することがわかった。この保磁力の劣化は、 $\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面に生じたねじれにより、磁化機構が磁壁移動へ移行した事が原因である。これは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相によって Fe に生じる不均一な 5 ~ 8 kOe の双極子磁場により、一斉回転が乱されている事に起因している。双極子相互作用を考慮した場合の $(BH)_{max}$ は、粒径が大きいほど粒内分割数 n に依存した。粒内分割数 n 増大による最大エネルギー積の飽和の傾向は、確認できなかったことから、さらに粒内分割数 n を増やした検討が必要である。

5

総括

本研究では、ナノ結晶磁性材料における保磁力機構に関する知見を得るため以下について検討を行った。

(1) ランダム磁気異方性モデルの磁気シミュレーション

ナノ結晶磁性材料における軟磁性発現機構の解析を目的とし、シングルスピンモデルを用いたマイクロマグネティクスシミュレーションにより磁化曲線を計算した。一軸異方性の計算ではバルク、薄膜、細線形状にて $H_C \propto D^{5.74}$ 、 $D^{1.76}$ 、 $D^{0.63}$ が得られた。これは、RAMにより予測される $H_C \propto D^6$ 、 D^2 、 $D^{2/3}$ に近い値となった。一軸異方性での保磁力の減少し始める自然交換結合長 L_{ex}^0 には、 $L_{\text{ex}}^0 \propto J/K$ という関係があることがわかった。立方異方性では、 $K_1 > 0$ にて $H_C \propto D^{3.60}$ 、 $K_1 < 0$ にて $H_C \propto D^{2.07}$ が計算から得られた。これは、Herzerの H_C - D 依存性は磁気異方性の対称性によって変化しないという主張と異なる。

一軸異方性にて $D = 20 \text{ nm}$ と $D = 30 \text{ nm}$ での保磁力状態のスピン分布を比較することで、交換結合長が増大していることを確認した。交換結合長を定量的に評価するために、スピンの自己相関関数を、減衰関数でフィッティングし、その半値幅を

交換結合長と定義した。計算サイズ $N = 64$ にて、 $L_{\text{ex}} \propto D^{-2}$ のとき $H_C \propto D^{4.5}$ の関係を得た。RAM で用いられる $K_{\text{eff}} = K(D/L_{\text{ex}})^{3/2}$ に今回の L_{ex}^{-2} の関係を代入すると $K_{\text{eff}} \propto (D/D^{-2})^{3/2} = D^{4.5}$ となり、保磁力粒径依存性と近い値が得られた。この結果により、異方性定数の平均化に伴う交換結合長の増大が確認された。今回のシミュレーション結果の磁気散乱実験による検証を目指し、小角散乱実験のシミュレーションを行った。

Ni ナノ結晶の実験結果を用いて、交換結合定数 J と異方性定数 K をフィッティングした。Ni のナノ結晶の保磁力-粒径依存性は、一軸異方性を仮定することで説明できることがわかった。Ni ナノ結晶内に、局所的な歪みにより一軸異方性が誘起されている事も考えられるが、今回無視した双極子相互作用の影響も含めての議論が必要である。 J のフィッティング結果は、バルク Ni のキュリー温度から予想される値の $1/100$ となった。交換結合が減少した原因としては、結晶粒界面の酸化や結晶形状による接触面積の低下が考えられる。また、結晶粒内の磁化を更に分割することで、結晶粒間に磁壁が生じ粒間の交換結合を実効的に減少させることが確認された。さらに、粒内分割により磁化反転機構の変化が確認されたため、保磁力-粒径依存性への影響を検討する必要がある。

(2) ナノコンポジット永久磁石の磁気特性粒径依存性

ナノコンポジット永久磁石の磁気特性を検討するために、マイクロマグネティクスシミュレーションにより磁化曲線を計算した。ランダム配向ナノコンポジット磁石では、粒径 $D = 6$ nm 付近から、粒径の減少と共に急激な保磁力の減少が起こった。そのときの保磁力の減少は、 $H_C \propto D^{6.09 \pm 0.14}$ となった。自然交換結合長が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相単相のときよりも 2 nm 長くなっている。Fe 相を介した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の磁気異方性の平均化過程は、自然交換結合長が変調されるが、その平均化過程に関しては RAM に近い挙動を示した。配向ナノコンポジット磁石では、配向度 $\Delta\theta = 60^\circ$ にて保磁力の減少が消失した。完全配向させる事で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の理論限界を上回る $(BH)_{\text{max}} = 89$ MGOe の特性が得られる事がわかった。拡張シングルスピンモデルを用いて、粒内分割を行う事で結晶粒間の磁壁を考慮した。 $D = 20$ nm では、粒内分割数 n を増やすことで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の保磁力が減少した。この時の磁化分布を可視化し調べると、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ 界面に厚さ 10 nm ほどの磁壁が生じたことがわかった。保磁力の減少は、ナノコンポジット磁石の磁化機構が、磁化回転から磁壁移動へ移行したことが原因であると

考えられる。 $D = 10 \text{ nm}$ では、磁壁は生じず一斉回転の磁化機構を示すことがわかった。さらに、双極子相互作用を考慮することで、 $D = 10 \text{ nm}$ においても保磁力が大幅に劣化することがわかった。この保磁力の劣化は、Fe / $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面に生じたねじれにより、磁化機構が磁壁移動へ移行した事が原因である。これは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相によって Fe に生じる不均一な $5 \sim 8 \text{ kOe}$ の双極子磁場により、一斉回転が乱されている事に起因している。双極子相互作用を考慮した場合の $(BH)_{max}$ は、粒径が大きいほど粒内分割数 n に依存した。粒内分割数 n 増大による最大エネルギー積の飽和の傾向が、確認できなかったことから、さらに粒内分割数 n を増やした検討が必要である。

以上をまとめると、ランダム磁気異方性モデルのマイクロマグネティクスについては、磁気異方性の統計理論として提案された RAM と比較して保磁力と粒径の関係として異方性の平均化をほぼ再現できた。ナノコンポジット永久磁石における保磁力機構の解析については、粒界付近の磁化分布と双極子磁場の影響を正確にとり込めるモデルが必要である事がわかった。

参考文献

- [1] JFE21 世紀財団 WEB.
- [2] : Motor Systems (Motor Summit 2008).
- [3] J. Frenkel and J. Dorfman: Nature **126** (1930) 274.
- [4] 電気学会編: ナノ構造磁性体 (共立出版, 2010).
- [5] 近角聡信: 強磁性体の物理 (下) (裳華房, 1984).
- [6] P. Duwez: Appl. Phys. **38** (1967) 4096.
- [7] H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi and M. Kikuchi: Jpn. J. Appl. Phys. **13** (1974) 1889.
- [8] M. Kikuchi, H. Fujimori, Y. Obi and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys. **13** (1975) 1077.
- [9] T. Sato: *Recent Magnetism for Electronics* (OHM, Tokyo, 1994).
- [10] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys. **64** (1988) 6044.
- [11] G. Herzer: IEEE. Trans. Magn. **25** (1989) 3327.
- [12] R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi: J. Appl. Phys. **49** (1978) 1653.
- [13] R. W. Cochrane, R. Harris, M. J. Plischke, D. Zobin and M. J. Zuckermann: J. Phys. F. **5** (1975) 763.
- [14] G. Herzer: Handbook of Magnetic Materials **3** (1997) 415.
- [15] Y. Fujii, H. Fujita, A. Seki and T. Tomida: J. Appl. Phys. **70** (1991) 6241.
- [16] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: J. Appl. Phys. **70** (1991) 6232.
- [17] K. Suzuki, J. M. Cadogan, V. Sahajwalla, A. Inoue and T. Masumoto: J. Appl. Phys. **79** (1996) 5149.
- [18] G. Herzer: Scripta Metall. Mater. **33** (1995) 1741.
- [19] K. Suzuki, G. Herzer and J. M. Cadogan: J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 949.
- [20] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue and T. Sakurai: Acta Metallurgica **40** (1992) 2137.
- [21] E. Kita, N. Tsukuhara, H. Sato, K. Ota and H. Yanagihara: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 152501.
- [22] R. Schäfer, A. Hubert and G. Herzer: J. Appl. Phys. **69** (1991) 5325.
- [23] W. Schmatz, T. Springer and J. Schelten: J. Appl. Cryst. **7** (1974) 96.
- [24] J. F. Löffler, H. B. Braun, W. Wagner, G. Kostorz and A. Wiedenmann: Phys. Rev. B **71** (2005) 134410.
- [25] A. E. LaBonte: J. Appl. Phys. **40** (1969) 2450.
- [26] G. Herzer: *Properties and Applications of nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors* (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2005).
- [27] J.F.Löffler, J.P.Meier, B. Doudin, J.P.Ansermet and W.Wagner: Phys. Rev. B. **57** (1998) 2915.

- [28] 吉沢克仁: 金属 **76** (2006) 63.
- [29] G. Hoffer and K. J. Strnat: IEEE Trans. Magn. **MAG-2** (1966) 487.
- [30] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag and J. J. Becker: J. Appl. Phys. **38** (1967) 1001.
- [31] H. Senno and Y. Tawara: IEEE. Trans. Mag. **MAG-10** (1974) 313.
- [32] J. D. Livingston: J. Appl. Phys. **48** (1977) 1350.
- [33] L. Rabenburg, R. K. Mishra and G. Thomas: J. Appl. Phys. **53** (1982) 2389.
- [34] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matuura: J. Appl. Phys. **55** (1984) 2083.
- [35] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton: J. Appl. Phys. **55** (1984) 2078.
- [36] D. Harimoto and Y. Matuura: Hitachi Metals Technical Review **23** (2007) 69.
- [37] R. Coehoorn, D. B. DeMooij and C. DeWaard: J. Mag. Mag. Mater. **80** (1989) 101.
- [38] E. F. Kneller and R. Hawig: IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3588.
- [39] R. Skomski: Phys. Rev. B **48** (1993) 15812.
- [40] H. Fukunaga: 応用磁気学会誌 **19** (1995) 791.
- [41] R. Fischer, T. Scheffl, H. Kronmüller and J. Fidler: J. Magn. Magn. Mater. **150** (1995) 329.
- [42] R. Fischer and H. H. Kronmüller: Rhys. Rev. B **54** (1996) 7284.
- [43] H. Fukunaga and H. Nakamura: IEEE Trans. Magn. **36** (2000) 3285.
- [44] T. Iriyama: 応用磁気学会誌 **28** (2004) 1122.
- [45] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller and J. Fidler: J. Magn. Magn. Mater. **153** (1996) 35.
- [46] H. Fukunaga and H. Mukaino: J. Magn. Magn. Mater. **290** (2005) 1198.
- [47] M. Shindo, M. Ishizone, A. Sakuma, H. Kato and T. Miyazaki: J. Appl. Phys. **81** (1997) 4444.
- [48] M. Ishizone, H. Kato, T. Miyazaki, M. Shindo, A. Sakuma and M. Motokawa: 応用磁気学会誌 **23** (1999) 1105.
- [49] M. Ishizone, T. Nomura, H. Kato, T. Miyazaki and M. Motokawa: 応用磁気学会誌 **24** (2000) 423.
- [50] J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan and K. Hono: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 122509.
- [51] K. Yajima, H. Nakamura, O. Kohomoto and T. Yoneyama: J. Appl. Phys. **5528** (1988) 64.
- [52] A. Manaf, R. A. Buckley and H. A. Davies: J. Magn. Magn. Mater. **128** (1993) 302.
- [53] A. Manaf, M. Al-Khafaji, P. Z. Zhang, H. A. Davies, R. A. Buckley and W. M. Raniforth: J. Magn. Magn. Mater. **128** (1993) 307.
- [54] J. Bauer, M. Seeger and H. Kronmüller: J. Appl. Phys. **80** (1996) 1667.
- [55] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM **36** (1995) 962.

- [56] G. C. Hadjipanayis, L. Withanawasam and R. F. Krause: IEEE Trans Magn **31** (1995) 3596.
- [57] M. Hamano, M. Yamasaki, H. Mizoguchi, T. Kabayashi, H. Yamamoto and A. Inoue: Mat. Res. Soc. Proc. (1999) 187.
- [58] A. Arai, H. kato and K. Akioka: IEEE Trans. Magn. **38** (2002) 2964.
- [59] 佐川真人編: 永久磁石 -材料科学と応用- (アグネ技術センター, 2007).
- [60] W. F. Brown: *Micromagnetics* (Wiley-Interscience, New York, 1963).
- [61] L. Landau and E. Lifshitz: Physik. Z. Sowjetunion **8** (1935) 153.
- [62] T. L. Gilbert: Phys. Rev. **100** (1955) 1243.
- [63] J. Fidler and T. Schrefl: J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) R135.
- [64] S.-J. Lee, S. Sato, H. Yanagihara, E. Kita and C. Mitsumata: J. Magn. Magn. Mater. **323** (2011) 28.
- [65] Y. Nakatani, Y. Uesaka and N. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 2485.
- [66] N. Hayashi, Y. Uesaka, Y. Nakatani and H. Fukushima: まぐね **3** (2008) 334.
- [67] Y. D. Yan and E. D. Torre: IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 2919.
- [68] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth: Trans. R. Soc. A **240** (1948) 599.
- [69] 岩間義郎: 磁気工学講座 3 硬質磁性体 (丸善, 1976).
- [70] G. Herzer: Materials Science and Engineering **A133** (1991) 1.
- [71] I. Joffe and R. Heuberger: Philos. Mag. **2** (1974) 1051.
- [72] M. Muller and N. Mattern: J. Magn. Magn. Mater **136** (1994) 79.
- [73] G. Herzer: J. Magn. Magn. Mater. **157-158** (1996) 133.
- [74] H. Fukunaga and H. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 1347.
- [75] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujiwara and Y. Matsuura: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 785.
- [76] H. Kato, M. Ishizone, K. Koyama and T. Miyazaki: J. Magn. Magn. Mater. **290** (2005) 1221.
- [77] J. Kuma, N. Kitajima, Y. Kanai and H. Fukunaga: J. Appl. Phys. **83** (1998) 6623.
- [78] T. Schrefl, R. Fischer, J. Fidler and H. Kronmuller: J. Appl. Phys. **76** (1994) 7053.

業績リスト

本論文に関する発表論文

1 . Random Magnetic Anisotropy in Isotropic Nanocrystalline Composite Permanent Magnets
S. Sato, S.-J. Lee, C. Mitsumata, H. Yanagihara, and E. Kita, *J. Appl. Phys.*, **109**, 083904 (2011)

2 . Numerical simulation of random magnetic anisotropy with solid magnetization grains”
S.-J. Lee, S. Sato, H. Yanagihara, E. Kita, and C. Mitsumata, *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**, 28
(2010)

3 . Ferromagnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia and thermoablation therapy
E. Kita, T. Oda, T. Kayano, S. Sato, M. Minagawa, H. Yanagihara, M. Kishimoto, C. Mitsumata,
S. Hashimoto, K. Yamada and N. Ohkohchi, *Journal of Physics D*, **43**, 474011 (2010)

本論文に関する口頭発表及びポスター発表

1 . ランダム磁気異方性のマイクロマグネティクスシミュレーション

佐藤 卓、李 昇珍、三俣 千春、柳原 英人、喜多 英治

第 33 回日本磁気学会学術講演会、長崎大学、口頭発表、2009 年 9 月 14 日

2 . ナノコンポジットバルク磁石の計算機シミュレーション

佐藤 卓、李昇珍、三俣千春、柳原英人、喜多英治

日本金属学会春期大会、筑波大学、口頭発表、2010年3月30日

3 . Micro-magnetic Simulation of Random Magnetic Anisotropy Model ; Effects of the Structural Dimension”

S. Sato, S. J. Lee, C. Mitsumata, H. Yanagihara and E. Kita

ISAMMA2010、Sendai International Center、口頭発表、2010年7月16日

4 . 軟磁性ナノ結晶における粒界交換結合の影響

佐藤 卓、三俣千春、柳原英人、喜多英治

第34回日本磁気学会学術講演会、つくば国際会議場、口頭発表、2010年9月4日

5 . Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 磁石における配向度の計算機シミュレーション”

佐藤 卓、三俣千春、柳原英人、喜多英治

第34回日本磁気学会学術講演会、つくば国際会議場、口頭発表、2010年9月5日

6 . Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 磁石における配向度のマイクロマグネティックシミュレーション

佐藤 卓、李昇珍、三俣千春、柳原英人、喜多英治

日本金属学会秋期大会、北海道大学、口頭発表、2010年9月26日

7 . Grain-size Dependence of Maximum Energy Product of Aligned Nanocrystalline Composite Permanent Magnets

S. Sato, S. J. Lee, C. Mitsumata, H. Yanagihara and E. Kita

55th MMM、Hyatt Regency Atlanta、口頭発表、2010年11月18日

8 . ナノ結晶磁性材料の軟X線磁気共鳴散乱による交換結合長の測定

佐藤 卓、李昇珍、三俣千春、柳原英人、喜多英治

日本放射光学会、つくば国際会議場、ポスター発表、2011年1月10日

9 . ナノ結晶磁性材料の軟 X 線磁気共鳴散乱による交換結合長の測定

佐藤 卓、李昇珍、三俣千春、柳原英人、喜多英治

日本物理学会、新潟大学、ポスター発表、2011年3月25日

10 . ナノ結晶磁性材料における交換結合長のシミュレーション

佐藤 卓、李昇珍、三俣千春、柳原英人、喜多英治

日本物理学会、富山大学、ポスター発表、2011年9月21日

11 . $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ ナノコンポジット磁石における双極子相互作用の影響

佐藤 卓、李昇珍、三俣千春、柳原英人、喜多英治

第35回日本磁気大会、新潟コンベンションセンター、口頭発表、2011年9月28日

12 . NdFeB/Fe 界面発生磁荷の磁気特性への影響

佐藤 卓、李昇珍、三俣千春、柳原英人、喜多英治

日本金属学会秋期大会、沖縄コンベンションセンター、ポスター発表、2011年11月7日

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたりまして、興味深い研究テーマを与えて頂き、終始懇切なご指導とご教鞭を賜りました筑波大学大学院 数理物質科学研究科 喜多英治 教授に心から深く感謝を申し上げます。

本論文の審査をしていただいた日立金属主任研究員、東北大学大学院 工学研究科応用物理学専攻 三俣 千春 客員教授には、本研究で用いたC言語プログラムの作成、シミュレーション結果の考察、学会のスライド作成から磁気物理のおもしろさと奥深さまで細やかなご指導をいただきました。筑波大学大学院 数理物質科学研究科 柳原 英人 准教授には、本論文の審査をしていただきました。先生には、研究のみならず学生生活に至るまでご指導をいただきました。謹んでここに深く感謝申し上げます。

本論文の審査にあたりまして、物質・材料研究機構フェロー、筑波大学 宝野 和博 教授、にはご多忙にもかかわらず多くの有益なご助言とご指導を頂きました。筑波大学大学院 数理物質科学研究科 佐野 伸行 教授には、本論文の審査およびシミュレーション手法と基礎物理に関する熱心なご指導をしていただきました。私が学振特別研究(DC2)員に採用されたことは、先生との議論とそれより積み重ねられた修士時代の研究業績の賜物です。謹んでここに深く感謝申し上げます。

山形大学大学院 理工学研究科 加藤 宏明 教授、山形大学大学院 理工学研究科 小川 大介 博士研究員には、ナノコンポジット永久磁石に関する有益なご議論、ご助言を賜りました。Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, Giselher Herzer 博士には、ランダム磁気異方性モデルに関するご助言とご討論を頂きました。物質・材料研究機構 Hossein Sepehri Amin 博士研究員には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の三次元アトムプローブ法実験結果および磁気シミュレーションに関するご助言とご討論を頂きました。東北大学 工学研究科応用物理学専攻 佐久間 昭正 教授には、ナノコンポジット磁石のシミュレーション結果に関するご助言とご討論を

頂きました。高エネルギー加速器研究機構 物質構造研究所 小野 寛太 准教授には、磁気散乱実験と交換結合長に関するご助言とご討論を頂きました。物質・材料研究機構 大沼 正人 主席研究員 には、中性子小角散乱実験に関するご助言とご討論を頂きました。心より御礼申し上げます。

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 久保田正人 助教授には、高エネルギー加速器研究機構における軟 X 線磁気共鳴散乱実験にご協力いただきました。ここに深く感謝申し上げます。筑波大学 数理物質科学研究科 谷本 久典 准教授および 茂木 卓也 君、木村 高敏君には、Ni ナノ結晶試料作製を手伝っていただきました。心よりお礼申し上げます。日立金属株式会社 吉沢 克仁 博士、太田元基 博士 には、ナノ結晶磁性材料の保磁力粒径依存性に関するご助言とご討論を頂きました。また、熱処理ナノ結晶の磁化測定をしていただきました。心よりお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたりまして、喜多・柳原研究室の皆様には日頃から多くのご協力とご激励を頂きました。ここに、あらためて感謝の意を述べたいと思います。本研究に関する先駆的研究を行い、議論してくださった 李 昇珍 さんに深く感謝いたします。本論文をまとめるにあたりまして丁寧な添削とご助言してくださった 木口 宜昭 君、ありがとうございました。

本研究の一部は、日本学術振興会特別研究員 (DC2) として行ったものであり、文部省科学研究費補助金 (特別研究員) の支援を受けています。

最後に長期にわたる学生生活において支えとなってくれた両親に心より感謝を申し上げます。ありがとうございました。

2012年2月 佐藤 卓