

解説

Nd₂Fe₁₄B 系永久磁石における熱活性磁化過程の原子論的理論

宮下 精二^{1*}, 西野 正理², 榎 裕太¹, 檜原 太一¹, Ismail Enes UYSAL²,
三宅 隆³, 赤井 久純¹, 広沢 哲², 佐久間 昭正⁴

¹ 東京大学物性研究所, 〒 277-8581 柏市柏の葉 5-1-5.

² 物質・材料研究機構, 〒 305-0047 つくば市千現 1-2-1.

³ 産業技術研究所, 〒 305-8560 つくば市梅園 1-1-1.

⁴ 東北大学工学研究科, 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6.

Atomistic Theory of Thermally Activated Magnetization Processes in Nd₂Fe₁₄B Permanent Magnet

Seiji MIYASHITA^{1*}, Masamichi NISHINO², Yuta TOGA¹, Taichi HINOKIHARA¹, Ismail Enes UYSAL¹,
Takashi MIYAKE³, Hisazumi AKAI¹, Satoshi HIROSAWA² and Akimasa SAKUMA⁴

¹ISSP, The University of Tokyo, Kashiwa, Japan.

²NIMS, Tsukuba, Japan.

³AIST, Japan.

⁴Tohoku University, Japan.

Received July 6, 2021; Revised August 21, 2021; Accepted August 24, 2021

ABSTRACT

For the practical use of magnets, particularly at high temperatures, the temperature dependence of magnetic properties is an important ingredient. To study the temperature dependence, methods of treating the thermal fluctuation causing the so-called activation phenomena must be established. To study finite-temperature properties quantitatively, we need atomistic energy information to calculate the canonical distribution. In the present review, we report our recent studies on the thermal properties of the Nd₂Fe₁₄B magnet and the methods of studying them. We first propose an atomistic Hamiltonian and show various thermodynamic properties, e.g., the temperature dependences of the magnetization showing a spin reorientation transition, the magnetic anisotropy energy, the domain wall profiles, the anisotropy of the exchange stiffness constant, and the spectrum of ferromagnetic resonance. The effects of the dipole-dipole interaction (DDI) in large grains are also presented. In addition to these equilibrium properties, we also study coercivity, which is the most important issue for magnets. The temperature dependence of the coercivity of a single grain was studied using the stochastic Landau-Lifshitz-Gilbert equation and also by the analysis of the free energy landscape, which was obtained by Monte Carlo simulation. It was found that the upper limit of coercivity at room temperature is about 3 T, which is significantly lower than the so-called theoretical coercivity given by a simple coherent rotation model. The coercivity of a polycrystalline magnet, i.e., an ensemble of grains, is expected to be reduced further by the effects of the grain boundary phase, which is also studied. Surface nucleation is a key ingredient in the domain wall depinning process. Finally, we study the effect of DDI among grains and also discuss the distribution of properties of grains from the viewpoint of first order reversal curve.

KEY WORDS

coercivity, thermal fluctuation, finite temperature, stochastic LLG equation, Monte Carlo method, dipole-dipole interaction

1 緒 言

ネオジウム磁石はNd₂Fe₁₄B多結晶からなり、重要な高性能永久磁石である¹⁻¹⁴⁾。その高保磁力ゆえに電気自動車、電気機器、などに広く使われている¹⁵⁾。有限温度での保磁力は、

* Corresponding author, E-mail: miyashita-seiji@g.ecc.u-tokyo.ac.jp
本論文のオリジナルの論文は、“Science and Technology of Advanced Materials (STAM)”, Vol. 22, No. 1, pp. 658-682 に掲載済みである。

永久磁石の性能に影響を与える重要な要素である。保磁力は本質的にグレインの構造と粒界に依存するが、構造内の逆磁区の核形成と磁壁のデピニングメカニズムが保磁力に重要な役割を果たす¹⁵⁻¹⁷。高温でより高い保磁力を達成するための試みが活発に行われているが^{18,19}、有限温度での保磁力の定量的特性はよく理解されていない¹⁶。

以前の研究では、温度の影響は、実験的または平均場解析によって得られた、温度繰り込みパラメータ、たとえば、交換スチフネス定数 $A(T)$ および磁気異方性エネルギー $K(T)$ によって与えられてきた。しかしながら、有限温度での保磁力は、準安定磁気状態の崩壊を伴う現象であり、磁化反転は熱攪拌で発生するため、確率過程である²⁰。このような効果を定量的に研究するには、エントロピーの効果を考慮する必要があり、そのためには、温度を正確に処理する必要がある。熱平衡状態では、状態 i の確率 $P_{\text{eq}}(i)$ は、ボルツマン係数を使用した正準集団によって与えられる。

$$P_{\text{eq}}(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(i)}, Z = \sum_{i: \text{all states}} e^{-\beta \mathcal{H}(i)}, \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1)$$

ここで \mathcal{H} は系のハミルトニアンを表す。

連続体モデルなどでシステムの粗視化ハミルトニアンを使用する場合、状態の自由度の定義は曖昧であり、上記の確率を適用することは困難である。つまり、 $A(T)$ や $K(T)$ などの温度依存係数を持つ連続スピンを使用したマイクロマグネティックシミュレーションによって有限温度特性を研究する場合、追加のノイズにより、熱攪拌の効果が二重にカウントされることになる。温度の影響を適切に考慮するために、正準集団を用いた標準的な統計力学的手法を使用する必要がある。ボルツマン因子には、原子論的ハミルトニアンが必要になる。これについては、2節で説明する。原子論的ハミルトニアンを使用することで、詳細釣り合い条件によるモンテカルロ (MC) 法や確率論的ランダウ・リフシッツ・ギルバート (SLLG) 法によって熱効果を取り入れられる。後者では散逸揺動定理によって、特定の温度での熱平衡状態の実現が保証されている^{21,22}。

したがって、原子論的モデルを使用する必要がある、そのハミルトニアンは温度によって変化しない。系の格子が温度

(膨張または収縮)によって変化し、ハミルトニアンのパラメータが変化する場合がありえるが、そのような場合、何らの追加の補完的対処法を導入しなければならない。ただし、本研究では、そのような影響を無視できる場合に焦点を当てる。

本論文では、有限温度特性に関する最近の研究をレビューする。上記のように、材料の熱特性を研究するには、材料の原子論的ハミルトニアンが必要である。そこで、まず原子論的ハミルトニアンを具体的に構築する。ネオジム磁石の主相である Nd₂Fe₁₄B は、複雑な構造をしており、そのユニットセルには、Fig. 1 (a) に示すように、68 個の原子を持つ 9 つの異なるサイトが含まれる。一般に、原子論的ハミルトニアン決定は、最も洗練された第一原理計算でも困難であるが、2節で説明するように、既知の熱力学的特性を再現するために、微視的パラメータの最新の知識を使用して原子ハミルトニアンを構築した。

そのようにして得られたハミルトニアンを使用して、まず磁石の重要な特性として Nd₂Fe₁₄B 磁石の磁化、異方性エネルギーの温度依存性、また拘束 MC シミュレーションを用いて自由エネルギーの方向の関数としての自由エネルギーの温度依存性からの磁化反転のしきい値磁場 (保磁力) の温度依存性などを研究した²³。さらに結晶の異方性を反映した交換スチフネス定数の方向依存性も研究した²⁴。

上記の巨視的な量に加えて、原子論的モデルでは、磁石の微視的な磁気構造、例えばドメイン (磁区) を生成することができる。たとえば、磁化のドメイン境界 (磁壁) プロファイル、およびそれらの温度依存性²⁵ が調べられ、対応する実験結果がよく再現され、モデルの妥当性を確認された。磁化や磁壁の有限温度特性に関して原子モデルを用いた同様な研究が最近、Gong と共著者によって報告された²⁶⁻²⁸。そこでは熱力学的量と実効的な連続モデルを求め、それによって、上で述べたスチフネス定数の方向依存性や、粒界相を持つシステムの保磁力²⁴ も求めている。

さらに原子論的モデルは、SLLG シミュレーションによって強磁性共鳴 (FMR) のスペクトルを生成できる^{22,29}。さらに、室温での双極子-双極子相互作用 (DDI) の影響も研究された³⁰。

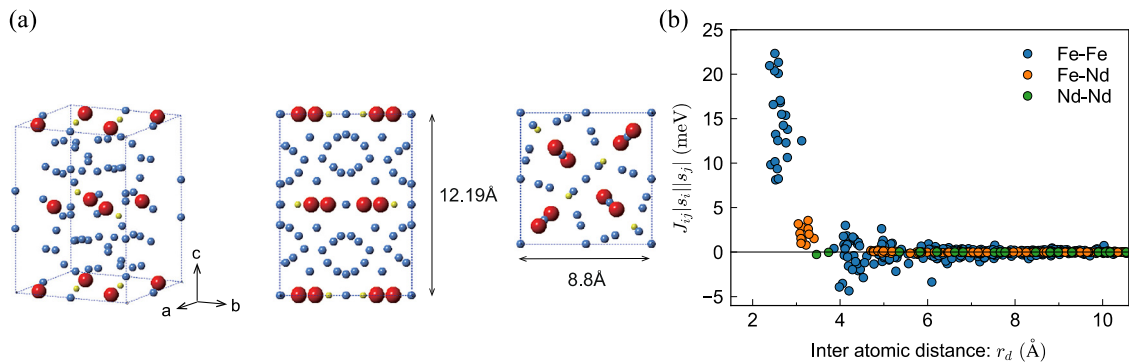


Fig. 1 (a) (left) Unit cell of Nd₂Fe₁₄B. Neodymium, iron, and boron atoms are denoted by red, blue, and yellow spheres, respectively. The lattice constants for the a-, b-, and c-axes are $d_a = d_b = 8.80 \text{ \AA}$ and $d_c = 12.19 \text{ \AA}$, respectively. (middle) Side view (from the a- or b-axis). (right) Top view (from the c-axis). (b) Exchange coupling constants between the atoms as a function of the distance.

磁石は多くのグレインで構成されており、保磁力近くの磁場下で、磁化の反転は、カスケードとして発生する。このプロセスは2つのプロセスに分類される。つまり、磁化反転の核形成とグレイン間の磁化反転の伝播（磁壁のデピニングと呼ばれる）である。磁化反転の全体的なプロセスは非常に複雑であり、そのような大きな系の原子論的シミュレーションでの研究は不可能である。

そのため、我々は最初にナノスケールシステムの原子論的モデルにおける磁化反転現象を研究した。これらの磁化反転現象は、アレニウスのようなナノメートル程度の磁区の核の出現（活性化体積³¹⁾によって支配される。このようにして得られた単一グレインの保磁力は、与えられた温度での保磁力の理論上の上限を与えるが、バルク磁石内の保磁力はグレイン間の相互作用の影響によってさらに低くなる。保磁力は磁石の固有の特性ではなく、核形成は欠陥で発生することが広く認められており、磁化の反転は、境界相での磁壁のピニングが重要である。このデピニングプロセスは、磁石グレインの表面核形成によって与えられる。この解析には、ナノサイズの反転からの情報が重要である。

式(1)を使用して計算できる上記の熱力学的量とは対照的に、保磁力を計算するための決まった理論式がないことに注意が必要である。保磁力は、反対方向の磁場における準安定磁気状態の磁場のしきい値であり、熱ゆらぎのない $T=0$ では、このしきい値は一意に定義される。しかしながら、有限温度では、核形成によって確率的に緩和が発生し、緩和時間は広く分布する。このように、保磁力は本質的に非平衡の現象であり、理論的に計算することはできない。保磁力は現象論的に磁化の緩和時間が1秒程度になる磁場として定義される³²⁻³⁷⁾。我々はこの問題に以下の方法で取り組む。

(1) 熱ゆらぎを組み込んだSLLG法による緩和のダイナミクスを研究する²²⁾。このアプローチには、微視的分子シミュレーションの一般的な問題である次の問題がある。まず、緩和はLLG方程式の減衰定数 α に依存するが、 α を正確に知ることは困難である。さらに、原子論的な計算によって得られる最大緩和時間は限られている。実際、1Tの磁場でのスピン歳差運動の時間スケールは 10^{-12} sのオーダーであり、シミュレーションできる時間は最大数ナノ秒である。これらの困難により、緩和時間の定量的見積りはこれまで困難であった。しかし、これらの困難を克服し、緩和時間1sのしきい値磁場の定量的推定が可能であることが示された³⁸⁾。

(2) もう一つの方法は、有限温度での自由エネルギー障壁の観点からの緩和現象へのアプローチである。最小エネルギー経路法³⁹⁾を用い自由エネルギー障壁に焦点を当てたいくつかの研究があり、準安定状態から安定状態への磁化の進化の経路に沿ったエネルギーが得られている。そこで用いる自由エネルギー関数には、温度に依存するパラメータが含まれる。そのため、磁化配位の関数としての自由エネルギーの具体的な形式が必要になる。これまでの研究では、温度に依存するパラメータを持つ磁化のエネルギー汎関数がこの目的で使用されてきたが、これは熱ゆらぎを適切に表現できない可能性

がある。そこで、我々は有限温度で準安定状態を定量的に研究する方法を開発し⁴⁰⁾、それを用いて、原子論的ハミルトニアンからワン-ランダウ (Wang-Landau) 法⁴¹⁾を用いて与えられた温度での磁化の関数としての自由エネルギーを求めた。 $F(M)$ の具体的な形式を用いて、熱活性化効果がある場合とない場合の保磁力を推定し、文献で紹介されている活性化体積の概念も明らかにした^{32-34,42)}。

これらのアプローチにより、10~20nmの立方体の形状をした単一のグレインについて、室温での保磁力を約3Tと推定した。推定しきい値 (~3T) は保磁力理論上の上限を与える。その値は、ゼロ温度の保磁力と比較して非常に小さく、熱活性化なしの磁化の一回転の理論上の推定の $2K(T)/M(T)$ よりもずっと小さい。これまで、Kronmüllerの指摘した理論値との不一致⁵⁾は磁気的な不均一性の存在が要因と考えられてきたが、熱ゆらぎが、重要な要素の1つであることが明らかになった。

また、保磁力のサイズ依存性についても検討した。有限温度では、熱ゆらぎがしきい値磁場を減少させる（超常磁性の一種）。サイズが20nmに達すると、このような減少が飽和することを確認でき、上記の見積もりは、数百ナノメートルのグレインサイズまで本質的に有効である。ただし、グレインサイズが大きくなると、DDIによる減少が大きくなり、その依存性については、5節でも説明する。グレインサイズがさらに大きくなると、DDIはグレイン内に多磁区構造の形成を誘発する⁴³⁾。このような系での核形成のメカニズムはナノサイズのグレインのメカニズムとは異なる。それを調べるため平坦な磁気パターンのパラメータ（異方性エネルギー、DDI）への依存性を体系的に研究し、磁気パターンの状態図を取得した⁴⁴⁾。安定状態が多磁区構造であるこのような大きな系における均一磁化状態の準安定性を研究するために、熱減磁プロセスに対応する熱クエンチプロセスと着磁状態からの磁場減少に対応する磁場クエンチプロセスによって得られた状態図を比較し、相図の一部の領域で準安定性の存在を明らかにした。また、均一に磁化された状態を破壊する核生成は、コーナーから発生するDDIがない場合とは対照的に、DDI効果のために表面の中央で発生することも見つかった。

現実的な多結晶磁石、つまりグレインの集合体の保磁力ではグレイン間の相互作用が重要な役割を果たす。ソフト磁性相のサンドイッチ（ハード/ソフト/ハード）構造での磁壁ピニングの閾値磁場からなる粒界相の影響を研究した⁴⁵⁻⁵¹⁾。また、保磁力に対する表面近傍の磁気異方性の影響を報告する⁵²⁾。保磁力を研究する場合、ミスアライメントの影響も重要である。Fujisaki等⁵³⁾は、LLG方程式を使用して保磁力のアラインメント依存性を研究し、磁場方向に対するコンドルスキー型挙動 $1/\cos\theta$ の可能性を調査した。この問題は、Bance等⁵⁴⁾によって詳細に研究されている。ソフト磁石境界相をつけた影響は、温度依存パラメータを用いたマイクロマグネティックシミュレーションによって研究されている^{24,27)}。

さらに、グレインの集団効果も重要である。保磁力の分布を持つ独立したグレイン（ヒステロン）の集合体は、いわ

ゆる Preisach モデル⁵⁵⁾によってモデル化される。各グレインは、それぞれのヒステリシス特性を持つ。その分布と磁石全体の First order reversal curve (FORC)⁵⁶⁾は関連付けられており、その分布は FORC 図と呼ばれる。グレイン間の相互作用は FORC 図の変化を引き起こし、FORC 図は磁石の性質を分類するために用いられ⁵⁷⁾、たとえば、陶磁器には磁性グレインが含まれているため、考古学において陶器を分類するためにも利用される⁵⁸⁾。グレイン間の相互作用の効果を研究するために、Preisach モデルの拡張が検討された^{59,60)}。

この論文は以下の節から構成される。第2節では、本論文で使用したモデルについて説明する。3節では、熱力学的特性と使用される方法を説明する。4節では、SLLG および自由エネルギー法によるナノグレインの保磁力を調べるためのアプローチを説明する。5節では、DDI が関係する大きなグレインの保磁力を調べる。6節では、粒界と表面特性の影響を調べる。7節では、グレインの集合の保磁力について説明する。8節では、要約と展望を述べる。付録Aでは、ハミルトニアンパラメータとして用いる交換結合と磁気モーメントについて簡単に説明する。

2 モデル

Nd 磁石のモデルとして以下の原子論的ハミルトニアンを採用する²³⁾：

$$\mathcal{H} = -\sum_{i<j} 2J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \sum_i D_i^2 (s_i^z)^2 + \sum_i B_{l,i}^m \hat{O}_{l,i}^m - h \sum_i S_i^z \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{s}_i は i 番目のサイトでの古典的なスピンを示し、スピンの大きさ $|s_i|$ はサイトのタイプによって異なる。Nd₂Fe₁₄B のユニットセル (Fig. 1 (a)) には、2種類のNdサイト、6種類のFeサイト、および1種類のBサイトがある。 J_{ij} は i 番目のサイトと j 番目のサイト間の交換相互作用、 D_i は Fe 原子の磁気異方性定数、第3項は磁気異方性の結晶電場 (CEF) である。Nd 原子のエネルギーであり、 h は外部磁場である。希土類原子 (イオン) の CEF は、次の形式で与えられる。

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{l,m} B_l^m \hat{O}_l^m, \quad B_l^m = \Theta_l A_l^m \langle r^l \rangle \quad (3)$$

ここで、 \hat{O}_l^m は、古典的なスピんで表したスティーブンス

(Stevens) 演算子で、たとえば、 $\hat{O}_2^0 = 3J_z^2 - J^2$ である。 Θ_l と A_l^m は、それぞれ、スティーブンス係数と、CEF の球面調和関数の係数である。 r は電子の動径であり、 $\langle r^l \rangle$ は文献 [61] で推定された動径波動関数での平均である。我々の研究では、対角演算子 ($m=0$) のみを使用して $l=2,4,6$ の項を採用している。この結晶電場は基底状態でのスピンの傾きを与える。

Fe および B 原子の場合、 s_i は i 番目のサイトでの磁気モーメントを示すが、Nd 原子の場合、 s_i は原子価 (5d および 6s) 電子のモーメントである。ゼーマンエネルギーの場合、 i 番目のサイトの磁気モーメントは \mathbf{S}_i で与えられる。Fe サイトと B サイトの場合、 $s_i = \mathbf{S}_i$ である。ただし、Nd の場合、 s_i だけでなく、4f 電子の磁気モーメント \mathbf{J}_i も寄与する。ここで、 \mathbf{J}_i は軌道モーメント \mathbf{L} とスピンモーメント \mathbf{s}_{4f} からなり、スピン軌道相互作用 (SOI) によって反強磁性的に結合する。その大きさは $|J_i| = g_T J \mu_B$ で与えられる。ここで、 $g_T = 8/11$ は Land 因子であり、 $J = 9/2$ である。 s_{4f} と s_i は、Fig. 2 に概略的に示されているように、フントの法則によって強磁性的に結合する⁶²⁾。各 Nd 原子の合計モーメントは $\mathbf{S}_i = \mathbf{s}_i + \mathbf{J}_i$ であり、これは磁場との相互作用のとき用いられ、交換相互作用は式 (2) のように $J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ の形で与えられる。Fe と Nd の間での J_{ij} は反強磁性的である。ここでは、実験データ⁶³⁾ で求められている結晶場係数 A_l^m の値を採用した。

Fe の異方性については、単一イオン異方性 D_i のみを考慮し、Miura 等⁶⁴⁾ によって計算された値を採用した。B は磁気ハミルトニアンにほとんど寄与しない。

Nd₂Fe₁₄B は遍歴磁性体であるが、ここでは、磁気相互作用をハイゼンベルクモデルの形で表現しており、相互作用は電子の遍歴性のために広く分布する。それに関しては Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) グリーン関数法⁶⁵⁾ (Akai-KKR) を用いた第一原理計算によって得られたスピン間の交換エネルギーを採用した。スピン間の相互作用は、Fig. 1 (b) に示すように広く分布している。本研究では、 r_{cut} より遠く離れた相互作用をカットした。ほとんどの計算では、 $r_{\text{cut}} = 3.52 \text{ \AA}$ までの相互作用を使用した。Akai-KKR 法によって推定された磁気モーメント s_i と交換結合 $J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ のすべてのデータは、付録Aの簡単な説明とともに、補足資料1に記載した。

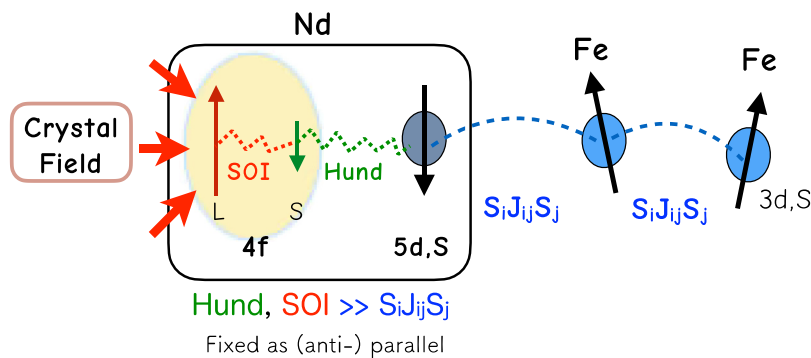


Fig. 2 Magnetic interactions in a Nd atom.

3 熱力学的性質

3.1 巨視的性質

3.1.1 磁化

まず、磁化の温度依存性を調べる。Nd 磁石は $T \sim 135$ K でスピン再配列 (SR) 転移を示すことが知られており、それ以下の温度では磁化は c 軸から傾いている^{7-9,63}。基底状態での傾きを与えるためには、異方性エネルギーが、 c 軸からゼロでない角度で最小点を持っている必要がある。そこで、Nd の CEF を確認するため、 $J_z = J \cos \theta$ を式 (3) に代入すると、Nd 原子の 0 K での異方性エネルギーは、次の形で表される。

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_4 \sin^6 \theta \quad (4)$$

ここで、 $K_1 = -3f_2 B_2^0 - 40f_4 B_4^0 - 168f_6 B_6^0$ などであり、 f_i は正の定数である。

Yamada 等⁶³ によって求められた係数 $A_0^2 = 295.0 K a_0^{-2}$, $A_0^4 = -12.3 K a_0^{-4}$, および $A_0^6 = -1.84 K a_0^{-6}$ (a_0 はボーア半径) を用いると最初の単一イオン異方性 K_1 は、 $T=0$ で $K_1 < 0$ を満たす。ただし、 $A_0^2 > 0$ であり、スティーブンス係数 $\Theta_2 < 0$ であるため、 $B_0^2 < 0$ であるが、他の項 (B_4^0 および B_6^0 の項) の寄与により $K_1 < 0$ となる。このポテンシャルは、 $\theta \approx 0.2\pi$ で最小値を示し、Fig. 3 に示すように、基底状態 (ゼロ温度) で傾斜した磁化を引き起こす。

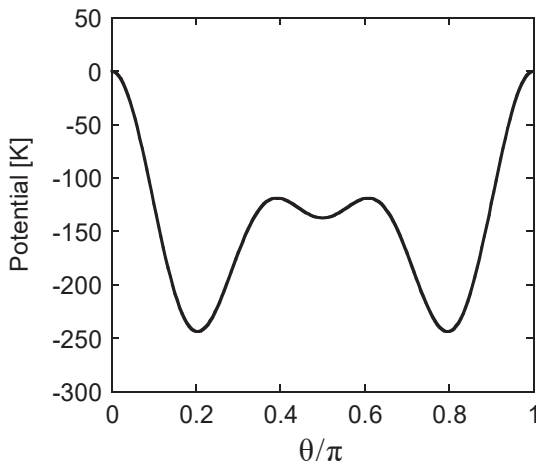


Fig. 3 Anisotropy energy $E_A(\theta)$ for a Nd atom.

Fig. 4 (a) に、磁化の z および xy 成分の温度依存性を示す²³。SR 転移は、実験での値 ($T_r \approx 135$ K) に近い遷移温度 $T_r \approx 145$ K で明確に観察される。 $T_r = 145$ K は 2 節の終わりで説明した相互作用の範囲の選択 r_{cut} に依存しない。この事実は、 T_r 付近の低温では、異方性と短距離の強い相互作用の間の競合が関係していることを示している。強磁性相転移に関しては、臨界温度は、 r_{cut} に応じて、 $T_c \sim 750 - 870$ K となる。これらの値は、 $T_c \sim 585$ K の実験値^{4,7} と比べて少し過大評価されている。この違いは、計算で使用された交換定数に起因するため、必要に応じて交換定数の再スケーリングが必要になる。しかし、全体の特性は半定量的に再現されており、熱ゆらぎの影響を研究する上で深刻な問題はないので、以下ではこのモデルを採用する。そのため、結果を実験結果と比較する場合、温度は臨界温度でスケールしたものを使用する必要がある。

原子論的モデルを用いているので、原子固有の特性を個別に観察できる。たとえば、Fig. 4 (b) に示すように、Fe 原子と Nd 原子の磁化の温度依存性などである。この図に示すように、温度が上昇すると、Nd の磁化は Fe の磁化よりもはるかに速く減少する。この違いは相互作用の違いに起因すると考えられる。つまり、Nd と Fe の間の交換結合は小さく、Fe スピンは互いに強く結合している (Nd 原子間の交換定数は無視できる)。

3.1.2 自由エネルギーの角度依存性

異方性エネルギー $K_i(T)$ (式 (4)) の温度依存性を求めるのに、制約付きモンテカルロ (C-MC) 法を用いる。この方法では、全磁化 $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$ の方向は固定されている。与えられた角度 θ (c 軸と磁化の間の角度) での、磁化トルク \mathcal{T} を次の式で計算した。

$$\mathcal{T} = - \left\langle \sum_i^N \mathbf{e}_j \times \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{e}_i} \right\rangle_{MC} \quad (5)$$

そしてそれを用いて、過剰自由エネルギー $\Delta F(\theta) = F(\theta) - F(0)$ を求める。

$$\Delta F(\theta) = \int_0^\theta d\theta' \left[\langle n(\theta') \times \mathcal{T} \rangle \right] \cdot \frac{\partial n(\theta')}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta'} \quad (6)$$

ここで、 \mathbf{e}_i と \mathbf{n} は、それぞれ s_i と M の単位ベクトルである⁶⁶。Fig. 5 (b) に、得られたトルクと自由エネルギーの角度依存性

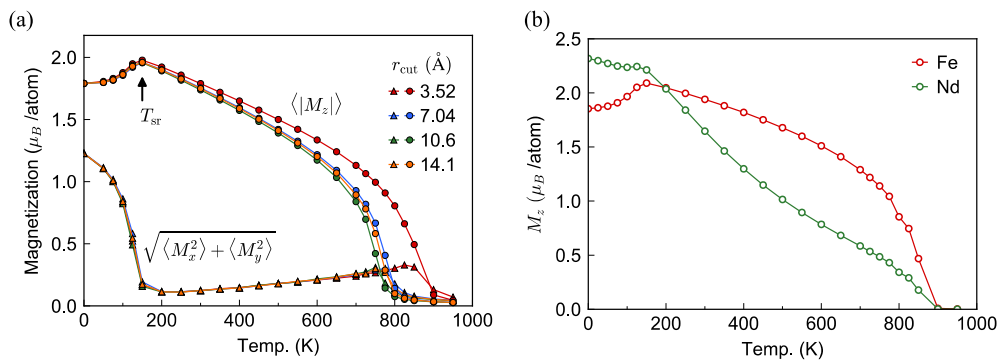


Fig. 4 (a) Temperature dependence of magnetizations. Circles and triangles denote M_z and M_{xy} , respectively. (b) Temperature dependence of magnetizations of Fe and Nd atoms. (From reference [23]; modified).

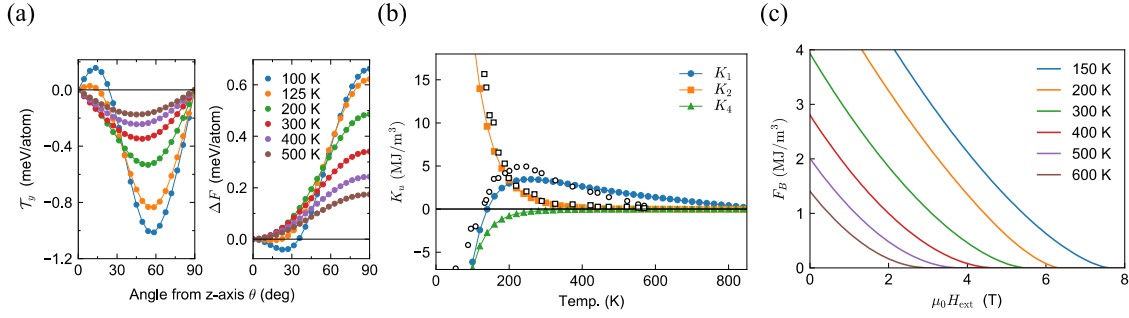


Fig. 5 (a) Temperature dependence of torque and excess free energy as functions of angle from the c-axis. (b) Temperature dependence of anisotropy constants K_1 , K_2 , and K_4 . Open circles and squares show the corresponding values obtained experimentally for K_1 and K_2 ⁽⁶⁸⁾. (c) Temperature dependence of excess free energy as a function H_{ext} at various temperatures. (From reference [23]: modified.)

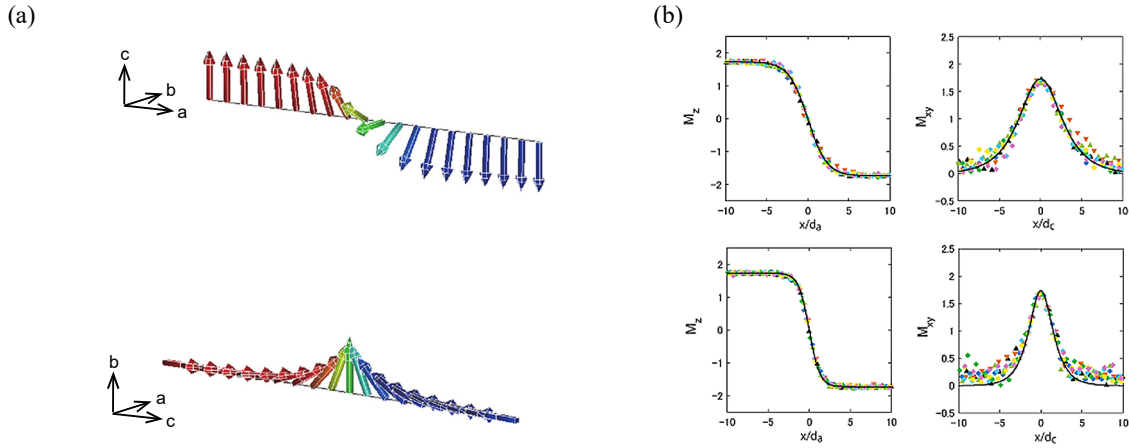


Fig. 6 (a) (top) Domain wall propagating along the a-axis (type I, Bloch-type wall), (bottom) domain wall propagating along the c-axis (type II, Néel-type wall). (b) (top left) M_z along the a-axis (type I) at 300 K. The unit of the vertical axis is μ_B/atom . (top right) M_{xy} along the a-axis (type I) at 300 K. (bottom left) M_z along the c-axis (type II) at 300 K. (bottom right) M_{xy} along the c-axis (type II) at 300 K. The analytical functions $m_z(x)$ and $m_y(x)$ are given by black lines. Here symbols denote M_z (M_{xy}) at different Monte Carlo steps. (From reference [25]: modified.)

を示す。式(4)を用いて自由エネルギーの角度依存性を分析することにより、係数 $K_1(T)$, $K_2(T)$, および $K_4(T)$ の温度依存性が得られ (Fig. 5 (b)), これは以前の研究で得られたものと一致する^(67,68)。

磁場 H_{ext} に対する自由エネルギーの角度依存性を用いて、次のようにさまざまな温度で H_{ext} の関数として自由エネルギーを求める (Fig. 5 (c)). これは、磁化の均一な (コヒーレントな) 回転に対するエネルギー障壁の温度依存性を与える^(23,69)。ただし、保磁力の温度依存性に関するより包括的な研究は、4.2節で詳しく述べる。

3.2 磁壁

磁壁のプロファイルは、磁石の重要な特性の一つである。ネオジム磁石の磁壁のプロファイルを調べ、現在の原子論的モデルが微視的な秩序特性をどれだけうまく再現しているかを調べた^(25,70)。結晶構造の異方性のため、プロファイルは方向に依存する。Fig. 6 (a) に示すように、a 軸 (容易軸に垂直) に沿った磁壁は Bloch タイプであるが、c 軸に沿った磁壁は Néel タイプである。x 軸に沿って伝播する Bloch タイプの場合、磁化の z 成分は階段状の構造を示し、y 成分は釣鐘型の構造を示す。それぞれ

$$m_z(x) = -m(T) \tanh\left(\frac{x}{\delta_0}\right) \quad (7)$$

および

$$m_x(x) = -m(T) \cosh^{-1}\left(\frac{x}{\delta_0}\right) \quad (8)$$

そして、 $m_x(x) = 0$ である。ここで δ_0 は壁厚のパラメータ

$$\delta_0 \equiv \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (9)$$

であり、磁壁の幅は $\xi = \pi\delta_0$ で与えられる。これらの依存関係は、Néel タイプにも適用される。 $T = 300$ K での、両方の場合のプロファイルを Fig. 6 (b) に示す。プロファイルは、式(7)と(8)によってよくフィットされている。磁壁の幅は、実験的に推定された値⁽⁷¹⁾と一致している。Bloch タイプ (a 軸に沿って) の幅は、Néel タイプ (c 軸に沿って) の幅よりも大きいことが明らかになった。この違いは、方向によるステイフネス定数の違いに起因している。これについては、3.3 説で詳しく説明する。さまざまな温度でドメイン幅を求め、それが温度とともに増加することを示した。これは、ステイフネス定数の繰り込みが異方性エネルギーの繰り込みよりも速いことを示している。

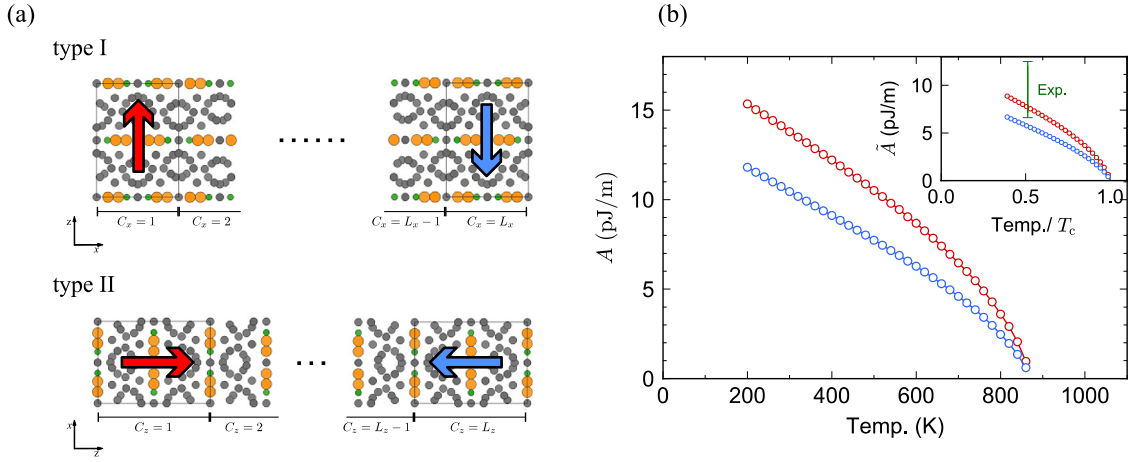


Fig. 7 (a) Domain wall propagating along the a-axis (type I) and domain wall propagating along the c-axis (type II). (b) Temperature dependence of exchange stiffness constants, A , for the DW type I (red circle) and type II (blue circle). Inset shows the renormalized values, \tilde{A} , and the green bar denotes the range of the experimental values at room temperature^{74,75}. (From reference [24]: modified.)

3.3 交換スティフネス定数の異方性

結晶の異方性のため、交換スティフネスは Fig. 7 (a) に示すように方向に依存し、3.2 節で説明したように磁壁の形状に違いが生じる。そこで、a 軸に沿ったスティフネス定数 $A_x(T)$ と c 軸に沿った $A_z(T)$ の依存性を調べた²⁴。与えられた温度でのスティフネス定数を求めるために、次の2つの量：磁壁エネルギー $\mathcal{E}_{\text{dw}}(T)$ と異方性エネルギー $\mathcal{E}_k(T, \theta)$ ^{72,73} を用いる。前者は、連続体モデルで次のように表される。

$$\mathcal{E}_{\text{dw}}(T) = 2\sqrt{A(T)} \int_0^\pi d\theta \sqrt{\mathcal{E}_k(T, \theta)} \quad (10)$$

$\mathcal{E}_{\text{dw}}(T)$ は、原子論的スピンモデルの磁壁自由エネルギー $\mathcal{F}_{\text{dw}}(T)$ に等しいと見なす。これは

$$\mathcal{F}_{\text{dw}}(T) = T \int_T^\infty dT' \frac{\mathcal{E}_{\text{dw}}(T')}{(T')^2} \quad (11)$$

によって与えられる。ここで、 $\mathcal{E}_{\text{dw}}(T)$ は磁壁形成の内部エネルギーであり、平行周期条件と逆平行周期境界条件を持つシステムの内部エネルギーの差として定義される。異方性エネルギー $\mathcal{E}_k(T, \theta)$ は、3.1.2 節で説明した C-MC によって計算した。このようにして得られた a 軸 ($A_x(T)$) および c 軸 ($A_z(T)$) に沿ったスティフネス定数の温度依存性を Fig. 7 (b) に示す。最近、Gong 等は同様のスティフネス定数の方向依存性を求め、Nd 磁石と粒界相の間の界面交換結合強度に研究を拡張している²⁸。

最近、スティフネス定数の異方性が単結晶サンプルのスピン波測定によって評価された⁷⁶。そこでの異方性は高温で上記の結果よりも小さい。この違いは、交換スティフネス定数の定義方法や長距離交換相互作用の存在などが原因である可能性があり、将来明らかにする必要がある。

ここで提案した我々の方法は一般的であり、他の物質にも適用できる。たとえば、磁石 SmCo_5 ⁷⁷ と SmFe_{12} ⁷⁸ についても同様の計算が実行されている。前者では $A_x(T) \sim A_z(T)$ 、後者の場合は $A_x(T) < A_z(T)$ であり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ とは大幅に異なる異方性特性をもつことがわかっている。

3.4 強磁性共鳴 (FMR)

磁化のダイナミクスは、LLG 方程式によってシミュレートされる。熱ゆらぎを考慮するために、白色ガウス過程で与えられるノイズ磁場 $\{\xi_i\}$ を LLG 方程式に追加した Stochastic LLG (SLLG) 方程式^{22,23} を用いる。

$$\frac{d}{dt} \mathbf{S}_i = -\frac{\gamma}{1+\alpha_i^2} \mathbf{S}_i \times (\mathcal{H}_i^{\text{eff}} + \boldsymbol{\xi}_i) - \frac{\alpha_i \gamma}{(1+\alpha_i^2) S_i} \mathbf{S}_i \times (\mathbf{S}_i \times (\mathcal{H}_i^{\text{eff}} + \boldsymbol{\xi}_i)) \quad (12)$$

ここで、 α_i は i 番目のサイトでの減衰係数、 γ は磁気回転定数、そして

$$\mathcal{H}_i^{\text{eff}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{S}_i} \quad (13)$$

は、交換相互作用と異方性項による有効場である。減衰定数¹⁷には一般的に受け入れられている値 $\alpha_i = 0.1$ を採用した。ノイズ磁場 $\{\xi_i\}$ は

$$\langle \xi_i^\mu(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_k^\mu(t) \xi_l^\nu(t') \rangle = 2\tilde{D}_k \delta_{\mu\nu} \delta_{kl} \delta(t-t'), \quad \mu = x, y, \text{ or } z \quad (14)$$

の関係を満たす。ノイズの強さ \tilde{D}_k は、揺動散逸関係によって温度に関係している。

$$\tilde{D}_i = \frac{\alpha_i k_B T}{S_i \gamma} \quad (15)$$

物理ノイズの自己相関時間は有限であり、自己相関時間がゼロの白色ガウスノイズは、短い相関ノイズの極端なケースである。実際、白色ガウスノイズには非常に高い周波数成分が含まれており、有限温度で量子力学的に抑制される必要がある。原則としては、熱浴の正しいエネルギースペクトルを使用する必要があるが、現在の SLLG は、フォッカー-プランク方程式の確率分布のダイナミクスを実現しており分布は特定の温度での熱平衡分布になる^{21,22}。したがって、そのようなプロセスの最も単純なモデルとして、動的モデルの現在のスキームを採用する。

久保公式^{29,79}を用いて、平衡状態にある磁化 $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$ の時間相関関数 $C^\alpha(\tau)$ ($\alpha = x, y, z$) からゼロ外部磁場での FMR 共鳴周波数の温度依存性を求めた。FMR スペクトル $I(f)$ は、

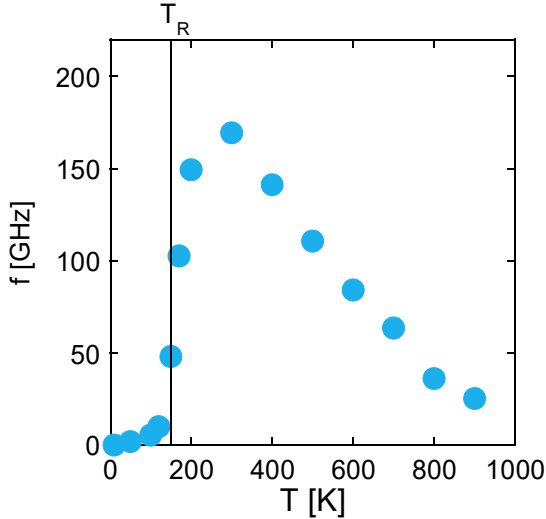


Fig. 8 Temperature dependence of resonance frequency f_R for the Nd magnet model. (From reference [29]; modified.)

時間相関関数 $C^\alpha(\tau)$ によって次のように与えられる.

$$I^\alpha(f) = \frac{1}{T} \int_0^{t_0+T} dt C^\alpha(\tau) e^{i2\pi f \tau} \quad (16)$$

ここで

$$C^\alpha(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^{t_0+T} dt \langle M^\alpha(t) M^\alpha(t+\tau) \rangle \quad (17)$$

上式の時間相関関数は SLLG 法により得られる.

Fig. 8 に, Nd 磁石モデルの共鳴周波数の温度依存性を示す. ここで, スペクトルのピークが温度に対して非単調な依存性を示し, 低温相のほぼゼロの FMR 周波数が SR 転移を反映していることがわかる²⁹⁾.

ここで, 低温相で共鳴周波数がゼロ, すなわち $f_R \sim 0$, であることを説明する. この特徴は, 磁化が傾斜していることに起因している. ここでは, Nd 磁石ではスピンは相互作用のため強く結合し集団運動するため, 交換相互作用と第 1, 第 2 異方性エネルギー (式 (18)) を持つ SR 転移を示すミニマルモデルでの全磁化 M のダイナミクスを検討する. FMR は, 外部の均一な磁場に対する全磁化の応答であり, 磁化にかかる有効場は次のように与えられる.

$$H^{\text{eff}} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Aniso}}}{\partial M}, \quad \mathcal{H}_{\text{Aniso}} = -D_1 \sum_i (M_z)^2 - D_2 \sum_i (M_z)^4 \quad (18)$$

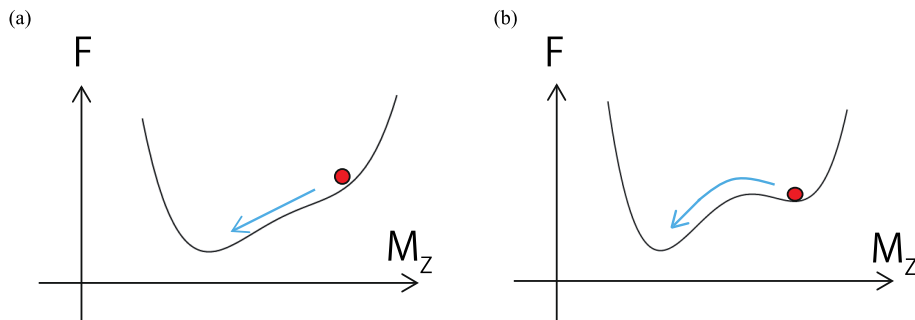


Fig. 9 (a) Deterministic process. (b) Stochastic process by barrier-crossing dynamics.

ここで, $\mathcal{H}_{\text{Aniso}}$ は, 最小モデルの異方性項からの寄与である. 歳差運動の周波数は次の式で与えられる.

$$f = \frac{\gamma h_{\text{eff}}}{2\pi}, \quad h_{\text{eff}} = |\mathbf{H}_i^{\text{eff}}| \quad (19)$$

$D_2 = 0$ の場合, 共鳴周波数は $f_R = \gamma h_{\text{eff}}/(2\pi) = 2D_1 M_z/(2\pi)$ で与えられる. したがって, f_R は M_z に比例する. これは通常の FMR の従来の温度依存性である.

一方, $D_2 \neq 0$ の場合, 状況は異なる.

$$\left. \frac{\partial E_G}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta_0} = \left. \frac{\partial E_G}{\partial M_z} \frac{\partial M_z}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta_0} = -h_{\text{eff}} \sin \theta_0 \quad (20)$$

の関係において

$$h_{\text{eff}} = 0 \quad (21)$$

となることがわかる. なぜならば, 傾いたスピンの状況では

$$\left. \frac{\partial E_G}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta_0} = 0, \quad \sin \theta_0 \neq 0 \quad (22)$$

が成り立つからである. これから, 重要な結論が導かれる.

$$f = \frac{\gamma h_{\text{eff}}}{2\pi} = 0 \quad \text{for } \theta = \theta_0 \neq 0 \quad (23)$$

この計算では, 平面内の異方性, つまり $m \neq 0$ のステップ演算子は考慮されていない. ゼロ以外の m の項が存在する場合には, 有効場は z 軸から外れ, 共鳴周波数はゼロでなくなる. ただし, ゼロ以外の項は小さいため, SR 転移温度付近の共鳴周波数は大幅に低下する. この結論 (Fig. 8) は, Nd 磁石の特徴の 1 つである.

4 ナノグレインの保磁力

保磁力は準安定磁化が存在するしきい値磁場であり, その様子は Fig. 9 に概略的に示されている. ゼロ温度での保磁力は, 自由エネルギー障壁 (バリア) が消える磁場になる. しかし, 有限温度では, Fig. 9 (b) に示すように, 熱ゆらぎによってバリアの飛び越えが起こる. バリアがない場合 (Fig. 9 (a)), 磁化は決定論的にスムーズに緩和する. 一方, Fig. 9 (b) の場合, 緩和は大きな熱ゆらぎによって引き起こされ, ポアソン過程の一種として確率的に発生し, そのため緩和時間が長くなる.

磁石は小さな磁気グレインで構成されており, 磁化の反転はグレインの反転のシーケンスである. したがって, 基本的なプロセスとして, 最初に単一のグレインでそのプロセス

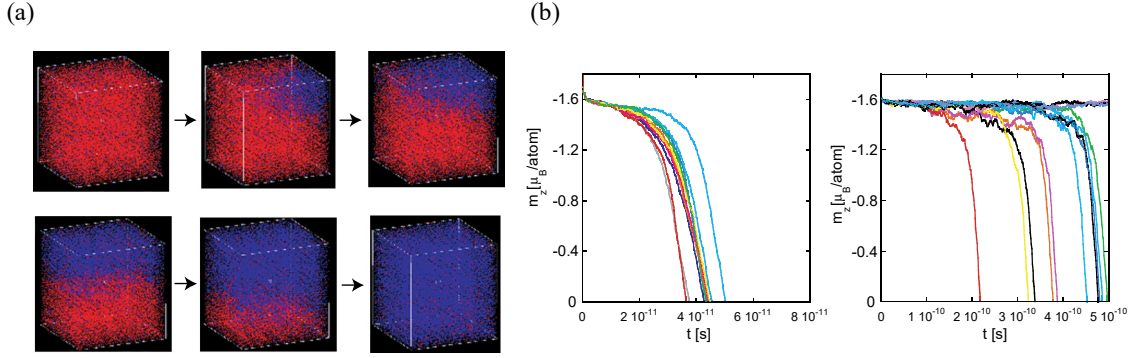


Fig. 10 (a) Snapshots of the magnetization reversal from the all-down spin state under a reversed field ($h = 4.0$ [T]). Red and blue arrows denote down-spin and up-spin states, respectively. (b) Examples of time evolutions of magnetization relaxation curves at (left) $h = 8$ T and (right) $h = 4.1$ T. $\alpha = 0.1$. (From reference [38]: modified.)

を研究した。ゼロ温度では、反転は Stoner-Wohlfarth プロセス⁸⁰⁾として起こる。しかし、有限温度では、熱ゆらぎの効果が重要な役割を果たす²⁰⁾。この効果を定量的に研究するために、2つの相補的な方法を用いた。すなわち、磁化のダイナミクスの直接的な SLLG シミュレーション³⁸⁾と、MC シミュレーションによる磁化の関数としての自由エネルギー $F(m)$ の分析である⁴⁰⁾。

4.1 磁化のダイナミクス

SLLG 方程式 (12) を用いて、磁化のダイナミクスを調べた。Fig. 10 (a) に、逆磁場 $h = 4.0$ T で $\alpha = 0.1$ でのダウンスピン状態からの磁化反転のスナップショットを示す。この緩和は確率的領域にある。そこでは、核形成がコーナーから発生していることがわかる。そこから反転領域は、最初に ab 平面で Bloch 型磁壁によって拡大し、その後、Néel タイプの磁壁によって c 軸の方向に成長する。この傾向は α の値とは無関係であることもわかった。このプロセスは、a 軸と b 軸に沿った効果的な交換相互作用が c 軸に沿ったものよりも強いという事実起因する^{24,25)}。Fig. 10 (b) に、 $\alpha = 0.1$ で、 $h = 8$ T (Fig. 10 (b) (左)) と $h = 4.1$ T (Fig. 10 (b) (右)) での磁化の時間依存性 $m_z = \sum_{i=1}^{N_{\text{site}}} S_i^z / N$ を示す。

準安定緩和には、決定論的と確率的な2つの典型的なタイプがある。前者のタイプは強い磁場で発生し、多核生成 Avrami プロセスによって特徴づけられる。磁化の緩和 (12 サンプル) の例を Fig. 10 (b) (左) に示す。ここでは、緩和時間の分布が小さくなっている。一方、後者のタイプは弱い磁場で発生し、その緩和は単一の核形成が律速になっている。この場合、緩和時間の分布は、Fig. 10 (b) (右) に示すように非常に広がる。図では、まだいくつかのサンプルが緩和しておらず、平均緩和時間を求めることは全てのサンプル緩和するまで不可能である。2つのケースの境目では、緩和時間が非常に急速に増加し、この領域は準安定性の実際的な終点と見なすことができる。このような点は動的スピノーダルポイント⁸¹⁾と呼ばれる。

後者 (単一の核形成が律速) の場合、緩和時間の分布が大きいため、平均緩和時間の評価が困難になる。この困難を克服するために、緩和時間を評価するための統計的手法として

反転確率 p と緩和時間 τ の間の統計的関係を導入した。単位時間内に p の確率でイベント (緩和) が発生した場合、そのイベントが期間 $[t, t + \Delta t]$ で初めて発生する確率は $pe^{-pt}\Delta t$ であるので平均緩和時間 $\langle \tau \rangle$ は次の式で与えられる。

$$\langle \tau \rangle = p \int_0^{\infty} te^{-pt} dt = \frac{1}{p} \quad (24)$$

イベントが期間 $[0, t]$ で発生する確率 $P(t)$ は $P(t) = 1 - e^{-pt}$ である。そこで、 N 回のシミュレーションを実行すると、反転していないサンプルの数は $N - N_{\text{done}}(t) = Ne^{-pt}$ となる。この関係から、 p (および τ) は $\ln(N_{\text{sv}}(t)/N)$ の $-pt$ に対する傾きから求められる。Fig. 11 に $\ln(N_{\text{sv}}(t)/N)$ の時間依存性を示す。その勾配から $\langle \tau \rangle$ を見積もることができる。この方法では、ダイナミクスが単一の核形成プロセスによって支配される時間の領域 (直線部分) を知ることができる。この領域の評価はサンプルの素朴な平均をとる場合には困難である。

Fig. 12 (a) に、さまざまな α 値での緩和時間の磁場依存性を示す。磁場が $h \approx 4.2$ T を下回ると緩和時間は急速に増加する。大きな緩和時間の場合、アレニウス型の単一の指数関数的減衰が予想される。そこで、緩和時間を二重指数フィッティングの形で補正項を含めて外挿する。

$$\tau(h) = Ae^{-ah} + Be^{-bh} = Ae^{-ah}(1 + Ce^{-dh}) \quad (25)$$

ここで、 $C = B/A$ および $d = b - a$ である。Fig. 12 (b) に、式 (25) でフィットしたものを、さまざまな α の値に対してプロットした。各線と $\tau = 1$ の交点が保磁力を与える。 $\alpha = 0.1, 0.15$, および 0.2 での保磁力はそれぞれ $h = 3.2, 3.0$, および 3.0 であり、保磁力は次のように評価される。

$$h_c \approx 3 \text{ T} \quad (26)$$

この値は次の小節で説明する MC 法で求められた推定値 $h_c \approx 3.3$ T⁴⁰⁾ に近い。Fig. 12 (b) の破線は MC 法によるデータによるものである。SLLG 法のシミュレーション時間は限られており、1 秒よりもはるかに短いもの、緩和は単一の核形成プロセスによって支配されるため、 $\tau(h)$ (式 (25)) を使用した保磁力の推定は有効に働く。

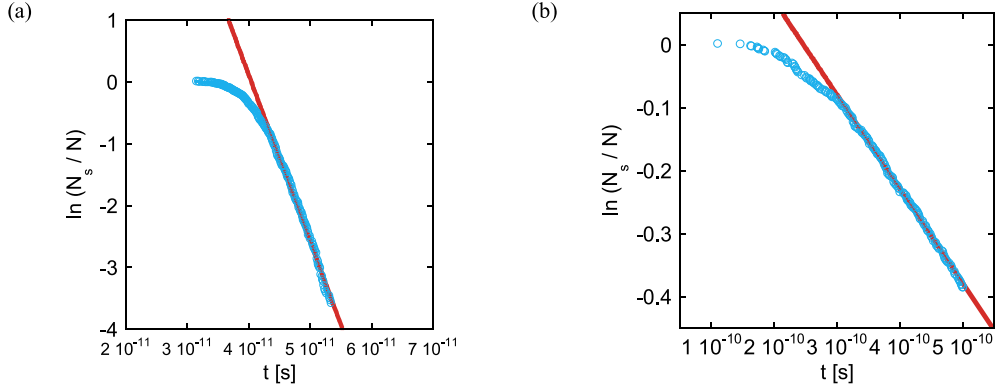


Fig. 11 Time dependence of $\ln(N_s/N)$. Blue circles denote time dependence of $\ln(N_s/N)$ at (a) $h = 8$ T, and (b) $h = 4.1$ T. $\alpha = 0.1$. For (a) and (b), the slopes $p = 2.697 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ and $p = 1.491 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ are estimated respectively by linear fitting (red lines). Details are given in text. (From reference [38]; modified.)

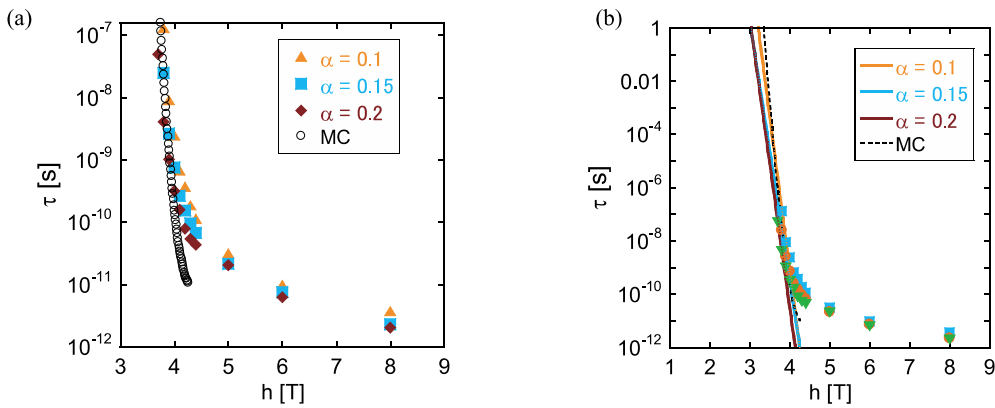


Fig. 12 (a) Magnetic field dependence of the relaxation time (magnetization reversal time) on damping factor α . Open circles denote the relaxation time of the Arrhenius law ($\alpha\tau = \tau_0 e^{\Delta F}$), in which ΔF is taken from the Monte Carlo study for $L_x = 10.6$ nm in Fig. 14. (b) Extrapolation of the relaxation time to estimate the field at which the relaxation time is 1s (coercivity) for different values of damping factor α . (From reference [38]; modified.)

4.2 モンテカルロ法

4.2.1 磁化の関数としての自由エネルギー

与えられた温度 T と磁場 h での自由エネルギーは次の式で与えられる。

$$F(T, H) = -k_B T \ln Z(T, H), \quad Z(T, H) = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0 - \beta H \sum_i^N S_i^z} \quad (27)$$

ここで、 \mathcal{H}_0 は磁場のないハミルトニアン、 S_i^z は i 番目のサイトでのスピン、 $\sum_i^N S_i^z$ は全磁化である。磁化を M に固定すると

$$F(T, H; M) = -k_B T \ln Z(T, H; M), \quad Z(T, H; M) = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0 - \beta H \sum_i^N S_i^z} \times \delta\left(\sum_i^N S_i^z - M\right) \quad (28)$$

システムが磁化 M を持っている確率は次の式で与えられる。

$$P(M) = \frac{Z(T, H; M)}{Z(T, H)} \quad (29)$$

したがって、 $F(T, H; M)$ は、 M の分布関数から

$$F(T, H; M) - F(T, H; 0) = -k_B T \ln \frac{P(M)}{P(0)} \quad (30)$$

として求められる。原則として、分布は MC シミュレーションを介して M のヒストグラムから取得できる。しかし、大規模なシステムの場合、比率 $P(M)/P(0)$ は e^{aN} の依存性をもつ。ここで、 a は $O(1)$ の定数である。通常の MC シミュレーションでは、 $P(M)$ が非常に小さい状態は生成されない。し

たがって、 M の全範囲で $P(M)$ を取得することは事実上不可能である。Wang と Landau は、この困難を克服する方法を提案している⁴¹⁾。この方法を使用して、 $H = 0$ の場合に $P(M)$ 、つまり $F(T, 0; M)$ を求め、それから $F(T, H; M)$ は次の関係によって簡単に求められる。

$$F(T, H; M) = F(T, H; 0) - HM \quad (31)$$

Fig. 13 (左) に、 $F(T, H; M)$ をいくつかの磁場について示す。自由エネルギー障壁 F_B は、Fig. 13 (右) に示すように定義される。いくつかのサイズの自由エネルギー障壁 $F_B(H)$ の場合依存性を Fig. 14 に示す。ここで、 $F(T, H; M)$ のサイズ依存性が $L > 20$ nm で飽和することが確認できより大きなサイズのケースを研究するのに十分な大きさであることがわかる。ここでは、 H_0 を、 F_B がゼロになり磁化が不安定になる磁場として定義する。この磁場では、緩和時間はゼロである。有限温度では、準安定状態は熱ゆらぎで緩和する可能性がある。アレニウスモデルを使用して、1秒あたりの緩和率を緩和時間と緩和時間 τ を次のように表す。

$$r = N_{\text{contact}} e^{-\beta F_B}, \quad \tau = \frac{1}{r} = \frac{e^{\beta F_B}}{N_{\text{contact}}} \quad (32)$$

ここで、 N_{contact} は、1秒間の熱浴との接触頻度であり、通常は 10^{11} として与えられる。したがって、1秒の緩和時間の場

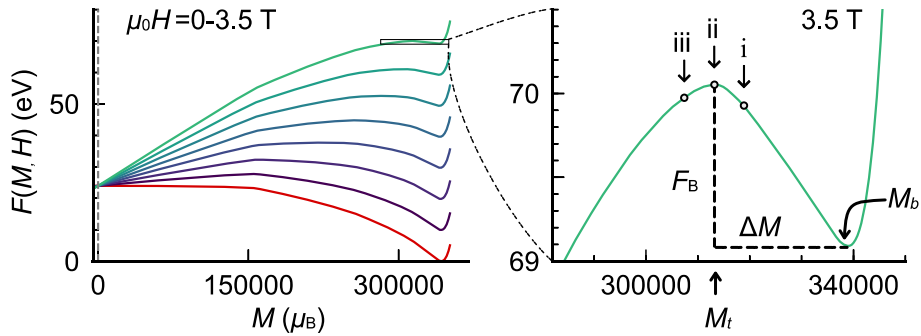


Fig. 13 (left) Free energies as a function of M of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ isolated grain whose size is $(L_x, L_y, L_z) = (14.1, 14.1, 14.6)$ nm (212,536 spins). $MT = 0.46T_c$. Red line is $F(T, H = 0; M)$, and other lines are for those with $H > 0$. (right) magnified $F(T, H; M)$ around the metastable state. (From [40]; modified, ©2020 The Authors)

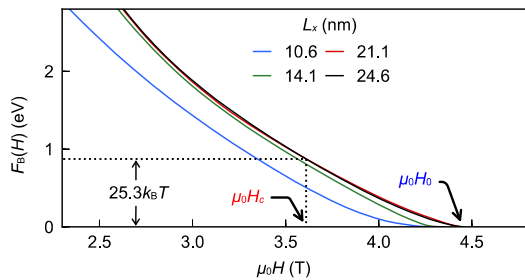


Fig. 14 Free energy barriers as a function of $\mu_0 H_z$ for four system sizes: $L_x = 10.6$ nm, 21.1 nm, and 24.6 nm ($L_x = L_y, L_z = 1.038L_x$) (From reference [40]; modified, ©2020 The Authors)

合の自由エネルギー障壁は

$$F_B = k_B T \times \ln(10^{11}) = 25.3k_B T \quad (33)$$

となる。この値を与える磁場が、1秒の緩和時間の保磁力となる。これを熱的に活性化された保磁力 H_c と呼ぶことにする。

このようにして得られた異なる温度での H_0 と H_c は、それぞれ青と赤の丸印で Fig. 15 にプロットした。この図では、周期境界条件のシステムで H_0 として求めた保磁力 H_k を、破線でプロットされている。計算された温度範囲で、 H_k が磁気異方性場 $H_a = 2K_1/M_s$ とほぼ同じ値をとる。ここで、 K_1 は磁気異方性定数^{23,24)} および M_s は、特定の温度での飽和磁化である。この図には、焼結磁石⁸²⁾ と、Nd-Cu 合金粒界拡散磁石⁴²⁾ もプロットしている。ナノサイズのグレイン内では DDI は大きな影響は与えないが、他のグレインからの DDI の影響は反磁界として考慮されるべきであり、反磁界 $-N_d M_s$ は、DDI の効果を外部からの一様な場として扱われる。ここでは、反磁界のサイズと形状の依存性⁸³⁾ を具体的に考慮していないが、反磁場係数は $N_d = 0.5 \sim 1.0$ の範囲であると考えられる。この減磁効果の寄与を考慮に入れると、 H_c は、グレインがかなり分離されている熱間加工磁石の振る舞いとよく一致している。

保磁力 H_c の温度依存性は、Kronmüller 方程式として知られる次の形で表される^{5,33)}。

$$H_c = \alpha H_k - H_t - N_d M_s = \alpha' H_k - N_d M_s \quad (34)$$

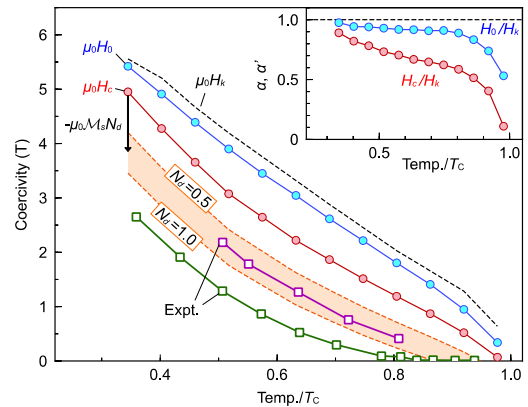


Fig. 15 Temperature dependence of coercivity. Blue line $\mu_0 H_0$ and red line $\mu_0 H_c$ were calculated from Fig. 14 for 21.1 nm \times 21.1 nm \times 21.9 nm (713,172 spins) isolated grain at each temperature. The colored area depicts the coercivity $\mu_0 H_c$ under the demagnetization fields in the range of demagnetization factor $N_d = 0.5 \sim 1.0$. Green and purple squared lines denote the experimental measurements in a sintered magnet⁸²⁾ and a hot-deformed magnet with grain boundary diffusion of Nd-Cu alloy⁴²⁾, respectively. Inset shows $\alpha = H_0/H_k$ and $\alpha' = H_c/H_k$. (From reference [40], ©2020 The Authors)

これは、保磁力が単純に予想される $H_k - N_d M_s$ からどれだけ減少するかを表している。最初の形では、 $H_t = H_0 - H_c$ は熱活性化磁場であり、パラメータ α は H_0/H_k で与えられるが、2番目の形では、すべての熱効果がパラメータ $\alpha' = H_c/H_k$ に含まれている。ここでの α は LLG 方程式の減衰係数ではないことに注意されたい。我々のアプローチで α と H_t の温度依存性を具体的に求めることができる。

Fig. 15 の挿入図にそれらの温度依存性を示す。Fig. 15 の緑色の線で表した焼結多結晶磁石について、Kronmüller と Durst は、室温付近で測定された磁気特性から現象論的に減衰係数を $\alpha'_{\text{exp}} = 0.89 \sim 0.93$ と推定している。これは私たちの得た値に近い。

4.2.2 活性化体積

次に、「活性化体積」という考え方によって導入された熱活性化 (核形成) のメカニズムについて考察する^{32-34,42)}。 ΔM は、自由エネルギーが極小値をとるときの磁化の値 $M = M_b$ と極大値をとるときの値 $M = M_t$ の間の磁化の差、つまり $\Delta M = M_b - M_t$ を表す (Fig. 13 (右) を参照)。

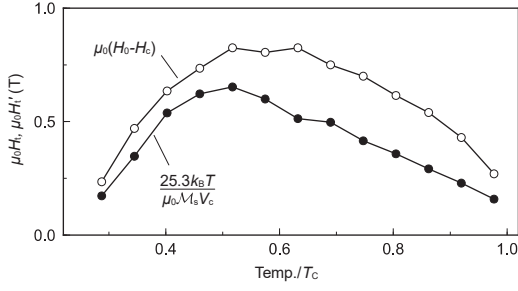


Fig. 16 Temperature dependence of the thermal activation reductions of coercivity evaluated from the two ways: $H_c = H_0 - H_c$ and Eq.(39). (From reference [40], ©2020 The Authors)

活性化体積は

$$V = -\frac{1}{\mu_0 \mathcal{M}_s} \frac{\partial F_B}{\partial H} \quad (35)$$

によって定義されている。 F_B を微分

$$F_B(H) = F(M_a, H) - F(M_b, H) = F(M_a, 0) - F(M_b, 0) + \mu_0 H (M_a - M_b) \quad (36)$$

することにより、式(5)が

$$V = \frac{\Delta M}{\mathcal{M}_s} \quad (37)$$

関係を与えることがわかる。ここで、 $M_{i(b)}$ は H の関数であるため $F(M_{i(b)}, 0)$ は H に依存するが、 $M = M_{i(b)}$ で $dF/dM = 0$ であるため、これらの項からの寄与はゼロである。

エネルギー障壁が H に線形依存していると仮定する、つまり、次の現象論的公式で $n=1$ とすれば

$$F_B = \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^n \quad (38)$$

熱活性化効果について広く使用されている現象論的方程式：

$$H'_i = \frac{25.3k_B T}{\mu_0 \mathcal{M}_s V_c} \quad (39)$$

が得られる³³⁾。ここで、 V_c は $H = H_c$ での V である。 Fig. 16 で H_i と H'_i の温度依存性を比較する。 両者には定性的に似た傾向が見られる。 H_i と H'_i の違いは、高温範囲で顕著になる。これは、活性化体積と n が一定ではないためである。

5 大きなグレインの保磁力

強磁性体では一様な磁化が現れるため、DDI

$$V_{\text{DDI}}(\mathbf{s}_i, \mathbf{s}_j) = D \left(\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (40)$$

は重要な効果を持ち、大きな系では一様な秩序を壊す。今の物質の薄膜におけるDDIの効果調べる。DDIは長距離の相互作用であるため、シミュレーションの計算コストはスピン数の2乗 (N^2) とともに増加する。この困難を克服するためにさまざまな方法が提案されている⁸⁴⁾が、今考えている物質のように大きなユニットセルをもつ場合にはあまり効率的ではない。たとえば、高速フーリエ変換 (FFT) を使用する方法では、ユニットセルに68個の原子を含む系では、フーリエ空間に68個のモードが必要である。確率的カット

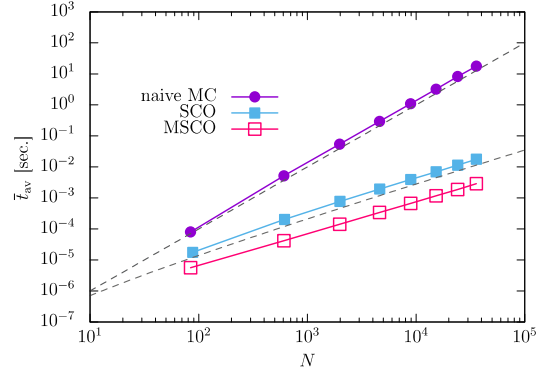


Fig. 17 Average computational time t_{av} at $T = 400$ K as a function of the number of spins. Violet solid circles, blue solid squares, and magenta open squares indicate the computational time for the naive MC simulation, the SCO method, and the MSCO method, respectively. Upper and lower black dashed lines are proportional to N^2 and $N \ln N$, respectively. (From reference [44]: modified.)

オフ (SCO) 法が代替案として提案されている^{85,86)}。SCO法は、スイッチングと呼ばれる手順によって相互作用の選択を行う。選択手順は、詳細釣り合い条件を維持しながら確率的に実行される。したがって、シミュレーションの定常状態は、元のモデルの平衡状態と同じであることが保証されている。結合更新プロセスで長距離の弱い相互作用が採用されることはめったにないため、全体的な計算時間が大幅に短縮される。例として、DDIを使用する3次元システムの場合、システム内のスピンの数を N とすると、1回のモンテカルロステップを $O(N \ln N)$ の時間で計算できる。

従来のSCO法は、複雑なユニットセルを持つ系では手続きが面倒になる。

この今回のシミュレーションでは、ウォーカーのアルゴリズム³⁰⁾を用いた修正SCO法 (MSCO) を開発した。 Fig. 17 で、計算時間が $O(N^2)$ から $O(N \ln N)$ に減少し、MSCOが従来のSCO法よりも小さな係数を持つことを示す。

5.1 ナノグレインの保磁力に対するDDIの影響

これまで、DDIがない場合に保磁力を研究してきた。システムサイズが大きくなると、DDIが保磁力を決定する重要な要素になる。この小節では、自由エネルギーの方法を使用してナノグレインの保磁力に対するDDIの影響を調べ、複数の磁区が現れるより大きなグレインに対するDDIの影響を5.2節で調べる。

系の角から始まる核生成が律速である場合には、しきい値磁場はサイズに依存しない。しかし、有限温度では、超常磁性によってしきい値磁場が減少し、サイズとともにしきい値が増加する。しかし、粒径が20 nmを超えると、超常磁性の影響がなくなり Fig. 18 (a) の青丸で示すように、しきい値磁場が飽和することを確認した。

DDIがある場合とない場合のしきい値磁場を、保磁力として Fig. 18 (a) に示す。DDIが保磁力を低下させることがはっきりとわかる。 Fig. 18 (b) で、この結果をグレインサイズの関数として示す。そこで、文献で得られたデータ⁸⁷⁻⁹⁰⁾が黒丸

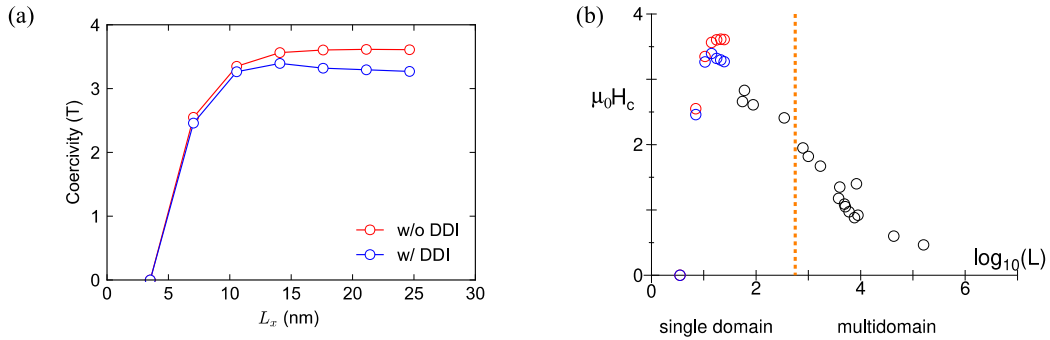


Fig. 18 (a) Size dependence of coercivity with and without DDI. Blue and red circles denote the thermally activated coercivity with and without DDI, respectively. (b) Size dependence of coercivity (black circles) taken from literatures⁸⁷⁻⁹⁰⁾ adding to the data in (a). Above the dotted line, the system tends to have a magnetic multidomain structure.

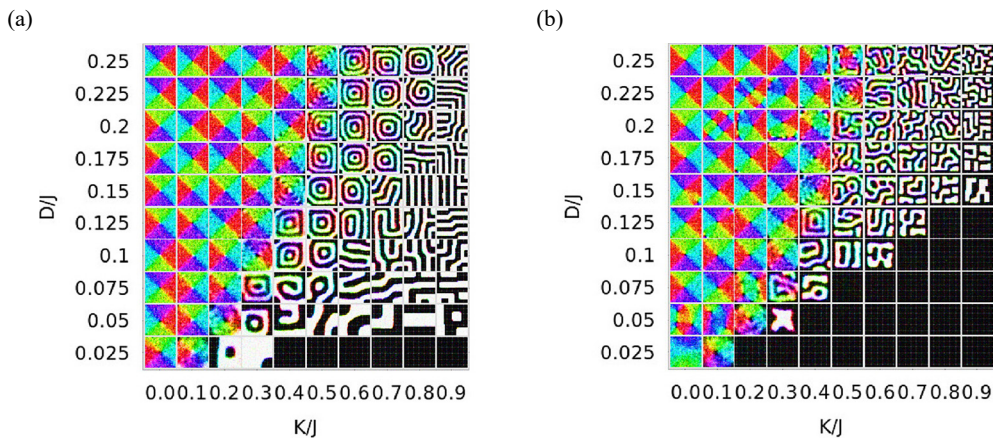


Fig. 19 (a) Magnetic structures obtained by the thermal-quench process (A) for various values of anisotropies and DDI for systems of $64 \times 64 \times 10$ at $T = 0.3T_c$ where T_c is the critical temperature of the bulk system. Out-of-plane component (top panels) and the in-plane horizontal component (bottom panel) are exhibited using the color code given in Fig. 20. (b) Magnetic structures obtained by the field-quench process (B) from the out-of-plane ferromagnetic state.

でプロットされている。グレインの直線寸法の対数として保磁力が低下する傾向があることがわかる。Fig. 18 (a) で得られたデータも図にプロットした。この図から超常磁性のために、保磁力の最大点が有限温度でのグレインサイズの関数として存在することがわかる。

5.2 複数の磁区を持つシステムの保磁力

より大きなグレインの場合、一様な強磁性状態はもはや安定せず、マルチドメイン磁気構造が現れる。このような大規模なシステムでも、準安定で均一な強磁性状態が存在する可能性がある。簡略化されたモデルを使用してこの問題を調べた。

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \sum_i K s_{zi}^2 + \sum_{i,j} V_{DDI} (s_i, s_j) \quad (41)$$

特徴的な磁気配位のパラメータ依存性をみるため、様々な異方性定数 K , DDI D , およびシステムの厚さ L_z の系を自由境界条件で調べた。いろいろな厚さ⁴⁴⁾ の系の $(K/J, D/J)$ 磁気プロフィール相図を求めた。そこでは5つの典型的な磁気相が見られる：面外強磁性体, 面内強磁性体, 渦, マルチドメイン, および傾斜マルチドメイン。 $L_z = 10$ の例を Fig. 19 に示す。

次の2つのアプローチで得られた磁気プロフィールを比較することにより、保磁力を評価した。

(A) シミュレーションを高温でのランダムスピン配位から始め、段階的に温度を下げ、熱消磁プロセスに対応する定常状態を見つける熱クエンチプロセス。

(B) 高磁場で得られた飽和強磁性状態から磁場を切り、システムの緩和させる磁場クエンチプロセス。これは残留プロセスに相当する。

Fig. 19 は、熱急冷プロセスによって得られる状態はマルチドメインである一部のパラメータ領域で、強磁性状態が準安定のままであることを示している。

この現象は、かなり大きなグレインにおいても保磁力を与える可能性を示している。準安定な強磁性状態は D がしきい値に達すると、崩壊する。Fig. 20 に、崩壊直後の構成を示す。そこでは、磁化の核形成は角ではなく平面内で始まり、核形成がコーナーから始まるナノスケールシステムの場合とは著しく対照的をなす^{38,40)}。

6 境界相の影響

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石は、ハード磁性相成分 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) からなるグレインで構成され、各グレインは境界相で覆われている^{24,51,54,91)}。したがって、境界相が前の節で研究したグレインの保磁力にどのように影響するかを研究することが重要とな

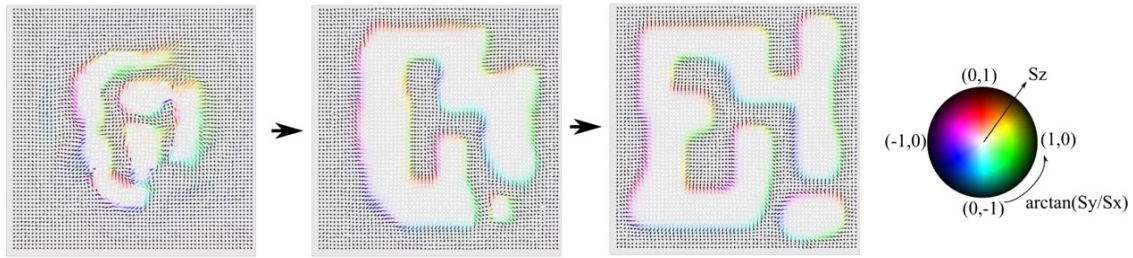


Fig. 20 Nucleation pattern just after the collapse of out-of-plane ferromagnetic state. The spin direction (S_x, S_y, S_z) is coded in the manner that (S_x, S_y) is given by color, e.g., (0,1) is red, and S_z is coded by brightness of the color, i.e., the radius in the color code denotes S_z from -1 (center) to 1 (edge). (From reference [44]: modified.)

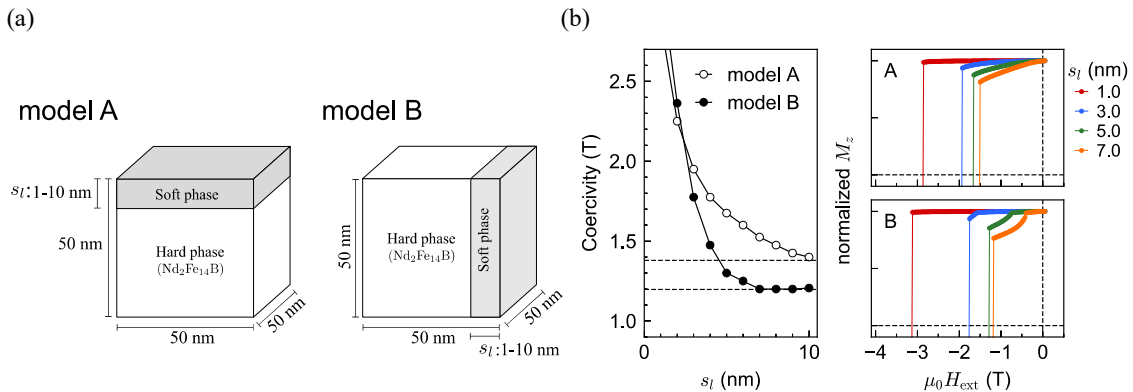


Fig. 21 (a) Models with open boundary conditions in which the soft magnetic phase is placed on (001) surface (model A), and on (100) surface (model B), of the hard magnetic phase. (b) (left) Coercivities without DDI of models A and B as a function of soft phase thickness s_l . (right) Parts of hysteresis loops for the models A and B with four different thicknesses s_l . (From reference [24]: modified.)

る。ナノコンポジット磁石、またはソフト磁性欠陥のある磁石の場合は、境界相物質として α 鉄を考える。一方、焼結磁石や熱間加工磁石の場合、境界相は、弱い強磁性を示すNdに富む物質で構成される。ソフト磁性相の組成は、濃度深度プロファイル法¹⁸⁾によって研究されており、粒界の幅は数ナノメートルであり、ほとんどの場合、弱い強磁性物質からなる¹⁵⁻¹⁹⁾。

以下では、6.1節で前者のケースを検討する。このケースでは、ソフト磁性相が最初に反転し、主相の保磁力を低下させる。これはスプリング効果と呼ばれる。次に、6.2節で、主に後者の場合に焦点を当てて、ハード/ソフト/ハードのサンドイッチ構造における核形成とデビニングの現象を調べる。関連する問題として、6.3節で表面の影響を調べる。

6.1 保磁力に及ぼす軟磁石粒界の影響

ここでは、ソフト磁性相によるスプリング効果を調べる。交換スティフネス定数は方向に依存するため、スプリング効果も方向に依存する。したがって、両方のソフト磁性相が両方の方向についての系の磁化反転を調べる²⁴⁾。以前に3.3節で求めた有限温度 ($T = 400$ K) のパラメータ $A(T)$ および $K(T)$ を用いて、2相モデルのマイクロマグネティックシミュレーションを実行した。モデルは、Fig. 21 (a) (左) と Fig. 21 (a) (右) に示されているようにソフト磁性相とハード磁性相で構成される。ここで、影付きの部分はソフト磁性相を示す $A(T)$ と DDI の異方性を考慮しない場合、モデル A と B は同じである。

Fig. 21 (b) (左) に、保磁力のソフト磁性相の厚さ s_l への依存性を示す。破線は、デビニングタイプの保磁力の分析結果を示している^{45,46)}。Fig. 21 (b) (右) に、磁化の場依存性をプロットする。ソフト磁性相での核形成と磁壁のデビニング (すなわち、ハード磁性相の反転) による磁化の変化がはっきりと見られる。

Westmoreland 等⁹¹⁾ は、MC シミュレーションと熱ゆらぎのある原子論的ハミルトニアンを用いた SLLG 方程式によって、ソフト磁性相 (α 鉄) の効果を研究している。彼らは、スピン再配列 (SR) 転移は実現しないが臨界温度を正しく与える単純化されたハミルトニアンを使用した。このモデルを使用して、モーターアプリケーションに適した温度 (約 450 K) でパフォーマンスが向上したコア/シェルナノコンポジットの特性を体系的に研究している。

6.2 サンドイッチ構造

より高い温度でより強い保磁力を実現するために、保磁力に対する粒界相の影響を研究する必要がある。この目的のために、外側のハード磁性相が中央のソフト磁性相と接触している形状のハード/ソフト/ハード磁性相モデル (サンドイッチモデル) が研究されてきた^{45-50,92,93)}。このモデルは、不均一系における核形成とデビニングの本質を捉えており、GMR センサー⁹⁵⁾ を含む磁性材料^{42,94)} のさまざまな実験的および理論的研究における現象の分析に頻繁に使用されている。

Sakuma 等はゼロ温度でのハード/ソフト/ハード磁性相の連続体モデルにおける核形成とデビニングのしきい値磁場

を研究した^{45,48}). 交換スティフネス定数と結晶磁気異方性エネルギーを使用してモデルの1次元非線形方程式を解き、ソフト磁性相とハード磁性相のスティフネス定数と異方性定数の比率の関数として、しきい値磁場の状態図を示している。ただしここでは、保磁力の議論に不可欠な熱ゆらぎの影響については検討されていない。

Mohakud等は、SLLG方程式^{21,22})を解くことにより、単一イオン異方性を持つハイゼンベルクモデルの立方格子におけるハード/ソフト/ハード磁性相モデルの対応する状態図の温度依存性を研究した⁴⁹). 異なる温度でさまざまなパラメータ依存性が示され、しきい値磁場は熱効果によって大幅に影響を受けることが明らかにされた。Westmoreland等⁵⁰)は、有限温度での(Nd磁石)/(α 鉄)/(Nd磁石)システムの温度依存パラメータを使用した原子論的および連続スピンモデルを使用してこの問題を研究し、熱ゆらぎにより保磁力が低下することを示している。

我々は、Nd₂Fe₁₄B磁石に対しても原子論的モデルを用いてこの状態図の解析を行った⁵¹). ソフト磁性領域に関しては詳細な構造に関する正確な情報はないので、結合定数と異方性エネルギーを低減したハード磁性相と同じ格子構造を採用した。ハード磁性相の臨界温度の約半分の温度で、粒界相は常磁性に近くなる。たとえば、X線磁気円二色性(XMCD)により、 T_c は約200°Cであることがわかっている⁹⁶). この解析では構造の詳細はあまり関係がなく、粒界相の逆方向の磁化

によってハード磁性相の保磁力がどのように低下するかが重要な問題である。Fig. 22にa軸とc軸に沿ったサンドイッチ構造を示す。ここでは、ソフト磁性相とハード磁性相の間の交換相互作用の比率と、異方性エネルギーの比率を、それぞれ F と E/F として定義している。Fig. 23 (a)に、核形成のしきい値磁場、つまり(+++)から(+--)のプロセス(円)、および(+--)から(---)のプロセス(三角形)を $F=0.5$ についてプロットした。Fig. 23 (b)には、デピンングのしきい値磁場、つまり(+--)から(---)のプロセスをプロットしている。

熱ゆらぎの影響はNd-Fe-B磁石でかなり大きく、300 Kでは核形成とデピンングのしきい値磁場が大幅に減少し、 E の依存関係が $T=0$ Kでの振舞いから変化する⁵¹). Fig. 23 (a)および(b)は、核形成の場合、しきい値磁場が磁壁の方向(NéelタイプかBlochタイプか)に依存していることを明確に示している。一方、デピンングのしきい値は磁壁のタイプにあまり依存しない。Blochタイプでの(+++)から(+--)のプロセスのしきい値磁場は、Néelタイプのしきい値磁場よりも大きく、これは交換相互作用の強さに起因すると考えられる。プロセス(+--)から(---)のしきい値磁場は、 $E < 0.4$ の場合、両タイプでほぼ同じで一定になっている。これらは、領域IIでの逆方向の磁化のデピンングによって決まる。デピンングプロセスのしきい値(右)も両タイプでほぼ同じで一定である。これらの場合、領域IIの磁気異方性の

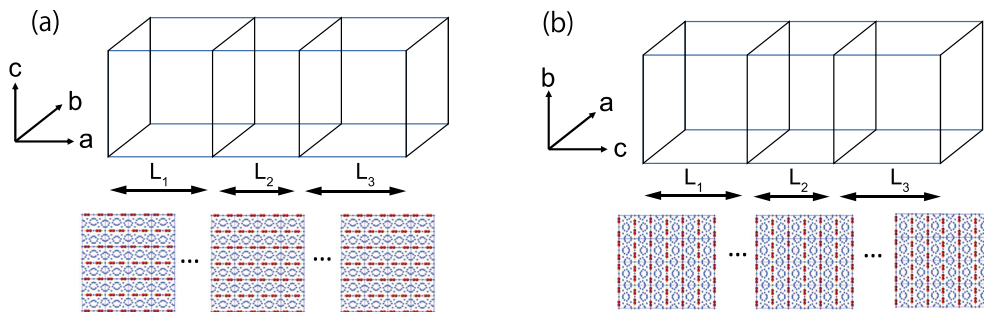


Fig. 22 Systems of two bulk hard magnets (regions I(left) and III(right)) and a boundary soft magnet (region II(middle)). (a) system A, in which a domain wall runs along the a-axis (Bloch wall), (b) system B, in which a domain wall runs along the c-axis (Néel wall). The lower crystal structure is a view from the b- (a-) axis for system A (B). (From reference [51]: modified.)

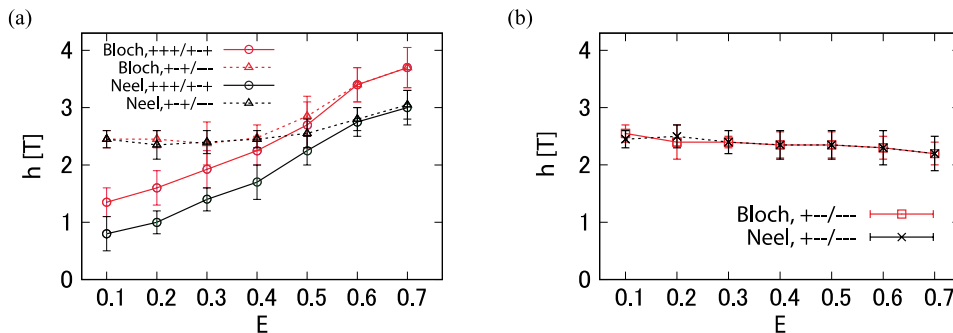


Fig. 23 (a) Threshold fields for nucleation from (+++) to (+--) (circles) and from (+--) to (---) (triangles) for Bloch and Néel domain walls at 300 K. (b) Threshold field for depinning from (+--) to (---) for Bloch (squares) and Néel (crosses) domain walls. Here, the temperature is 300 K, and $L_1 = L_2 = L_3 = 12$ (unit cells), and the ratio of exchange interactions of the soft and hard magnetic phases is 0.5 ($F = 0.5$). Parameter E is the ratio of the anisotropy energies of the soft and hard magnetic phases multiplied by F . (From reference [51]: modified.)

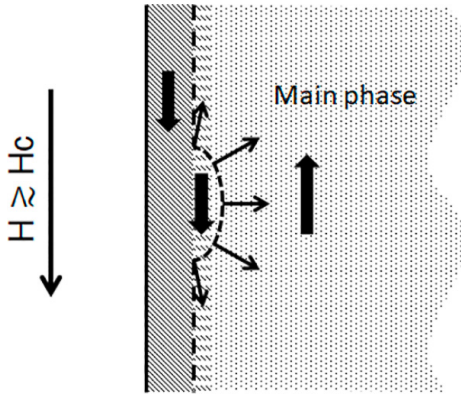


Fig. 24 Domain wall depinning as a surface nucleation.

強度の詳細によらず、領域 I または III の表面核形成が重要になる。核形成に必要な磁場は Bloch と Néel タイプの磁壁でほぼ同じである。

6.3 表面特性の影響

前の小節でみたように、磁壁のデピニングは、逆方向の磁化が隣接するハード磁性相に侵入するプロセスである (Fig. 24)。このプロセスでは、接触するソフト磁性相と外部磁場の影響下で表面核形成が発生する。外部磁場はハード磁性相全体に作用し、ソフト磁性相の影響は表面に作用する。そのため、表面の特性は磁石の保磁力に大きな影響を及ぼす⁹⁷⁾。

この小節では、表面の性質が保磁力にどのように影響するかを調べる。

ここでは、 $12 \times 12 \times 9$ ユニットセルで構成されるシステムを用いた。c 面と a 面の両方の表面の影響を調べた⁵²⁾。ここでは、(001) 面の c 軸に沿っては自由境界条件、a 軸および b 軸に沿っては周期境界条件を用い、c 面表面を修飾した場合の結果を示す。

c 面の表面 Nd 原子は、バルクの容易軸型とは対照的に、容易面型であることが指摘されている⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾。一方、表面の容易軸異方性は、Dy などの強い異方性原子の置換によって強化される場合がある^{7,101)}。そこで、次の 3 つの一般的な場合

について調査した。(1) 表面層の Nd 原子の異方性がゼロ、(2) 表面層の Nd 原子の異方性が容易面型、(3) 表面層の Nd 原子の異方性が 2 倍に強化された容易軸型、である。具体的には、表面の Nd 原子の異方性パラメータ ($\tilde{A}_2^0, \tilde{A}_4^0, \tilde{A}_6^0$) を次の 3 つに設定して保磁力を調べた。(1) Nd 原子に異方性がない： $\tilde{A}_2^0 = \tilde{A}_4^0 = \tilde{A}_6^0 = 0$ 、(2) Nd 原子が面内異方性を持つ： $\tilde{A}_2^0 = -\tilde{A}_4^0 < 0, \tilde{A}_4^0 = \tilde{A}_6^0 = 0$ 、ここで、 \tilde{A}_2^0 は負であり、大きさはバルクと同じオーダーとする⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾、そして (3) Nd 原子が 2 倍に強化された異方性を持つ： $\tilde{A}_2^0 = 2\tilde{A}_2^0, \tilde{A}_4^0 = 2\tilde{A}_4^0, \tilde{A}_6^0 = 2\tilde{A}_6^0$ 。

修飾層数 (n) への依存性も重要である。Fig. 25 (a) に、 n の定義を示す。Fig. 25 (b) に、 $T = 0.46T_c$ での磁化反転の 3 つの場合のしきい値磁場を n の関数として示す。この温度では、しきい値磁場は $T = 0$ の値^{52,97)} から大幅に減少している。また、単層 ($n = 1$) の場合には、熱揺らぎの効果のため修飾の影響はほとんどみられないが、 n が増加すると、効果が現れる。変更された層の厚さが活性化体積の大きさに匹敵する場合、つまり磁壁の幅の約半分 ($n \sim 3$) である場合、表面の異方性の変更が有意になると考えられる。このことから、表面層修飾は保磁力を高めるための有用な方法となると期待される。一般に、結晶粒表面の性質は保磁力を決定する非常に重要な要素であり、保磁力は、スパッタリング、熱処理、粒界拡散など、結晶粒表面修飾の手順に依存することが報告されている¹⁰¹⁻¹⁰³⁾。したがって、異方性の変更だけでなく、表面の粗さなども考慮に入れる必要があるが、それについては他の機会に報告する¹⁰⁴⁾。

7 グレインの集合としての磁石の保磁力

磁石はグレインで構成されており、この特徴を考慮して磁石の保磁力を調べる必要がある。磁石の集団的性質については、グレインの特性 (配列、サイズ、形状) の分布と、DDI を含むグレイン間の相互作用が重要な役割を果たす。

前の節でみたように、各グレインはそれ自身の保磁力をもつ。その保磁力は、上向きに磁化した状態から下向きへの変化の際のしきい値磁場 H_1 と、下向き磁化状態から上向きへの変化の際のしきい値磁場 H_2 によってモデル化できる。モデル化されたグレインを表すこのような単位要素は、ヒス

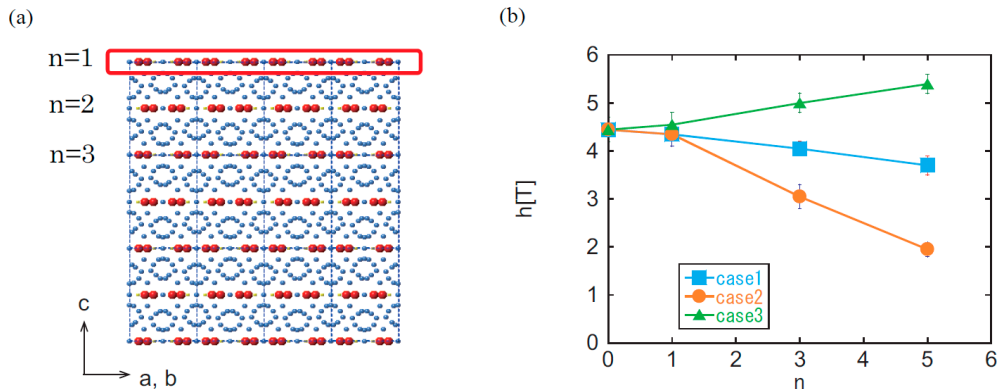


Fig. 25 (a) Surface modification of the c-plane with n layers. (b) n dependencies of the threshold fields in cases (1) - (3) of surface modification (see the text) for the (001) surface at $T = 0.46T_c$. (From reference [52]; modified.)

テロンと呼ばれる。大きな正の磁場で飽和状態（すべてのヒステロンが上向きに磁化）から磁場を減らしていくときの磁化プロセスを考える。その過程で、各ヒステロンは各 H_1 で反転し、総磁化は磁場とともに変化する。磁場 H_r で、磁場の減少を止め、そこから増加した場合、磁場がそのグレイン H_2 に達するまで、反転したヒステロンは下向き状態のままになる。したがって、 H_r からの逆プロセスでの総磁化 $M(H_r, H)$ は、 H_r に依存するヒステリシスを示す。これは、FORC (First order reversal curve) と呼ばれる。

ヒステロンが独立している場合、ヒステロンのアンサンブルは Preisach モデル⁵⁵⁾ と呼ばれる。そこで、 H_1 と H_2 の分布関数 $P(H_1, H_2)$ は、次の関係によって $M(H_r, H)$ から得られる。

$$P(H_1 = H_r, H_2) = \left. \frac{\partial^2 M(H_r, H)}{\partial H_r \partial H} \right|_{H=H_2} \quad (42)$$

グレイン間の相互作用がこの分布にどのように影響するかを研究することは興味深い問題である。相互作用の影響は、いわゆる moving Preisach モデル⁵⁹⁾ として平均場型解析の範囲で調べられているが、我々はこの依存関係を、拡張 Preisach モデル（相互作用する Preisach モデル）を作ることで研究を進めている。そこでは、グレインの配向、サイズ、および形状の分布の考慮が必要になる。これについては別の機会に報告する⁶⁰⁾。

8 まとめと考察

原子論的モデルを使用して、有限温度特性に関する研究をレビューしてきた。最初に、現在の材料の微視的性質を説明する原子論的ハミルトニアン（式(2)）を作成し。ここでは、Nd 原子の原子内電子構造 (Fig. 2) や原子間の交換相互作用を具体的設定した。次に、様々な熱平衡状態での量の温度依存性を求めた。次に、確率的 LLG 法 (Fig. 10) や Wang-Laudau MC アルゴリズムによる自由エネルギー形状法 (Fig. 13) を用い、ナノグレインの保磁力の温度依存性を定量的に求めた (Fig. 15)。そこでは熱ゆらぎによる保磁力の大幅な低下が見られた。そこで得られた値は、与えられた温度での保磁力の上限とみなせる。個々のグレインの磁化反転が実験的にも観察されており、プロセスに対する熱ゆらぎの影響が現実的な問題になっている。DDI の効果を、新しく開発された SCO 法によって研究した。また、5.2 節ではマルチドメイン構造を示す大きなグレインにおける保磁力のメカニズムも議論した。このように、マイクロスケールからナノスケールまでの保磁力を研究してきた。

最終的な目標は、巨視的スケールでの保磁力の研究である。磁石の場合、「巨視的」は単に大きなサイズを意味するのではない。実際、システムの単純な拡大は、上記のようにマルチドメイン状態を引き起こす。巨視的な磁石は、グレインの集合体で構成される。その集合体の保磁力を研究するには、グレイン間の相互作用の振る舞いを考慮に入れる必要がある。そのため、6.1 節で、ソフト磁性相からなる粒界相の影響を調べ、6.2 節で、サンドイッチ（ハード/ソフト/ハード）構造での核形成とデピニングのしきい値磁場の温度依存

性も調べた。さらに、6.3 節では、表面のいくつかの層の異方性エネルギーを変更することにより、表面修飾の効果を研究し、そのような変更が保磁力に大きな影響を与えることを明らかにした。グレイン間の相互作用に関するこれらの情報を用いて、7 節で、磁石の特性を与える FORC ダイアグラム^{56,57)} に対する相互作用の影響を研究するために、Preisach モデル^{59,60)} の拡張について議論した。

8.1 いくつかのスケールでの保磁力の見直し

いわゆるマルチスケールの視点から研究をまとめてみる。今回のレビューに示したように、保磁力の研究にはさまざまな尺度がある。磁力の主な物理的起源は、異方性エネルギーと交換エネルギーであり、これは、電子スケール (~1 Å) で第一原理計算によって研究され、2 節で現在のモデルについて紹介した。次のスケールは、単一のグレインのスケール (~20 nm) である。有限温度での単一の小さなグレインの保磁力は、このレビューで紹介した研究で初めて定量的に求められた。そこでわかったように、単純な小さなシステムでも、熱ゆらぎによる減少はかなり大きい。より大きなグレインでは、DDI が均一に磁化された状態を不安定にし、多磁区（迷路磁区）構造を生成する。実際、磁区は 100 nm を超えるサイズのグレインで観察されており、これは焼結磁石のグレインのサイズ（通常はマイクロメートル）より小さい。しかし、焼結磁石は依然として保磁力を示す。このような場合の保磁力に関する研究も紹介した。この問題は、将来、より注意深く研究する必要がある。最後に、巨視的なスケールでの保磁力、つまりグレインの集合体である磁石を考慮する必要がある。この規模では、DDI や隣接するサイトとの相互作用が保磁力に重要な役割を果たす。DDI の効果は反磁場効果として研究されてきたが、DDI の特殊な形態のため、効果はそれほど単純ではない。つまり、スピンの相対位置に応じて、DDI は負および正の磁場を生成する。隣接するサイトとの相互作用の効果は、磁壁のデピニングに関連して研究されており、多くの文献がある^{53,54,106,107)}。この現象は 6 節で概説した。このスケールでは、すべての影響を微視的に研究することは困難である。そこで、原子の第一原理アプローチを含む境界相の影響に関する研究の組み合わせ^{108,109)} と、相互作用する Preisach モデルなどのアンサンブル効果に関する研究を進め、磁石の保磁力を理解する必要がある。

最後に、数値計算について述べる。今回の研究では熱効果を適切に研究するために、原子論的モデルに対して SLLG 法、自由エネルギー地形 MC 法、および修正 SCO 法を用いた。現在の計算能力では、50 nm のサイズまでの原子論的モデルを使用できる。これは、単一のグレインまたはいくつかのグレインを含むことができる範囲である。さらなる研究のために、粗視化モデルを導入する必要がある。本研究の原子論的モデルといわゆるマイクロマグネティックシミュレーション (LLG 方程式) で使用される連続磁化モデルとの関係は重要な問題である。3.3 節で紹介したように、特定の温度での交換スティフネス定数と異方性エネルギーを取得することにより、連続磁化モデルを作ることができる。しかし、

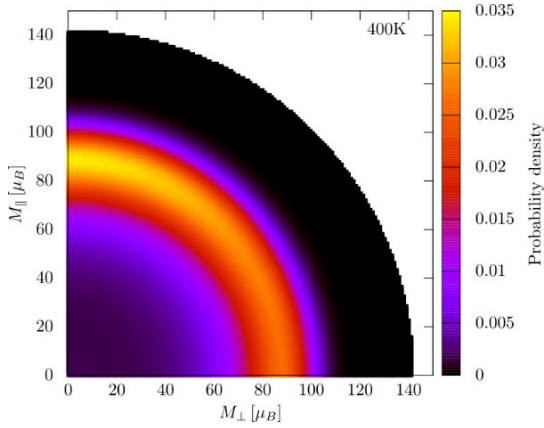


Fig. 26 (a) Effective potential energy as a function of magnetization (M_{\perp}, M_{\parallel}) of a unit cell at $T = 400$ K. Distribution of magnetization is peaked at around $90 \mu_B$ on the c-axis M_{\parallel} .

熱ゆらぎを使って直接シミュレーションを行うには、局所変数からなるモデルを導入する必要がある。そこで、繰り込み解析として、可変長の粗視化磁化の導入を試みた。そこでは磁化状態密度分布を Wang-Landau 法によって得た。

磁化分布 $P(M)$ は次の式で与えられる。

$$P(M) \propto e^{-\beta E_{\text{self}}(M)} = \int_{\text{microconfigurations}} e^{-\beta \mathcal{H}} \times \delta\left(M - \sum_i \mathcal{S}_i\right) \quad (43)$$

この可変長磁化を用いると、系のハミルトニアンは次のように近似できる。

$$\mathcal{H}_M = -\sum_{i,j} J_{ij} M_i \cdot M_j + \sum_i E_{\text{self}}(M_i) \quad (44)$$

Fig. 26 に見られるように、孤立した1個のユニットセルの磁化は約 $90 \mu_B$ である。しかし、強磁性相互作用によって結合された多数のユニットセルからなる結晶では、ユニットセルの磁化は、それらの間の相互作用によって約 $116 \mu_B$ に増加することがわかり、これは実験値と一致する。原子論的なハミルトニアンでの計算で得られた物理量の値を再現するためには、調べようとしている量に応じて、繰り込まれたパラメータの調整が必要となる。その詳細は研究中である。

実時間ダイナミクスの場合、詳細釣り合いを使用する従来の MC 法では不十分であり、LLG タイプの実時間ダイナミクスが必要である。我々は DDI を使用したシステムの計算を高速化するために SCO アルゴリズムを導入したが、そこでは詳細釣り合いによって与えられる関係を用いているため、SCO 法の LLG 方程式への適用性は不明である。そこで、スピンの歳差運動などの実際のダイナミクスを正しくシミュレートする、いわゆる時間定量化 MC 法を開発した¹¹⁰⁾。これらの技術の開発は、さらなる研究にとって重要になる。

謝 辞

著者等は、Roy Chantrell, Bernard Barbara, Dominique Givord, Alexandru Stancu, Thomas Schrefl, Dieter Suess, Nora Dempsey 教授、や ESICMM のメンバーとの、有益な議論に感謝する。ここで紹介した研究は、文部科学省の元素戦略磁性材料研

究拠点（課題番号 JPMXP0112101004）、およびスーパーコンピュータ富岳の研究促進のための文部科学省プログラム (DPMSD, プロジェクト ID : hp200125) の支援を受けた。また、文部科学省の科学研究費助成事業 C (No. 18K03444, 20K03809, 20K05311) によっても部分的に支援された。数値計算は、東京大学 ISSP の物質・材料研究機構（数値材料シミュレーター）のスーパーコンピュータや京都大学 (ACCMS)、九州大学 (RIIT) で実行した。

Appendix A 本研究で用いた

Nd₂Fe₁₄B の交換定数と磁気モーメント

今回の研究では Akai-KKR (MACHIKANEYAMA)¹¹¹⁾ によって取得された交換パラメータを使用した。この方法では、室温での実験格子定数²⁾を用いリヒテンシュタイン法⁶⁵⁾で交換結合定数を求めている。具体的な交換結合定数のリストは元論文¹¹²⁾の補足資料1に与えた。そのリストの「Atom positions」の最初の列はユニットセル内の原子につけた通し番号であり、次の3つの列は原子の位置を示す。最後の2列は、各原子のタイプとスピンモーメント (μ_B) を示している。「Exchange data」では、スピンの大きさとその間の交換定数を次のように与えている。最初の列 (bond) は、結合に付けた通し番号で、2列目と3列目は、結合によって接続される原子番号 (atom1, atom2) である。次の3つの列 (cell) は、atom2 が存在するユニットセルの位置を示す。たとえば、(0.0000 0.0000 -1.000) は、spin2 が atom1 の存在するメインユニットセルの下にユニットセルにあることを意味する。最後の2列には原子間の距離と交換相互作用が meV 単位で示されている。

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Hirosawa: J. Mater. Res., **3** (1988) 45-54.
- 2) J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton, et al.: Phys. Rev. B, **29** (1984) 4176-4187(R).
- 3) S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, et al.: J. J. Appl. Phys., **24** (1985) L803-L805.
- 4) A. V. Andreev, A. V. Deryagin, N. V. Kudrevatykh, et al.: Sov. Phys. JETP, **63** (1986) 608-612.
- 5) H. Kronmüller: Phys. Status Solidi B, **144** (1987) 385-396. H. Kronmüller, K. D. Durst, M. Sagawa: J. Magn. Magn. Mater., **74** (1988) 291-302.
- 6) J. F. Herbst, Rev. Mod. Phys., **63** (1991) 819.
- 7) S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, et al.: J. Appl. Phys., **59** (1986) 873-879.
- 8) O. Yamada, H. Tokuhara, F. Ono, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **54** (1986) 585-586. O. Yamada, Y. Ohtsu, F. Ono, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **70** (1987) 322-324.
- 9) N. V. Mushnikov, P. B. Terent'ev, E. V. Rosenfel'd: The Physics of Metals and Metallography, **103** (2007) 39-50.
- 10) X. C. Kou, R. Grössinger, G. Hilscher, et al.: Phys. Rev. B, **54** (1996) 6421-6429.

- 11) C. Piqué, R. Burriel, J. Bartolomé: *J. Magn. Magn. Mater.*, **154** (1996) 71-82.
- 12) Z. D. Zhang, X. C. Kou, F. R. de Boer, et al.: *J. Alloys Comp.*, **274** (1998) 274-277.
- 13) C. Chacon, O. Isnard, S. Miraglia: *J. Alloys Compd.*, **283** (1999) 320-326.
- 14) S. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, et al.: *Scripta Materialia*, **154** (2018) 259-265.
- 15) S. Sugimoto: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (2011) 064001(1-11).
- 16) S. Hirose, M. Nishino, S. Miyashita: *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (2017) 013002(1-12).
- 17) H. Kronmüller M. H, F ähnlé: *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*. Cambridge University Press (2003).
- 18) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, et al.: *Acta Materialia*, **61** (2013) 6622-6634.
- 19) T. Akiya, J. Liu, a, H. Sepehri-Amin, et al.: *Scripta Materialia*, **81** (2014) 48-51.
- 20) L. Néel: *Ann. Geophys.*, **5** (1949) 99-136. W. F. Brown Jr: *Phys. Rev.*, **130** (1963) 1677-1686. J. Kurkijarvi: *Phys Rev B.*, **6** (1972) 832-835.
- 21) J. L. García-Palacios, F. J. Lázaro: *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 14937-14958.
- 22) M. Nishino, S. Miyashita: *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 134411(1-13).
- 23) Y. Toga, M. Matsumoto, S. Miyashita, et al.: *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 174433(1-9).
- 24) Y. Toga, M. Nishino, S. Miyashita, et al.: *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 054418(1-10).
- 25) M. Nishino, Y. Toga, S. Miyashita, et al.: *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 094429(1-7).
- 26) Q. Gong, M. Yi, R. F. L. Evans, et al.: *Phys. Rev. B.*, **99** (2019) 214409(1-11).
- 27) Q. Gong, M. Yi, B.-X. Xu: *Phys. Rev Materials*: **3** (2019) 084406(1-13).
- 28) Q. Gong, M. Yi, R. F. L. Evans, et al.: *Mater. Res. Lett.*, **8** (2020) 89-96.
- 29) M. Nishino, S. Miyashita: *Phys. Rev. B*, **100** (2019) 020403(R)(1-5).
- 30) T. Hinokihara, M. Nishino, Y. Toga, et al.: *Phys. Rev. B*, **97** (2018) 104427(1-8).
- 31) D. Givord, M. Rossignol, V. M. T. S. Barthém: *J. Magn. Magn. Mater.*, **258-259** (2003) 1-5.
- 32) P. Gaunt: *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 4129-4132.
- 33) D. Givord, Q. Lu, M. F. Rossignol, et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **83** (1990) 183-188.
- 34) D. Givord, A. Lienard, P. Tenaud, et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **67** (1987) L281-L285.
- 35) S. Bance, J. Fischbacher, A. Kovacs A, et al.: *JOM.*, **67** (2015) 1350-1356.
- 36) J. Fischbacher, A. Kovacs, H. Oezelt, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **111** (2017) 072402(1-5).
- 37) J. Fischbacher, A. Kovacs, M. Gusenbauer, et al.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51** (2018) 193002(1-17).
- 38) M. Nishino, I. E. Uysal, T. Hinokihara, et al.: *Phys. Rev. B*, **102** (2020) 020413(R)(1-5).
- 39) R. Dittrich, T. Schrefl, D. Suess, et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **250** (2002) 12-19. E. W, W. Ren, E. Vanden-Eijnden: *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 164103(1-8).
- 40) Y. Toga, S. Miyashita, A. Sakuma, et al.: *npj Comput Mater*, **6** (2020) 67 (1-7).
- 41) F. Wang, D. P. Landau: *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 2050-2053.
- 42) S. Okamoto, R. Goto, N. Kikuchi, et al.: *J. Appl. Phys.*, **118** (2015) 223903.
- 43) M. Suzuki, A. Yasui, Y. Kotani, et al.: *Acta Materialia*, **106** (2016) 155-161. Y. Kotani, Y. Senba, K. Toyoki, et al.: *Journal of Synchrotron Radiation*, **25** (2018) 1444-1449. D. Billington, K. Toyoki, H. Okazaki, et al.: *Phys. Rev. Materials.*, **2** (2018) 104413 (1-8). M. Suzuki, K.-J. Kim, S. Kim, et al.: *Applied Physics Express*, **11** (2018) 036601 (1-4).
- 44) T. Hinokihara, S. Miyashita: *Phys. Rev. B.*, **103** (2021) 054421(1-9).
- 45) A. Sakuma, S. Tanigawa, M. Tokunaga: *J. Magn. Magn. Mater.*, **84** (1990) 52-58.
- 46) H. Kronmüller, D. Goll.: *Physica B: Condensed Matter*, **319** (2012) 122-126.
- 47) D. I. Paul: *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 1649-1654.
- 48) A. Sakuma: *J. Magn. Magn. Mater.*, **88** (1990) 369-375.
- 49) S. Mohakud, S. Andraus, M. Nishino, et al.: *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 054430 (1-14).
- 50) S. C. Westmoreland, R. F. L. Evans, G. Hrkac, et al.: *Scr. Mater.*, **148** (2018) 56-62.
- 51) I. E. Uysal, M. Nishino, S. Miyashita: *Phys. Rev. B*, **101** (2020) 094421(1-9).
- 52) M. Nishino, I. E. Uysal, S. Miyashita: *Phys. Rev. B.*, **103** (2021) 014418(1-9).
- 53) J. Fujisaki, A. Furuya, Y. Uehara, et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **50** (2014) 7100704(1-4).
- 54) S. Bance, H. Oezelt, T. Schrefl T, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 182408(1-5).
- 55) F. Preisach: *Z. Phys.*, **94** (1935) 277-301.
- 56) I. D. Mayergoyz: *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 1518-1521. C. R. Pike, C. A. Ross, R. T. Scalettar, et al.: *Phys. Rev. B.*, **71** (2005) 134407 (1-12).
- 57) T. Yomogita, S. Okamoto, N. Kikuchi, et al.: *J. Mag. Mag. Matt.*, **447** (2018) 110-115. S. Okamoto, K. Miyazawa, T. Yomogita, et al.: *Acta Mater.*, **178** (2019) 90-98. K. Miyazawa, S. Okamoto, T. Yomogita, et al.: *Acta Mater.*, **162** (2019) 1-9.
- 58) F. Matau, V. Nica, P. Postolache, et al.: *J. Archaeological Science*, **40** (2013) 914-925.

- 59) E. Della Torre: IEEE Trans. Audio Electroacoust., **14** (1966) 86-92. C. I. Dobrota, A. Stancu: J. Phys. Condens. Matter., **25** (2013) 035302 (1-6).
- 60) S. Miyashita, in preparation.
- 61) A. J. Freeman, R. E. Watson: Phys. Rev., **127** (1962) 2058-2075.
- 62) T. Miyake, H. Akai: J. Phys. Soc. Jpn., **87** (2018) 041009 (1-10).
- 63) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, et al.: Phys. Rev. B., **38** (1988) 620-633.
- 64) Y. Miura, H. Tsuchiura, T. Yoshioka: J. Appl. Phys., **115** (2014) 17A765 (1-3).
- 65) A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **67** (1987) 65-74.
- P. Asselin, R. F. L. Evans, J. Barker, et al.: Phys. Rev. B., **82** (2010) 054415.
- 67) R. Sasaki, D. Miura, A. Sakuma: Appl. Phys. Exp., **8** (2015) 043004 (1-4). D. Miura, R. Sasaki, A. Sakuma: Appl. Phys. Exp., **8** (2015) 113003 (1-4).
- 68) K. D. Durst, H. Kronmüller: J. Magn. Mag. Mater., **59** (1986) 86-94.
- 69) A. Meo, R. Chepulskyy, D. Apalkov, et al.: J. Appl. Phys., **128** (2020) 073905 (1-8).
- 70) M. Nishino, I. E. Uysal, T. Hinokihara, S. Miyashita: AIP Advances, **11** (2021) 025102 (1-7).
- 71) Y. Zhu, M. R. McCartney: J. Appl. Phys., **84** (1998) 3267-3272. S. J. Lloyd, J. C. Loudon, P. A. Midgley: Journal of Microscopy., **207** (2002) 118-128. M. Beleggia, M. A. Schofield, Y. Zhu, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **310** (2007) 2696-2698.
- 72) S. Chikazumi: Physics of Ferromagnetism, International Series of Monographs on Physics, Oxford University Press, Oxford, New York, (1997).
- 73) D. Hinzke, U. Nowak, R. W. Chantrell, et al.: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 082507 (1-3).
- 74) J. P. Bick, K. Suzuki, E. P. Gilbert, et al.: Appl. Phys. Lett., **103** (2013) 122402 (1-4).
- 75) K. Ono, N. Inami, K. Saito, et al.: J. Appl. Phys., **115** (2014) 17A714 (1-3).
- 76) H. Naser, C. Rado, G. Lapertot, et al.: Phys. Rev. B., **102** (2020) 014443.
- 77) Y. Toga, S. Doi.: unpublished. (2019)
- 78) T. Fukazawa, H. Akai, Y. Hirashima, et al.: J. Mag. Mag. Mat., **469** (2019) 296-301.
- 79) R. Kubo, K. Tomita: J. Phys. Soc. Jpn., **9** (1954) 888-919. R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn., **12** (1957) 570-586. S. Miyashita, T. Yoshino, A. Ogasahara: J. Phys. Soc. Jpn., **68** (1999) 655-661. H. Ikeuchi, H. De Raedt, S. Bertaina, et al.: Phys. Rev. B., **95** (2017) 024402 (1-10).
- 80) E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth: Phil. Trans. R. Soc. A., **240** (1948) 599-642.
- 81) P. A. Rikvold, H. Tomita, S. Miyashita, et al.: Rev. E., **49** (1994) 5080-5090.
- 82) S. Hirosawa, K. Tokuhara, Y. Matsuura, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **61** (1986) 363-369.
- 83) M. Grönonefeld, H. Kronmüller: J. Magn. Magn. Mater., **80** (1989) 223-228.
- 84) A. W. Appel: SIAM J. Sci. Stat. Comput., **6** (1985) 85-103. J. Barnes, P. Hut: Nature (London), **324** (1986) 446-449. J. Carrier, L. Greengard, V. Rokhlin: SIAM J. Sci. Stat. Comput., **9** (1988) 669686. J. Makino: J. Comput. Phys., **87** (1990) 148-160. T. Darden, D. York, L. Pedersen: J. Chem. Phys., **98** (1993) 10089-10092. U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, et al.: Chem. Phys., **103** (1995) 8577-8593. E. Luijten, H. W. Blöte: Int. J. Mod. Phys. C., **06** (1995) 359-370. D. Hinzke, U. Nowak: J. Magn. Mag. Mater., **221** (2000) 365-372.
- 85) C. H. Mak: J. Chem. Phys., **122** (2005) 214110 (1-6). M. Sasaki, F. Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn., **77** (2008) 024004 (1-5). M. Sasaki: Phys. Rev. E., **82** (2010) 031118 (1-10).
- 86) K. Fukui, S. Todo: J. Comput. Phys., **228** (2009) 2629-2642.
- 87) S. Bance, B. Seebacher, T. Schrefl, et al.: Appl. Phys., **116** (2014) 233903 (1-7).
- 88) R. Ramesh, G. Thomas, B. M. Ma: J. Appl. Phys., **64** (1988) 6416-6423.
- 89) K. Uestuener, M. Katter, W. Rodewald: IEEE Trans. Magn., **42** (2000) 2897-2899.
- 90) T. Fukada, M. Matsuura, R. Goto, et al.: Mater. Trans., **53** (2012) 19671971 (2012).
- 91) S. C. Westmoreland, C. Skelland, T. Shoji, et al.: J. Appl. Phys., **127** (2020) 133901 (1-7).
- 92) R. Friedberg, D. I. Paul: Phys. Rev. Lett., **34** (1975) 1234-1237.
- 93) A. L. Wysocki, V. P. Antropov: J. Magn. Magn. Mater., **428** (2017) 274-286.
- 94) T. Pramanik, A. Roy, R. Dey, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **437** (2017) 72-77.
- 95) Y. Feng, J. Liu, T. Klein, et al.: J. Appl. Phys., **122** (2017) 123901 (1-8).
- 96) T. Nakamura, A. Yasui, Y. Kotani, et al.: Appl. Phys. Lett., **105** (2024) 202404 (1-4).
- 97) C. Mitsumata, H. Tsuchiura, A. Sakuma: Appl. Phys. Exp., **4** (2011) 113002 (1-3).
- 98) H. Moriya, H. Tsuchiura, A. First. Sakuma: J. Appl. Phys., **105** (2009) 07A740 (1-3).
- 99) S. Tanaka, H. Moriya, H. Tsuchiura, et al.: J. Appl. Phys., **109** (2011) 07A702 (1-3).
- 100) Y. Toga, T. Suzuki, A. Sakuma: J. Appl. Phys., **117** (2015) 223905 (1-6).
- 101) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, et al.: IEEE Trans. Mag., **41** (2005) 3844-3046. K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, et al.: IEEE Trans. Magn., **42** (2006) 2909-2911.

- 102) S. Hirosawa, K. Tokuhara, M. Sagawa: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1359-1361.
- 103) T. Fukasawa, S. Hirosawa: J. Appl. Phys., **104** (2008) 013911 (1-6).
- 104) M. Nishino, S. Miyashita in preparation.
- 105) T. Yomogita, N. Kikuchi, S. Okamoto, et al.: AIP Advance, **9** (2019) 125052(1-4). T. Yomogita, S. Okamoto, N. Kikuchi, et al.: Acta Mater. (2020) to be published.
- 106) J. Lui, H. Seperi-Amin, T. Ohkubo, et al.: Acta Mater., **61** (2013) 5387-5399.
- 107) J. Li, X. Tang, H. Seperi-Amin, et al.: Acta Mater., **199** (2020) 288-296.
- 108) N. Tsuji, H. Okazaki, W. Ueno, et al.: Acta Mater., **154** (2018) 25-32.
- 109) Y. Gohda: Science and Technology of Advanced Materials, **22**:1 (2021) 113-123, DOI: 10.1080/14686996.2020.1859339.
- 110) T. Hinokihara, Y. Okuyama, M. Sasaki, et al.: arXiv:1811.00237.
- 111) AkaiKKR (Machikaneyama). <http://kkriissp.u-tokyo.ac.jp>.
- 112) S. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, et al. Science and Technology of Advanced Materials to be published, (2021) DOI: 10.1080/14686996.2021.1942197.