

Kronmüller 式とランダウ理論 -自由エネルギー地形による保磁力表現 (1)-

三俣千春、小嗣真人
(東京理科大)

Kronmüller formula and Landau theory -expression for coercivity using free energy landscape (1) -

C. Mitsumata, and M. Kotsugi
(Tokyo Univ. of Science)

1 はじめに

ランダウ理論では秩序変数の関数として自由エネルギーを記述し、エネルギー極小状態を決定する。エネルギー極小状態は外場の影響で変化するが、これに追従して変化する秩序変数の追跡によって系の相転移などを解析する。磁性材料の場合、系の磁化が秩序変数となるので、磁化反転などの現象にランダウ理論を利用することが可能である。

磁性材料の特性を表す典型的な指標として保磁力が上げられる。保磁力機構については未解明な部分が多く残されているが、現象論的には以下の Kronmüller 式がその特徴を良く表現している。 $H_c = \alpha H_k - N_d M_s$ 、ここで、 H_c, H_k, N_d, M_s はそれぞれ保磁力、異方性磁場、反磁場係数および飽和磁化である。 α は減衰係数で $0 < \alpha \leq 1$ の範囲となっている。多くの実用材料では $\alpha \sim 0.3$ 程度であり、 H_k とは大きな隔りがある。 α の解析は micro-magnetics の手法で行われてきたが、保磁力機構の解析と併せてさらなる理解が必要と考えられる。ここでは、ランダウ理論を用いて Kronmüller 式の導出を行い、保磁力機構について考える。

2 結果および考察

磁性材料の自由エネルギーは全磁気モーメント m の関数として $F(m) = U(m) - k_B T S(m)$ で表される。 U, k_B, T, S はそれぞれ内部エネルギー、Boltzman 定数、温度、エントロピーである。全磁気モーメントは系の体積と磁化を V および M として $m = VM/4\pi$ である。Kronmüller 式は陽に温度を含まないので、以下では $T = 0$ として議論を進める。自由エネルギーの極小条件は、 $\partial F/\partial m = 0$ を満足する m で決定される。ここで外部磁場 H_{app} の影響を考慮するために Zeeman エネルギー $-mH_{app}$ を自由エネルギーに加える。解析対象を $m > 0 \rightarrow m < 0$ の磁化反転とし、外部磁場は $H_{app} < 0$ と考える。よって外部磁場を印加した時の磁化反転の条件は、 $m > 0$ の領域にエネルギー極小状態が存在しないことを意味する。これを式に表すと、 $\partial(U(m) - mH_{app})/\partial m \geq 0$ となる。同式を外部磁場に対して整理すると、 $\partial U(m)/\partial m \geq H_{app}$ となるので、自由エネルギー地形の傾斜の最小値よりも小さくなる H_{app} が反転磁場であり、等式の条件が保磁力 H_c を与える。具体的な内部エネルギーの形として、

$$U_1(m) = K_u V \left(1 - \frac{m^2}{m_s^2}\right) + \frac{2\pi N_d}{V} m^2 \quad (1)$$

$$U_2(m) = \frac{K_u V}{\sigma^4 m_s^4} m^4 - 2 \left(\frac{K_u V}{\sigma^2 m_s^2} - \frac{\pi N_d}{V}\right) m^2 + K_u V \quad (2)$$

を考える。 U_1 は一斉磁化回転となる SW 模型、 U_2 は二重極小状態を持つエネルギー地形で、残留磁化状態 m_r においてエネルギー極小となる関数である。ここで σ は角型比 (m_r/m_s) を示す。二つの場合ともに磁気異方性 K_u によってエネルギー障壁高さが規定されていると仮定する。これらを用いて保磁力を計算した結果は以下となる。

$$H_{c1} = \frac{2K_u V}{m_s} - \frac{4\pi N_d m_s}{V} = H_k - H_d M_s \quad (3)$$

$$H_{c2} = \sqrt{\frac{64\sigma^4 m_s^4}{27K_u V} \left(\frac{K_u V}{\sigma^2 m_s^2} - \frac{\pi N_d}{V}\right)^3} = \sqrt{\frac{16\sigma^4}{27H_k} \left(\frac{H_k}{\sigma^2} - \frac{N_d M_s}{2}\right)^3} \approx \frac{4}{\sqrt{27}} \left(\frac{1}{\sigma} H_k - \frac{3\sigma}{4} N_d M_s\right) \quad (4)$$

これらを Kronmüller 式の形に整理し直すと、 H_{c1} では $\alpha = 1$ 、 H_{c2} では $\alpha < 1$ であることを示すことができる¹⁾。

References

- 1) C. Mitsumata and M. Kotsugi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, under review.

保磁力の温度依存性とエントロピー -自由エネルギー地形による保磁力表現 (2)-

三俣千春、小嗣真人
(東京理科大)

Temperature dependence of coercivity and entropy -expression for coercivity using free energy landscape (2) -

C. Mitsumata, and M. Kotsugi
(Tokyo Univ. of Science)

1 はじめに

ランダウ理論を用いた自由エネルギー地形の解析から、磁性材料の保磁力を表現する方法について検討を行った。その結果、磁化反転に必要な磁場の大きさは自由エネルギー地形の傾斜に依存することが明らかとなった。自由エネルギー地形は磁化過程に影響されるので、保磁力の大きさにも違いが表れることが分かった。これらの結果を利用して、保磁力の温度依存性について検討を行った。

2 結果および考察

ランダウ理論では秩序変数の関数として自由エネルギーが表現され、その極小条件を与える秩序変数が系の状態として実現される。磁性材料の場合、秩序変数は磁化によって表現可能なことから、磁化反転も系の安定状態から決定できる。系の安定条件は自由エネルギーの微分で評価されるが、エネルギーを磁化で微分することは有効磁場を計算することに他ならない。系の自由エネルギーは $F(m) = U(m) - k_B T S(m)$ で与えられる。ここで U, T, S はそれぞれ内部エネルギー、温度、エントロピーである。また、 k_B は Boltzmann 定数を表す。ここでは、 U が二重極小曲線であると考えて、

$$U(m) = \frac{K_u V}{\sigma^4 m_s^4} m^4 - 2 \left(\frac{K_u V}{\sigma^2 m_s^2} - \frac{\pi N_d}{V} \right) m^2 + K_u V \quad (1)$$

とする。 $K_u, V, \sigma, N_d, m(m_s)$ はそれぞれ磁気異方性エネルギー、系の体積、角型比、反磁場係数、全磁気モーメント（飽和）を示す。ここで、具体的にエントロピーを計算するため、以下の仮定をする。磁性材料の磁気異方性が非常に強く、磁化は Ising 模型の様に正負の2状態のみであると考え。すると、系のエントロピーは、

$$S(m) = \phi \left(1 - \frac{m^2}{m_s^2} \right) \quad (2)$$

のように計算できる。この仮定は磁化反転確率が Gauss 分布に従うと考えるものである。ここで ϕ は比例定数である。

以上の関数を用いて保磁力 H_c を計算する。 H_c は自由エネルギー地形の傾斜から計算されるので、 $|\partial F / \partial m|$ の最大値を求める。

$$H_c = \left| \frac{\partial F(m)}{\partial m} \right|_{m=m_c} \quad (3)$$

ただし、

$$m_c = \sqrt{\frac{\sigma^4 m_s^4}{6K_u V} \left(\frac{2K_u V}{\sigma^2 m_s^2} - \frac{2\pi N_d}{V} - k_B T \frac{\phi}{m_s^2} \right)} \quad (4)$$

である。係数を整理して γ とすれば、

$$H_c \sim \sqrt{(1 - \gamma T)^3} \quad (5)$$

となり、 $-T^{3/2}$ の関数形で保磁力が温度上昇とともに低下する結果が示された¹⁾。

温度依存性は内部エネルギーおよびエントロピーの関数形に依存し、例えば $P(m) \sim e^{-\phi m}$ の形 (Poisson 分布) に磁化反転確率を制御可能であれば保磁力が温度依存しない系を実現可能である。

References

- 1) C. Mitsumata and M. Kotsugi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, under review.

六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ で発現する アンチフェロ成分を持つ磁気相の磁気構造解析

田中誠也¹, 丸山健一¹, 鬼柳亮嗣², 中尾朗子³, 森山健太郎³, 石川喜久³, 内海重宜¹

(公立諏訪東京理科大学大学院¹, 日本原子力研究開発機構², 一般財団法人総合科学研究機構³)

Magnetic structure analysis of magnetic phase with antiferro component appearing in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$

S. Tanaka¹, K. Maruyama¹, R. Kiyanagi², A. Nakao³, K. Moriyama³, Y. Ishikawa³, S. Utsumi¹

(Suwa Univ. of Sci¹, J-PARC Center, JAEA², CROSS³)

はじめに

我々はこれまでに、中性子回折および磁化測定により M 型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ が Sc 濃度 x および温度 T で発現する磁気相を示す x - T 磁気相図を作製した。これによると、 $x \geq 0.06$ で磁気モーメントが角度配列したヘリカル磁性が発現する。ヘリカルの回転角 ϕ は x の増加とともに大きくなり、 $x \geq 0.19$ で $\phi = 180^\circ$ に達しアンチフェロ成分を持つ磁性相が発現する。本研究の目的は、中性子回折測定データの解析により $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のアンチフェロ成分を持つ磁気相の結晶および磁気構造を決定することである。

実験方法

試料にはフラックス法により育成した Sc 濃度 $x=0.193$ の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶を用いた。J-PARC の材料・生命科学実験施設 (MLF) の BL18 に設置された TOF-Laue 単結晶中性子回折計 SENJU を用いて、6 K で中性子回折測定を行った。結晶および磁気構造解析はソフトウェア JANA2020 を用いて実施した。

実験結果

図 1 に 6 K における $x=0.193$ 結晶の構造因子の実測値 (F_{obs}) と計算値 (F_{cal}) の比較を示す。両者は良く一致し、 R 因子は結晶因子で 9%, 磁気因子で 15% であった。結晶構造解析の結果、 $x=0.193$ 結晶では Sc は Octahedral サイト ($4f_2$) を多く置換することが示された。図 2 に、解析の結果得られた $x=0.193$ 結晶の磁気構造を示す。比較のために $x=0$ 結晶のフェリ磁気構造も示す。 $x=0$ 結晶のフェリ磁気構造では c 軸方向に向いていた磁気モーメントは、 $x=0.193$ 結晶ではほぼ ab 面に横たわるが、わずかに c 軸成分を持つスピncyant 磁気構造であることが分かった。Fe2-Fe5 の磁気モーメントのなす角度に着目すると、 $x=0$ 結晶では 0° であったが、 $x=0.193$ 結晶では 115° となった。Sc の $4f_2$ への強いサイトプレファレンスにより、Fe2-Fe5 間の超交換相互作用が相対的に強化されたため、スピncyant 磁気構造が発生したと考えられる。

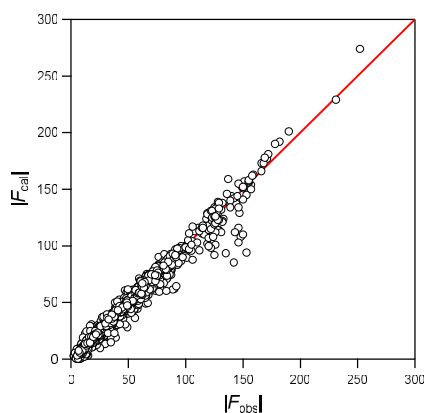


図 1 Sc 濃度 $x=0.193$ の結晶および磁気構造因子 $|F_{\text{obs}}|$ と $|F_{\text{cal}}|$ の比較。

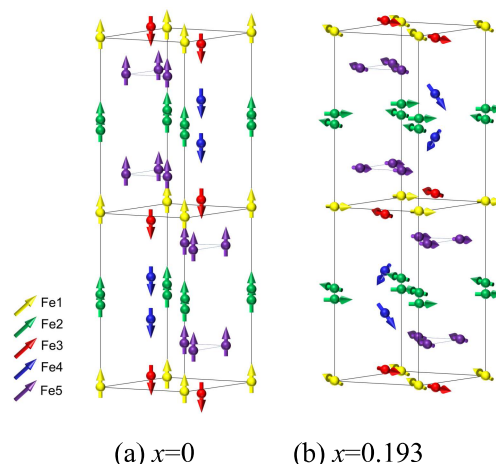


図 2 Sc 濃度 (a) $x=0$, (b) $x=0.193$ の磁気構造。

謝辞 中性子回折実験は、J-PARC の MLF のユーザープログラム (課題番号 2018B0073, 2019A0211, 2019B0098, 2020A0034) の下で行われた。

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトの熱処理による Co 置換サイト分布の制御

有本将吾、和氣剛、田畑吉計、中村裕之
(京都大学)

Control of Co distribution by heat treatment in La-Co co-substituted M-type Sr ferrite

S. Arimoto, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura
(Kyoto University)

研究目的

M 型 Sr フェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ は Fe^{3+} ($3d^5, S=5/2$) が磁性を担うフェリ磁性体であり、低価格・化学的に安定・資源的に豊富などの理由から永久磁石の母材として用いられている。この物質は Fe^{3+} の一部を Co^{2+} で置換し、電荷補償のため Sr^{2+} の一部を La^{3+} で置換することで異方性が向上することが知られている¹⁾(La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト)。最近、Co の最優先置換サイトは四面体配位の $4f_1$ (2a と 12k にも分布) であり、また $4f_1$ サイトの Co のみが一軸異方性の増強に寄与することが明らかになっている²⁾。第一原理計算によると、 $4f_1$ 、2a、12k への Co の占有エネルギー差は合成温度程度で接近しており³⁾、熱処理による Co の分布状況の変化が期待できる。Co は供給不安のある元素であり、Co を $4f_1$ に集中させることができれば、より有効的に活用できる。本研究では、熱処理による Co の分布変化を通じた磁気異方性の変化について調査した。

実験方法

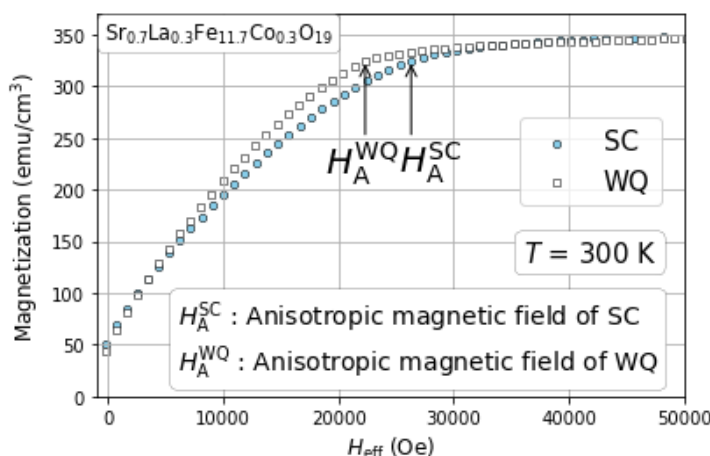
$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の多結晶試料を固相反応法により合成した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.99%)、 SrCO_3 (99.9%)、 La_2O_3 (99.99%)、 Co_3O_4 (99.9%)を、化学量論組成となるように秤量し、乾式で 1 h 混合、ペレットに成形し、焼成温度 1300 °C、焼成雰囲気中の酸素分圧 1 atm で 12 h 保持した。数回の粉碎混合焼結を繰り返し、最終的には 200 °C/h で徐冷した(SC)。また、酸素分圧 1 atm 雰囲気下で 1000 °C で焼鈍し、水冷による急冷処理を行った(WQ)。XRD、WDX により相同定を行い、磁化測定には、磁場中配向試料を用いた。磁化困難軸(磁場配向方向と垂直方向)に対し磁場を印加して SQUID 磁束計(Quantum Design 社 MPMS)を用いて磁化曲線を測定した($T=5\text{-}300\text{ K}$, $H=0\text{-}7\text{ T}$)。

実験結果

【図】に SC 試料と WQ 試料の磁化困難方向の磁化曲線を示す。SC と WQ の組成は同じであるが、磁化曲線の挙動は一致しなかった。SPD 法により異方性磁界を見積もったところ、WQ では $H_A^{\text{WQ}} = 22\text{ kOe}$ 、SC では $H_A^{\text{SC}} = 26\text{ kOe}$ となった。この異方性の違いは、熱処理の違いに起因し、Co の置換サイト分布を反映している。SC ではより低温の平衡分布が実現し、最安定置換サイトが多く占有されていると考えられる。したがって、最安定置換サイトの Co が一軸異方性を向上させていることを示している。このことはこれまでの研究結果²⁾とよく一致しており、より低温での熱処理が $4f_1$ への Co 置換占有率を向上させ磁気異方性の向上に寄与するといえる。

参考文献

- 1) K.Iida, Y. Minachi, K.Masuzawa, et al. J. Magn. Soc. Japan, **23**, 1093-1096 (1999)
- 2) H. Nakamura, J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **67** (2020) 78-83
- 3) 小林 他 第 45 回 日本磁気学会学術講演概要集 (2021) 01aD - 7



【図】 SC と WQ の磁化曲線

高酸素圧 FZ 法による Co 置換 W 型フェライト単結晶の育成

中井 慎司、和氣 剛、田畑 吉計、中村 裕之

(京都大学)

Single crystal growth of Co substituted W-type ferrite by high oxygen pressure floating zone method

S. Nakai, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura

(Kyoto Univ.)

はじめに

W 型フェライト ($A\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{27}$, $A = \text{Sr}, \text{Ba}, \dots$) は六方晶フェライトの一種であり、次世代の永久磁石材料として期待されているが、大気中で不安定という問題がある[1]。W 型フェライトの Fe^{2+} をすべて大気中で安定な Me^{2+} (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ...) で置換した $A\text{Me}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{27}$ (以降 Me 安定化 W) は比較的容易に得られると考えられている[2]が、必ず不純物を伴い単相化しない[3]。最近我々は、 Me 安定化 W においてもなお Fe^{2+} が発生し、化学量論組成とはならないことが単相化しない原因であること、また、発生する Fe^{2+} の量が酸素分圧に依存することを報告している[4]。本研究では、化学量論組成の Co 置換 W 型フェライト ($\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$) の単結晶合成を目的として、超高酸素圧下での FZ 法による単結晶合成を試みた。

実験方法

FZ 法による結晶合成には、高圧型レーザー単結晶育成装置 (クリスタルシステム) を用い、 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ MPa}$ で育成した。原料棒は化学量論組成の粉末を焼結させたものを用いた。試料の相同定は粉末 X 線回折 (XRD) により行い、組成分析は走査型電子顕微鏡 (SEM) に付属のエネルギー分散型 X 線回折 (EDX) と波長分散型 X 線回折 (WDX) により行った。

実験結果

FZ 法による結晶育成の結果、Fig. 1 の様な結晶が得られた。また劈開により、c 面が見られた。一方で、結晶の一部を粉末化し XRD による相同定の結果、W 相が主相であるものの、不純物としてスピネルフェライト、M 型フェライト、X 型フェライトが確認された。また EDX による元素マッピング (Fig. 2) では、Co スピネルと思われる不純物相が広範囲に確認できた。WDX による組成分析の結果、W 相の組成は位置に依存しているが、化学量論組成よりも Fe が多く、Co が少ない傾向が見られた ($\text{SrCo}_{2-\delta}\text{Fe}_{16+\delta}\text{O}_{27}$, $\delta \sim 0.4$)。Co 置換 W 型フェライトが合致融解する温度では高酸素圧環境においても Fe^{2+} の発生を完全に抑制できないことが分かった。

参考文献

- [1] Y. Goto et al., J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy **17** (1971) 193-197
- [2] R. C. Pullar, Prog. Mater. Sci. **57** (2012) 1191-1334
- [3] M. I. Mørch et al., IUCrJ **6** (2019) 492-499
- [4] S. Nakai et al., J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy **69** (2022) (accept)



Fig. 1 SrCo_2W crystals obtained by FZ method in high oxygen pressure

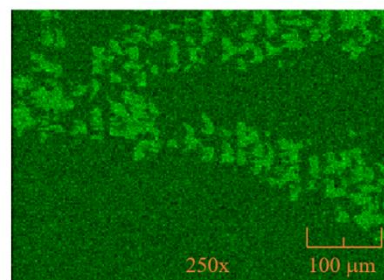


Fig. 2 Element mapping of Co. The bright area is Co spinel ferrite, and the rest area is W-type ferrite