『磁性材料分野における脱希少元素の試み』

Nd-Dy-Fe-B 永久磁石の保磁力機構: 第一原理計算とマイクロ磁気学によるアプローチ

土 浦 宏 紀^{*}₁) 三 俣 千 春^{*,**}₂ 佐久間昭正^{*}₃)

1. はじめに

永久磁石の保磁力機構に関する一般的かつ微視的な記述を 行うことは,現時点では手の届かない難問である.しかし, 特定の磁石に注目し,その保磁力を定める複雑な因子のうち 要となるものを特定することならば不可能ではない.本解説 ではこの立場から,希土類系永久磁石 Nd-Fe-Bの保磁力を 定める要因,および希少元素 Dyの添加による保磁力向上の しくみについて,第一原理計算とマイクロ磁気学シミュレー ションを併用して得られた結果を述べる.

Nd-Fe-Bは1982年に発明されて以来幅広く用いられ,現 在のエレクトロニクス, テクノロジーを支えている⁽¹⁾⁻⁽³⁾. しかしその存在が一般に知られるようになったのは、社会的 な問題としてとりあげられたレアメタル騒動勃発の頃からで あろう.Nd自体も希土類元素であるが,実用に供される Nd-Fe-B 磁石の一部には、より希少でかつ原産国が極めて 限られた希土類元素である Dy が混入されている. Nd の一 部をDyで置換することにより、Nd-Fe-Bの弱点である高 温領域(150~200℃)での著しい保磁力低下を改善すること ができるからだ.温度特性が重要になる応用先と言えば、高 出力モーターが挙げられる. つまり, 近年急速に普及してき たハイブリッドカーには、Dy 置換した Nd-Fe-B が不可欠 なのである.したがって、元素戦略および省エネルギー、脱 炭素化といった観点からも、Nd-Fe-Bの保磁力機構の解 明,および Dy 置換が保磁力に及ぼす効果を明らかにするこ とが求められるようになった.

永久磁石の保磁力機構は,冒頭で述べたように現在でもま ともな取り扱いが困難な問題である.しかも希土類系永久磁 石は焼結体であり,それ自体を理論的解析の枠組みに収める ことすら難しい.一見絶望的な状況ではあるが,近年の実験 家たちの努力により切り口が見出された.焼結磁石の粒界面 を微視的レベルで制御することにより,バルクの保磁力を改 善し得るという知見が確立してきたのである⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾. 焼結体 を構成する粒の界面における電子状態の解析ならば,計算物 性科学の問題として取り扱うことができる. そしてそこで磁 化反転の生成核となり得るような何かを見出すことができれ ば,その情報をマイクロ磁気学的シミュレーションに取り込 んで保磁力評価を行うことができるであろう. 我々がとった 戦略はこのようなものであり,ここで紹介するのはその最近 の結果である.

2. Nd-Fe-Bの磁気異方性

Nd-Fe-B 永久磁石の主相は,図1に示す Nd₂Fe₁₄B 型結 晶構造と呼ばれる複雑な構造を持つ. ユニットセル内には Nd が 8 個, Fe が 56 個, B が 4 個の合計 68 個の原子が存在 する.図からすぐに分かるように、Nd₂Fe₁₄Bは系のほとん どを構成する Fe 原子群が Nd と B からなる層により隔てら れた積層構造をなしている. Fe は強磁性体であり, 巨大な 磁気モーメントを形成するが、単体では磁石にならない. し かし Nd₂Fe₁₄B においては,Fe 原子の構成する磁気モーメ ントに Nd 原子が強い方向依存性, つまり結晶磁気異方性を 与える. その機構をごく簡単に述べよう. Fe の 3d 電子系は, Ndの5d電子と反強磁性的に交換相互作用する.この5d電 子は,Nd内のフント結合により,同じNdの4f電子と同じ スピン状態をとる.4f電子のスピンは、スピン軌道相互作 用によって4f軌道のもつ軌道角運動量ベクトルと結合す る. 軌道角運動量ベクトルは、4f 軌道の空間分布における 異方性と強い相関を持ち、その方向は4f電子を取り囲む電 荷分布の影響を受ける⁽⁷⁾.

少し複雑になったので、今度はこの過程を逆に述べてみよう.結晶内のNdを取り囲む環境により、その4f電子に働く結晶電場が定まり、それにともない4f軌道の配向が決まる.この配向がスピン軌道相互作用、フント結合、交換相互作用を介してFeの3d電子のもつ磁気モーメントの方向を

Keywords: Nd-Fe-B, first-principles calculation, crystal field theory, magnetic anisotropy, coercivity, micromagnetic simulation 2011年6月8日受理

^{*} 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻:1)准教授 2)客員教授 3)教授

^{(〒980-8579} 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05)

^{**} 日立金属株式会社生産システム研究所

Coercivity Mechanism of Nd-Fe-B Magnets: Theoretical Approach Based on First-principles Calculations and Micromagnetic Simulations; Hiroki Tsuchiura*, Chiharu Mitsumata*,** and Akimasa Sakuma*(*Department of Applied Physics, Tohoku University, Sendai. **Production System Laboratory, Hitachi Metals, Ltd., Kumagaya)



図1 Nd₂Fe₁₄B型結晶構造.赤丸がNdサイト,緑が Bサイト,銀色は全てFeサイトを表す.

固定するという筋書きだ.しかも、ここで述べた数種の相互 作用のうち、Nd₂Fe₁₄B内でもっとも弱いのが結晶電場によ る異方性エネルギーであると見積もられている.したがっ て、系の結晶磁気異方性エネルギーについて調べるために は、結晶電場が4f電子軌道に与える異方性エネルギーに注 目すればよいことが分かる.

一方で現象論的には、Nd₂Fe₁₄B型結晶構造の一軸対称性 を考慮すると、その結晶磁気異方性エネルギーの表式は

$E_{\rm A}(\theta,\phi) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\phi$

+ $K_4 \sin^6 \theta$ + $K_5 \sin^6 \theta \cos 4 \phi$ (1) と書けることが知られている.ここで、 K_n は結晶磁気異方 性定数であり、 θ はc軸方向を基準とした天頂角、 ϕ はa軸 方向を基準としたa-b面内の方位角である.ここで、この表 式を、結晶内の希土類イオン1個の寄与分に換算したもの と見なそう.すると K_1 は、結晶場理論に基づく希土類イオ ンのエネルギー評価式を用いることにより次のように表され る.

$$K_1 = -3J(J - 1/2)\Theta_2 A_2^0 \langle r^2 \rangle$$
 (2)

右辺の J は希土類イオンの角運動量(Nd は J=9/2, Dy は J=15/2)であり、 Θ_2 は Stevens 因子⁽⁸⁾⁽⁹⁾、そして係数 A_2^0 を結晶場係数(の l=2, m=0 成分)と呼ぶ. $\langle r^2 \rangle$ は希土類イオンの 4f 電子の動径波動関数による期待値であり、 $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ をまとめて結晶場パラメーターと呼ぶことも多い. $A_2^0 \langle r^2 \rangle > 0$ であれば c 軸方向が磁化容易軸であり、 $A_2^0 \langle r^2 \rangle < 0$ なら困難軸であることを示す.

では、この結晶場係数をいかにして評価するか.4f電子 に働く結晶電場は、4f電子をとりまくNdの価電子群の空間 分布、および周囲のイオン・伝導電子の空間分布によって定 まる.ここで、Nd₂Fe₁₄BにおいてFeの磁気モーメントに 異方性が与えられる仕組みを振り返ると、Ndの4f電子が扁

表1 R_2 Fe₁₄B における Nd イオンの結晶場パラメータ - $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ [K] ここで *R* は Nd または Dy を表 す⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

R site	$Nd_2Fe_{14}B$	$Dy_2Fe_{14}B$
4 f	552	537
4 g	790	602



図2 Nd₂Fe₁₄Bの(001)表面を表すモデル. *a*, *b*軸方 向にはともに並進対称性が課せられていること に注意.

平な空間分布を持つため、周囲の電荷分布との静電エネルギ ーが低くなるような配向を持つことが鍵であった.4f電子 にもっとも影響を与えるのは、同じ Nd 内のやや外側に分布 する 5d 電子である.その 5d 電子の空間分布は、周囲に位 置する Fe の 3d 電子との混成などにより決まる.したがっ て、Nd の周囲の原子配置が変化すれば、その 5d 軌道の空 間分布が変わり、それに伴って 5d 電子が 4f 電子に与える異 方性も変わりうるということである.系の全電荷分布は第一 原理計算によってかなり正確に計算できる量であるので、 Nd の 4f 電子が周囲の電荷分布から受ける静電エネルギーを 計算できて、安定な方位を決定できるのだと理解していただ ければ良い[†].

さて、バルク状態における結晶場パラメータの値を見てみ よう(**表 1**)⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾.ここでは、 $Nd_2Fe_{14}B$ に加え、参考のた めに Nd を Dy で完全に置換した $Dy_2Fe_{14}B$ について計算し た結果も示す^{††}.また、4f、4g と記したのは、結晶学的に非 等価な2種類の希土類サイトを表している. $Nd_2Fe_{14}B$ およ

[†] ただし、電子個々の分布、特に4f電子系のように電子相関が 強い系の分布を正確に求めることは現在でも難しい。

^{↑↑} 本稿で紹介する結晶場パラメータの結果は、すべて第一原理
計算ソフトウェア WIEN2k⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を用いて得られたものであ
る.

び Dy₂Fe₁₄B ともに,ほぼ同程度の値を示していることが分かる.これは一体どの程度良い値なのであろうか.結晶場パラメーター自体は実験で直接測定できるものではないが,Nd₂Fe₁₄B 単結晶において実験的に得られた磁化曲線を再現するよう, A_{2}° を現象論的に定めた仕事がある⁽¹⁵⁾.それによると, A_{2}° /2³を現象論のに定めた仕事がある⁽¹⁵⁾.それによると, A_{2}° /2³は350[K]程度である.数百ケルビン程度のオーダーの物理量を議論していることを考慮すると,ここで提示した結果は現在の第一原理計算の水準としては満足すべきものだと言える.

ところで、磁気異方性を定めるのが結晶電場の大きさであ るならば、Nd₂Fe₁₄B と Dy₂Fe₁₄B の数値には大差ないよう に見える. 冒頭で述べた、Dy 置換による温度特性改善や保 磁力向上等の御利益は何に起因しているのだろうか. ここで 式(2)をもう一度見てみよう. K_1 を決定する因子として、 結晶場パラメーターの他に希土類イオンの全角運動量 J があ る. Nd は J=9/2 であるのに対し、Dy は J=15/2 である. したがって、結晶場パラメーターの値が仮に同じであっても、 Dy は Nd の 3 倍近い磁気異方性エネルギーを示すことにな る. ここで述べたことは、第一原理計算など行わずとも予想 できることであり、実際によく知られていたからこそ、Dy 置換という方法が Nd₂Fe₁₄B の発明間もない頃から用いられ てきたのである.

次に表面のある系における計算結果を紹介しよう.前節で 述べたように、Nd-Fe-B 焼結磁石における粒界面の微細構 造と保磁力には密接な関係があるのではないかと考えられて いる.粒界面の形状や粒界相の組成には多様な形態があり得 るので、ここでは粒界面ではなく、状況を極端に単純化した 真空表面における結晶電場の変化を調べてみよう.ここで表 面とは、図2に示したようにNd₂Fe₁₄B 構造の(001)表面, 特にNd サイトが露出しているような表面のこととする.第 一原理計算で表面のある状況を表現する方法等,計算の詳細 については例えば⁽⁷⁾を参照していただきたい.

表2に示すのは、図の表面第一層にある Nd および Dy に おける結晶場パラメーターの値である⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.ここでも 4f と 4g という指標があるが、物質表面が存在する系では本来 結晶が持っていた対称性が崩れている.したがってこの状況 で希土類サイトを 4f や 4g という指標で表すのは適当ではな いが、ここでは「本来は 4f(4g)の位置にあった希土類イオ ン」という意味だと了解していただきたい.バルクにおける 結果とは対照的に、 $A_{2}^{0}(r^{2})$ が負の値を持つことが見て取れ る.しかもその絶対値はバルクの $A_{2}^{0}(r^{2})$ 以上である.ここ でもう一度結晶磁気異方性エネルギーの式(2)を見てみよ う. $A_{2}^{0}(r^{2})$ の符号は K_{1} の符号を定め、それに伴い磁化容易 軸の方向が90度変わってしまうことに注意してほしい.し たがって表2の結果は、(001)表面に露出している Nd およ び Dy イオンにおいて、磁化容易軸方向が局所的に(001)面 内方向を向いていることを示している.

ここで,表面に露出していない Nd や Dy の A% r² は全て 正の値を持つことを注意しておく.表面上に存在する場合の み,劇的な効果が見られるのである.また,希土類イオンが

表 2 R_2 Fe₁₄B(001)表面における結晶場パラメーター $A_2^0 \langle r^2 \rangle [K]$ ここでRはNdまたはDyを表 $d^{(11)(12)}$.

<i>R</i> site	$Nd_2Fe_{14}B$	$Dy_2Fe_{14}B$
4 f 4g	- 908 - 751	-954 - 890

(100) 面や(110) 面上にある場合も,絶対値はかなり変動す るものの,やはり A% r²>の符号は正のままであることが確 認されている.(001) 面上にあるということが,希土類イオ ンの 4f 軌道に対する結晶場に決定的な影響を与えているこ とが分かる.

それでは、なぜ(001)面上にある希土類イオンのみが負の $A_{\chi}^{0}(r^{2})$ を持つのだろうか.ここでまた,結晶電場が磁気異方 性を定める機構を思いだそう.Nd₂Fe₁₄B型結晶構造におい て,Ndにもっとも近い場所にあるのは,そのc軸方向直上 付近にある Fe である[†]. つまり, Nd の 5d 電子がもっとも 強く混成するのがこの Fe の 3d ということになる. そのた め,バルク環境において Nd の 5d 軌道は, c 軸方向にやや 引き延ばされたような分布をもつ.4f軌道はそれを避ける ように、分布が ab 面内に広がるような配向をとる. ところ が(001)表面上にある Nd においては,その Fe が,少なく とも片方は存在しない. したがって混成する相手を失った Ndの5d軌道は分布を変えてしまう.同じ表面上には多数 の原子が存在するため、この状況では ab 面内にやや広がる ような分布に落ち着くようである.そうすると今度は、4f 軌道が5d軌道を避けるためにその分布をc軸方向に広げる ようになり、磁気異方性は局所的に ab 面内を向くことにな る. 一方で(100)面上の Nd については, 直上の Fe が失わ れないため,バルク状態と同様に c 軸方向の異方性が保たれ る.

電子状態計算の結果、(001)表面では局所的磁気異方性に 劇的な変化が現れることが分かった.しかし、実際のNd-Fe-B 焼結磁石内部に存在するのは、(001)表面などではな く粒界面である. 粒界相は酸素欠損を伴うCaF2型の NdO_{2-δ}などから構成されており、実際にはそこに他の元素 も微量ながら混入している.したがって主相と粒界相の界面 は非常に多様かつ複雑な構造を持つであろう.しかし,Nd 近傍のイオン配置、とりわけ Nd の価電子分布を決定する因 子こそが重要なのだということ自体は、より現実に即した状 況で計算しても変わらないと考えて良いだろう. したがっ て、複雑な粒界面の微視的解析よりも先に考察すべきなの は、表面わずか一層のみに現れる変化が、実際に系全体の磁 気異方性に影響を与えうるかどうかという問題である. ま た,仮にそうだとしてもただちに別の疑問が生じる.表2 に示したように、Dyも(001)表面上で同様の傾向を示す. DyはNdよりも大きな全角運動量Jを持つことを考える

[↑] 実際には、天頂角が20度ほどの位置にある.

と,(001)表面に存在する Dy の影響は Nd よりもはるかに 強く,保磁力等に負の寄与をもたらすのではないか.それで は,Nd を Dy で置換することによる保磁力向上のしくみは どう考えれば良いのだろうか.これらの疑問に答えるのは, 第一原理計算の守備範囲を超える.そこで,ここからは理論 的に別の階層に移ることにしよう.

保磁力への影響:マイクロ磁気学シミュレーション

保磁力の直接的な評価を行うためには,磁化過程という履 歴現象を記述できる理論的枠組みが必要になる.しかし第一 原理計算は系の基底状態を記述する計算手法であり,履歴現 象のような非平衡統計物理の絡む問題には無力である.微視 的なレベルでの記述が現時点では不可能である以上,ここで 現象論的手法を援用せざるを得ない.ただし,前節で得られ た表面イオンの特異な磁気異方性など,微視的に得られた情 報をもとに構築した有効モデルを用いれば,表面近傍におけ る電子状態が保磁力という巨視的な物理量に及ぼす影響を議 論することができるだろう.

磁性体の磁化過程を記述する現象論的手法として,代表的 なものにマイクロ磁気学シミュレーションがある.通常のマ イクロ磁気学シミュレーションにおいては,磁化を磁性体中 における空間座標の連続関数と見なし,その時間発展を記述 する基本方程式を解くことにより磁気的構造や磁化のダイナ ミクスを決定する.しかしここでは,固体中の磁性イオンが 持つ磁気モーメントを古典スピンとして取り扱い,個々のス ピンに対して,マイクロ磁気学シミュレーションにおける基 礎方程式の一つである Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG)方程 式を適用し,磁化曲線の評価を行う.ここで,磁気モーメン ト*m*_iに対する LLG 方程式は,

$$\frac{d\boldsymbol{m}_{j}}{dt} = -\gamma \boldsymbol{m}_{j} \times \boldsymbol{H}_{j}^{\text{eff}} + \frac{\alpha}{|\boldsymbol{m}_{j}|} \boldsymbol{m}_{j} \times \frac{d\boldsymbol{m}_{j}}{dt}$$
(3)

で与えられる. γは磁気ジャイロ定数である. 一方αはギル バート緩和定数と呼ばれる定数であり、本来は物質によって 異なる量であるが、磁化反転のシミュレーションを行うため には1としておいてよい. H^{fff}はこの磁気モーメント m_jに 働く周囲からの交換相互作用、反磁場、外場、そして局所的 な磁気異方性の情報を有効磁場としてまとめあげたものであ る. 各イオンの持つ磁気モーメントの大きさや、それらに働 く有効磁場 H^{fff} といった量に、第一原理計算や実験から得 られた結果を用いることにより、微視的な情報が磁化曲線と いう巨視的な観測量に与える影響を調べることができる.本 来 LLG 方程式は磁化に対するマクロな方程式であるから、 ここでの取り扱いは正統的なものではないが、磁化曲線の評 価を行うという目的のためには事実上問題はないだろう.

ここで、実際のシミュレーションで用いたモデルやパラメ ーター設定についてまとめておこう.Nd₂Fe₁₄B型結晶構造 そのものをモデル化し、全NdイオンおよびFeイオンが相 互作用する場合のシミュレーションを行うことはもちろん可 能である(7).しかしここでは、単純立方格子上に希土類イオ ン(Nd, Dy)のみが配置されたモデルを用いる(図3). ここ で格子定数は 0.8 nm, 格子点数は 4×4×100, そして a お よび b 軸方向に周期的境界条件を課しているが, c 軸方向は (001)表面を模して開放端とした. また,実験データ(3)およ び第一原理計算の結果(7)を参考にして,スピン間の交換結合 定数を Jex = 4.8 meV (1 スピン対あたり), Nd 異方性磁場を $H_k = 7580 \text{ kA/m}$,希土類イオン1個あたりの磁気モーメン トを790 kA/m としている. したがって, Nd サイト上の磁 気異方性定数は、 $K_{\rm Nd}$ = 4.8×10⁶ J/m³ となる. ただし、前 節で得られた結果を反映させるため、表面第一層のサイトで のみ、その磁気異方性定数 K^S_{Nd} が K_{Nd} とは異なる値をとり 得るものとする.具体的には,K^S_{Nd}=K_{Nd}, 0, -0.5K_{Nd}, $-K_{Nd}$ の4通りについて調べた.このモデルにはもう一つの 表面(底面)が存在するが、そこでは異方性定数を結晶内部と 同じ値($K_{\rm Nd}$)としていることを注意しておく.

上記のモデルを用いて得られた磁化曲線を図4に示す.す ぐに分かるように、 $K_{Nd}^{S} = K_{Nd}$ という状況、つまり表面での 磁気異方性変化が無いような理想的な状況においては、保磁 力 H_c は $K_{\rm Nd}$ から期待される値 $H_c/H_k \simeq 1$ となっていること が分かる.また、 $K_{Nd}^{S}=0$ の結果を見ても、 H_{c} は約10%減少 しているにすぎない. ところが, $K_{
m Nd}^{
m S} = -0.5 K_{
m Nd}$, $K_{
m Nd}$ にな ると、保磁力は理想的な場合の約半分の値にまで減少してし まうことが分かる. 前節の第一原理計算による結果に相当す るのは $K_{Nd}^{S} = -K_{Nd}$ の場合であることを考えると、表面第一 層でA⁰₂<0となることこそが、系の保磁力を半減させる原 因となることが分かる. 第一原理計算による結果が提出され るまでは,表面付近で磁気異方性が変化するとしても,せい ぜい $K_{Nd}^{S} < 0$ の程度であろうと想定されていた⁽¹⁶⁾.たしか に、局所的にとはいえ $K_{\rm Nd}^{\rm S} < 0$ となることを仮定するのは、 あまりにも非現実的な設定であると考えるのも無理はない. これは第一原理計算を用いて局所的な電子状態を詳細に調べ ることによって初めて得られる情報であることを強調してお きたい.

次に,前節の最後に提示したもう一つの疑問,Dy置換に より保磁力が改善されるしくみについて調べよう.表面に存 在するDyはNdとほぼ同程度の負のA⁹を持ち,角運動量J が大きいことから磁気異方性に与える影響は約3倍近くに なる.それならば,表面に存在するDyはNdよりもさらに 保磁力を減少させる要因になるのではないか.もちろん実際 には,本ミニ特集でも取り上げられているように,Dyは粒 界拡散法などによって結晶粒の界面あるいは表面近傍に偏在 させるように混入され,それによって保磁力が向上すること が分かっている.ここでの計算モデルでも,同様の傾向が見 られるだろうか.

Dy 置換を施した系のモデルとして、図5に示したように、表面近傍のNdのみDyに置換されたものを考えよう. ここで我々のマイクロ磁気学的モデルにおいて、Dy サイトにおける磁気異方性定数 K_{Dy} をNdの3倍、つまり K_{Dy} = $3K_{Nd}$ とし、表面第一層のDy サイトに限っては、その磁気



図3 マイクロ磁気学シミュレーション用のモデル. a, b軸方向には周期境界条件を課している.表面第 一層のサイト(黒丸)のみ,磁気異方性定数が負 の値をとり得る.



図4 マイクロ磁気学シミュレーションによって得られた、図3のモデルにおける磁化曲線.表面第 ー層の磁気異方性定数 K_{Nd}^{S} が $K_{Nd}^{S} = K_{Nd}$, 0, $-0.5K_{Nd}$, $-K_{Nd}$ の4通りの場合について図示している.

異方性定数 K_{Dy}^{S} が $K_{\text{Dy}}^{\text{S}} = -3K_{\text{Nd}}$ であるものとする.図6に, Dy 置換したモデルを用いて得られた磁化曲線を示す.Dy 置換した層の数を変えた結果をプロットしていることに注意 してほしい.表面第1層にのみDy 置換を施した場合は,置 換しない場合(図4)における $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} = -K_{\text{Nd}}$ と同様に,保磁力 が H_k の半分以下にまで減少してしまっていることが分か る.しかし,Dy 置換を徐々に内部の層に増やしていくと, 数層程度の置換で保磁力が理想的な値 H_k に近づいていく様 子が見て取れる.

表面付近のサイトを徐々に Dy 置換していったときに保磁 力が改善されていく様子を明示するために,保磁力 H_c を Dy 置換した層数の関数としてプロットしてみよう(図7). Dy 層が3層以上になると急激に保磁力が回復しはじめ,10 層以上ではほぼ理想的な値 H_k に落ち着くことが分かる[†].ま た,図7には希土類イオン間の交換相互作用の値を2倍の $J_{ex} = 9.6$ meV とした場合のデータも併せてプロットしてい



図5 Dy置換を取り入れたマイクロ磁気学シミュレー ション用モデル.図3同様に,*a*,*b*軸方向には周 期境界条件を課している.NdがDyに置換され ているのは黒および赤で記されたサイトであ り、表面第一層のサイト(黒丸)のみ、磁気異方 性定数が負の値をとり得る.



図6 マイクロ磁気学シミュレーションによって得ら れた,図5のモデルにおける磁化曲線.表面第 一層の磁気異方性定数 K_{Dy}^{S} は $K_{Dy}^{S} = -K_{Dy} = -3K_{Nd}$ とした. Dy 置換された層の数が増加す るにつれて,保磁力が回復していく様子が分か る.

る. この場合もほとんど同様に保磁力が回復していく様子を 見ることができる. 交換相互作用が強くなると,表面サイト に存在する磁気モーメントの影響が内部に伝わりやすくなり 得るが, Jex を実験値の2倍に見積もった程度では,ここで 提示した保磁力減少および回復のシナリオは変わらないよう である.

結局,表面に存在する Dy は確かに磁化反転の生成核とな

[↑] もちろん, Dy 層の影響があるため, 正確には Nd₂Fe₁₄B の *H_k* とは一致しない.



図7 Dy 置換された層の厚さにより、保磁力が変化す る様子. 横軸は Dy の層数を表す.

り保磁力低下を引き起こそうとするが,内部にも Dy が存在 する場合は,表面から生じようとする磁化反転を抑える役割 を果たすということが分かった.したがって,Dy 置換を行 う場合は,積極的に表面(現実には粒界面)近傍に Dy が偏在 するように制御した方がよい.これまで,経験的に有効性が 知られていた粒界拡散法による Dy 混入の手法は,この意味 でもまさに的を射ていたと言える.

4. おわりに:まとめと未解決の問題

本稿では、Nd-Fe-B 磁石の保磁力機構について、第一原 理計算とマイクロ磁気学を併用して得た結果を述べた.結晶 粒の表面に存在する Nd が粒内の Nd と直交する磁気異方性 を持ち、それが磁化反転の生成核となり、系の保磁力を半減 させうることを見た.また、表面近傍に Dy 置換を施すと、 表面で生じようとする磁化反転を抑えこむ効果が得られるこ とが明らかになった.お気づきのように、これらの結果は Nd-Fe-B 焼結磁石を構成する一つの結晶粒に関するもので あり、現段階では磁石全体の保磁力に言及するものではな い.磁石全体の保磁力に関する議論を行うためには、結晶粒 間に存在する Nd-rich 相と呼ばれる相の解析、現実的な粒 界面における電子状態計算を通して粒間の磁気的相互作用を 詳らかにする必要がある.まだまだ課題は多いが、それらは すでに手の届くところにあるものと考えている.

本記事の内容は, Pavel Novák, Martin Diviš, 守谷浩志, 栂 裕太,田中 進の各氏との共同研究によるものです.ま た,杉本諭教授(東北大)には,独立行政法人新エネルギー・ 産業技術総合開発(NEDO)機構の希少金属代替材料開発プロ ジェクト「希土類磁石向けディスプロシウム使用量低減技術 開発」を通じて,我々の研究を支援していただいています. ここに記して謝意を表します.

文 献

- 論文発表は1984年. M. Sagawa, S. Fujiwara, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys. 55(1984), 2083– 2087. M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and K. Hiraga: IEEE Trans. Magn., MAG-20(1984), 1584– 1589.
- (2) 永久磁石--材料科学と応用--: 佐川眞人編,アグネ技術セン ター(2007).
- (3) J. F. Herbst: Rev. Mod. Phys., 63 (1991), 819–898.
- (4) K. Makita and O. Yamashita: Appl. Phys. Lett., 74(1999), 2056–2058.
- (5) 深川智機, 広沢 哲:日立金属技報, 24(2008), 40-45.
- (6) T. Fukagawa and S. Hirosawa: Scripta Materialia, **59**(2008), 183–186.
- (7) 土浦宏紀, 栂 裕太, 守谷浩志, 佐久間昭正: 固体物理, 44 (2009), 677-688.
- (8) K. W. H. Stevens: Proc. Phys. Soc., A65 (1952), 209–215.
- (9) M. T. Hutchings: Solid State Phys., 16(1964), 227–273.
- (10) H. Moriya, H. Tsuchiura and A. Sakuma: J. Appl. Phys., 105 (2009), 07A740 (1–3).
- (11) S. Tanaka, H. Moriya, H. Tsuchiura, A. Sakuma, M. Diviš and P. Novák: J. Phys.: Conf. Ser., 266 (2011), 012045 (1–5).
- (12) S. Tanaka, H. Moriya, H. Tsuchiura, A. Sakuma, M. Diviš and P. Novák: J. Appl. Phys., **109** (2011), 07A702 (1–3).
- (13) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, TU Wien, Austria, (2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- (14) 土浦宏紀, 栂 裕太, 守谷浩志, 佐久間昭正:まぐね/Magnetics Jpn., 3(2008), 586-593.
- (15) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto and Y. Nakagawa: Phys. Rev., B38(1988), 620–633.
- (16) K. D. Durst and H. Kronmüller: J. Magn. Magn. Mater., 68 (1987), 63–75.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ ±浦宏紀

- 1997年 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程終了
- 同 年 日本原子力研究所計算科学技術推進センター博士研究員
- 1998年 科学技術振興事業団 CREST 研究員
- 2002年 イタリア Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA) ポストドク研究員
- 2004年 東北大学大学院工学研究科 助手
- 2009年4月 現職



土浦宏紀



三俣千春



佐久間昭正

専門分野:物性理論

[◎]磁気異方性の第一原理計算の他に、冷却原子気体や超伝導の理論的研究に 従事.