希土類磁石における界面および粒界近傍の結晶磁気異方性と保磁力

吉岡 匠哉 土浦 宏紀

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 1 (2017), pp. 19-25
Special Issue on Microstructure and Local Magnetism Near Grain Boundaries of Nd-Fe-B Permanent Magnets and Their Impacts on Coercivity
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials
Review

Magnetic Anisotropy Around Grain-Boundaries in Rare-Earth Magnets and Their Coercivity

Takuya Yoshioka and Hiroki Tsuchiura

Department of Applied Physics, Tohoku University, Sendai 980-8579

Recently, several experimental studies for sintered Nd-Fe-B magnets have shown that their coercivity can be decisively affected by atomic structures around the grain boundaries in the magnets. In this article, a theoretical review is given on possible coercivity reduction mechanisms in sintered Nd-Fe-B or rare-earth based permanent magnets by focusing on the anomalous local magnetic anisotropy found for Nd ions on interfacial structures, based on first-principles calculations and an effective spin model.
[doi:10.2320/jinstmet.JA201604]

(Received July 4, 2016; Accepted August 23, 2016; Published December 25, 2016)

Keywords: neodymium-iron-boron, first-principles calculation, crystal field theory, magnetic anisotropy, coercivity, micromagnetic simulation

1. はじめに

本特集のこれまでの解説記事からも分かるように、永久磁石材料の磁気特性は、磁化、キュリー温度、そして結晶磁気異方性といった物質固有の特性に加え、焼結体内の微細な結晶粒界面の構造、さらには粒界に存在する元素の種類といった外的な因子によっても強く影響を受けることが、最近の実験的研究によって明らかになってきた。本稿では、結晶粒界面における微視的な構造がいかにして保磁力というマクロな特性値に影響を与えるかという点について、理論的な解析を行うことを目的とする。

はじめに、少々歴史を振り返ってみよう¹⁾。永久磁石の保磁力に関する理論的な研究の草分けとして、1980年代に Kronmüller らが行ったマイクロ磁気学的アプローチに基づく解析が挙げられる²⁾。これは、磁石内部に磁氣的に弱い箇所、つまり磁気異方性が局所的に小さい場所があると、そこを核として反転磁区が形成されて、交換相互作用を通して一気に磁化反転が磁石全体に進行するというシナリオであり、核生成機構と呼ばれる。実際の永久磁石材料において、保磁力が異方性磁場の20%程度以下になることが経験的に知られているが、Kronmüller のシナリオはこれに対するひとつの説明を与える。このシナリオをもとにネオジム磁石の保磁力を考えてみよう。現象論的な解析によると、この機構で保磁力が異方性磁場 H_K の20%程度になるためには、磁氣的変質部分の幅は磁壁幅以上となることが指摘されている³⁾。ネオジム磁

石の場合、磁壁幅は約 4 nm である。一方、そのユニットセルの一辺の長さは 1 nm 前後である。当時(そして今も)、主相内にユニットセル 4 個分程度もの磁氣的変質相は見出されなかったことから、粒界相こそが磁氣的変質部分であろうと推測された。

しかし、冒頭で述べたように、実験技術の長足の進歩により、粒界面近傍の原子配列や粒界相における元素組成が分析可能になり、これらと保磁力との相関がかなりの程度明らかになってきている。同時に、計算機的能力も80年代、90年代とは比較にならぬほど強力になり、希土類磁石における結晶粒界面近傍の電子状態を第一原理計算によって解析することすら可能になりつつある。実験で得られる膨大な知見に、理論計算による考察を添えることにより、希土類永久磁石の理解はいままさに長足の進歩を遂げようとしているところである。ここでは理論的研究の進展状況について、現場からその一端をお伝えしたい。数式などはほとんど使用せず、材料科学を専門とする方々のもつ体験知やイメージに訴える記述を行うつもりである。

2. Nd₂Fe₁₄B 主相の磁気異方性

ネオジム磁石を初めとする希土類永久磁石の磁気異方性は、結晶場理論の考え方で理解することができる⁴⁾。異方的な形状をもつ希土類元素の 4f 電子雲が、周囲のイオンの形成する結晶電場の影響を受けて空間的な配向性をもつという考え方である。バルク状態のみならず、結晶粒界面近傍での磁気

異方性の理解にも役立つので、ここで一度基本的な考え方を復習しておこう。

2.1 点電荷モデル

結晶場理論を理解するためにもっとも単純なモデルとして、点電荷モデルがある⁵⁾。このモデルは、ある意味「第一原理的」と言ってもよい。なぜならば、結晶構造と構成原子の価数さえ決まれば、その後の計算に一切の任意パラメータは存在しないからである。Nd₂Fe₁₄B 主相の磁気異方性を、点電荷モデルを用いて解釈してみよう。Fig. 1 に Nd₂Fe₁₄B 単位胞の結晶構造を示し、またその(110)断面図の模式図を Fig. 2 に示す。Nd は単位胞内に層状に分布していることに注意しよう。通常、Nd は 3 価の陽イオンであると考えられている (Fig. 2 の赤丸)。まず、Fig. 2 の Nd イオン A に注目してほしい。A のもつ 4 f 電子雲は青い楕円 (実際は回転楕円体に近い形状) で示されている。A から見たとき、すぐ隣に +3 という正電荷をもった Nd イオンが存在するため、A の 4 f 電子雲は図のように、その長軸を隣接する Nd イオンの方向に向けることにより、静電エネルギー利得を稼ぐであろう。一方で、4 f 電子雲のもつスピンおよび軌道磁気モーメントは、スピン軌道相互作用によって電子雲の短軸方向を向いている。したがって、

Fig. 1 The Nd₂Fe₁₄B structure.

Fig. 2 A schematic description for the uniaxial magnetic anisotropy in the Nd₂Fe₁₄B structure based on the point charge model. The red balls represent Nd³⁺ ions and the blue ellipse are the 4f-electronic clouds of Nd ions. The ion A is located inside the crystal, but B is exposed on the (001) surface of the structure.

いま 4 f 電子雲が隣接 Nd イオンに引かれて水平 (*ab* 面内) に分布するならば、その磁気モーメントは *c* 軸方向を向くことになる。これが Nd₂Fe₁₄B 構造の結晶磁気異方性に関する点電荷モデルによる説明である。

2.2 第一原理計算

点電荷モデルにより、確かに Nd₂Fe₁₄B 構造のもつ結晶磁気異方性を説明できたように見えるが、これは本当だろうか。点電荷モデルをよく見てみると、仮に極めてイオン結晶性の強い化合物を仮定したとしても、電荷の遮蔽を完全に無視したこのモデルが正しい記述を与えそうにないことはすぐに分かるだろう。Nd イオンの 4 f 電子雲からみると、もっとも近くに存在するのは、自身をとりまく価電子のはずである。その価電子は、周囲の原子軌道との混成により、結晶構造を反映した異方的な分布をもつであろう。すると、4 f 電子雲は異方的な価電子分布との静電相互作用を避けるように配位するのではないだろうか。このような状況を正しく考慮するためには、電荷密度分布を可能な限り正確に算出した上で 4 f 電子雲の感じる静電エネルギーをみつめる必要がある。

物質内の電荷密度分布を計算するために最も信頼のおける手法が、第一原理計算と呼ばれる計算技術である。こちらも「第一原理」の名の通り、結晶構造と構成元素さえ決まれば、絶対零度での電子状態、特に電荷密度分布が求められるというもので、実際に様々な物質系の物性解析に大きな成果を挙げているし、磁性材料の分野に限っても、スピントロニクス分野等で信頼性の高い結果を与えることに成功している。ただし、第一原理計算といえども、結果が常に正確とは限らないことに十分注意してほしい。先人達の努力により、第一原理計算技術は p 軌道を取り扱い可能にし、d 軌道を克服し、いままさに f 軌道の取り扱い技術確立すべく、専門家が努力しているところである。つまり、希土類永久磁石の磁気異方性を解析することは、そのまま第一原理計算の先端的な研究課題の一つに直面することになるのである。したがってここでは、第一原理計算手法を用いるものの、ある種の折衷的な方法を用いて電荷分布および結晶場係数を計算していることを注意しておく。計算の詳細に興味を持たれた読者は、例えば文献 6-8) 等を参照してほしい。

さて、第一原理計算を用いて Nd₂Fe₁₄B 構造における Nd の 4 f 電子雲に働く結晶場係数 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ という量を計算してみよう。この値が正であれば、磁気異方性定数 K_1 が正、つまり *c* 軸方向の一軸異方性を示し、負であれば K_1 が負となり *c* 面が困難軸となること、つまり *c* 面内の異方性を示すと考えてほしい。Table 1 に、Nd₂Fe₁₄B 相における Nd に対する結晶場係数と、その (001) および (100) 表面を考えたときに表面に露出した Nd に対する結晶場係数を示す⁹⁻¹²⁾。まず、結晶内の Nd に対する結果を見ると、 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ が正の値をもち、一軸異方性を示すことが分かる。ここで 4 f, 4 g は、Nd₂Fe₁₄B 構造に

Table 1 A crystal field parameter $A_2^0\langle r^2 \rangle$ in Nd₂Fe₁₄B.

	bulk	(001) surface ⁹⁾	(100) surface ¹²⁾
Nd (4f)	552	-419	595-815
Nd (4g)	790	-354	252-312

おける結晶学的に非等価な 2 種類の希土類サイトを表し、4 f サイトの $A_2^0\langle r^2 \rangle$ が 4 f サイトより若干大きい値をもっている。結晶場パラメータそのものは実験から直接得られるものではないが $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単結晶 (R は希土類イオン) において実験的に得られた磁化曲線を再現するように A_7^m を現象論的に定めた仕事がある¹³⁾。それによると、 $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の $A_2^0\langle r^2 \rangle$ は R の種類によらず 350 [K] 程度であることが分かっている。このように、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、表の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と言えるだろう。

次に、(001) 表面に露出した Nd に対する結果を見てみよう。バルクにおける結果とは対照的に、 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ が負の値を持つことが見て取れる。しかもその絶対値は結晶内に存在する Nd の $A_2^0\langle r^2 \rangle$ と同じオーダーである。 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ の符号は K_1 の符号を与えることを思い出そう。したがって Table 1 の結果は、(001) 表面に露出している Nd イオンにおいては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。表面に露出していない、つまり結晶の内部にある Nd の $A_2^0\langle r^2 \rangle$ はすべて正の値を持っていることが確認されている。つまり、局所的な面内異方性という劇的な効果は、希土類イオンが表面に露出している場合にのみ見られるのである。さらに、(100) 表面の場合は、すべての Nd イオンが数百ケルビンのオーダーで正の値をもつことが分かる¹²⁾。

続いて、(001) 面に露出した Nd イオンのみが負の $A_2^0\langle d^2 \rangle$ 、つまり局所的な面内磁気異方性を示す理由について考察してみよう。結晶場係数 A_7^m には、4 f 電子の周囲における電荷分布が反映されるが、それには周囲のイオンおよびその周辺に存在する電子からの寄与に加え、希土類イオン自身のもつ 5 d, 6 p とした価電子状態からの寄与が存在することに注意しよう。実は、点電荷モデルでは全く無視されていた、これらの価電子からの寄与がもっとも大きいことが分かっている。したがって、ここでは Nd が結晶内にある場合と表面に露出している場合について、価電子の分布の変化を見積もってみよう。そのために、Coehoorn らによって導入された便利な指標 Δp , Δd を紹介しよう¹⁴⁾。これらは次のように定義される。

$$\begin{aligned}\Delta n_p &= \frac{1}{2}(n_x + n_y) - n_z \\ \Delta n_d &= n_{x^2-y^2} + n_{xy} - \frac{1}{2}(n_{xz} + n_{yz}) - n_{z^2}.\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、 n_x, n_y, n_z は p_x, p_y, p_z 軌道における電子の占有数、同様に $n_{x^2-y^2}, n_{xy}, n_{xz}, n_{yz}, n_{z^2}$ は 5 種の d 軌道 (Fig. 3) における電子の占有数である。定義から明かなように、これらのパラメータが負の値をもつとき、p 軌道や d 軌道が全体として z 軸方向により広がった分布をもつことを示す。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 構造において、結晶内、(100) 表面、(001) 表面に位置する Nd に

Fig. 3 The spatial distribution of d-orbitals; (a) $d_{x^2-y^2}$ - or d_{xy} -orbital (b) d_{xz} - or d_{yz} -orbital, and (c) d_{z^2} -orbital.

Table 2 Parameters Δn_p and Δn_d ¹²⁾ defined by eq. (1) that give the degree to which the p and d charge densities are prolate ($\Delta n_{p,d}$) or oblate ($\Delta n_d < 0$).

	bulk		(100)		(001)	
	f	g	f	g	f	g
Δn_p	-0.017	-0.017	-0.037	-0.013	0.020	0.015
Δn_d	-0.107	-0.107	-0.140	-0.049	0.036	0.040

対して計算した n_p と n_d を Table 2 に示す¹²⁾。Nd が結晶内および (100) 表面にあるときは n_p, n_d ともに負であるのに対し、(001) 表面にあるときのみ正の値を持つことが分かる。これはすなわち、結晶内および (100) 表面に存在する Nd においては、5 d や 6 p がやや c 軸方向に広がっていること、そして 4 f 軌道はこれらの軌道为了避免して静電エネルギーを下げるように c 面内方向に広がることを示している。このとき、4 f 電子のもつスピンおよび軌道磁気モーメントは c 軸方向の一軸異方性をもつことになる。他方、(001) 表面に存在する Nd においては、5 d, 6 p が逆に c 面内にやや広がり、4 f 軌道はこれ Avoiding c 軸方向への広がりをもつようになり、これが (001) 面における局所的な c 面内異方性の起源となる。

では、なぜ 5 d, 6 p 軌道がこのような分布の偏りを示すのだろうか。結晶内においては、Nd のもっとも近くに位置する原子は c 軸方向からややずれたところに存在する Fe である。したがって、Nd の 5 d 軌道はこの Fe の 3 d 軌道ともっとも強く交換結合をすることにより、Nd の 5 d 電子雲がこの Fe の方向、すなわちほぼ c 軸方向に広がりをもつようになる。この状況は (100) 表面においても変わらないのだが、(001) 表面では成立しない。(001) 表面の Nd は再隣接の Fe (の片方) を失い、その次に近い原子として自身と同一 c 面内に存在する原子との混成を強めることになり、結果として c 面内に広がりを持つようになるのである。

本節の最後に、点電荷モデルと第一原理計算に基づく考察を比較してみよう。点電荷モデルは、確かに結晶内における Nd イオンが c 軸方向の一軸異方性をもつという事実を説明したかのように見えた。一方で、第一原理計算による結果からは、(001) 表面に露出した Nd イオンは c 面内の異方性を示すことが明らかになった。このことを点電荷モデルで説明できるだろうか。再び、Fig. 2 を見てみよう。ただし今回は、図中の Nd イオン B に注目してほしい。これは (001) 表面に露出した状況を表している。2.1 で述べたように、点電荷モデルにおいて Nd の 4 f 電子の空間的配向性を決定するのは、隣接する Nd イオンであった。この考え方に従うと、(001) 面に露出した Nd においても結晶内における Nd と状況は変わっていないこと、つまり隣接 Nd イオンは相変わらず存在していることから、(001) 面上の Nd も結晶内と同じく c 軸方向の一軸異方性を示すことになってしまい、第一原理計算の結果と矛盾する。つまり、結晶内における一軸磁気異方性を点電荷モデルで説明できたのは偶然であって、磁気異方性の物理的起源を正しく捉えてはいなかったということが判明したのである。このことは、粒界面付近における原子配列が明瞭に観測できるようになった現在、Nd の磁気異方性を考察する上で極めて重要である。界面近傍に存在する Nd イオンのもつ磁

気異方性は周囲のイオンの幾何学的配置に強く依存するのであるが、その解釈がまったく逆になってしまうからである。

2.3 界面における Nd イオンの示す磁気異方性

これまで見てきたように、電子状態計算によって、(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、それがいったい何の意味を持つのかというのが自然な反応ではないだろうか。まず第一に、実際の焼結磁石中に存在する結晶粒は粒界相に包まれているため真空表面など持たないし、さらに、たかが原子層にして一層分の Nd が面内異方性をもったところで、それが磁石の保磁力に影響を与えるなど想像し難い。実際に、本稿の冒頭でも紹介したように、Kronmüller のシナリオに従うと、磁石保磁力に影響をおよぼすほどの磁気的変質層は、その厚さが 4 nm 以上必要だったはずだ。この、第二の疑問には次節で答えることとして、ここでは第一の疑問、つまり真空表面について得られた結果が実際の焼結体中に存在する結晶粒にどのような関連をもつのかということについて説明しておく。

まず、(001)表面に露出した Nd が c 面内の異方性を持つ理由は、その価電子分布が c 面内方向に広がりをもつためであったことを思い出そう。ならば、(001)表面以外の状況でも、何らかの理由によって Nd の 5 d, 6 p といった価電子分布が c 面内方向に広がるようなことがあれば、その Nd は c 面内異方性を示すはずであろう。例えば、Nd₂Fe₁₄B 相と Nd 酸化物が接しているような粒界面を考えてみよう。このとき、(100)面あるいは(110)面に露出した Nd のすぐ隣に酸素原子が接近し、その結果として Nd の価電子分布が c 面内に広がりをもつ状況が容易に現れるとということが、第一原理計算によって確認されている。つまり、Nd が面内異方性をもつのは(001)真空表面だけで見られる特異的な状況などではなく、主相が別の物質に接する粒界面においてはむしろ珍しくないことだと言えるのである。

3. 磁化曲線と保磁力

最後に、前節で保留した疑問、つまり結晶粒の表面第一層にのみ面内磁気異方性を示す Nd が存在しうるとして、それが結晶粒および磁石全体の保磁力にいかに関与するかという問題について考察しよう。そのためには、磁石の磁化曲線や保磁力を様々な温度領域で記述することが必要である。ところが、残念ながら現在の第一原理計算は絶対零度かつ静的な電子状態のみを記述する手法であるため、その目的には適わない。そこで、第一原理計算で得られた情報を可能なかぎり保持したまま、磁化曲線等が解析可能な有効モデルを構成することが、現時点で我々のとるべき道筋であると言える。

まず、Nd₂Fe₁₄B 単位胞に含まれる微視的情報のうち、磁石材料の主相として必要なものを挙げてみると、当然ながら各イオンの磁気モーメント、それらに働く局所的な磁気異方性、そして磁気モーメント間の交換結合定数の三種類であろう。交換結合定数には、Fe-Fe 間および Nd-Fe 間に対して別々に必要である。ここで挙げた情報はすべて第一原理計算によっ

て評価可能なものであり、いったんこれらが分かれば、あとは電子論的な描写を捨て、有効スピンモデル、つまり各イオンの場所に古典スピン(磁気モーメント)が存在して互いに相互作用するようなモデルを構成し、これを用いて温度効果や磁化反転ダイナミクス等を解析すればよさそうである。この場合、主相が金属であるということに関連する情報がすべて落ちてしまうが、そのことによる影響は、磁化曲線、保磁力の評価という点からは副次的なものである可能性が高いだろうと考えるのである。もちろん、この仮定に基づいて解析を行った結果が実験と著しく異なる場合は、モデルの妥当性そのものを疑わなければならない。

3.1 単結晶の磁化曲線

モデルの妥当性を確かめるために適当な実験結果はなんだろうか。保磁力は、磁石の作成法によって大きく変化するため、不適である。やはり、単結晶の磁化曲線こそが、モデルの妥当性に対する最適な判定条件を与えるだろう。モデル構築を試みる上で都合のよいことに、Nd₂Fe₁₄B 構造はすべての希土類元素に対して単結晶を作成することが可能であり、しかも希土類元素の種類によって、単結晶の示す磁気特性、そしてもちろん磁化曲線は定性的に異なることが分かっている。この磁気特性の希土類元素依存性を記述できるか否かをもって、第一原理計算に基づくモデル構成の妥当性を判定する条件としてみよう。よって、まずは我々の有効スピンモデルを用いて、R₂Fe₁₄B (R は希土類元素) 単結晶における磁化曲線を求めた結果を紹介する。ここでも、計算の詳細は文献¹⁵⁾を参照してほしい。

Fig. 4 は、Dy₂Fe₁₄B と Ho₂Fe₁₄B の、 $T=4.2$ K における磁化曲線である¹⁵⁾。スピンモデルで求めた結果(実線)が実験結果をよく再現していることが見て取れる。さらに、一部の R₂Fe₁₄B はスピン再配列転移と呼ばれる現象を示すことを思い出そう。これは、低温で自発磁化の安定方向が c 軸方向からずれる現象であり、 $R=\text{Nd, Ho}$ などで観測される。ここで、Fig. 4 をもう一度よく見てみよう。Fig. 4(a) の Dy₂Fe₁₄B においては、ゼロ磁場で(110)方向の磁化は 0 であるが、Ho₂Fe₁₄B ではそうではない。つまり、自発磁化が c 軸方向から傾いて

Fig. 4 Magnetization curves along(001)and(110)axes in Dy₂Fe₁₄B and Ho₂Fe₁₄B single crystal at $T=4.2$ K. The solid lines show the calculated results¹⁵⁾ and filled circles are experimental results¹³⁾.

いることを示しているのだ。では、この傾き角をもう少し詳細に見てみることにしよう。Ho₂Fe₁₄Bにおけるスピン再配列転移は、転移温度が約60 Kで、極低温における磁化の傾き角は約20度である。スピンモデルを用いて、磁化の傾き角の温度依存性を調べた結果をFig. 5に示す¹⁵⁾。ここでも、計算結果(実線)が実験結果をよく再現していることが分かるだろう。また、Fig. 5中の挿入図は、磁気異方性定数 K_1 の温度変化を示したもののだが、ここでも計算結果と実験結果がよく一致していることが分かる。

以上の結果から、我々のスピンモデルは熱平衡状態におけるR₂Fe₁₄B系の磁化曲線を極めてよく再現できることが分かった。従来は、実験で得られた磁化曲線を再現できるように、多数の結晶場パラメータのフィッティングを行うことによりスピンモデルを構築していたのが、現在では第一原理計算の結果をもとにしてここまでの精度を得ることができるのである。この技術が確立されたことにより、新物質を探索する際の理論的性能予測も可能になってきたと考える。

さらに、計算によるモデル構築の副産物として、個々の希土類サイトが示す局所的磁気異方性を弁別することができるということに触れておきたい。これは、実験結果からのフィッティングでは得られない情報である。実際にDy₂Fe₁₄BとHo₂Fe₁₄Bにおける二つの結晶学的に非等価な希土類サイ

Fig. 5 Temperature dependence of the spin reorientation angle of Ho₂Fe₁₄B at $H=0$. The solid line shows the calculated results using the effective spin model¹⁵⁾ and the filled circles are experimental results¹³⁾. The inset shows magnetocrystalline anisotropy constant K_1 as a function of temperature.

トのもつ局所的磁気異方性を見ると、Fig. 6 のようになる¹⁵⁾。T=0 Kにおいては、どちらの系でもfサイトと呼ばれる側のサイトが $\theta \sim 45$ 度付近でエネルギー極小をもつこと、そしてそれはスピン再配列転移を起こすHo₂Fe₁₄Bにおいてより顕著であることが分かる。低温では、fサイトはc軸方向の一軸異方性に寄与していないのである。この効果は高次の結晶場係数によるものであり、温度が上昇するにつれて消失する。実際、T=300 Kにおいて局所的磁気異方性を見てみると、fサイトも $\theta = 0$ 度でエネルギー極小、すなわちc軸方向の一軸異方性を示すようになったことが見てとれる。ただし、その異方性エネルギーはgサイトに比べて約1/7程度であり、熱ゆらぎの効果などを考慮すると、やはり一軸異方性への寄与は小さいと考えてよい。サイト選択性の高い元素置換により、新たな性能向上の指針が得られる可能性がある。

ここでは専らDy₂Fe₁₄BとHo₂Fe₁₄Bという重希土類系の物質について議論してきた。肝心のNd₂Fe₁₄Bについてはどうだろうか。実は、Ndのような軽希土類においては4f電子の局在性が重希土類に比べてやや弱く、そのために、ここで用いている第一原理計算の「折衷的方法」(2.2 参照)の適用限界に近い状況となる。そのため、第一原理計算をもとに構築したスピンモデルが与える結果は、重希土類系に比べて、特に低温領域で定量性に欠けるのである。具体的には、Nd₂Fe₁₄BにおいてT $\sim$ 135 K以下で生じるスピン再配列転移が記述できないなどの問題がある。現在我々は、軽希土類においても十分な定量的記述を可能にするため、計算技術の改良を進めている。しかしながら、現状でもT=200 K程度以上であれば実験結果をよく再現することが確認されている。永久磁石の使用環境を考えると、材料特性のシミュレーションという目的のためには、現状のモデルでも十分であるといえることを強調しておきたい。

3.2 保磁力と粒界面構造

前節で、単結晶の示す磁化曲線を解析することによりスピンモデルの妥当性が確認できたので、いよいよ粒界相が存在する場合の保磁力を議論することになろう。そのためには、熱平衡状態の計算ではなく、スピンモデルに対するマイクロ

Fig. 6 Local free energy as functions of polar angle θ at $\phi=3\pi/4$ for f and g sites in Dy₂Fe₁₄B and Ho₂Fe₁₄B.

磁気学的計算を適用する必要がある。本特集の大久保氏の記事からも分かるように、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みなし、磁化の空間分布を記述する基本方程式を解くことにより磁氣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、個々のイオンのもつ磁気モーメントの集合体としてのスピンモデルに対して、同様の計算を行うのである。当然ながら、同じ計算機資源において、取り扱うことのできる空間的スケールは小さくなるが、原子スケールの情報を詳細に組込むことが可能になる。例えば、2.2に示したような、表面・界面第一層のみに存在する、面内磁気異方性を示すNdイオンを表現することができるのだ。もちろん、結晶粒が他の相と接する粒界面においては、界面近傍での原子配列は多岐にわたるため、状況は複雑になる。2.2で詳述したように、Ndイオンの示す磁気異方性はその5d, 6p軌道における価電子分布によってほぼ決定される。したがって、Ndの価電子分布を ab 面方向に広げるような原子配列、例えば(100)面や(110)面に露出したNdの横に酸素原子が隣接しているような状況が実現されれば、いつでも面内磁気異方性を発現してしまうことになる。実際の焼結体内でどのような原子配列が多く見られ、その際に界面における個々のNdがいかなる磁気異方性を示すかという問題は、佐々木氏の解説に見られる高精度な組織観察実験と合田氏の大規模第一原理計算等と協力して明らかにしていくべきものである。しかしながら、まずは界面において c 面内異方性を示すNdが一定量存在すると仮定し、結晶粒あるいは系全体の保磁力にどのような影響があるかを調べるのが肝要であろう。

そこで、まずは焼結体内のひとつの結晶粒を想定し、その界面のNdの一部が面内磁気異方性を示す場合において、結

Fig. 7 Possible coercivity reductions of a single $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ particle in a sintered Nd-Fe-B magnet due to the “bad-Nd” (see text) on the (001) interface.

Fig. 8 A snapshot of a magnetization reversal process around an inter-particle or intergranular structure in sintered Nd-Fe-B magnets. The magnetic domain wall is going to be pinned just in front of the right particle.

晶粒の保磁力を考察してみよう。話を簡単にするために結晶粒の形状は直方体とし、反磁場の効果は無視する。いま(001)界面に存在するNdのうち、面内異方性を示すものの割合を $x\%$ としよう。また、この面内異方性を示すNdを便宜上「不良Nd」と呼ぶことにする。このとき、この結晶粒の保磁力を x の関数としてスピンモデルで求めた結果を示したのがFig. 7である。 $x = 0\%$ においては57~67 kOe程度の保磁力を示しているにも関わらず、 x の増加、すなわち(001)界面上における不良Ndの割合が増えるにつれて保磁力が急激に減少し、室温以上においては $x \leq 60\%$ 程度で完全に保磁力が消失してしまうことが分かる。ここで、不良Ndは(001)界面の直上にしか存在していないことをもう一度強調しておこう。磁壁幅どころか、原子層一層分だけでも磁気異方に異常があれば、このように激しい保磁力低下が生じるのである。ここで得られた結果は、焼結磁石の作成が極めて高度な技術を要するという経験的事実と整合する。つまり、結晶粒界面を適切に制御しなければ、不良Ndが粒界面に多数現れてしまい、個々の結晶粒の保磁力が消失してしまうのである。結局、冒頭で述べた、Kronmüllerの想定した「磁気的変質相」とは実は、結晶粒界面に存在する不良Ndという、通常のマイクロ磁気学では記述が困難な対象であったと言えるだろう。

4. おわりに：まとめと今後の展望

本稿では、Nd-Fe-B磁石の保磁力機構について、第一原理計算を基盤とした有効スピンモデルによる解析の現状を述べた。結晶粒の表面に存在するNdが粒内のNdとは異なる c 面内の磁気異方性を持ち、それが磁化反転の生成核となって、系の保磁力を半減させうることを見た。ここで紹介した有効スピンモデルは、もちろん複数の結晶粒を含む粒界構造を記述することも可能である。例えばFig. 8は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒間の二粒子粒界相としてFe-Cu合金が存在するような状況を有効スピンモデルで表現し、磁化反転の運動を動的に調べた結果のスナップショットである。左側から進行してきた磁化反転が、Fe-Cu合金層を通過し右側の結晶粒に入ろうとするところで制動をうけ停止しつつある状況を記述している。このように、実際の焼結磁石内に存在する多様な粒界構造を個別にモデルで表現し、その近傍での磁化反転の様子を解析することで、Nd-Fe-B磁石における保磁力の深い理解が得られ、またそれに伴い、性能向上指針が見いだされるものと期待している。

本記事の内容は、元素戦略磁性材料研究拠点(ESICMM)の研究活動の一環として得られたものです。また、共同研究者の Pavel Novák 氏(Academic Society of Czech Republic)には、第一原理計算による結晶場係数および磁気異方性の評価において多大なる協力を得ています。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) M. Sagawa(ed.): *Permanent magnets—material science and applications*, (AGNE Gijutsu center, Tokyo 2007) pp. 137–160.
- 2) H. Kronmüller, K.-D. Durst and G. Martinek: *J. Magn. Magn. Mater.* **69**(1987) 149.
- 3) A. Sakuma, S. Tanigawa and M. Tokunaga: *J. Magn. Magn. Mater.* **84**(1990) 52.
- 4) M. Richter: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**(1998) 1017.
- 5) M. T. Hutchings: *Solid State Phys.* **16**(1964) 227–273.
- 6) H. Tsuchiura, Y. Toga, H. Moriya and A. Sakuma: *Kotai Butsuri* **44**(2009) 677–688.
- 7) H. Tsuchiura, Y. Toga, H. Moriya and A. Sakuma: *Magnetism Jpn.* **3**(2008) 586.
- 8) T. Yoshioka, H. Tsuchiura and P. Novák: *Materials Research Innovations* **19**(2015) S34–S38.
- 9) H. Moriya, H. Tsuchiura and A. Sakuma: *J. Appl. Phys.* **105**(2009) 07A740(1–3).
- 10) S. Tanaka, H. Moriya, H. Tsuchiura, A. Sakuma, M. Diviš and P. Novák: *J. Phys. Conf. Ser.* **266**(2011) 012045(1–5).
- 11) S. Tanaka, H. Moriya, H. Tsuchiura, A. Sakuma, M. Diviš and P. Novák: *J. Appl. Phys.* **109**(2011) 07A702(1–3).
- 12) H. Tsuchiura, T. Yoshioka, and P. Novák: *IEEE Trans. Magn.* **50**(2014) 2105004.
- 13) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto and Y. Nakagawa: *Phys. Rev. B* **38**(1988) 620–633.
- 14) R. Coehoorn, K. H. J. Buschow, M. W. Dirken and R. C. Thiel: *Phys. Rev. B* **42**(1990).
- 15) T. Yoshioka and H. Tsuchiura, to be published.