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

* 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)

Keywords: Nd-Fe-B, first-principles calculation, crystal field theory, magnetic anisotropy, coercivity, micromagnetic simulation

2011年6月8日受理

図1 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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

$$E_A(\theta, \phi) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\phi + K_4 \sin^6 \theta + K_5 \sin^6 \theta \cos 4\phi \quad (1)$$

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.

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

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, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
4f	552	537
4g	790	602

図2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に加え, 参考のために Nd を Dy で完全に置換した $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ とともに、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、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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、 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ を現象論的に定めた仕事がある⁽¹⁵⁾。それによると、 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ 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、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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、 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ が負の値を持つことが見て取れる。しかもその絶対値はバルクの $A_2^0\langle r^2 \rangle$ 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。 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ 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 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ 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 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (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 を表す⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

R site	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
4f	-908	-954
4g	-751	-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 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ 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 $A_2^0\langle r^2 \rangle$ 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。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 軸方向にやや引き伸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 CaF_2 型の $\text{NdO}_{2-\delta}$ 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ようかどうかという問題である。また、仮にそうだとした場合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と。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。

3. 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、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 $\mathbf{m}_j$ に対する LLG 方程式は、

$$\frac{d\mathbf{m}_j}{dt} = -\gamma \mathbf{m}_j \times \mathbf{H}_j^{\text{eff}} + \frac{\alpha}{|\mathbf{m}_j|} \mathbf{m}_j \times \frac{d\mathbf{m}_j}{dt} \quad (3)$$

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。 $\mathbf{H}_j^{\text{eff}}$ はこの磁気モーメント $\mathbf{m}_j$ 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 $\mathbf{H}_j^{\text{eff}}$ 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、スピン間の交換結合定数を $J_{\text{ex}} = 4.8 \text{ meV}$ (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、 $K_{\text{Nd}} = 4.8 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 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_{Nd}^{S} が K_{Nd} とは異なる値を取り得るものとする。具体的には、 $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} = K_{\text{Nd}}, 0, -0.5K_{\text{Nd}}, -K_{\text{Nd}}$ 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_{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、 $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} = K_{\text{Nd}}$ 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_{Nd} から期待される値 $H_c/H_k \approx 1$ となっていることが分かる。また、 $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} = 0$ 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、 $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} = -0.5K_{\text{Nd}}, K_{\text{Nd}}$ 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 $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} = -K_{\text{Nd}}$ の場合であることを考えると、表面第一層で $A_2^0 < 0$ 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 $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} < 0$ 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 $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} < 0$ 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も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 A_2^0 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と。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 $K_{\text{Dy}} = 3K_{\text{Nd}}$ 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取り得る.

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. 表面第一層の磁気異方性定数 K_{Nd}^{S} が $K_{\text{Nd}}^{\text{S}} = K_{\text{Nd}}$, 0 , $-0.5K_{\text{Nd}}$, $-K_{\text{Nd}}$ 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 $J_{\text{ex}} = 9.6 \text{ meV}$ 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取り得る.

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 $K_{\text{Dy}}^{\text{S}} = -K_{\text{Dy}} = -3K_{\text{Nd}}$ 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見られる.

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, J_{ex} 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の H_k とは一致しない.

4. おわりに：まとめと未解決の問題

本記事の内容は、Pavel Novák, Martin Diviš, 守谷浩志, 梶 裕太, 田中 進の各氏との共同研究によるものです。また、杉本論教授(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レイ用希土類使用量低減技術

文 献

- (1) 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—: 佐川真人編, 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. Hirokawa: Scripta Materialia, **59**(2008), 183–186.
- (7) 土浦宏紀, 梅 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, 梅 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. Durr and H. Kronmüller: J. Magn. Magn. Mater., **68**(1987), 63–75.

土浦宏紀

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

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。

A black and white portrait of Dr. Toshiyuki Kameoka. He is a middle-aged man with dark hair, wearing glasses and a light-colored sweater over a collared shirt. He is looking directly at the camera with a neutral expression.

佐久間昭正