

解説

希土類磁石における粒界原子配置と磁性の第一原理電子論

合田 義弘\*

東京工業大学物質理工学院, 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259 J1-3.

First-Principles Determination of Intergranular Atomic Arrangements and Magnetic Properties in Rare-Earth Permanent Magnets

Yoshihiro GOHDA\*

Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, J1-3, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan.

Received July 8, 2021; Accepted August 16, 2021

ABSTRACT

Development of high-performance permanent magnets relies on both the main-phase compound with superior intrinsic magnetic properties and the microstructure effect for the prevention of magnetization reversal. In this article, the microstructure effect is discussed by focusing on the interface between the main phase and an intergranular phase and on the intergranular phase itself. First, surfaces of main-phase grains are considered, where a general trend in the surface termination and its origin are discussed. Next, microstructure interfaces in SmFe<sub>12</sub>-based magnets are discussed, where magnetic decoupling between SmFe<sub>12</sub> grains is found for the SmCu subphase. Finally, general insights into finite-temperature magnetism are discussed with emphasis on the feedback effect from magnetism-dependent phonons on magnetism, which is followed by explanations on atomic arrangements and magnetism of intergranular phases in Nd-Fe-B magnets. Both amorphous and candidate crystalline structures of Nd-Fe alloys are considered. The addition of Cu and Ga to Nd-Fe alloys is demonstrated to be effective in decreasing the Curie temperature of the intergranular phase.

KEY WORDS

first-principles calculations, electron theory, ferromagnetism, permanent magnets, Curie temperature

1 はじめに

Nd-Fe-B 磁石などの希土類永久磁石<sup>1-3)</sup>の特性を引き出すためには、磁気特性に優れた磁性化合物<sup>4,5)</sup>のみならず、磁化反転を抑制するための微細構造 (材料組織)<sup>6-15)</sup>が不可欠である。微細構造に求められる大原則は、主相粒間の磁氣的相互作用を非磁性の粒界副相で抑制することである、と広く認められている。このため、粒界副相の原子配列と磁氣的性質を同定することは重要である。さらに、粒界副相と主相の相互作用はそれらの界面原子配置に依存している。磁壁の主相粒への伝播は粒表面への侵入により起こり、かつ微細構造は主相粒表面上での粒界副相の凝固により形成されるため、主相粒の表面構造は微細構造界面の原子配列に強く影響を与える。したがって、主相粒の表面および主相と粒界副相との界

面は、磁化反転の微視的理解のために重要である。もちろん、表面や界面の議論に進む前提として、粒界副相の構造・磁気特性を同定・最適化することも必要である。

第一原理電子状態理論の観点では、密度汎関数理論 (DFT) における交換相関汎関数の一般化密度勾配近似 (GGA) のような標準的な近似法は、磁性体の結晶構造や磁氣的性質の同定に広く用いられてきた。bcc Fe や Fe 基合金の磁氣的基底状態は、比較的広い d バンドを持ち、遍歴性を示すことが光電子分光で確認されている。一方、Fe の磁氣的熱励起は、主に原子サイトにおける局所的なスピン密度による横方向のスピン揺らぎとして解釈できる。なお、このスピン方向の揺らぎは、電子間の Coulomb 反発によるものではなく、原子核と電子の間の引力に由来する強い Hund 結合によって引き起こされていると考えられている<sup>16)</sup>。横方向のスピン揺らぎの描像に基づき、有限温度磁性は往々にして第一原理電子論<sup>17,18)</sup>から導かれたパラメータを用いた Heisenberg 模型のような有

\* Corresponding author, E-mail: gohda.y.ab@m.titech.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. 113-123 に掲載済みである。

効スピン格子模型で扱われ、そのアプローチは鉄基合金や永久磁石化合物に対して適用されてきた<sup>19-23</sup>。一方、希土類元素における強く局在した強相関4f電子は、遍歴電子の弱相関の記述を得意とする標準的な交換相関汎関数の適用範囲を超えている。その問題を回避するために広く使われている近似はオープンコア擬ポテンシャル近似であり、ここでは4f状態は原子状態のまま変化しない。もう一つの可能性は、強い電子相関を考慮したスキームを用いることである。オンサイト相関を動的にDFT+*U*法に付け加えた手法であるDFT+動的平均場理論(DFT+DMFT)を用いた永久磁石材料の計算の実績がある<sup>24-26</sup>。また、DFT+DMFT法では、磁気的な熱励起を含めることも簡単にできる。さらに別のアプローチとしては、スピン揺らぎ理論<sup>27</sup>と第一原理計算を組み合わせたものもある<sup>28</sup>。しかしながら、永久磁石中の磁性化合物における有限温度磁性の定量的な記述は、後で議論する通り満足 of いくものではない。さらに、これまでの第一原理計算のほとんどは、永久磁石の主相に焦点を当てており、微細構造の効果を無視してきている。

本論文では、永久磁石粒界相における微細構造特性と有限温度磁性について電子論に基づいて考察する。第2節では、永久磁石の主相となる希土類元素や遷移金属を含む磁性体における表面構造の一般的な傾向について述べる。ここでは、その一例としてSmFe<sub>12</sub>を扱う。第3節では、SmFe<sub>12</sub>系磁石に対するヘテロ構造モデルを用いて、粒界相を挟んだ主相粒子間の磁気的結合について考察する。また、Nd-Fe-B磁石の大規模シミュレーションについても議論する。第4節では、有限温度磁性のより良い記述のための最近の試みについて述

べる。まず、磁性に依存したフォノンによる磁性へのフィードバック効果に焦点を当てて議論する。次に、Nd-Fe-B磁石に対して、粒界副相における原子配列と磁性の合金組成依存性に関する研究例を紹介する。そこでは、第3元素の添加が微視的交換結合とCurie温度に及ぼす影響についても扱う。第5節において本論文を総括する。

## 2 主相粒の表面

主相結晶粒の内部は磁壁の移動をほとんどピン止めできないため、主相粒の表面は磁壁の伝播を防ぐ上で極めて重要な役割を果たす。永久磁石材料を作成する焼結プロセスにおいては粒界相の凝固により材料組織が形成されるため、主相表面は焼結によって再構成しないと考えることができる。DFTに基づく第一原理計算は主相表面の最安定原子配置などの原子スケールでの情報を得るのに適している。希土類磁石材料主相の安定表面構造における一般的な傾向を示す例として、SmFe<sub>12</sub>表面のOpenMXコード<sup>29</sup>による計算例を紹介する。交換相関汎関数にはGGAを用い、希土類元素の4f状態はオープンコア擬ポテンシャルにより扱った。原子配置と電子密度に課す周期境界条件においては、表面スラブ構造同士が10 Å以上の真空によって隔てられる周期スラブモデルを用いた。表面平行方向の格子定数と原子位置は、格子への応力テンソルと原子にかかる力を計算することによって最適化した。

Fig. 1 (a)-(c)は、各表面指数における最安定な終端面と表面原子配置を示している。この結果は、原子の化学ポテンシャルの選択には依存せず、その取り得る範囲は以下の通りである。

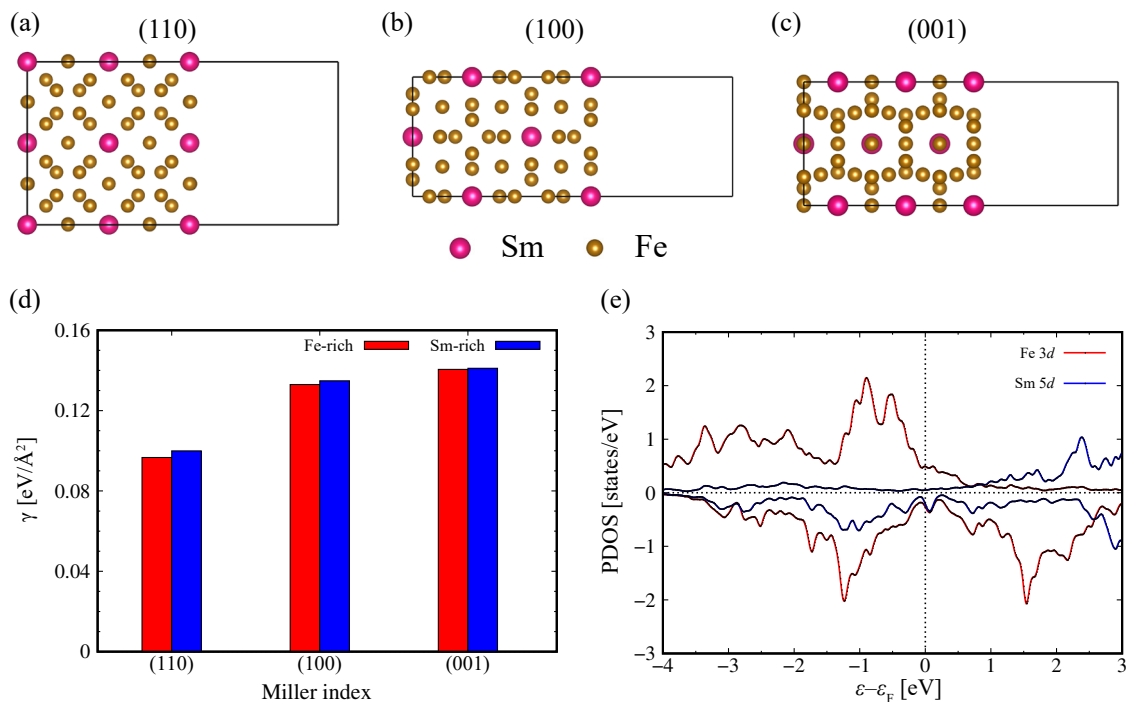


Fig. 1 (a-c) Surface structures and (d) surface-energy densities  $\gamma$  of SmFe<sub>12</sub>. (e) Projected density of states (DOS) for 5d states of the Sm atoms and 3d states of the Fe atoms in the SmFe<sub>12</sub> bulk. The upper (lower) panel denotes the projected DOS of the majority (minority) spin, respectively. The single-electron energy is defined relative to the Fermi energy  $\epsilon_F$ . The figure is adapted from Ref. 30). Copyright (2020) The Authors.

$$E_{\text{SmFe}_{12}} = \mu_{\text{Sm}} + 12\mu_{\text{Fe}}$$

$$\mu_{\text{Sm}} \leq E_{\alpha\text{-Sm}}$$

$$\mu_{\text{Fe}} \leq E_{\text{bcc-Fe}}$$

ここで、 $E_{\text{SmFe}_{12}}$ 、 $E_{\alpha\text{-Sm}}$ 、 $E_{\text{bcc-Fe}}$  はそれぞれ  $\text{SmFe}_{12}$  バルク単結晶、 $\alpha\text{-Sm}$ 、 $\text{bcc Fe}$  の組成式あたりの全エネルギー、 $\mu_{\text{Sm}}$  と  $\mu_{\text{Fe}}$  はそれぞれ  $\text{Sm}$  と  $\text{Fe}$  の化学ポテンシャルである。表面指数間の安定性を調べるためには、 $\text{SmFe}_{12}$  表面の表面エネルギー密度  $\gamma$  を以下のように評価した。

$$\gamma = \frac{E_{\text{slab}} - (N_{\text{Sm}}\mu_{\text{Sm}} + N_{\text{Fe}}\mu_{\text{Fe}})}{2A}$$

ここで、 $E_{\text{slab}}$  は表面スラブの全エネルギー、 $N_i$  はスラブ内の元素  $i$  の原子数、 $A$  は表面積である。Fig. 1 (d) は、化学ポテンシャルの  $\text{Fe}$  リッチ条件と  $\text{Sm}$  リッチ条件それぞれに対し、3つの低指数表面での  $\gamma$  を示したものである。Fe リッチ条件は、 $\mu_{\text{Fe}} = E_{\text{bcc-Fe}}$  に対応し、 $\text{SmFe}_{12}$  が  $\text{bcc Fe}$  と平衡状態にあることを意味する。反対の極限である  $\text{Sm}$  リッチ条件では、 $\mu_{\text{Sm}} = E_{\alpha\text{-Sm}}$  であり、 $\text{SmFe}_{12}$  が  $\alpha\text{-Sm}$  と相平衡にある。化学ポテンシャルの選択にかかわらず (110) 表面が最安定であることが図から見て取れる。

さらに、最も安定な表面は面指数によらず常に  $\text{Sm}$  原子を含む面で終端されていることは注目に値する<sup>30)</sup>。このような希土類原子による表面の安定化は、希土類の 5d 状態が  $\text{Fe}$  の 3d 状態よりも弱い化学結合を持つことに起因する。Fig. 1 (e) は、 $\text{SmFe}_{12}$  バルク単結晶の  $\text{Sm}$  5d 状態と  $\text{Fe}$  3d 状態に射影した状態密度 (DOS) を示している。DOS の高さから、 $\text{Sm}$  原子の 5d 状態の結合エネルギーは  $\text{Fe}$  3d 電子の結合エネルギーよりも低いことが見て取れる。実際、Mulliken 解析によって  $\text{SmFe}_{12}$  バルクで同定された  $\text{Sm}$  5d 状態の 1.4 個の電子は、 $\text{Fe}$  3d 状態の 6.7 個の電子よりも著しく少ない。3d バンドのエネルギー損失を最小化するこの傾向は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の表面が  $\text{Nd}$  原子で終端されていることから、普遍的であると考えられる<sup>30)</sup>。

### 3 主相と粒界相との界面

ネオジム磁石には材料組織上の利点があり、それは比較的融点の低い  $\text{Nd}$  リッチ合金を活用できることである。一方、 $\text{SmFe}_{12}$  系磁石<sup>31,32)</sup> での状況はそうではなく、 $\text{SmFe}_{12}$  と相平衡的観点から共存できるような液相はまだ確立されていない<sup>33)</sup>。特に、組成次第では  $\text{SmFe}_{12}$  系磁石の主要な粒界相は  $\text{bcc Fe}$  となってしまう、磁石設計上好ましくない<sup>34)</sup>。粒界副相のうち1つの可能性は  $\text{SmCu}$  であり、それを示すため我々は CALPHAD 法と第一原理計算を組み合わせ、3元系合金  $\text{Sm-Fe-Cu}$  の Gibbs 自由エネルギーを評価した。Ti の添加などによる  $\text{SmFe}_{12}$  の安定化を考慮すると、液相の  $\text{SmCu}$  は高温での  $\text{Sm-Fe-Cu}$  の状態図において  $\text{SmFe}_{12}$  と共存することがわかった。本節ではまず、 $\text{SmFe}_{12}$  (110)/ $\text{SmCu}$ (100) 界面と  $\text{SmFe}_{12}$ (110)/ $\text{Fe}$ (001) 界面における粒界相の影響を比較する。界面の原子配列は、周期境界条件を課した大きな箱であるスーパーセルの中に、主相スラブと副相スラブを配置したへ

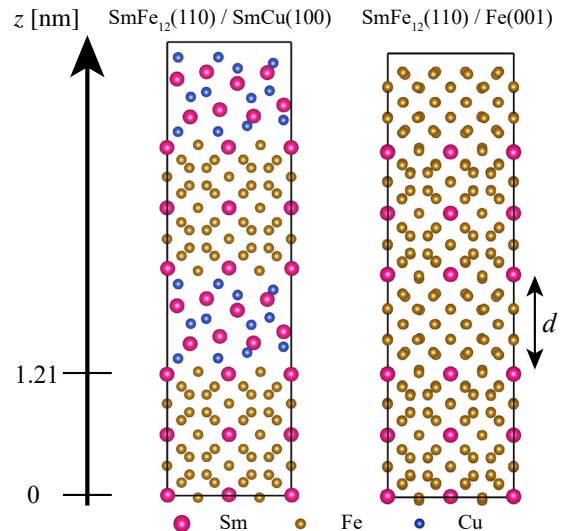


Fig. 2 Optimized interface structures. The position with  $z = 0$  and 1.21 nm represents the first interface layer of  $\text{SmFe}_{12}$ .  $d$  is the distance between  $\text{SmFe}_{12}$  grains defined as that between the first interface layers. The figure is adapted from Ref. 30). Copyright (2020) The Authors.

テロ構造モデルによって決定した。主相粒間の磁気結合は、Fig. 2 に示す様に、界面の法線方向でスーパーセルを2倍にして求めた。これらの2倍にしたスーパーセルには約550個の原子が含まれており、2つの主相粒の相対的なスピン配置を変えることにより、主相粒間の交換相互作用を全エネルギーから評価した。この有効交換相互作用を、ほぼ同じ厚さの副相をもつ  $\text{SmFe}_{12}$  (110)/ $\text{SmCu}$ (100) 界面と  $\text{SmFe}_{12}$ (110)/ $\text{Fe}$ (001) 界面に対して比較した。その際、 $\text{SmFe}_{12}$  粒間の距離  $d$  は  $\text{SmFe}_{12}$ / $\text{SmCu}$  では  $d = 10.3 \text{ \AA}$ 、 $\text{SmFe}_{12}$ / $\text{Fe}$  では  $d = 9.5 \text{ \AA}$  であった。比較の結果、主相粒間の交換相互作用は  $\text{SmFe}_{12}$ / $\text{SmCu}$  の方が  $\text{SmFe}_{12}$ / $\text{Fe}$  よりも12倍小さいことが分かった<sup>30)</sup>。これより、 $\text{Fe}$  が粒界副相である場合とは対照的に、主相の結晶粒は  $\text{SmCu}$  粒界相によって磁氣的に分断されていることが明確となった。

主相と粒界相との界面の微視的特性評価は、磁壁移動の主相粒への侵入を阻害する機構を解明する上で重要である。現時点では、主相と粒界相との間の界面に関する第一原理計算は、Miller 指数の低い清浄界面に対するものに限られている<sup>12,30,35,36)</sup>。しかし、微細構造界面は熱力学的平衡状態から遠く離れているため界面の原子配列は多様であるが、原子間モデルポテンシャルに基づく分子動力学シミュレーションにより乱れた微細構造界面のモデルを構築した例はあるものの<sup>37-39)</sup>、第一原理計算によってそれを行うのは一般的にまだ非常に困難であると言える。このため、「京」や「富岳」などのスーパーコンピュータを用いて、大規模第一原理計算を実行することは有用である。Fig. 3 は「京」において OpenMX コード<sup>29)</sup> による大規模第一原理計算を行った際のスーパーセルを示している。この計算では、8,463MPI 並列と 8OpenMP 並列が併用されており、電子構造を最適化するための自己無撞着場反復計算が1ループあたり20分以内に行ってきた。

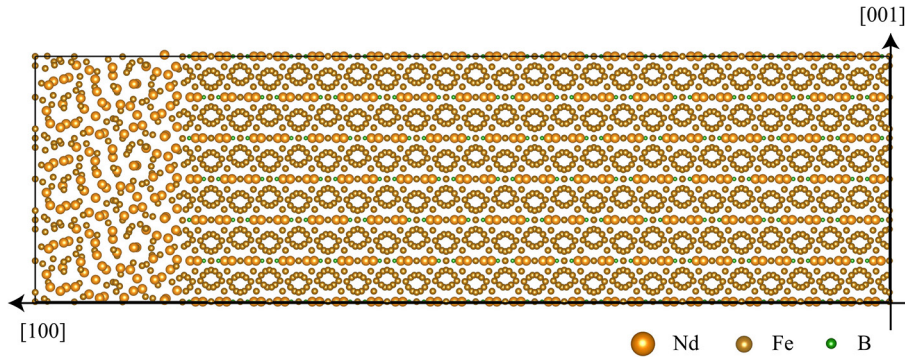


Fig. 3 Interface supercell with 8463 atoms for the main phase and an intergranular phase in Nd-Fe-B magnets.

このような大規模計算は、特に乱れを持つ高指数界面や、格子不整合の大きい界面に有効である。この様にして得られた様々な界面における磁気モーメント、結晶磁気異方性、交換結合定数などの局所的な磁気特性は、原子論的な格子スピン模型を用いた磁化反転シミュレーションに活用可能である。

#### 4 有限温度磁性とネオジウム磁石粒界相

Nd-Fe-B 永久磁石では、粒界相は常に Nd リッチであり常磁性である、と長い間信じられてきた。しかし、比較的最近になって、粒界相の組成と磁性に関するより詳細な実験的知見が得られてきており<sup>40-43</sup>、粒界相としての Nd-Fe 合金の組成、原子配列、磁性は、主相結晶粒の表面方位に強く依存することが指摘されている<sup>42</sup>。例えば、主相の非(001)面に接する粒界相は、アモルファスで強磁性を示すことが報告されている<sup>40-44</sup>。アモルファス Nd-Fe 相の Nd 組成は、通常 30~40 at.% である。一方、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の(001)面では、粒界相が結晶化し、室温で常磁性を示すが、Nd の組成は 60~70 at.% である<sup>42</sup>。ナノビーム電子回折と走査型透過電子顕微鏡像の Fourier 変換パターンは、Nd-Fe 粒界相の結晶構造が fcc 型であることを示している<sup>43</sup>。しかし、この結晶相に関する詳細な実験的情報は得られていない。

さらに、現時点における有限温度磁性の理論的記述は、一般的に不十分であると言わざるを得ない。そこで、まず有限温度磁性の理論に関する問題点と最近の進展を議論し、その後、Nd-Fe 粒界相の磁気的相互作用の議論に進む。

##### 4.1 有限温度磁性

有限温度磁性の理論はまだ十分ではない。最も実用的な方法の1つとして考えられるのは、原子間の磁気的相互作用を実効的交換結合によるスピン-スピン相互作用として単純化することである。磁気的相互作用が交換結合定数  $J_{ij}$  を持つ有効スピン格子モデルにマッピングできると仮定すると、全エネルギーのスピン依存性は以下の Heisenberg 模型で表される磁気的エネルギー  $E_{\text{mag}}$  に還元される。

$$E_{\text{mag}} = -\sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} (\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j)$$

ここで、 $\hat{s}_i$  は原子サイト  $i$  におけるスピンの向きを表す単位ベクトルである。ただし、Heisenberg 模型は強い Hund 結合を持つ局所的な磁気モーメントによる磁気励起を仮定してい

るため、希土類元素の 5d 電子に対する有効性は自明でないと考える。 $J_{ij}$  を第一原理的に計算するために Liechtenstein の式<sup>18</sup>が広く使われている。 $J_{ij}$  を計算する際の参照状態としては、通常磁気的基底状態が採用されるが、別の選択肢としては局所モーメントが乱れた、いわゆる LMD 状態 (あるいは DLM 状態) が考えられる<sup>17</sup>。LMD/DLM 状態では、原子サイトの磁気モーメントがランダムに配向しており、磁気秩序の高温極限である理想的な Curie-Weiss 常磁性に対応している。LMD 状態では、スピン方向の揺らぎが他の電子の自由度に比べて十分に緩やかに発生しており、電子状態は与えられたスピン配置での基底状態になっていると考える。コリニア磁性体での LMD 状態は、アップスピンサイトとダウンスピンサイトを持つ 2 成分の不規則合金として記述することができ、特殊準不規則構造 (SQS) 法によって効率的にモデル化することができる<sup>45</sup>。あるいは、コヒーレントポテンシャル近似 (CPA) 法によって、大規模な周期的スーパーセルを用いることなく、不規則性を陰に考慮することもでき、例えば Akai-KKR コード<sup>46</sup> に実装されている様に、Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) 法は CPA を用いた  $J_{ij}$  の第一原理計算における代表的な手法である。Fig. 4 は、SQS 法と CPA 法で比較した、bcc Fe のアップスピンサイトにおける LMD 状態の局所状態密度である。CPA の結果は SQS 法の結果を十分再現していると考えられ、これは CPA が希薄でない合金組成に対しては比較的良好に機能していることを示している。

このような計算手法において取り入れられていない効果でも重要なものは、温度効果において支配的と考えられる格子振動の影響である。KKR-CPA の枠組みの範囲で格子振動を取り入れるものとして、局所的なフォノンの乱れ<sup>47</sup>と LMD を同時に扱うアプローチがある<sup>48</sup>。あるいは、 $J_{ij}$  のフォノン依存性<sup>49-51</sup>や、スピン揺らぎ理論における自己エネルギーのフォノン依存性<sup>28</sup>を考慮することで、bcc Fe の Curie 温度  $T_C$  に対するフォノンの影響を第一原理的に取り入れた例もある。しかし、フォノンの影響についてはいまだに議論の余地があり、変位に依存した  $J_{ij}$  による  $T_C$  の大きな変化が報告されている一方で<sup>51</sup>、他の研究では  $T_C$  に対する変位に依存した  $J_{ij}$  の影響は十分に小さいと報告されている<sup>28,49,50</sup>。さらに、 $J_{ij}$  は摂動的に評価されるため基準となる磁気状態に依存し、磁気状態の乱れが大きくなると bcc Fe の  $J_{ij}$  は大きくなる。

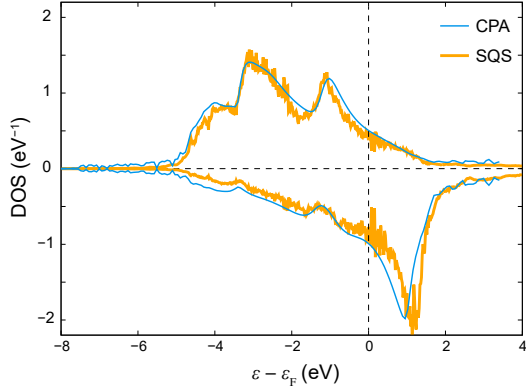


Fig. 4 Local DOS at an up-spin site in bcc Fe for the LMD state modeled by the SQS method and by the CPA. Positive (negative) DOS is for the up (down) spins, respectively. In the SQS method,  $3 \times 3 \times 3$  supercell having 54 atoms are used, while the primitive cell with a single atom is used with the CPA.

一方で、温度が高くなるにつれて変位に依存した  $J_{ij}$  の大きさは小さくなるため、 $J_{ij}$  の温度依存性がどうなるかは明らかでないと言える。さらに、これらの研究ではフォノンの磁性への依存性は無視されていた。以下に、磁気状態に依存したフォノンによる磁気状態へのフィードバック効果を考慮することが重要であることを示す。

まず、一般的な熱力学的定式化を以下に示す。温度  $T$  の Gibbs 自由エネルギーは、磁気エネルギー  $E_{\text{mag}}$  の変化によって最小化され、これは外場が印加されていない場合次のように表される<sup>52)</sup>。

$$G(T) = \min_{E_{\text{mag}}} [E_{\text{mag}} - TS_{\text{mag}}(E_{\text{mag}}) + G_{\text{ph}}(T, E_{\text{mag}})]$$

Curie 温度  $T_C$  の直上の常磁性状態は磁気モーメントの短距離秩序を持っており、LMD 状態とは微視的には異なるにも関わらず、両者は共に磁化がゼロであり、磁化は良いオーダーパラメータにはなり得ないと考えられるため、 $E_{\text{mag}}$  の関数として熱力学関数をあらわす。外場を印加した場合での熱力学的定式化については文献<sup>52)</sup>を参照されたい。磁気的エントロピー  $S_{\text{mag}}(E_{\text{mag}})$  は量子スピン効果を取り入れた Monte Carlo シミュレーションにより評価できる<sup>53)</sup>。また、磁気状態に依存するフォノンの自由エネルギー  $G_{\text{ph}}(T, E_{\text{mag}})$  は、 $E_{\text{mag}}$  の関数である波数  $q$ 、プランチ  $j$  のフォノン振動数  $\omega_{qj}(E_{\text{mag}})$  を用いて以下の通り表される：

$$G_{\text{ph}}(T, E_{\text{mag}}) = k_B T \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \int dq \log \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_{qj}(E_{\text{mag}})}{2k_B T} \right) \right]$$

ここで、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $V$  は体積、 $\hbar$  は縮小 Planck 定数である。フォノンの振動数はサイト  $i$  と  $j$  の間の原子間力定数の組  $\Phi_{ij}(E_{\text{mag}})$  から求められ、強磁性極限の磁気的エネルギー  $E_{\text{mag}}^{\text{FM}}$  による力定数  $\Phi_{ij}(E_{\text{mag}}^{\text{FM}})$  と常磁性極限 (LMD 状態) の磁気的エネルギー  $E_{\text{mag}}^{\text{PM}}$  による力定数  $\Phi_{ij}(E_{\text{mag}}^{\text{PM}})$  との線型補間により  $\Phi_{ij}(E_{\text{mag}})$  を得る<sup>54)</sup>。格子振動の時間スケールが常に磁気揺らぎの時間スケールよりもはるかに長いと仮定すると、 $\Phi_{ij}(E_{\text{mag}})$  は磁気秩序に関係なく結晶の対称性を維持

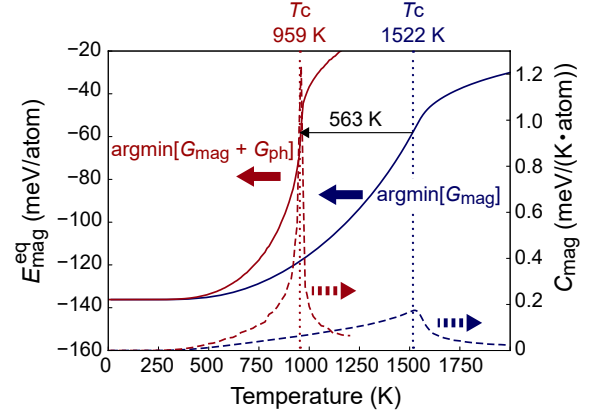


Fig. 5 The equilibrium magnetic energy (solid lines) and the magnetic specific heat (dashed lines) of bcc Fe as a function of temperature. The LMD state is used as a reference state in determining  $J_{ij}$ . The orange lines represent the results obtained by the minimization of the total free energy, whereas the blue lines represent the results obtained by the minimization of the magnetic free energy. The figure is adapted from Ref. 52). Copyright (2020) The Authors.

することになる<sup>55)</sup>。第一原理計算で得られた力-変位のデータセットを用いて、 $\Phi_{ij}(E_{\text{mag}})$  は ALAMODE コード<sup>56)</sup>などを用いて計算することができる。実際には、着目する温度領域での平衡体積を用いて、Gibbs 自由エネルギーを Helmholtz 自由エネルギーで近似することになる。LMD 状態に対しては、偏ったサンプリングを避けるために、多くの力-変位データセットが必要となる。

$T_C$  の予測では、磁気揺らぎの特異点を以下の磁気比熱により同定する。

$$C_{\text{mag}}(T) = \frac{dE_{\text{mag}}^{\text{eq}}(T)}{dT}$$

$$E_{\text{mag}}^{\text{eq}}(T) = \arg \min_{E_{\text{mag}}} [G_{\text{mag}}(T, E_{\text{mag}}) + G_{\text{ph}}(T, E_{\text{mag}})]$$

ここで、 $G_{\text{mag}}(T, E_{\text{mag}}) = E_{\text{mag}} - TS(E_{\text{mag}})$  である。 $T$  と  $E_{\text{mag}}$  とを一旦独立とし、最小化により  $E_{\text{mag}}^{\text{eq}}(T)$  を決定するところがポイントである。また、注意すべきであるが、 $T$  は全自由エネルギーに対して定義されており、格子模型で用いている磁気温度と異なる。これは、エネルギーの磁気状態依存性を表すハミルトニアンとして Heisenberg 模型だけを用いるのは不十分であることを意味する。この定式化を bcc Fe に適用した結果、磁性に依存したフォノンの効果は極めて大きく、Fig. 5 に示す通り  $T_C$  が 500 K 以上も低下するという結果が得られた<sup>52)</sup>。この結果は、 $T_C$  を決定する上で、磁性とフォノンの相互作用が一般的には全く無視できないことを示している。フォノンは常磁性状態を安定化させるため、Heisenberg 模型だけで  $T_C$  を求めた場合には、実験の  $T_C$  (bcc Fe では 1043 K) よりもはるかに高くなければ実験との整合性がとれない。この意味で、LMD 状態に基づく Heisenberg 模型は  $T_C$  を過大評価するため、 $J_{ij}$  を決定するための参照状態として基底状態よりも適していると言える<sup>17,51,52)</sup>。なお、フォノンによる常磁性状態の顕著な安定化を理解することに関しては、交換配位子場と呼ばれる概念が有用である<sup>57)</sup>。有限温度磁性

の理論的手法（磁性に依存するフォノンの磁性への間接的効果，原子変位や磁気状態の $J_{ij}$ への直接的効果の両方）の開発と，その磁石化合物への応用は，相互にフィードバックしながら磁石材料の基礎的理解におけるさらなる進展を促すものと考えられる。

#### 4.2 アモルファス粒界相

ネオジム磁石では，主相であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの(001)面以外の粒表面と接する粒界相はNd-Feアモルファス合金であり<sup>43)</sup>，これに対してfccおよびbcc構造のNd-Fe置換型不規則合金が第一原理計算によって検討されている<sup>44)</sup>。永久磁石においては，結晶相である主相が主に検討されてきたため<sup>19-23,31,58-62)</sup>，アモルファス構造の第一原理計算は非常に稀である。スーパーセル法の枠内において，アモルファス構造はメルトクエンチ法を用いた第一原理分子動力学法によって計算することができる<sup>63)</sup>。アモルファス構造では原子間距離の分布が連続となるが，Gabrielグラフを活用することにより最近接原子対を決定することができる<sup>64,65)</sup>。例えば，アモルファスNd<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>合金における最近接Nd-Feペアの原子間距離の平均を計算したところ3.2 Åとなり，組成 $x$ に(0.2~0.8の範囲で)ほとんど依存しないことが分かった。

有限温度磁性の定性的な議論においては，Curie温度の計算は非常に単純化することができる。まず，上述の磁気状態に依存したフォノンからのフィードバック効果を無視することによりスピンハミルトニアンのみを用いる。そして，Monte Carloシミュレーションの代わりに平均場近似で $T_C$ を評価する。平均場近似での $T_C$ は，以下の行列要素により定義される行列の最大固有値として見積もることができる。

$$\frac{2}{3k_B} J_{ij}$$

この行列の次元は，実際の計算ではスーパーセルの周期性のため有限となり，同じ磁気副格子内の $J_{ij}$ は足し合わされる。アモルファス構造の場合，磁気副格子は単にスーパーセルの格子ベクトルにより定義される。

Lichtensteinの方法<sup>18)</sup>を，多重散乱の概念を直接使用しない定式化による第一原理計算コードに実装するにあたり， $l$ 行列を使用しない $J_{ij}$ の表現が与えられている<sup>66)</sup>。この表現に基づき，非直交基底を用いた $J_{ij}$ 計算の高速化により，アモルファスNd-Fe合金に対して評価した例を以下に示す<sup>67)</sup>。Fig. 6は，磁氣的基底状態を参照状態とした $J_{ij}$ を，アモルファスNd<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>合金に対してNd-Feペアの原子間距離 $r_{ij}$ の関数として示したものである。磁氣的基底状態では，それぞれ

並行に整列したFeのスピンモーメントとNdのスピンモーメントが反平行に結合しているが，4f軌道の磁気モーメントを考慮すると，全モーメント間の結合は強磁性となる。ここでは， $J_{ij}$ はスピンに対して定義されており，全磁気モーメント間の相互作用を考える際には $J_{ij}$ の符号のみを変化させればよい。Fig. 6を見ると，最近接Nd-Fe原子間距離のゆらぎにより最近接Nd-Feペアの $J_{ij}$ の値が大きく変化していることがわかる。また，組成に応じて $J_{ij}$ の距離依存性が大きく変化するため，最近接Nd-Feペアに対する $J_{ij}$ の平均値は強く組成に依存する<sup>68)</sup>。 $x$ が大きいほど交換相互作用が強くなる傾向は最近接Fe-Feペアでも同様に見られるため， $x$ の増加に伴い最近接Fe-Feペアの数が減少するにもかかわらず， $x < 0.5$ では $T_C$ は $x$ にほとんど依存しない。一方， $x > 0.5$ では，Fe-FeペアとNd-Feペアの両方が減少するため $T_C$ は低下する。

#### 4.3 結晶粒界相

ネオジム磁石において実験的に報告されているfcc型結晶粒界相の候補として，Nd-Fe合金の様々な結晶構造が第一原理電子論により検討され，化学量論組成であるNd<sub>2</sub>Fe(Nd<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33</sub>)の場合，検討された結晶構造の中で蛍石構造が最安定であることがわかった。さらに，原子の置換と空孔の形成によるNd<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>における組成の変化を検討し，また第3元素 $M$ の添加についてもNd<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33-y</sub>M<sub>y</sub>合金( $M$ はAl, Co, Cu, Ga)として検討した。Feサイトにおける逆サイト・空孔・第3元素配置の不規則性はSQS法<sup>45)</sup>により考慮した。Nd<sub>x</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>M<sub>y</sub>合金の生成エネルギー $E_{\text{form}}$ は以下の式により計算される。

$$E_{\text{form}} = E_{\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x-y}\text{M}_y} - [x\mu_{\text{Nd}} + (1-x-y)\mu_{\text{Fe}} + y\mu_M]$$

ここで $E_{\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x-y}\text{M}_y}$ はNd<sub>x</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>M<sub>y</sub>合金の原子1個あたりの全エネルギーであり， $\mu_{\text{Nd}}$ ， $\mu_{\text{Fe}}$ ， $\mu_M$ はそれぞれ最安定結晶構造である2重六方最密充填(dhcp)Nd, bcc Fe,  $M$ の化学ポテンシャルである。

Fig. 7 (a)はNd<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>結晶相における $x > 0.67$ での結晶構造の例であり，Fe空孔の形成がFeサイトへのNd置換よりも安定であることがわかる。また， $x$ の増加により結晶構造の安定性はほとんど影響を受けない。一方，Fig. 7 (b)に示す様に，0.67よりも $x$ を減少させると原子配置の乱れが生じ，Nd空孔の形成ではなくNdサイトへのFe置換が見られることがわかった。Fig. 7 (c)はNd<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>合金の生成エネルギー $E_{\text{form}}$ であり， $x$ が化学量論的組成から変化するにつれて $x = 0.67$ での最小値から徐々に増加する。なお， $x = 1$ 付近ではこの

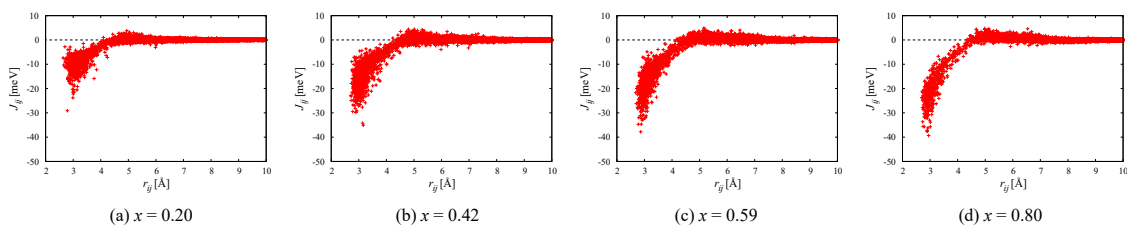


Fig. 6 Exchange coupling constant  $J_{ij}$  between Nd-Fe pairs as a function of the interatomic distance  $r_{ij}$  for amorphous Nd<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> alloys with (a)  $x = 0.20$ , (b)  $x = 0.42$ , (c)  $x = 0.59$ , and (d)  $x = 0.80$ .

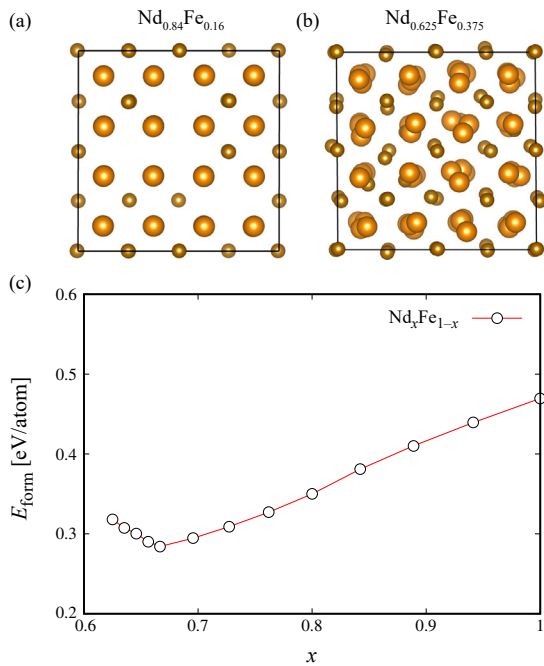


Fig. 7 The optimized crystal structures of the fluorite Nd-Fe alloys for (a)  $\text{Nd}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  and (b)  $\text{Nd}_{0.625}\text{Fe}_{0.375}$ . (c) The formation energies  $E_{\text{form}}$  of the fluorite Nd-Fe alloys. The figure is taken from Ref. 72). Copyright (2020) The Authors.

結晶相は準安定であり、別の結晶構造が安定となる。構造最適化により、 $x < 0.6$  では構造が完全にアモルファスになると結論づけられたが、この結果は主に  $0.6 < x < 0.7$  において結晶粒界相が実験的に観察されている事実と一致する<sup>42)</sup>。また、正の生成エネルギーは、相分離を起こさず合金が安定化するために、混合のエントロピーなどの有限温度効果が不可欠であることを示している。磁性に関しては、Fe 3d 電子により  $1.9 \mu_{\text{B}}$ 、Nd 5d 電子により  $0.53 \mu_{\text{B}}$  の磁気モーメントを示し、これは  $x$  の依存性がほとんどない。

ここで、結晶性 Nd-Fe 構造の安定性に対する第3元素の効果について考察する。例えば Cu は、Nd の融点を下げ、Nd-Fe 合金の濡れ性を良くする。実際、Nd-Fe-B 永久磁石に Cu や Ga を添加すると保磁力が向上することが実験的に報告されている<sup>69-71)</sup>。Fig. 8 は、3 元系合金  $\text{Nd}_{0.67}\text{Fe}_{0.33-y}\text{M}_y$  ( $M$  は Al, Co, Cu, Ga) の生成エネルギーを示している。第3元素の添加により生成エネルギーが低下しており、これらの4つの元素の中では、Ga が最も結晶構造の安定化に有効である<sup>72)</sup>。この結果は、Ga を添加した Nd-Fe-B 磁石に結晶粒界相が見られた実験結果と矛盾しない<sup>43)</sup>。

次に、Cu または Ga を添加した結晶性 Nd-Fe 合金の有限温度磁性に関して第一原理電子論の観点から議論する。ここでは、磁気基底状態に対する交換結合定数  $J_{ij}$  を、KKR-CPA 法による Akai-KKR コード<sup>46)</sup> を用いて計算した。Curie 温度は平均場近似によって定性的に見積もった。蛍石構造の 4a Fe サイトにおける Ga または Cu への置換は CPA で扱った。Fig. 9 に示す  $\text{Nd}_{0.67}\text{Fe}_{0.33-y}\text{M}_y$  合金の Curie 温度に関しては、定量的には  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  同様<sup>73)</sup>  $T_c$  は過大評価されていると予想さ

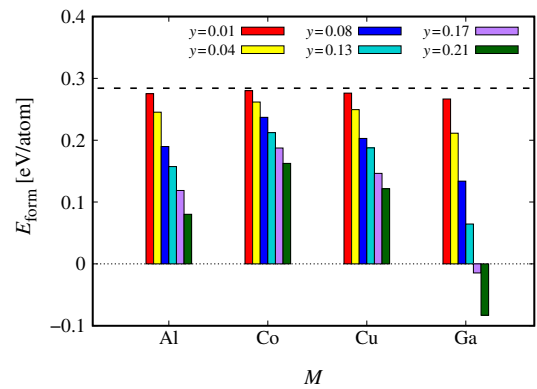


Fig. 8 Formation energies of fluorite  $\text{Nd}_{0.67}\text{Fe}_{0.33-y}\text{M}_y$  alloys. The dashed line indicates the formation energy of the binary  $\text{Nd}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}$  alloy with the fluorite structure. For  $y = 0.17$ , the composition should be read as  $\text{Nd}_{2/3}\text{Fe}_{1/6}\text{M}_{1/6}$ . The figure is taken from Ref. 72). Copyright (2020) The Authors.

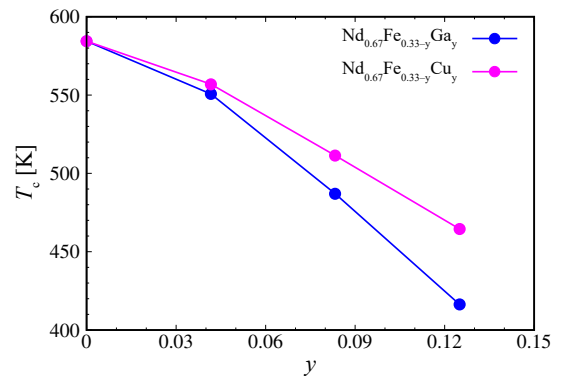


Fig. 9 Curie temperature  $T_c$  for fluorite Nd-Fe-M alloys as a function of the composition parameter  $y$ . The figure is taken by permission from Ref. 74). Copyright (2020) The Japan Society of Applied Physics.

れるものの、定性的な議論としては、図から明らかなように、Ga と Cu の添加が  $T_c$  の低下に有効であり粒界相の設計指針という意味で適している。さらに、Ga は Cu よりも Nd-Fe 合金を室温で常磁性にするのに有効であり、Ga の添加は Nd-Fe 間同様 Fe-Fe ペアの交換相互作用も弱め、その結果  $T_c$  が低下する<sup>74)</sup>。

## 5 まとめ

永久磁石の主相表面や主相粒界間の界面を第一原理電子論により理論解析することは、微細構造についての微視的な洞察を得ることに有用である。主相の結晶粒間の磁気的結合や界面での局所的な磁気特性は、磁化反転を調べるためのモデル計算に利用することができる。商用磁石の微細構造界面は強い非平衡状態にあり、構造の乱れがあるため、例えば京・富岳のようなスーパーコンピュータを用いた大規模計算による解析が期待される。

有限温度磁性の理論はまだ発展途上である。例えば、磁性に依存したフォノンの磁性への間接的な影響は非常に大きく、これにより Curie 温度が 500 K 以上変化し得るが、この効果はこれまで見過ごされていた。微細構造効果の理解に加

えて、有限温度磁性のより良い記述とその永久磁石化合物への応用は、電子論に基づく保磁力のメカニズムの解明への1歩に寄与するものと考えられる。

### 謝 辞

本論文において紹介した研究は、相内 優太、塩沢 知春、田中 友規、高 成柱、寺澤 麻子との共同研究であり、有益な議論に感謝する。本研究の一部は、文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点 (JPMMP0112101004)、文部科学省「富岳」成果創出加速プログラム DPMSD、日本学術振興会科学研究費補助金 17K04978 の一環として実施された。また、計算の一部に対しては、東京大学物性研究所、東京工業大学 TSUBAME、理化学研究所スーパーコンピュータ「京」/スーパーコンピュータ「富岳」(hp190169, hp200125) の計算資源の提供を受けた。

### 文 献

- 1) M. Sagawa, et al.: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2083-2087.
- 2) J. M. D. Coey: *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press (2010).
- 3) J. M. D. Coey: *Scripta Mater.*, **67** (2012) 524-529.
- 4) H. Akai: *Scripta Mater.*, **154** (2018) 300-304.
- 5) T. Miyake, H. Akai: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 041009.
- 6) H. Kronmüller, M. Fähnle: *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, Cambridge University Press (2003).
- 7) S. Hirose: *IEEE Trans. Magn.*, **55** (2019) 2100506.
- 8) H. S. Current: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **39** (2015) 85-95.
- 9) K. Hono, H. Sepehri-Amin: *Scripta Mater.*, **67** (2012) 530-535.
- 10) S. Sugimoto: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (2011) 064001.
- 11) N. Tsuji N, et al.: *Acta Mater.*, **154** (2018) 25-32.
- 12) Y. Gohda, Y. Tatetsu, S. Tsuneyuki: *Mater. Trans.*, **59** (2018) 332-337.
- 13) M. Yi, et al.: *Phys. Rev. Appl.*, **8** (2017) 014011.
- 14) K. P. Skokov, O. Gutflish: *Scripta Mater.*, **154** (2018) 289-294.
- 15) S. Bance, et al.: *JOM*, **67** (2015) 1350-1356.
- 16) K. Hongo, et al.: *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 7144-7147.
- 17) T. Oguchi, K. Terakura, N. Hamada: *J. Phys. F*, **13** (1983) 145-160.
- 18) A. I. Liechtenstein, et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **67** (1987) 65-74.
- 19) R. F. Sabiryanov, S. S. Jaswal: *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 155-158.
- 20) A. Kashyap, et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **39** (2003) 2908-2910.
- 21) I. Turek, J. Ruzs, M. Diviš: *J. Magn. Magn. Mater.*, **290-291** (2005) 357-363.
- 22) Y. Toga, et al.: *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 174433.
- 23) Q. Gong, et al.: *Phys. Rev. B*, **99** (2019) 214409.
- 24) O. Grånäs, et al.: *Comput. Mater. Sci.*, **55** (2012) 295-302.
- 25) J. X. Zhu, et al.: *Phys. Rev. X*, **4** (2014) 021027.
- 26) P. Delange, et al.: *Phys. Rev. B*, **96** (2017) 155132.
- 27) T. Moriya: *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer (1985).
- 28) N. B. Melnikov, G. V. Paradezhenko, B. I. Reser: *Theor. Math. Phys.*, **201** (2019) 1531-1540.
- 29) T. Ozaki: *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 155108.
- 30) Y. Aina, T. Shiozawa, Y. Tatetsu, Y. Gohda: *Appl. Phys. Express*, **13** (2020) 045502.
- 31) T. Miyake, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83** (2014) 043702.
- 32) Y. Hirayama, et al.: *Scripta Mater.*, **138** (2017) 62-65.
- 33) B. Reinsch, et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **28** (1992) 2832-2834.
- 34) I. Dirba, et al.: *J. Alloys Compd.*, **813** (2020) 152224.
- 35) Y. Tatetsu, S. Tsuneyuki, Y. Gohda: *Phys. Rev. Appl.*, **6** (2016) 064029.
- 36) N. Umetsu, A. Sakuma, Y. Toga: *Phys. Rev. B*, **93** (2016) 014408.
- 37) G. Hrkac, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 98-101.
- 38) A. Kubo, J. Wang, Y. Umeno: *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **22** (2014) 065014.
- 39) S. C. Westmoreland, et al.: *Scripta Mater.*, **148** (2018) 56-62.
- 40) H. Sepehri-Amin, et al.: *Acta Mater.*, **60** (2012) 819-830.
- 41) T. Nakamura T, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **105** (2014) 202404.
- 42) T. T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono: *Acta Mater.*, **115** (2016) 269-277.
- 43) X. D. Xu, et al.: *Acta Mater.*, **156** (2018) 146-157.
- 44) A. Sakuma, et al.: *Appl. Phys. Express*, **9** (2016) 013002.
- 45) A. Zunger, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 353-356.
- 46) H. Akai: *J. Phys. Condens. Matter*, **1** (1989) 8045-8063.
- 47) S. Kou, H. Akai: *Solid State Commun.*, **276** (2018) 1-4.
- 48) H. Shinya, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **117** (2020) 042402.
- 49) R. F. Sabiryanov, S. S. Jaswal: *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 2062-2064.
- 50) J. Yin, et al.: *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 214423.
- 51) A. V. Ruban, O. E. Peil: *Phys. Rev. B*, **97** (2018) 174426.
- 52) T. Tanaka, Y. Gohda: *npj Comput. Mater.*, **6** (2020) 184.
- 53) F. Körmann, et al.: *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 134425.
- 54) F. Körmann, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **113** (2014) 165503.
- 55) F. Körmann, et al.: *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 125104.
- 56) T. Tadano, Y. Gohda, S. Tsuneyuki: *J. Phys. Condens Matter.*, **26** (2014) 225402.
- 57) T. Tanaka, Y. Gohda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** (2020) 093705.
- 58) I. Kitagawa, Y. Asari: *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 214408.
- 59) M. Matsumoto, et al.: *J. Appl. Phys.*, **119** (2016) 213901.
- 60) M. Ogura, A. Mashiyama, H. Akai: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **84** (2015) 084702.
- 61) P. Larson, I. I. Mazin, D. A. Papaconstantopoulos: *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 214405.
- 62) M. Ochi, et al.: *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 165137.
- 63) M. D. Kluge, J. R. Ray, A. Rahman: *Phys. Rev. B*, **36** (1987)



- 4234-4237.
- 64) K. R. Gabriel, R. R. Sokal: Syst. Biol., **18** (1969) 259-278.
- 65) A. Terasawa, Y. Gohda: J. Chem. Phys., **149** (2018) 154502.
- 66) M. Pajda, et al.: Phys. Rev. B, **64** (2001) 174402.
- 67) A. Terasawa, M. Matsumoto, T. Ozaki, Y. Gohda: J. Phys. Soc. Jpn., **88** (2019) 114706.
- 68) A. Terasawa, Y. Gohda: arXiv. 2008:07735. <http://arxiv.org/abs/2008.07735>.
- 69) T. T. Sasaki, et al.: J. Alloys Compd., **790** (2019) 750-759.
- 70) W. F. Li, et al.: J. Mater. Res., **24** (2009) 413-420.
- 71) T. T. Sasaki, et al.: Scripta Mater., **113** (2016) 218-221.
- 72) Y. Ainaï, Y. Tatetsu, A. Terasawa, Y. Gohda: Appl. Phys. Express, **13** (2020) 017006.
- 73) M. Matsumoto, H. Akai: Phys. Rev. B, **101** (2020) 144402.
- 74) Y. Ainaï, S. Kou, Y. Tatetsu, Y. Gohda: Jpn. J. Appl. Phys., **59** (2020) 060904.