

### 第3節 磁性材料の第一原理電子論と磁気特性の解析

東京工業大学 合田 義弘

はじめに

シミュレーションによるインシリコ創薬はよく知られているが、材料開発においても第一原理電子論の果たす役割は大きい。網羅的な実験をせずともシミュレーションによるスクリーニングができるという利点に加えて、実験によって測定されたデータの物理的意味を電子論による第一原理計算により解釈すれば、材料設計指針を構築する上で見通しが良くなるからである。本節では、第一原理電子論による永久磁石材料を中心とした磁性材料の磁気特性に関して紹介する。

#### 1. 第一原理電子論

第一原理電子論とは、相互作用する電子系の状態を Schrödinger 方程式や Coulomb の法則など物理の基礎方程式・基本法則と物理の基礎定数 (Planck 定数, 素電荷, 電子の質量など) に基づき求める理論・枠組みである<sup>1)</sup>。これを紙と鉛筆で解けるほど究極的に簡略化し、分子に適用したものが分子軌道法である、と言える。元来、相互作用する多電子系の電子状態を明らかにすることは量子多体問題と言われ、物理の難問の一つではあるが、多電子系の基底状態の全エネルギーは電子密度から厳密に求められる、という密度汎関数理論<sup>2)</sup>の発展と、スパコンの高性能化により、多くの物質に対し定量的なシミュレーションを行うことが可能になっている。第一原理電子論に基づく数値シミュレーション、第一原理計算、は企業の研究所でも活用されるなど、その裾野は広がりつつある。

磁性の主要な起源は電子間の Coulomb 相互作用と Pauli の排他原理に由来する交換相互作用であるが、これはスピンの向きに依存するため、有効スピン間相互作用とも考えることができる。したがって、磁性材料のシミュレーションを行う際には、スピン状態依存性を考えることが必要である。第一原理計算により、bcc 構造の Fe に対して、原子間距離を最適化し求めた強磁性電子状態を図 1 に示す。(a) は 1 電子状態のエネルギーバンドである。固体の電子状態は波と考えられるため、波数が良い量子数となっており、横軸は波数空間の座標を示している。なお、図中では負の値で示されており、Fermi 準位  $\epsilon_F$  より低いエネルギーを持つ状態に電子は占有されている。電子の最高占有準位である Fermi 準位より 40 eV 以上エネルギーが低い状態は内殻準位 (グ

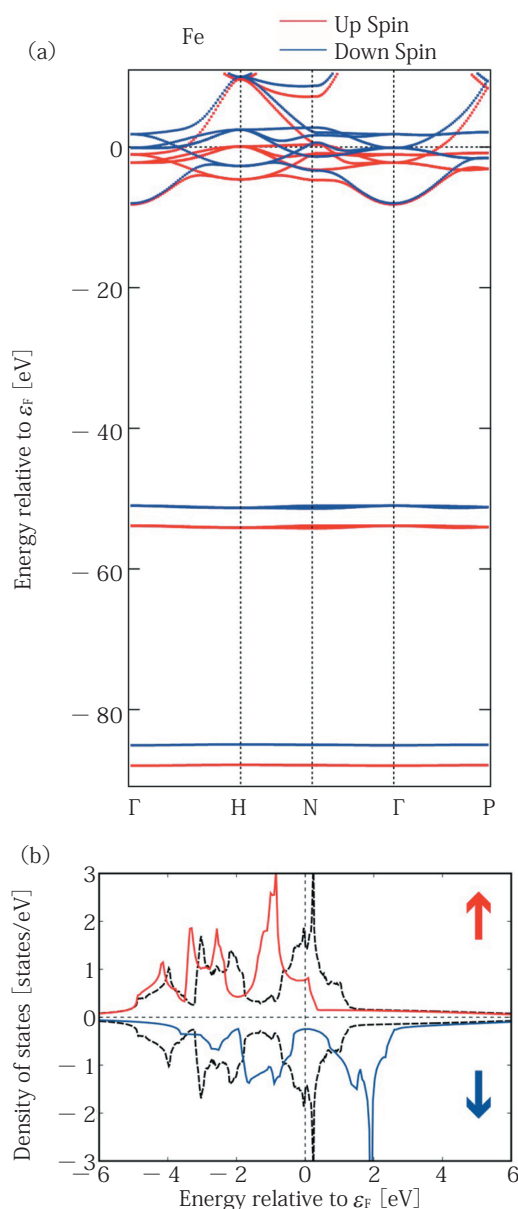


図 1 (a) bcc Fe の 1 電子エネルギーバンド (b) bcc Fe の状態密度

ラフに表示されているのは 3s と 3p 軌道) であり, 孤立原子の時の状態とほとんど変わらない。そのため, 内殻準位の状態は波数の依存性がほとんどなく状態密度 (DOS) はデルタ関数に近いものとなる。一方 Fermi 準位近傍の価電子状態は波数に依存したバンド構造を持ち, 固体の電子状態を特徴付けている。放物線に近いバンド分散を持つ占有状態は 4s 軌道に由来する状態でありスピン依存性があまり見られない。一方 Fermi 準位近傍で小さいバンド分散を持っているのは 3d 状態であり, スピン偏極しているのがはっきりと分かる。(b) は bcc Fe における価電子状態の DOS である。スピン偏極していない非磁性状態 (波線) のエネルギーシフトにより, 強磁性状態 (実線) を概ね理解することができる。このシフトを交換分裂と呼ぶ。

## 2. ネオジム磁石主相の磁気特性

現在のところ, 最強かつ最も一般的な希土類永久磁石はネオジム焼結磁石<sup>3,8)</sup>である。磁石全体としての磁気特性を評価する指標としては, 飽和磁化, 保磁力, Curie 温度が代表的なものであるが, 保磁力に関しては材料組織が一番大きな支配要因となるため, 主相のみからの情報からは議論できない。ただし, 保磁力発現には主相の磁気異方性が大きいことが前提条件となるため, 磁気異方性の理解は重要である。また, 飽和磁化と Curie 温度に関しては主相のそれが支配的となる。図 2 はネオジム磁石主相の化合物である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の結晶構造である<sup>9)</sup>。図中のボール上の文字は Fe 原子および Nd 原子の Wyckoff 位置を示す記号であり, これにより結晶学的に等価な原子がわかる。正方晶の結晶構造は異方的であり, ネオジム磁石の 1 軸異方性と密接に関連していると考えられる。

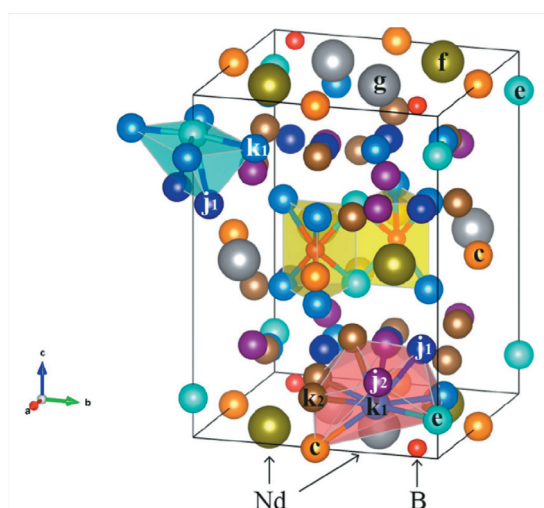


図 2 ネオジム磁石主相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の結晶構造  
[Phys. Rev. Mater. 2, 074410 (2018). ©2018 American Physical Society]

図 3 にネオジム磁石主相の DOS を示す<sup>9)</sup>。図中の LDA と GGA は電子間相互作用を表す交換相関汎関数の近似を示すが, 両者の結果に大きな差異はなく, ここでは詳細には立ち入らない。また, OC はオープンコア近似を示し, ネオジムの 4f 電子をスピン分極した内殻電子として取り扱っているが, “+ U” は DFT + U 法と呼ばれる電子の局在性を制御する手法により 4f 電子を価電子として扱ったものである。Fe に関しては, 正の DOS の値により示されているアップスピン状態が多数スピン状態となるが, 負の値の DOS として見られる Nd の占有 4f 状態が Fe と反強磁性的に結合しているのが分かる。実際に Fe の 3d 電子と相互作用しているのは, Nd の 5d 状態であることが知られており, Nd の 5d 状態と 4f 状態は Hund 則により同じ向きを向いている。

ネオジム磁石主相の磁化に関しては, 図 4 に示す通り軽元素の効果が調べられている<sup>9)</sup>。軽元素を取り去った  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}$  構造と比べて, 軽元素を挿入する体積を確保し空孔を導入した構造 ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{X}_0$ ) では磁化が減少する。さらに軽元素を実際に挿入すると, B, C, N の場合では磁化はさらに低下することがわかった。すなわち, 軽元素は

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの結晶構造を安定化させるために不可欠であるが、磁化という観点からは磁気特性の向上に寄与せず、むしろ悪化させる方向に働いていることが見て取れる。

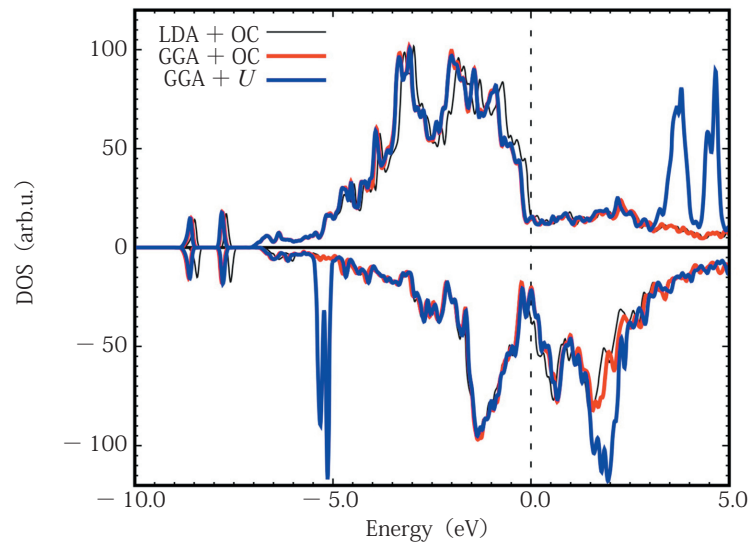


図3 ネオジム磁石主相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の状態密度  
[Phys. Rev. Mater. 2, 074410 (2018). ©2018 American Physical Society]

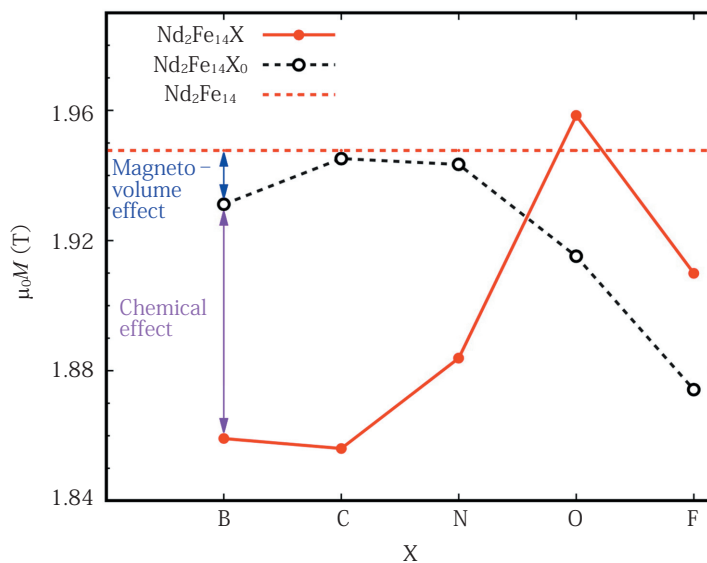


図4 ネオジム磁石主相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bにおける磁化のBサイト置換依存性  
[Phys. Rev. Mater. 2, 074410 (2018). ©2018 American Physical Society]

図5にネオジム磁石主相におけるNdの4f電子による磁気異方性を示す<sup>9)</sup>。角度は通常の極座標により定義されており、 $\theta = 0$ は磁気モーメントがネオジム磁石主相の[001]方向を向いていることを意味する。 $\theta = 0$ 付近において全エネルギーが低下しており、ネオジム磁石の1軸異方性と一致している。実際にはネオジム磁石主相の基底状態における磁気異方性はこの様に単純ではなく、ここではこれ以上は立ち入らないが、 $\theta$ が大きく水平方向に近い場合にも面内異方性は存在していることは言える。

磁性材料のCurie温度に直接的かつ最も大きく影響しているのは、原子間の交換相互作用である。図6に示されているのは、ネオジム磁石主相におけるFe原子4cサイトからの距離と交換結合定数 $J_{ij}$ との関係である。交換結合定数の計算によく使われているKKR-Green関数法<sup>10)</sup>と、標準的な第一原理計算アルゴリズムに基づくOpenMXコード<sup>11)</sup>に対して交換結合定数計算手法を適用したもの<sup>12)</sup>による結果が比較されているが、両者は概ね一致している。原子間距離が大きくなるにつれて、交換結合定数は振動しつつ減衰していくのがわかる。

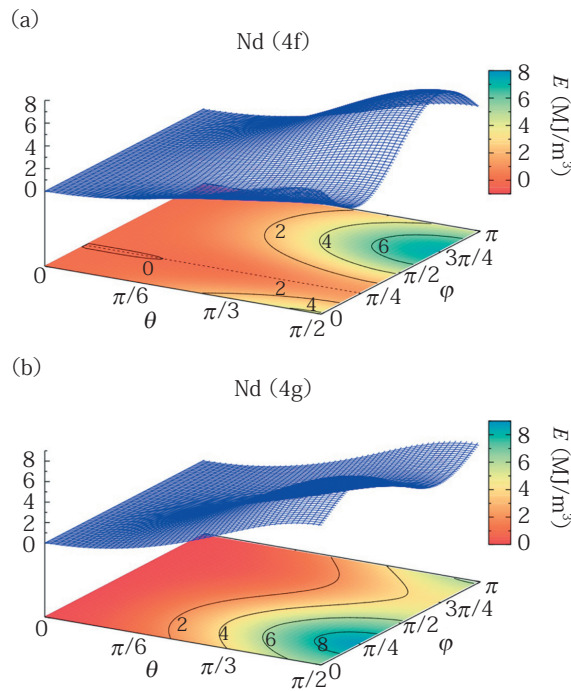


図5 ネオジウム磁石主相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  における (a) Nd 4f サイトおよび (b) Nd 4g サイトの磁気異方性 [Phys. Rev. Mater. 2, 074410 (2018). ©2018 American Physical Society]

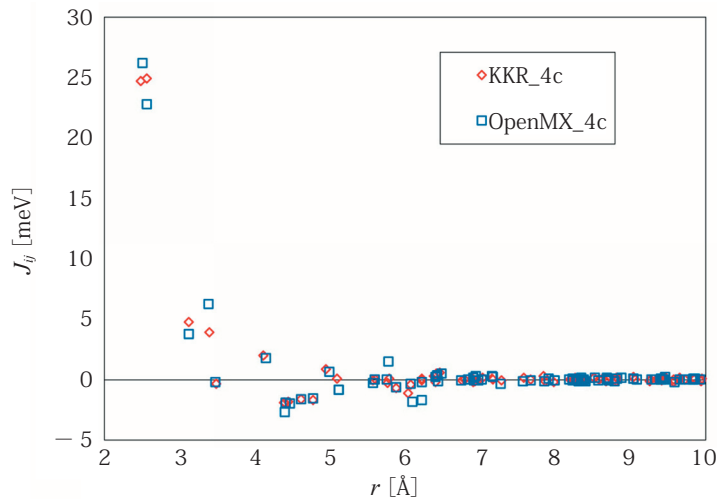


図6 ネオジウム磁石主相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  における Fe 4c サイトからの距離と交換結合定数との関係

### 3. 有限温度磁性

交換相互作用は磁性材料の Curie 温度に直接的に影響しており、通常有限温度磁性は Heisenberg 模型などの格子スピン模型によって議論される。しかしながら、一般論として有限温度物性に最も大きく寄与しているのは格子振動である。したがって、格子振動に磁気状態による依存性があれば、磁気状態や Curie 温度などの磁気特性は格子振動に強く影響を受けるはずである。実際に、bcc 構造の Fe においては、格子振動の磁気状態依存性は存在する。図 7 は、格子振動の詳細を表すフォノンバンドとフォノン状態密度を、Fe の磁気状態を変化させてプロットしたものである<sup>13)</sup>。強磁性 (FM) 状態から常磁性 (PM) 状態の極限まで磁気状態が変化するにつれてフォノン振動数が低下していく様子がはっきりと分かる。

図 8 は、bcc Fe に対して第一原理電子論により求めた自由エネルギーの最小化によって得られる平衡磁気エネルギーとその温度微分によって得られる磁気比熱である<sup>13)</sup>。フォノンの自由エネルギーと磁気的自由エネルギーとの和

に対して最小化を行った場合には、磁気的自由エネルギーのみの最小化の場合と比べて Curie 温度が 500 K 以上低下していることが分かる。これは、磁性によるフォノン振動数の変調により、常磁性状態が安定化していることを意味する。この様に、有限温度磁性を精緻に議論するためには、格子振動の効果を考慮することが必須であることが明らかとなった。

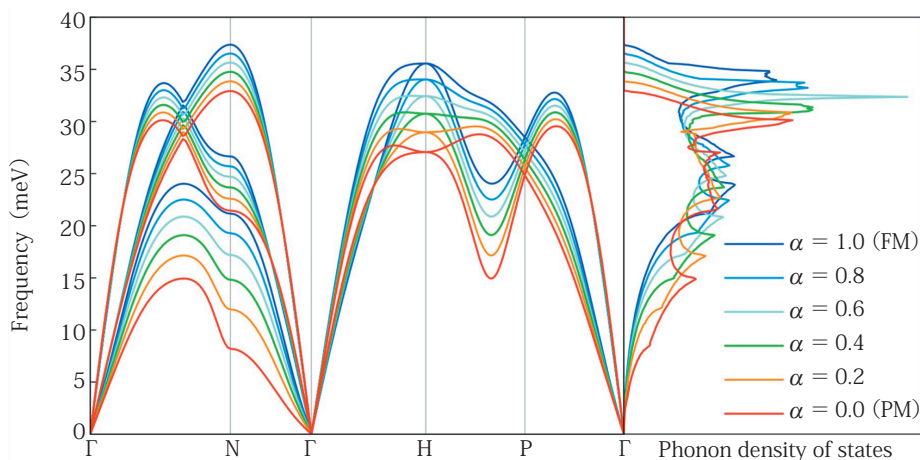


図7 bcc Fe のフォノンバンドとフォノン状態密度の磁気状態依存性 [npj Comput. Mater. **6**, 184 (2020). ©2021The Authors]

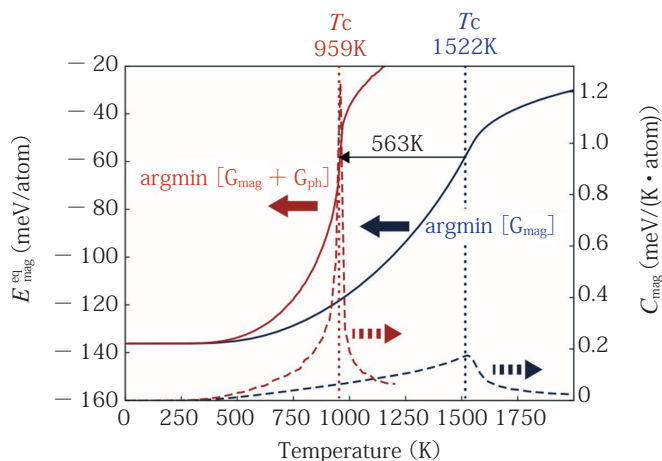


図8 bcc Fe における自由エネルギーの最小化によって得られる平衡磁気エネルギーとその温度微分によって得られる磁気比熱 [npj Comput. Mater. **6**, 184 (2020). ©2021The Authors]

#### 4. 状態図計算と自由エネルギー

第一原理電子論による自由エネルギーの評価は、状態図の精度を高め相平衡の議論をより精密にすることができ  
る<sup>14-16)</sup>。状態図計算に用いる自由エネルギーを全て第一原理から精度良く求めるのはまだ現状では難しいため、実  
験データに基づく既存のデータベースに過剰 Gibbs エネルギーと呼ばれる相互作用項を第一原理計算から求めた混合  
エンタルピーなどにより追加し、自由エネルギーを改良しているのが現状である<sup>14,15)</sup>。図9は、ネオジム磁石主相  
Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のフォノンバンドとフォノン状態密度を第一原理電子論により求めたものである。12本あるフォノン振動  
数が 50 meV より大きい光学フォノンバンドは B 原子の局所振動に対応している。フォノンバンドが求められれば格  
子振動による自由エネルギーも温度の関数として得られる。したがって、過剰 Gibbs エネルギーを、従来の混合エン  
タルピーとしてではなく自由エネルギーとして、この様な第一原理フォノン計算により評価することが今後期待され  
る。



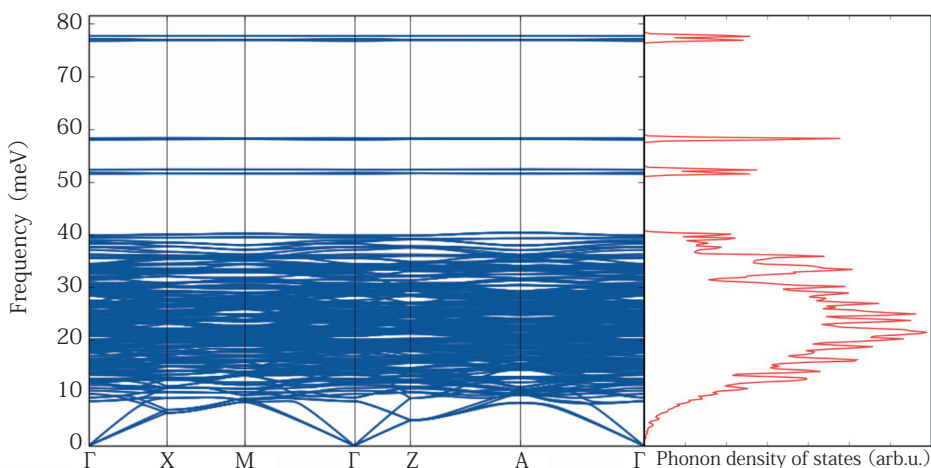


図9 ネオジウム磁石主相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  のフォノンバンドとフォノン状態密度

### 5. ネオジウム磁石の組織界面

磁石の保磁力を理解するためには材料組織を考慮することが欠かせない。磁化反転の伝搬を阻害するためには、主相の粒内への磁壁の侵入を食い止める必要がある。その舞台となるのが、主相と粒界副相との界面である。ネオジウム磁石結晶粒の(001)表面は、実際の磁石中においても平坦であることが多く、Nd, Fe, B原子を含むNd-Fe-B面が露出している。Nd-Fe-B面が安定表面であることは第一原理電子論からも示されている<sup>17)</sup>。図10は、主相Nd-Fe-B面近傍の領域に対して、Fe 4c サイト (Nd-Fe-B 面内の Fe サイト) の Fe 原子 1 個を Cu で置換したバルク単結晶と、置換しないそれとの電子密度分布の差を取り、Cu 置換により電子密度の増大した領域を示したものである<sup>18,19)</sup>。Cu 原子の周辺では電子密度が減少しており、3d 電子と 5d 電子との相互作用が弱くなっている事が分かる。そのため、Nd サイトの周辺では電子密度が面直方向に伸びた分布に変化している。この面直方向の 5d 電子密度分布を避ける様に大きな軌道角運動量を持った 4f 電子が (001) 面内に分布するため、その結果 Nd サイトの面直異方性が増強されている<sup>18,19)</sup>。同様の効果は主相表面の Nd-Fe-B 面においても確認されている。

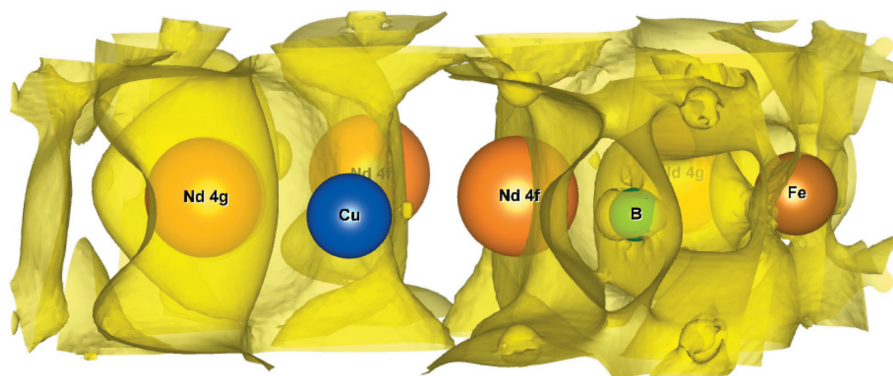


図10  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相において、4c サイト (Nd-Fe-B 面内の鉄サイト) の Fe 原子 1 個を Cu で置換した場合と置換しないそれとに対し、4f 電子以外の電子密度分布の差を取り、Cu 置換により電子密度の増大した領域を、Nd-Fe-B (001) 面近傍の領域に対して示したもの [日本金属学会誌 **81**, 26 (2017). ©2017 日本金属学会]

磁石材料組織界面の第一原理計算は大規模計算になることが多く、スーパーコンピューターを活用する必要がある。図11はスーパーコンピューター「京」においてOpenMXコード<sup>11)</sup>による大規模第一原理計算を行った際のネオジウム磁石組織界面のスーパーセルであるが、この計算では8,463MPI並列と80OpenMP並列が併用されており、電子状態最適化のための自己無撞着場反復計算が1ループあたり20分以内に実行できた<sup>20)</sup>。このような大規模計算は、

たとえば非平坦界面のシミュレーションに有効であり、今後の展開が待たれる。材料組織界面における局所磁気モーメント、局所結晶磁気異方性、局所交換結合定数などの界面磁気特性を活用すれば、格子スピン模型を用いた磁化反転シミュレーションを実行することにより、原子スケールで保磁力の理論解析をすることができる。そのような試みは現在進行中である。

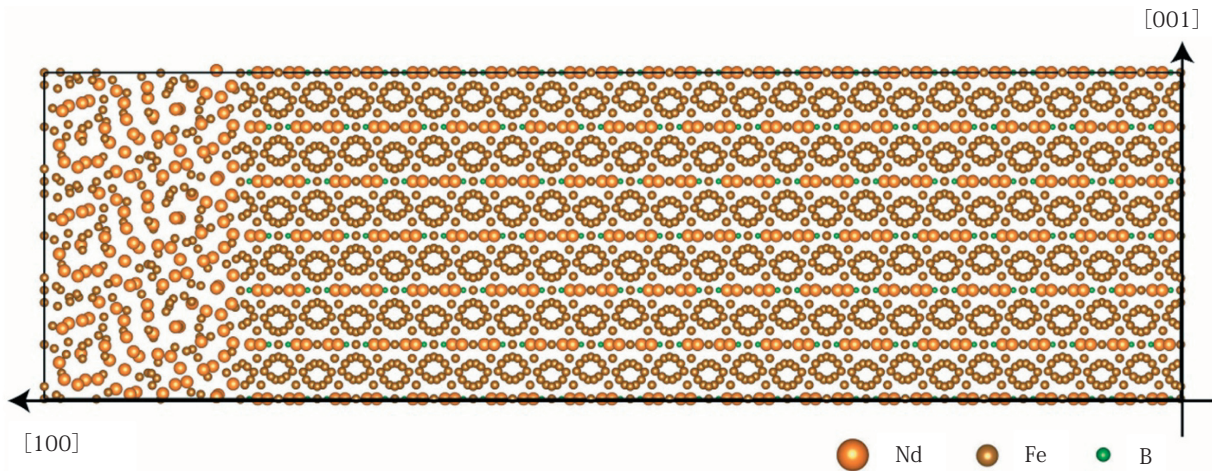


図 11 ネオジウム磁石組織界面の大規模第一原理計算における 8,463 原子スーパーセル。主相 (100) 面とアモルファス Nd-Fe 粒界相が界面を構成している [Sci. Technol. Adv. Mater. **22**, 113 (2021). ©2021 The Authors]

おわりに

第一原理電子論に基づいた、永久磁石材料を中心とした磁性材料の磁気特性解析に関して紹介した。磁石材料主相の基底状態に対する第一原理電子論による理論解析は現時点でもかなりのことができる様になっている。一方、有限温度磁性の理解、自由エネルギー評価と相平衡の議論、組織界面の局所磁気特性に基づく保磁力解析を第一原理電子論に基づいて行う試みに関しては、その端緒は開かれたばかりであり、今後のさらなる手法の発展とその応用が必要である。磁性材料の設計において、第一原理電子論がさらに役立つことが期待される。

## 文 献

- 1) R. M. Martin, “*Electronic Structure*”, Cambridge (2004)
- 2) W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999)
- 3) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, J. Appl. Phys. **55**, 2083 (1984)
- 4) J. M. D. Coey, “*Magnetism and magnetic materials*”, Cambridge (2010)
- 5) S. Hirose, J. Magn. Soc. Jpn. **39**, 85 (2015)
- 6) S. Sugimoto, J. Phys. D Appl. Phys. **44**, 064001 (2011)
- 7) K. Hono and H. Sepehri-Amin, Scripta Mater. **67**, 530 (2012)
- 8) T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Une, H. Kubo, M. Sagawa, and K. Hono, Acta Mater. **84**, 506 (2015)
- 9) Y. Tatetsu, Y. Harashima, T. Miyake, and Y. Gohda, Phys. Rev. Mater. **2**, 074410 (2018)
- 10) H. Akai, J. Phys. : Condens. Matter **1**, 8045 (1989)
- 11) T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003)
- 12) A. Terasawa, M. Matsumoto, T. Ozaki, Y. Gohda, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 114706 (2019)
- 13) T. Tanaka and Y. Gohda, npj Comput. Mater. **6**, 184 (2020)
- 14) T. Abe, M. Morishita, Y. Chen, A. Saengdeejing, K. Hashimoto, Y. Kobayashi, I. Ohnuma, T. Koyama, and S. Hirose, Sci. Technol. Adv. Mater. **22**, 557 (2021)

- 15) T. Abe, Y. Chen, A. Saengdeejing, and Y. Kobayashi, *Scr. Mater.* **154**, 305 (2018)
- 16) T. Koyama, Y. Tsukada, and T. Abe, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **22**, 1 (2021)
- 17) Y. Ainai, T. Shiozawa, Y. Tatetsu, and Y. Gohda, *Appl. Phys. Express* **13**, 045502 (2020)
- 18) 合田 義弘, 立津 慶幸, 常行 真司, *日本金属学会誌* **81**, 26 (2017)
- 19) Y. Gohda, Y. Tatetsu, and S. Tsuneyuki, *Mater. Trans.* **59**, 332 (2018)
- 20) Y. Gohda, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **22**, 113 (2021)