

原子論を基礎としたスピンモデルによる永久磁石の磁気特性の研究

Study on magnetic properties of permanent magnets by spin models based on atomistic theory

西野正理

Masamichi Nishino

物質・材料研究機構

National Institute for Materials Science

Abstract

We introduce atomistic spin model studies, a new approach for theoretical investigations, on magnetic properties of permanent magnets such as neodymium magnets. In the atomistic modeling, the microscopic details of magnetic parameters and lattice structures are realistically considered, and the temperature effect, including thermal fluctuation, is properly treated based on statistical mechanics methods. Among our studies of the atomistic modeling from the ESICMM project to the present, we pick up the topic of the dysprosium substitution effect for coercivity enhancement of neodymium magnets and review the results.

1. はじめに

永久磁石の保磁力の制御は、高いエネルギー変換効率の実現へ向けて重要な課題である。ネオジウム磁石 (Nd-Fe-B 磁石) [1]-[3]は、強力な永久磁石として知られ、モーター、発電機、電化製品などに使用されている。ネオジウム磁石は、高温での保磁力に課題があり、しばしばジスプロシウム (Dy) などの重希土類を添加することで保磁力強化して使用される[4]。日本は、この希土類資源を海外に依存しているが、価格不安定化の問題もあり、希土元素の使用を減らした高性能永久磁石開発が求められている。高温で高保磁力化をめざす研究は数多く行われているが、保磁力の起源は依然として未解明な部分が多く難しい問題である。そのような背景のもと、物質・材料研究機構を拠点とした元素戦略磁性材料研究拠点 (ESICMM) プロジェクト (2012~2021 年度) が遂行され、保磁力研究は実験、理論において大きく進展した。本講演では、特に講演者らが ESICMM で開発を進めた電子論からの微視的モデル化および有限温度の保磁力の理論研究のうち、いくつかのトピックについて最近の進展も含め紹介する[5]。

永久磁石の磁気特性や保磁力の理論的研究は、マイクロマグネティクス分野で発展してきた。マイクロマグネティクス計算では、磁化を空間的に連続化した連続体モデルを考え、交換スティフネス定数 A および磁気異方性エネルギー K を主とした小数のマクロな磁気パラメータで磁性体を記述する。この方法は、磁性体を構成するグレイン (粒) の集合体のシステムサイズ (μ メートルオーダー) を扱える利点があり、数多くの磁化反転等の磁気特性のシミュレーションが行われてきた。しかし、原子レベル (Fig. 1) の磁気相互作用による発現する磁気特

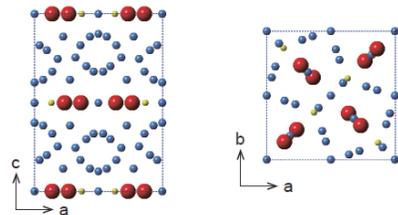


Fig.1 Unit cell of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnet. Side view (left) and top view (right). Red, blue, and yellow spheres denote Nd, Fe, and B atoms, respectively.

性のミクロな機構は、粗視化のために取り扱えない。また、熱揺らぎや温度効果の取り扱いに課題がある。有限温度での保磁力は、熱活性による準安定磁気状態の崩壊を伴う現象である。磁化反転はエネルギーバリアを超える必要があり、熱揺らぎで発生するため、確率過程である。このような効果を定量的に研究するには、熱揺らぎの効果やエントロピー効果を正しく扱う必要があり、カノニカルアンサンブルによる統計力学手法を使用する必要がある。

講演者らは、ネオジム磁石などに対して、原子論に立脚して、系の全原子のスピンとその相互作用を考慮したスピンモデルを構築し、協力的相互作用が働くスピンの多体系において、統計力学手法に従ってエントロピー効果や局所的な熱揺らぎを含む有限温度物性の解析やダイナミクスの方法論を開発してきた[5,6]。そして、その方法を用いて、絶対零度および有限温度において、磁化過程[7,8]、磁壁の性質[7,8]、角度依存性を含む核生成磁場やピンニング磁場の見積[9]-[11]、表面効果[12]、保磁力の評価法[13],[14]、ジスプロシウム置換効果[15],[16]、強磁性共鳴[17]、磁気双極子の効果および計算の高速化[18]、などに関する定量的解析を行い、磁気物性の微視的機構について新たな知見を得てきた。この記事では紙面の制約上、ジスプロシウム置換効果について記す。

2. 原子論的スピンモデル

ネオジム磁石の微視的モデルとして以下の原子論的ハミルトニアンを採用する。

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \sum_i^{\text{Fe}} D_i^2 (s_i^z)^2 + \sum_i^{\text{Nd, Dy}} \sum_{l,m} B_{l,i}^m \hat{O}_{l,i}^m - h \sum_i S_i^z \quad (1)$$

J_{ij} は*i*番目と*j*番目の原子間の交換相互作用、 D_i は*i*番目のFe原子の異方性エネルギーである。第3項は、NdまたはDyの結晶電場 (CEF) エネルギーである。第4項はZeeman項で、 h は外部磁場を表す。Fe および B 原子の場合、 \mathbf{s}_i は*i*番目のサイトの磁気モーメントを示すが、Nd, Dyの場合、 \mathbf{s}_i は原子価電子 (5d および6s) のモーメントであり、Fig.2に示すようにHund結合により4f 電子のモーメント $\mathbf{J}_i = g_T \mathbf{J}_i \mu_B$ と強く結合する。ここで g_T はランデのg-factor であり、 \mathbf{J}_i は軌道角運動量とスピン角運動量からなる全角運動量である。Nd原子は $J=9/2$ 、 $g_T=8/11$ であり、Dy原子は $J=15/2$ 、 $g_T=4/3$ である。NdおよびDy原子の合計モーメントは $\mathbf{S}_i = \mathbf{s}_i + \mathbf{J}_i$ で与えられる。Fe と B 原子に対しては、 $\mathbf{s}_i = \mathbf{S}_i$ と定義する。Fig.2に示すように、Nd原子の \mathbf{s}_i と Fe 原子の $\mathbf{S}_i (= \mathbf{s}_i)$ は反強磁性的に結合しているが、Nd 原子の \mathbf{S}_i と Fe 原子の \mathbf{S}_i は強磁性結合していることに注意されたい。これに対してDy原子の \mathbf{s}_i と Fe 原子の $\mathbf{S}_i (= \mathbf{s}_i)$ は反強磁性的に結合しており、Dy原子の $\mathbf{S}_i (= \mathbf{s}_i + \mathbf{J}_i)$ と Fe 原子の \mathbf{S}_i も反強磁性結合している。ハミルトニアンのパラメーターは主として第一原理計算により見積もった値を用いる[6]。

熱ゆらぎを考慮した磁化のダイナミクスを扱うため、以下のstochastic Landau-Lifshitz-Gilbert (sLLG) 方程式を用いる[19,20]。

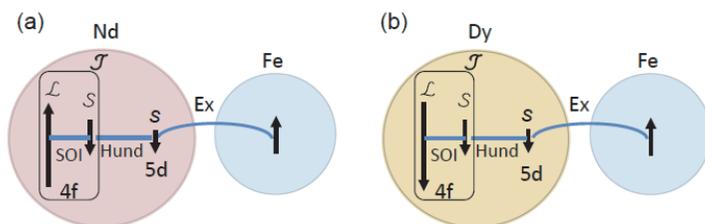


Fig.2 (a) Magnetic coupling between Nd and Fe atoms. The total moment in an Nd atom and that in an Fe atom are ferromagnetically coupled. Ex and SOI represent the exchange interaction and spin-orbit interaction, respectively. (b) Magnetic coupling between Dy and Fe atoms. The total magnetic moment of a Dy atom and that of an Fe atom are antiferromagnetically coupled.

$$\frac{d}{dt} \mathbf{S}_i = -\frac{\gamma}{1 + \alpha_i^2} \mathbf{S}_i \times (\mathbf{H}_i^{\text{eff}} + \boldsymbol{\xi}_i) - \frac{\alpha_i \gamma}{(1 + \alpha_i^2) S_i} \mathbf{S}_i \times (\mathbf{S}_i \times (\mathbf{H}_i^{\text{eff}} + \boldsymbol{\xi}_i)) \quad (2)$$

ここで、 α_i は*i*番目のサイトでの減衰定数、 γ は磁気回転定数、そして

$$\mathbf{H}_i^{\text{eff}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{S}_i} \quad (3)$$

は、交換相互作用、異方性項、Zeeman 項による有効磁場である。絶対零度では、熱揺らぎがないためエネルギーバリアを超えるプロセスは存在せず、この有効磁場を用いて磁化のダイナミクスが計算できる。それに対して、有限温度の場合、熱揺らぎによってエネルギーバリアを超えて準安定状態から安定状態へ緩和する過程が起こり得る。この熱ゆらぎの効果は、ホワイトガウシアンノイズ磁場 $\boldsymbol{\xi}_i$ を導入することで与えられる。ノイズ磁場は

$$\langle \xi_k^\mu(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_k^\mu(t) \xi_l^\nu(t') \rangle = 2\tilde{D}_k \delta_{kl} \delta_{\mu\nu} \delta(t - t'), \quad \mu = x, y, \text{ or } z \quad (4)$$

の関係を満たす。ノイズの強さ \tilde{D}_k は、揺動散逸関係によって次のように温度に関係している。

$$\tilde{D}_i = \frac{\alpha_i k_B T}{S_i \gamma} \quad (5)$$

この関係式を満たせば、温度*T*の定常状態でカノニカル分布に一致することが示される^[19,20]。この方程式は確率微分方程式であり、ノイズが磁化にかけ算の形でかかるため、multiplicativeな過程となる。この方程式を解くために、Heun法と等価なmiddle-point法を使用した。

ここで、Fig. 3に示す2つの系を考える。Nd₂Fe₁₄Bの母相の(001)表面のNd層を*n*=1として、内部に向かって*n*=2、*n*=3...とNd層を番号づけする。Fig. 3(a)は表面が真空と接触している系（システム A）であり、Fig. 3(b)は表面がソフト磁性相と接触している系（システムB）である。ハード磁性相は12×12×9ユニットセル、ソフト磁性相は12×12×3ユニットセルにとる。a、b軸方向は周期境界条件、c軸方向はシステムAでは自由境界、システムBでは周期境界条件とする。ここで第1層から第*n*層までの全Nd原子をDy原子に

置換して、磁化反転の磁場閾値を調べた。ソフト相はマイクロマグネティック計算で行われているように小さな磁気パラメータ（交換相互作用は0.5倍、磁気異方性エネルギーは0.2倍）を採用する。sLLG法の実時間シミュレーションにより、逆磁場をかけた場合の磁化反転の磁場閾値を見積もった。

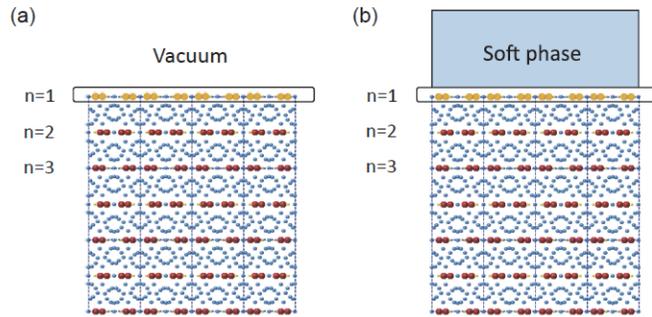


Fig.3 (a) System A. The Nd surface layers are in contact with vacuum. In this example, Nd atoms (red) in the first Nd layer are substituted by Dy atoms (orange). (b) System B. The Nd surface layers are in contact with a soft magnet phase.

3. ジスプロシウム置換による保磁力増強

Fig. 4にシステムA（点線）とシステムB（実線）に対する磁場閾値の*n*依存性と温度変化を示す。*n*=0はDy置換無し（もとの系）を意味する。図中の比率(%)は*n*=0の値に対する値である。すべての温度で*n*とともに閾値磁場が増加し、Dy置換によって閾値磁場が増大することが確認された。ゼロ温度での閾値磁場と比較して、有限温度での閾値磁場は著しく減少し、熱効果は本質的に保磁力に影響していることが分かる。グレインバウンダリー相では磁化反転が起きやすいため、母相との相境界に

磁壁が発生しやすく、母相の表面核生成が起こりやすい。そのため、真空表面の場合と比べ大きく保磁力が減少している。しかし、システム A よりもシステム B において n が増えたときの $n=0$ からの比率が大きく、Dy 置換により保磁力が大きな割合で増加する。すなわち、システム B において保磁力の増強効果が顕著である。これは、Dy 置換の特徴であり、Dy 置換が母相への磁壁移動を妨げ、強いピンニング効果を持っていることを示唆している。Dy 置換層の数 (n) に対する保磁力の増加率 ($\Delta hc / \Delta n$) は有限温度では一定であり、両システムでほぼ等しい。

システム A に関して、Dy 置換の代わりに Nd 原子の磁気異方性を 2 倍に強化した場合の n 依存性を調べ

[2]、Dy 置換した場合と比較した。0.34Tc、0.46Tc、0.69Tc の $n=0$ に対する $n=5$ の増加率を比べると、Dy 置換した場合、それぞれ 144%、140%、132%であるが、Nd 原子の磁気異方性を 2 倍に強化した場合は、123%、121%、111%である。このことから、Dy 置換した場合は、高温でも保磁力増強効果が維持されることが分かる。

4. 保磁力増強の微視的機構

次に、置換 Dy 層を増やした時の核生成ダイナミクスの変化を見る。Fig. 5 にシステム B の $n=1$ と $n=5$ の核生成の様子を示す。磁場は閾値付近の値を用いている。Fig. 5(a) は一層のみ Dy 置換した $n=1$ の場合で、母相(ハード磁性相)の磁化反転前にソフト相がかなりの部分反転しており、母相表面から核生成(デピンニング)が起こっている。それに対して、Fig. 5(b) は Dy 置換層が 5 層ある場合であり、母相内部から核生成が起こっている。Dy 置換により表面核生成が抑制され、内部核生成に変わる。この核生成機構の変化は、システム A でも見られるが、表面核生成から内部核生成に変化する n の境目は、システム A では $n \sim 2$ 、システム B で $n \sim 3$ である。

Dy 置換による保磁力増強効果と

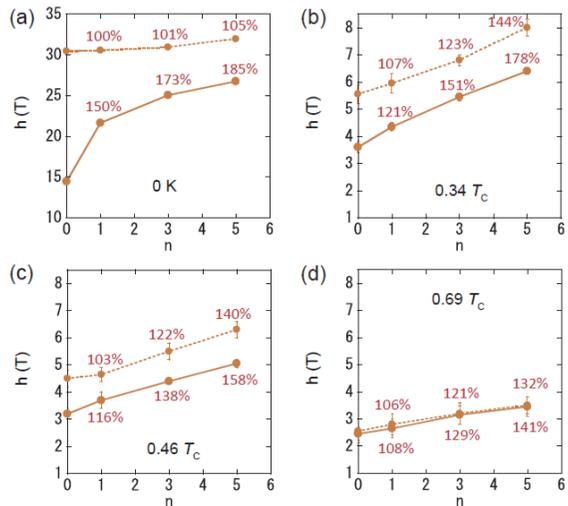


Fig. 4 n -dependence of the threshold field in systems A (dotted lines) and B (solid lines) at (a) 0 K, (b) 0.34Tc, (c) 0.46 Tc, and (d) 0.69Tc.

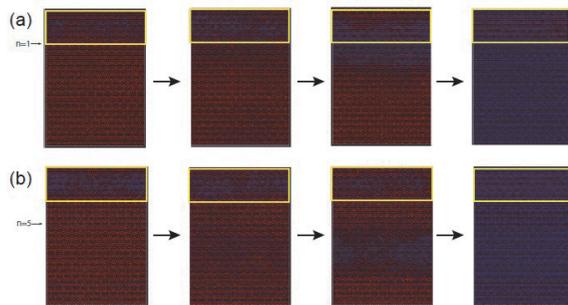


Fig. 5 Snapshots of the spin configuration in nucleation for (a) $n=1$ and (b) $n=5$ at the threshold fields $h=3.70$ T and $h=5.05$ T, respectively, at $0.46 T_c \cong T_{room}$ in system B. The yellow-boxed regions correspond to the soft magnetic phase. Red and blue parts denote up-spin and down-spin ones, respectively.

高温でも効果が維持される微視的起源は2つあると考えられる。一つ目は、磁気相互作用の相違である。Nd原子とFe原子の相互作用は強磁性であるのに対して、DyとFeの間は反強磁性である。この反強磁性結合により、逆磁場下でDyのモーメントは安定化され、反転核生成が起こりにくくなる。二つ目は、Dyの結晶電場(CEF)エネルギーの温度依存性の特徴である。Fig. 6(a)とFig. 6(b)にNd

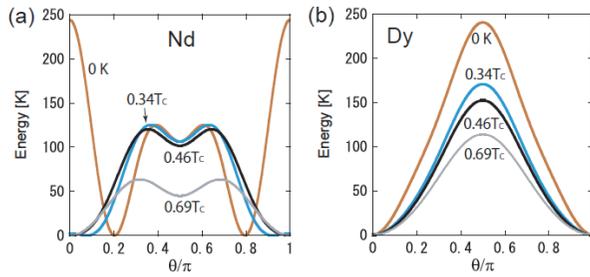


Fig. 6 Crystal electric field energy (a) for a Nd atom and (b) for a Dy atom as a function of θ at zero and finite temperatures. θ is the angle to the c axis.

磁石中のNd原子とDy原子のCEFエネルギーの温度依存性を示す。Nd原子のCEFエネルギーと比較すると、Dy原子のCEFエネルギーは、温度に依らず $\theta=0$ にミニマムがあり、全温度で相対的にポテンシャルバリアが高い。さらに、0.46Tc(室温付近)と0.69Tcのポテンシャルバリアの変化に注目すると、0.46TcではDyのポテンシャルバリアはNdのポテンシャルバリアより27%より高いが、0.69Tcでは79%も高くなる。すなわち、Dyのほうが高温でポテンシャルバリアが相対的に高い。このことが、Dy置換が保磁力の向上に特に高温で有効な理由であると考えられる。

5. まとめ

強力な永久磁石として知られるネオジウム(Nd)磁石($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)は、エネルギー変換デバイスの高効率化を実現する上で欠かせない。高温での保磁力を高めるために、磁石の市販品ではNd成分が部分的にジスプロシウム(Dy)に置き換えられ使用されている。保磁力を高めるためには、表面のDyリッチシェルが重要であると考えられてきた。しかし、その微視的メカニズムについては、本研究以前に原子論に基づくモデルによる研究は行われておらず、よく理解されていなかった。本稿では、講演者らがESICMMで開発を進めた電子論からの微視的モデル化および有限温度の保磁力の理論研究のうち、ネオジウム(Nd)磁石($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)のジスプロシウム(Dy)置換による保磁力増強効果について解説した。

本研究では、まず、Nd磁石の原子論に基づいた微視的モデルを構築し、2つの系に対してDy置換での磁化反転および保磁力解析を行なった。システムAは、ハード磁性相表面が真空と接する系であり、システムBはハード磁性相表面がソフト磁性相(粒界相)と接する系である。原子論的モデルの微視的パラメーターは、主として第一原理計算から取得した。磁化反転解析は、熱揺らぎおよび温度の効果を正しく取り入れたダイナミクスを用いて、反転磁場閾値や核生成ダイナミクスを定量的に評価した。そして、Dy置換による保磁力向上の微視的特徴とその起源について考察した。

その結果、有限温度でのDy置換の効果は絶対零度の場合よりも強いこと、Dy置換による反転閾値磁場の増加の割合は、システムA、Bともに有限温度で表面からの置換層数にほぼ比例すること、Dy置換が粒界相からハード磁性相へのドメインウォールの伝搬を効果的に抑制していることを明らかにした。さらに、置換層数が増加すると核生成メカニズムが変化し、表面核生成が抑制され、表面核生成とバルク内核生成のクロスオーバーが起こり、バルク内核生成に変化することなどを示した。Ndと比べDyの結晶電場エネルギーバリアは高温で相対的に高く、この性質とDy原子とFe原子のモーメント間の反強磁性結合の効果が高温での保磁力向上の起源となっていることが明らかになった。尚、この解析の系のサイズでは磁気双極子相互作用の効果^[18]は小さいために考慮しなかったが、多数のグレインが集まったスケールではその効果も重要になる。講演ではその効果についても言及する。

本研究は、Dy置換によるネオジウム磁石の保磁力向上の特徴やメカニズムを原子論的な視点に基づい

て初めて示したものであり、この微視的視点からの研究は、永久磁石の保磁力向上に向けた試みにも有用な知見を与えると期待される。

[引用文献]

- [1] M. Sagawa and S. Hirosawa, *J. Mater. Res.* **3**, 45 (1988).
- [2] J.F. Herbst, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 819 (1991).
- [3] S. Hirosawa, M. Nishino, and S. Miyashita, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 013002 (2017).
- [4] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa and M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.* **42** 2909 (2006).
- [5] 西野正理、宮下精二：日本金属学会誌 “原子論的スピンモデルによる永久磁石の磁気特性の研究—熱揺らぎおよび温度効果の取り扱いと将来展望—” 特集「保磁力の学理における最近の進歩」**87**, (5) 158-172 (2023).
- [6] S. Miyashita, M. Nishino et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.* **22**, 658 (2021).
- [7] M. Nishino, Y. Toga, S. Miyashita, H. Akai, A. Sakuma, and S. Hirosawa, *Phys. Rev. B.* **95**, 094429 (2017).
- [8] Y. Toga, M. Nishino, S. Miyashita, T. Miyake, and A. Sakuma, *Phys. Rev. B* **98**, 054418 (2018).
- [9] S. Mohakud, S. Andraus, M. Nishino, A. Sakuma, and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **94**, 054430 (2016).
- [10] I. E. Uysal, M. Nishino, and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **101**, 094421 (2020).
- [11] H. Hayasaka, M. Nishino and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **105**, 224414 (2022).
- [12] M. Nishino, I. E. Uysal, and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **103**, 014418 (2021).
- [13] M. Nishino, I. E. Uysal, T. Hinokihara, and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **102**, 020413(R) (2020).
- [14] M. Nishino and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **107**, 184422 (2023).
- [15] M. Nishino, H. Hayasaka, and S. Miyashita, *Phys. Rev. B.* **106**, 054422 (2022).
- [16] M. Nishino, H. Hayasaka, and S. Miyashita, *J. Appl. Phys.* **136**, 033904 (2024).
- [17] M. Nishino and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **100**, 020403(R) (2019).
- [18] T. Hinokihara, M. Nishino, Y. Toga, and S. Miyashita, *Phys. Rev. B.* **97**, 104427 (2018).
- [19] J. L. García-Palacios and F. J. Lázaro, *Phys. Rev. B* **58**, 14937 (1998).
- [20] M. Nishino and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **91**, 134411 (2015).

2024年9月6日受理