ネオジム永久磁石のアモルファス粒界相及び主相副相 界面における磁気結合の第一原理計算による解析 First-principles analysis of exchange coupling inside the amorphous grain boundary phase and that between main and subphases

高度情報科学技術研究機構 寺澤 麻子

概要

ネオジム永久磁石の多相・多結晶構造に由来する複雑な磁気特性は、しばしば電子論的なアプローチからの定量的特性理解を阻んできた。本研究ではその問題へのアプローチを目的とし、二 粒子粒界相の構造特性及び磁気特性理解に焦点を当て、第一原理計算による解析を行った。二粒 子粒界相のモデルであるアモルファスNd_xFe_{1-x}系の組成と秩序形成の関係を詳細に調べるため、 ガブリエルグラフによる構造解析を行った。結果として、アモルファス系内部での配位数の分布 関数と角度分布関数において、組成に依存した秩序形成の度合いの違いが見られることが分かっ た。また、アモルファスNd_xFe_{1-x}系の磁気特性計算のため、OpenMXへのLiechtenstein法によ る交換結合定数計算の実装を行った。作成したプログラムによってアモルファスNd_xFe_{1-x}系の 交換結合定数を計算したところ、組成比によって変化する交換結合定数の挙動、特にNd比 x が 大きい時の顕著なFe-Fe間及びFe-Nd間の交換結合定数の増加という結果を得た。これは、ア モルファスNd_xFe_{1-x}系の磁気特性が、単体で強磁性のFeと単体で弱い反強磁性のNdの中間のよ うな単純な描像で記述できないことを意味しており、永久磁石副相の磁気特性の奥深さを示して いる。さらに、主相/アモルファス粒界相からなる多層界面系の計算結果と、原子軌道線形結合 法に対するLiechtenstein法の実装の改良についても紹介する。

1. はじめに

永久磁石は自動車のモーターや発電機な ど、エネルギー消費の根幹を成す工業製品の 核を成しており、そのため高性能な永久磁石 に対する産業的要求は増大し続けている。一 方で、高性能な永久磁石の代表格であるネオ ジム磁石は高価な希土類元素を必要としてお り、特に高温での性能向上を目的として添加 されるDyなどの重希土類元素は産出量が少 なく産地も限られていることから、今後の価 格の高騰と獲得困難が危惧されている。その ため重希土類元素に頼らない高性能な永久磁 石の開発は、近年のエネルギー問題、そして 持続可能な社会の構築において強く求められ ている課題の一つである [1-3]。

このような課題の解決においてまず求めら れるのが、永久磁石の性能と材料組織構造の 関係を理解することである。永久磁石の性能 を測る上で重要な指標は二つある。一つ目の 指標として、磁化が飽和した高磁場下での状 態から、徐々に外部磁場の大きさを小さくし てゼロ磁場下に置いたときに、磁化を保って いることである。このゼロ磁場下に置いた時 に残留している磁化を残留磁化と呼ぶ。ま た、このゼロ磁場下の状態から徐々に反転

磁場をかけていくと、永久磁石はやがて磁化 反転を引き起こす。この磁化反転を引き起こ す時の反磁場の大きさを保磁力と呼ぶ。図1 (a) に永久磁石のM-Hヒステリシス曲線の 模式図を示す。この図中ではMoが残留磁化、 Hcが保磁力となっている。またこの模式図 では、ヒステリシスカーブの形状が強調され た角型形状になっているが、このような角型 性は永久磁石において理想的とされる性質で ある。このような永久磁石の性能は、磁石を 構成する主要な純物質(以下、「主相」と呼 称)の性質のみならず、磁石を構成する多結 晶・多相構造の間の関係など、複雑な因子の 絡み合いによって決定される。特に永久磁石 の性能において鍵を握っているのが、粒界構 造制御による磁化反転阻止のメカニズムであ る「4]。

永久磁石内部の磁化反転阻止のメカニズム について説明した模式図が図1(b)である。 この図では、磁石主相結晶粒が長方形で示さ れており、その隙間の領域は主相結晶粒の間 を埋める粒界相となっている。この図におい て、①強磁場下では主相の磁化の方向が磁場 の向きに揃っているが、②その状態から反磁 場をかけていくと一部が磁化反転を引き起こ す。この時、磁化反転を起こした結晶粒と他 の結晶粒が強く交換結合(図中Jで示す)し ていると、磁化反転が伝播していってしまう ため、反磁場に対して抵抗できない。そのた め、粒界の存在によって交換結合を切り、そ れぞれの結晶粒を磁気的に絶縁する必要があ る。また、主相内部に磁気ドメインを発生さ せないために、主相結晶粒は単磁区限界(ネ オジム磁石では250nm程度)以下のサイズ である必要がある[5]。

以上のメカニズムより理解できることとし て、粒界相は主相結晶粒間の交換結合を効果 的に絶縁する非磁性相であることが理想的で あり、これは、内部の高い飽和磁化、交換結 合、磁気異方性が求められる主相の性質と相 反している。そのため、粒界に非磁性合金を



(a) 磁石材料の磁化曲線

(b) 磁石内部の磁化反転メカニズム

図1 (a) 永久磁石に特徴的な角型形状を示す*M*-*H*ヒステリシス曲線の模式図。グラフ中、*M*₀が残留 磁化、*H*_cが保磁力を表す。(b) 磁石多相系における磁化反転プロセスの模式図。①強磁場下で の飽和状態、②反磁場下での磁化反転をそれぞれ示す。図中の反転磁区(赤)と隣接する磁区(青) が点線で結ばれているが、これは両者の交換結合*J*により磁化反転が伝播しうることを意味して いる。 流し込む熱間加工磁石プロセスなどの手法が 開発されてきた「6]。この手法は磁化反転 阻止を促進し保磁力を高める代償として、主 相の相対的な割合低下により飽和磁化が低下 する。

一方で本研究が目指すのは、通常の焼結プ ロセスによって作製されるネオジム磁石のナ ノ・原子スケールでの特性理解及び制御によ る性能向上の道筋を探ることである。ネオジ ム磁石の材料組織構造は複雑な多相系を形 成しているが、近年の研究によってその詳 細が解明されつつある。とりわけ重要なの は磁気的絶縁を制御する主相結晶に接する 二粒子粒界であり、ここでは文献[7]の、 T.T. Sasakiらによる二粒子粒界相の観測結 果を図2に紹介する。図2を見ると、主相 Nd₂F₁₄B結晶粒のc軸と界面の配向に依存し て、粒界相の結晶性が変化しており、c軸に 垂直な界面には結晶粒界相、非垂直な界面に はアモルファス粒界相が現れていることが分 かる。またこの様な結晶性変化に応じて組 成比も変化しており、結晶粒界相ではNd比 約60at%、アモルファス粒界相ではNd比約 40at%のほぼ二元系合金となっている。

この結果は、永久磁石多相系における構造 形成の面白さの一方で、磁石特性の制御にお けるある困難を同時に示している。すなわち、 二粒子粒界相の構造と組成が微視的な周辺環 境によって決定されてしまうことは、任意の 磁気特性を持った粒界相形成が困難であるこ とを示唆している。また、観測された二粒子 粒界相のような1-2nm程度の薄さで形成さ れた多層構造において、原子間の交換結合が どの様に形成されるかは自明ではない。特に アモルファス系の磁性は理解されていないこ とが多く、観測されたアモルファスNd-Fe二 元系が主相結晶内部と同様の交換結合様式を 有しているのかも定かではない。

以上を踏まえて、本研究は以下を目標とし て進めている。

- ・ネオジム磁石粒界相の候補物質であるアモ ルファスNd_rFe_{1-r}系について、その組成 比と秩序形成の関係について探る。
- ・アモルファスNd_xFe_{1-x}系の磁気特性につ いて、特に原子間の交換結合定数の解析を 行う。



Microstructure of Nd-Fe-B sintered magnet

図2 Nd-Fe-B焼結磁石の二粒子粒界相の微細構造の模式図及び透過電子顕微鏡 (TEM) 画像 (文献 [7] より引用)。左右どちらのTEM画像も、主相 c 軸が上下方向に配置している。また、TEM画像中 の長方形の領域では、組成に応じて色が付けられている。赤はNdが豊富であること、緑はFeが 豊富であることを示しており、赤くなっている1-2nmほどの層が、Ndが豊富な粒界相である ことを意味している。さらに、TEM画像中の輝点に注目すると、左の画像では粒界相中に規則 的な原子配列が見られる一方、右の画像ではこの配置が不規則になっていることが分かる。

GB Phase (Cry.) GB Phase (Amo.) Strong Cu segregation t c-axis Weak Cu segregation Strain field

・主相・粒界相の界面モデルを作成し、バル クと比較した磁気特性の変化を探る。

この目標に対し、理論的、計算科学的立場 からアプローチすることが本研究の課題とす るところである。特に、密度汎関数法に基づ く第一原理計算によって、粒界相の原子構造 と磁気特性の関係の解明を目指す。

本研究でまず取り組んだのは、アモルファ スNd_xFe_{1-x}系の有限温度における第一原理 分子動力学シミュレーションを通じた組成と 秩序形成の関係である。そのためにガブリエ ルグラフによるアモルファス系の構造解析手 法を導入し、原子種ごとの配位数及び三原子 の作る角度分布関数について考察した [9]。 次に、第一原理計算プログラムOpenMXへ の、Liechtenstein法による交換結合定数計 算プログラムの実装を行った。この実装にお いて、フェルミ分布関数の有限極展開を用 いて、計算コストを抑えながら高精度なエ ネルギー積分ができる手法の実装に成功し た[10]。この交換結合定数計算プログラム を用いて、アモルファスNd_xFe_{1-x}系の交換 結合定数計算を行った。結果として、結晶系 に比べて大きく擾乱された交換結合定数を得 た他、Fe-Fe間、Fe-Nd間の交換結合定数 がNd組成比の増加によって大きくなるとい う結果を得た[11]。さらに、主相・副相界 面系における交換結合定数の計算・可視化を 行った他、拡張基底を導入した原子軌道線形 結合 (LCAO) 法におけるLiechtenstein 法 の適用性についての考察と、シングルサイト 直交化基底の導入による交換結合定数計算の 改善を行った [12]。

以下では、これらの研究成果の概要につい て解説する。

2. 計算手法及び計算モデル

図 3 (a) に我々が取り扱う、アモルファス Nd_xFe_{1-x}系の一例を示す。この系はNd原子 とFe原子の計54原子からなる周期系であり、 厳密には長距離秩序は失われていないが、ア モルファス的な短距離秩序を再現した擬アモ ルファス系となっている。この作成にはメル トクエンチ(MQ)法と呼ばれる構造決定法 [13]を用いた。アモルファス系の短距離秩 序は、結晶構造の溶融と急冷という過程を経 ることにより形成されていると考えられる。 このMQ法とは、材料系の有限温度の原子運 動のシミュレーションによりこの短距離秩序 を再現することを目的としたシミュレーショ ン手法である。

我々が採用したMQ法の概要を以下に示 す。まず初期状態として、図3(b)に示す 様な結晶様のNd_xFe_{1-x}系を用意する。これ を有限温度の分子動力学(MD)シミュレー ションにより、図3(c)のような温度プロ ファイルで溶融・急冷プロセスに置く。具体 的には結晶構造を4000Kで1psにおいて溶融 したのち、2psで300Kまで急冷する。これ をさらに2psの間300Kにおいて、構造を安 定化させる。なお、MDシミュレーションに おける温度制御には速度スケーリング法を用 いた。

こうしてアモルファス様構造の合金ができ るが、体積や構造の不整合を内包している可 能性がある。これを解決するため、まず格子 定数と原子構造の同時最適化を行う。続い てさらなる不整合の解決のために、図3(d) の様な温度プロファイルにおいて、900Kで のアニーリングを行う。これに対してもう一 度格子定数と原子構造の同時最適化を行い、 最適化されたアモルファス様のNd_xFe_{1-x}系 とする。

このようなMDシミュレーションを行うに は原子間力を決定する必要があるが、この計 算において我々は密度汎関数法による電子 状態の決定を介した原子間力の計算を行っ た。この計算のために我々は、第一原理計 算ソフトウェアOpenMX [14] を採用した。 OpenMXではノルム保存擬ポテンシャル法 及び擬原子軌道関数に基づく密度汎関数法計 算により比較的大規模な結晶構造系の電子状 態を計算することができる。ここで、MQシ ミュレーションのような数千以上のステップ を要する第一原理MDシミュレーションは一 般に多大な計算コストを要するため、このプ ロセスにおいて我々は比較的低精度な計算条 件を採用した。

こうしてできた構造に対し、今度は高精 度の計算条件を用い、スピン依存密度汎 関数を用いた安定構造の決定と、磁気構 造の計算を行った。収束した電子状態に対 し、Liechtensteinの公式 [15] を用いて交 換結合定数の計算を行った。著者が行った OpenMXへの交換結合定数計算プログラム の実装は、OpenMX3.9の公式リリースに含 まれている。

3. 計算結果及び考察

アモルファスNd_xFe_{1-x}系の組成比と秩 序形成の関係

本研究で初めに焦点を置いたのは、アモルファスNd_xFe_{1-x}系の組成と秩序形成の関係である。アモルファス系における短距離秩序



図3 (a) 本研究で取り扱うアモルファスNd_xFe_{1-x}系の一例。図中小さな球がFe原子、大きな球がNd 原子を示す。(b)計算の初期状態として用意した結晶様合金。(c)第一原理分子動力学シミュレー ションにおける溶融-急冷過程の温度プロファイル。(d) アニーリング過程の温度プロファイル。 図(c、d)において、青線はシミュレーション上の設定温度、赤線は原子の速度から算定した系 の温度の実測値を表している。

の指標として頻繁に用いられるのが、動径分 布関数(RDF)である。これは原子間距離 を横軸としてその出現頻度を縦軸にとった関 数であり、秩序形成の度合いが高いほどピー クが立った構造が見られることはよく知られ ている。

図4に計算したアモルファスNd_xFe_{1-x}系 の動径分布関数の、(a) Nd組成比 x=0.42、 及び(b) x=0.59のサンプルについての計算 結果を示す。図中、青、緑、赤の線は、Fe -Fe間、Fe-Nd間、Nd-Nd間の原子間距 離から計算したRDFの成分を表している。 これを見ると、Fe-Fe間のRDFが 2.35Å、 Fe-Nd間が 3.02Å、Nd-Nd間が 3.51Å付 近に第一ピークを持っており、それより長距 離ではなだらかに振動している。これは、液 相及びアモルファス相で見られる動径分布関 数の大まかな特徴と一致している。

しかしながら、図4の動径分布関数から、 組成比に応じた秩序形成の違いを見出すこと は容易ではない。図4(a)と(b)にはピーク 高さの違いが出ているが、これらのグラフの 違いからどちらの系でより秩序が発達してい るか、あるいは発達しうるかを議論すること は非常に困難である。したがって、動径分布 関数を確認するのみで得られる情報はわずか である。

アモルファス系の原子構造についてより系 統立った分析を行うため、我々は最近接ネッ トワーク構造の分析を行った。このネット ワークの定義においては、不規則に配置した 多数の点からなる構造に対し、数学的に近接 原子の判定を行い、近接原子間に線分(エッ ジ)を引いてグラフを作る手法を用いた。こ のグラフの決定手法に我々はガブリエルグラ フを採用した。ガブリエルグラフでは、図5 (a) 及び (b) に示すようなアルゴリズムで グラフを構築する。このガブリエルグラフを 用いて描いたアモルファスNd-Fe系内の最 近接ネットワーク構造は図5(c)のように なっている。このガブリエルグラフによる最 近接ネットワーク構造の決定方法は、純粋に 数学的な決定方法によるものであり、物理的 なパラメータを参照してはいないものの、



図4 アモルファスNd_xFe_{1-x}系の動径分布関数。これらの図は、6個の同一比率のサンプルについて、 300Kにおける 4ps, 4000 ステップの有限温度シミュレーションを行い、その原子間距離の分布 関数を、一点あたり幅 0.01Å のガウス関数を使って総和を取ってプロットしたもの。図中、X-Yの表記は、X-Y原子間の原子間距離から計算したRDFであることを意味する。(a) Nd組成比 x=0.42、(b) x=0.59のサンプルについての計算結果。

RDFの原子の組み合わせごとの第一近接成 分を効果的に抜き出すことができることを文 献[9]にて報告している。

このような最近接ネットワーク構造の抽出 によって、より詳細なアモルファス系内部の 秩序構造の分析が可能になる。その一つが、 原子の配位数の分布の組成比依存性である。 ここでの配位数とは、原子種Xの原子に近接 した原子種Yの原子数C_{X-Y}を指し、MD計算 中の原子構造のスナップショット全てに対し て最近接ネットワークを定義することで、こ の配位数C_{X-Y}の分布を解析することが可能 になる。温度300Kにおける有限温度シミュ レーションを行い、配位数C_{X-Y}の分布を7 種類の組成比について図示したものが図6で ある。

図6の見方を詳細に説明する。図6(a) に着目すると、左の図は横軸を $C_{\text{Fe-Fe}}$ (Feの 周りのFeの個数)、縦軸を $C_{\text{Fe-Nd}}$ (Feの周り のNdの個数)とした二次元分布であり、値 の大きさが赤の濃淡で示されている。右の図 は横軸を $C_{\text{Nd-Fe}}$ (Ndの周りのFeの個数)、縦 軸を $C_{\text{Nd-Nd}}$ (Feの周りのNdの個数)とした

二次元分布であり、確率の大きさが青の濃淡 で示されている。また、図6(b)-(g)は、 Nd組成比xを0.31-0.80まで変化させた時 のこれらの二次元分布である。これを見ると、 組成比に応じたC_{X-Y}の分布として明瞭な特 徴があることがわかる。図6(a)は x=0.20 の場合の配位数の二次元分布となるが、左図 中の赤の帯と右図中の青の帯がある程度の長 さで現れている。一方、図6(g)はx=0.80 の場合の配位数の二次元分布となるが、(a) と比べると、両方のグラフで分布の幅はより 狭くなり、ピークの色はより濃く現れている。 これは、配位数の二次元分布が(g)ではよ り鋭いピークを持った構造として現れている ことを示している。このピークの鋭さは、秩 序構造の形成しやすさに対応している。つま り、Fe原子の周りのFeの個数、及びNdの個 数がより一定の値を取りやすいということで あり、アモルファス内部でより規則的な構造 が現れやすいことを意味している。結果全 体で見ると、Nd組成比 x=0.20-0.42付近で はよりこのような秩序が形成されづらく、x =0.59以上では秩序が形成されやすいと言 える。これは、実験的な状況において、Nd



図5 (a、b) ガブリエルグラフにおけるエッジ(近接原子を表す線分)決定の模式図。点 i、j が近接 しているどうかの数学的判定において、(a)のように、i、j を結ぶ線分を直径とする球内に他 の点が存在しない場合、i、j 間にエッジを結ぶ。一方で(b)のようにこの球内に他の点が存在 する場合には、i、j 間にエッジを結ばない。(c) ガブリエルグラフを用いて描いたアモルファス Nd_xFe_{1-x}系内のネットワーク構造。図中、赤丸がFe原子、黄色の丸がNd原子を表している。

組成比40at%では低かった秩序形成の度合いが、Nd組成比60at%の場合には高くなっていることに対応していると考えられる。

ネットワーク構造の抽出によって可能にな るもう一つの秩序構造分析として、3原子の 間の角度分布関数(ADF)がある。すなわち、ガブリエルグラフにより近接原子を定義することで、原子間の相対的な位置関係、例えば3原子の作る相対角度をより詳細に解析することができるようになる。図7に、温度300K、4000タイムステップにおける有限温



図6 6種のサンプルに対する300K、4000タイムステップの有限温度シミュレーションにおける、原 子種Fe, Nd ごとの配位数の2次元分布。各図において、左のグラフはFeの周りのFeの原子数 $C_{\text{Fe-Fe}} \varepsilon x$ 軸、Feの周りのNd原子数 $C_{\text{Fe-Nd}} \varepsilon y$ 軸にとったもので、右のグラフはNdの周りのFe の原子数 $C_{\text{Nd-Fe}} \varepsilon x$ 軸、Feの周りのNd原子数 $C_{\text{Nd-Nd}} \varepsilon y$ 軸にとったもの。グラフ中の色は(C_{X} –Fe, $C_{\text{X-Nd}}$)の組み合わせの出現確率を示している。



 図7 (a) 原子間結合 *i*-*j*-*k* に対する結合角の模式図。(b) - (h) 6種のサンプルに対する300K、 4000タイムステップの有限温度シミュレーションにおける、アモルファスNd_xFe_{1-x}系の異なる 組成比に対する角度分布関数。

度シミュレーションの結果について3原子間 の角度 θ_{X-Y-Z} の分布関数を計算したものを 示す。図7を詳しく見ると、やはり組成比に 応じた傾向の違いが現れていることがわか る。Nd比 x=0.20-0.42においては、原子種 の組み合わせX-Y-Zの成分比が互いに拮 抗しており、複雑な構造が現れている。一方 で、x=0.59以上では、ADFの構造は単純化 していく。特に、xの増加に応じてFeの介在 する角度成分の組み合わせのADFの成分が 小さくなっていくが、これはxが小さい時に Ndが介在する成分がそれほど小さくならな いこととは対照的である。この傾向が顕著な x=0.80の例では、Nd-Fe-Nd、Fe-Nd-Nd、Nd-Nd-Nd の成分のみが大きな値を 持っており、他の成分は非常に小さくなって いる。また、Nd-Nd-Ndの成分について、 60及び120°付近にピーク構造が見られてい る。これは、Ndのみからなるネットワーク が、比較的単純な最密充填様の構造を作って おり、その空隙に、より小さな原子半径を持 つFeが嵌入していることを示唆している。

本シミュレーションで見られた秩序形成の 傾向はまた、現実のネオジム磁石粒界相にお ける組成比による秩序形成の違いとも連関し ていると考えられる。例えば、図7(d)のx =0.42において見られた、ADFにおける様々 な成分の混在は、秩序形成のしづらさと関連 しており、これはまた実験でのNd比40at% におけるアモルファス粒界相の出現の説明と なり得る。

アモルファスNd_xFe_{1-x}系の交換結合定 数計算

アモルファスNd_xFe_{1-x}系における原子構 造形成の解明で問題となるのが、アモルファ ス系の磁気特性である。特に重要な磁気特性 の指標として、原子の磁気モーメント間の相 互作用を記述する交換結合定数がある。この 交換結合定数とは、スピン系のハイゼンベル クモデルにおいて、系の全エネルギーを以下 のように表したときの相互作用定数*J*_{ij}であ る。

$$E = -\sum_{i,j} J_{ij} \,\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \tag{1}$$

(ただし、i、jを原子のインデックス、 s_i 、 s_i をスピンモーメントの方向単位ベクトルとす る。) Liechtensteinの式は、この*J_{ii}を、*第一 原理計算における基底状態の結果から、微小 回転に対する摂動エネルギーに対応する値と して求める方法であり [15]、Akai-KKR [16 -17]などに実装されている。しかしながら、 アモルファスNd_xFe_{1-x}系や、主相-副相界面 のように、対称性が低く、また大規模な計算 を必要とする系に適した第一原理計算プログ ラムでは従来計算できなかった。また、従 来OpenMXに実装されていたLiechtenstein 法による交換結合定数計算は、分子系のた めの実装であり、周期系に対する実装は不 完全であった。本研究ではまず、OpenMX に適した形式を用いた、周期系に対する Liechtensteinの式の定式化を行った。フェ ルミ分布関数の連分数展開を用いた有限極近 似[18]に基づく定式化を行うと、交換結 合定数は以下のように導出できる[10]。

$$J_{i0,jR} = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{N_{\rm P}} \tilde{R}_p \sum_{\mu,\nu \in i} \sum_{\mu,\nu \in j} [\hat{P}_i]_{\nu\mu}$$

$$G^+_{i\mu,j\nu'}(\downarrow, \tilde{z}_p, R) [\hat{P}_j]_{\nu'\mu'} G^+_{j\mu',i\nu}(\uparrow, \tilde{z}_p, -R)$$
(2)

なお、*i*、*j* は原子のインデックス、 μ 、 ν は基底のインデックス、*G*+は遅延グリー ン関数、 \tilde{Z}_p, \tilde{R}_p はフェルミ分布関数の有限 極近似に対する *p* 番目の極及び留数、また $\hat{P}_i \equiv \hat{H}_{\uparrow,i} - \hat{H}_{\downarrow,i}$ である。

この実装により計算されたbcc Fe(実験的 に強磁性を示す体心立方構造のFe結晶)の 交換結合定数がAkai-KKRの結果を再現する ことは文献[10]で報告している。 このような J_{ij} 計算プログラムを用いて、ア モルファスNd_xFe_{1-x}系に対し、原子間の交 換結合定数の計算を行った。その結果を図 8に示す。図8(a-c)はx=0.42の場合の、 異なる原子の組み合わせに関して原子間距離 r_{ij} に対する J_{ij} をプロットしたものになる。な おここでプロットしている J_{ij} は、Feが最外 殻電子のスピンモーメントが正、Ndが負と なる強磁性型のスピン配置(Ndでは最外殻 のスピンモーメントと原子全体の磁気モーメ ントが反転しているため、この場合Ndは正 の磁気モーメントを持っている)を用いて式 (2)から直接導出したものであり、 J_{ij} が正 の側に大きいほど強磁性の傾向を取りやすい ことを意味している。

ここで図8(a)の、Fe-Fe間の交換結合 定数に注目すると、以下のような特徴がある ことがわかる。結晶bcc Fe系における*J*_{ij}(図 中黒線)と比較すると、アモルファス系にお ける*J*_{ij}はその周囲に分布しているものの、 同じ原子間距離で±10meV程度のばらつき があり、最大で45meV、最小で -10meV 程度 の値が見られている。一方で、図1 (a) 中黒 線で示された結晶 bcc Fe 内部の J_{ij} は -1-18 meVの範囲にあり、アモルファス系内部の 交換結合定数の振れ幅に比べるとずっと小さ い。このような傾向はFe-Nd間、Nd-Nd 間の J_{ij} でも同様に見られている。また、Nd -Nd間の J_{ij} の顕著な特徴として、結晶dchp Nd 内部では最近接原子間の J_{ij} は弱い負に なっていたが、アモルファス系では強い正の 値が見られており、アモルファス二元系と単 体結晶系で磁気結合の性質が大きく異なるこ とを示唆している。

また、このような J_{ij} の挙動は組成比によっ ても変化することを、図8 (d-g)から読み 取ることができる。これらの図は、Nd組成 比x=0.20から0.80まで変化させた際のFe-Fe間の交換結合定数の推移を示したもので ある。これを見ると、図8(d)においては



図8 (a-c) アモルファスNd_{0.42}Fe_{0.58}系内部の原子の組み合わせごとの交換結合定数*J_{ij}*を、原子間距 離*r_{ij}*の関数としてプロットしたもの。なお、*J_{ij}*の定義は、式(2)のLiechtensteinの式に拠っ ている。(d-g)アモルファスNd_xFe_{1-x}系内部のFe-Fe間の交換結合定数*J_{ij}*を、異なるNd組 成比*x*に関して比較したもの。黒線は強磁性を示すbcc(body center cubic, 面心立方構造)Fe 内部のFe-Fe間相互作用(a、d-g)、及び、弱い反強磁性を示すdhcp(double hexagonal close packed, ダブル六方最密構造)Ndの交換結合定数を示す。

最大40meV程度だったJijの値が、図 8(g) においては60meV近くに分布しており、*x* が 大きくなるほど*J*_{ij}の値が大きくなることが 示唆されている。

このような、Ndの存在による*J_{ii}*の値へ の影響は、3.1で述べた配位数を用いた解析 でも確認することができる。これを見ると、 Fe-Fe、Fe-Nd間の交換結合定数は、同じ 原子間距離では周囲にNd原子が多いほど大 きな正の値になることがわかる。唯一Nd-Nd間のみでは配位数への依存性が見られな い。このことは、NdFe合金の特性が、組成 比に応じて単体では強磁性のFeと単体では 弱い反強磁性のNdの中間の性質になるとい うような単純な描像では語れないことを意味 している。ここで、Nd原子においては最外 殻のスピン角運動量と内殻の軌道角運動量が 逆向きに配置することを考慮すると、全体で FeとNdの磁気モーメントが同じ方向に揃う ような交換結合の様式になっていることが分 かる。このように、NdFe合金が強磁性を示 すという結果は、結晶NdFe系に対する計算 結果「19-20]や、コヒーレントポテンシャ ル近似を用いて計算されたアモルファス系の 計算結果 [21] とも一致している。

3.3 複雑な系における交換結合定数の可視化

1節における考察より明らかなことは、粒 界相内部の交換結合と同様に、主相・粒界相 界面の交換結合は永久磁石の性能を決める上 で重要である。しかしながら、このような異 方的・不均一な系において、単に交換結合定 数の原子間距離依存性のような単純な指標の みでは、異なる相の間の磁気結合について議 論するには十分ではない。永久磁石のような 複雑な系の磁気的性質を理解するためには、 系の立体構造と交換結合の関係を定性的・定 量的に解析する手段を確立する必要がある。

図10に、可視化したネオジム永久磁石主 相Nd₂Fe₁₄B内部の交換結合定数を示す。図 10(a) を見ると、Fe-Fe間に強い正の交換 結合が存在していること、特に、点線で囲ま れた4cサイトのFe原子に対して、周囲のFe 原子が強く交換結合していることがわかる。 ここで4cサイトのFe原子は、Nd原子及びB 原子と同じ面内にあるが、この面の間にある Feを周囲に多く持つFe原子間では、交換結 合定数は比較的弱くなっている。このような Fe原子以外を周囲に持つほど交換結合定数 が大きくなるという結果は、アモルファス Nd_xFe_{1-x}系における計算結果と定性的に一 致している。一方、図10(b)に示された負 の交換結合定数は、5Å前後の距離にあるFe 原子間の多くの組み合わせで弱い負の交換結



図9 アモルファスNd_xFe_{1-x} 系内部の原子の組み合わせごとの交換結合定数*J_{ij}を、あ*る短い原子間距 離 *r_{ij}*の区間で拾い出し、原子*i*と*j*の周りのNd配位数の平均でプロットしたもの。これらのグラ フでピックアップした原子間距離の区間はRDFの最頻値を参照した。

合が存在していることを示している。

主相で見られるこのような交換結合の様相 は、主相・アモルファス粒界相では異なって いる。図11に、可視化した主相・アモルファ ス粒界相からなる多層界面系内部の交換結合 定数を示す。図11(a)を見ると、主相内部 の交換結合定数は、図10(a)とよく似た様 相を見せている。一方で副相側では、近接す るFe-Fe間の一部に特に強い交換結合定数 が現れている。このように、副相内部まで交

(a) 強い正の交換結合

換結合ネットワークが貫入していることは、 永久磁石における粒界相の磁性制御の難しさ を示唆している。

また、図11(b)を見ると、主相との違い はさらに顕著なものとなる。主相内部の負の 交換結合定数は比較的弱いものの、界面近く では強くなっている。また、副相内部では -10meVに至るような強い負の交換結合定 数が見られている。このような正負両方に 強く偏った交換結合定数は、アモルファス Nd_xFe_{1-x}系で見られる挙動と一致している



(b) 負の交換結合

図10 永久磁石主相Nd₂Fe₁₄B内部の交換結合定数*J_{ij}*を図示したもの。線の色の濃淡が交換結合定数の 大小を示している。図(a)はそのうち特に強い交換結合定数について、図(b)は負の交換結 合定数についてピックアップしたもの。また、図(a)の点線で囲まれた原子は、4cサイトのFe 原子を示している。また、図中の白い四角はユニットセルを表しており、灰色の領域はユニット セル外部の繰り返し構造をとっている。

が、これは強磁性を示すアモルファス合金が、 結晶系とは異なった複雑な交換結合の様式を 示す可能性を示唆している。

3.4 原子軌道基底線形結合法に対する*J_{ij}*計 算の改良

OpenMXに実装したLiechtenstein法によ る交換結合定数計算において、電子状態計算 の基底数を最小基底に限定しなければならな い問題があった。 一般に原子軌道線形結合(LCAO)法においては、解として算出される電子状態の波動 関数は、原子を中心とする基底関数の重ね合わせで表現される。最小基底の場合は、原子 の価電子状態の波動関数がこの基底関数となっているが、この場合算出される電子状態 の正確性は制限される。この問題を解決するため、価電子状態よりも広がった裾野を持つ 原子中心関数を基底関数に追加し、それらの 重ね合わせとして電子状態をより正確に表現





図11 永久磁石の主相Nd₂Fe₁₄B /アモルファス粒界相Nd_xFe_{1-x}からなる多層界面系の交換結合定数*J_{ij}*を図示したもの。図中、背景が水色に色付けされた領域はユニットセル内の主相領域、白の領域 は粒界相領域、灰色の領域はユニットセル外部を示している。図(a) はそのうち特に強い交換 結合定数について、図(b) は負の交換結合定数についてピックアップしたもの。

-10

-5

0

する手法が多く用いられる。しかし、このよ うに追加された拡張基底の影響によって大き な重なり積分が生じるため、原子中心の基底 関数をそのまま使っても局在スピンの振る舞 いをよく表現することができなくなってしま う。そのため拡張基底に基づく計算結果を用 いてJijを計算しようとした場合、非物理的 な結果を生じてしまうという問題が発生して いた。

図12(a) に、非直交な原子軌道基底 (non-orthogonalized atomic orbital basis, NO)を用いて計算したbcc Feの交換結合定 数の、基底関数依存性を示す。これを見ると、 少数基底(s2p1d1、s2p2d1、s2p2d2)では 比較的妥当な挙動を示していた J_{ij} が、多数 基底になると非常に大きな負の値を取ってお り、物理的に妥当ではない。このような挙動 ゆえに、3.3節までの J_{ij} 計算ではSCF計算に 最小基底を用いていた。

この問題を解決するためには、局在スピン を過不足なく表す基底関数を導入し、それに よって式(2)を書き直す必要がある。この 「局在スピンを過不足なく表す基底関数」と して、我々はsingle-site orthogonalization (SO)と呼称する、新たな直交化法を提案す る。以降にその概要を示す。

最初に、原子軌道基底 {|*i*}} を考える。こ れに対して、以下のような基底関数 {|*j*)_{*i*}}を 新たに導入する。

$$|i\rangle_{i} \equiv |i\rangle - \sum_{j \in \overline{i}} |j\rangle \left[\mathbf{S}_{\overline{i},\overline{i}}^{-1} \mathbf{S}_{\overline{i},i} \right]_{j,i}$$
(3)

$$|j\rangle_i \equiv |j\rangle \ (j \neq i) \tag{4}$$

ここで ī を、i に隣接する原子の集合と し、S₁を ī に属する原子軌道基底同士の重 なり積分を要素とする行列、**S**_{ī.i} を ī に属す る原子軌道基底と i に属する原子軌道基底 の重なり積分を要素とする行列とする。こ のような基底関数{*|j*};}をシングルサイト直 交化(SO)基底と呼ぶことにする。この際、 $\langle i|_i | j \rangle_i = 0$ を簡単に示すことができる。す なわち、このような基底関数を導入した場合、 原子 *i* に対応する基底関数 *i*)*i* は、その他の 基底関数に対して直交している。この定義を 用い、式(2)の原子サイトにおける局在ス ピンの有効ポテンシャル項を |i)i への射影と して定義する。この定義に従うと、式変形に より、式(2)に入る行列表現の表式を以下 で表すことができる。

$$P_{ii}^{(SO)} = P_{ii} - \mathbf{P}_{i,\bar{\imath}} \mathbf{S}_{\bar{\imath},\bar{\imath}}^{-1} \mathbf{S}_{\bar{\imath},i} - \mathbf{S}_{i,\bar{\imath}} \mathbf{S}_{\bar{\imath},\bar{\imath}}^{-1} \mathbf{P}_{\bar{\imath},i} + \mathbf{S}_{i,\bar{\imath}} \mathbf{S}_{\bar{\imath},\bar{\imath}}^{-1} \mathbf{P}_{\bar{\imath},\bar{\imath}} \mathbf{S}_{\bar{\imath},\bar{\imath}}^{-1} \mathbf{S}_{\bar{\imath},i}$$
(5)

ただし、 $P_{ij} \equiv H_{\uparrow,ij} - H_{\downarrow,ij}$ を、系のハミ ルトニアンを原子軌道基底で表した際の (*i*, *j*) 行列要素の、スピンアップとスピンダウ ンの差とする。



図12 bcc Fe結晶のJ_{ij}を、(a) 非直交基底 (NO)、(b) SO法、(c) SOS法で計算した場合の基底関数依存性。

このSO基底を用いて計算したJ_{ij}を図12 (b) に示す。図12(a) とは打って変わり、 基底関数を増やした際の挙動が安定している ことがわかる。すなわち、SO基底は、局在 スピンを過不足なく表現する基底として有望 であると言える。しかしながら非常に多数の 基底では一定値に収束してはおらず、基底数 の増加に応じて少しずつJ_{ij}の計算結果が小 さくなっていってしまう。これは、SO基底 による局在スピンの表現が完璧ではなく基底 数の増加に応じて次第に過小評価するために 起きる現象である。これを補正するため、以 下のような定義を行う。

$$J_{ij}^{(\text{SOS})} \equiv \frac{\Delta n_i}{\Delta n_i^{(\text{SO})}} \frac{\Delta n_j}{\Delta n_i^{(\text{SO})}} J_{ij}^{(\text{SO})} \tag{6}$$

ここで、 $\Delta n_i, \Delta n_i^{(SO)}$ はそれぞれ、非直 交基底及びSO基底から計算した原子*i*の Mulliken Population のうち、スピンアップ とスピンダウンの差である。これをsinglesite orthogonalized orbital scheme with spin-population scaling,略してSOS法と呼 ぶことにする。SOS法により計算した J_{ij} を 図12 (c) に示す。この場合には、基底数が 大きくなっていくと、 J_{ij} が一定の曲線に収束 していく。

4. 今後の展望

3.4節に示したSOS法による*J_{ij}*計算の安定 化は、スピン系の物理的解釈における本質的 な問題を含んでいる。ハイゼンベルクモデル に従えば、原子の周囲に局在するスピン同士 の相互作用が物質の強磁性・反強磁性等を決 定する。しかしながら、そのような局在スピ ンを過不足なく表現するような基底関数は未 知である。SOS法によるスピン分布の補正 が必要なことは、SO基底が局在スピンの分 布を若干過小評価していることを意味してい る。 さらに重要な問題として「スピン偏極した 波動関数が原子間に広がりを持っている系 で、交換結合定数をどう定義すべきか」とい う問題が浮かび上がってくる。電子状態計算 から求められる強磁性体のスピン分布は、ほ とんどが一つの原子の周りに局在はしている ものの、一部は他の原子と重なりを持って存 在しており、それが熱運動するときの性質を 記述することは、単純な状態のハイゼンベル クモデルへの落とし込みを超えた問題であ る。このためには、電子のダイナミクスのよ り詳細な理解が必要であると考えている。

参考文献

- [1] S. Sugimoto, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 064001 (2011).
- [2] K. Hono and H. Sepehri-Amin, Scripta Mater. 67, 530--535 (2012).
- [3] S. Hirosawa, M. Nishino, and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol 8, 013002 (2017).
- [4] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, and K.
 Hono, Mater. Trans. 57, 1221-1229 (2016),
- [5] K. Hono, T. Ohkubo, and H. Sepehri-Amin, J. Japan Inst. Metals, 76, 2-11 (2012).
- [6] R. W. Lee, Appl. Phys. Lett. 46, 790 (1985).
- [7] T.T.Sasaki, T.Ohkubo, and K.Hono, Acta Mater. 115, 269-277 (2016).
- [8] X. D. Xu. T. T. Sasaki, J. N. Li, Z. J. Dong, H. Sepehri-Amin, T. H. Kim, T. Ohkubo, T. Schrefl, and K. Hono, Acta Mater. 156, 146-157 (2018).
- [9] A. Terasawa and Y. Gohda, J. Chem. Phys., 149, 154502 (2018).
- [10] A. Terasawa, M. Matsumoto, T. Ozaki, and Y. Gohda, J. Phys. Soc. Jpn., 88, 114706 (2019).

- [11] A. Terasawa and Y. Gohda, arXiv:2008.07735 (2020).
- [12] A. Terasawa, S. Kou, T. Ozaki, and Y. Gohda, arXiv:2005.09886 (2020).
- [13] M. D. Kluge, J. R. Ray, A. Rahman, Phys. Rev. B 36, 4234-4237 (1987).
- [14] T. Ozaki, Phys. Rev. B 67, 155108 (2003).
- [15] A.I.Liechtenstein, M.I.Katsnelson,
 V.P.Antropov, and V.A.Gubanov, J.
 Magn. Magn. Mat. 67, 65-74 (1987)
- [16] H. Akai, Physica 86-88B, 539 (1977).
- [17] H. Akai, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 468

(1982).

- [18] T. Ozaki, Phys. Rev. B 75, 035123 (2007).
- [19] Y. Ainai, Y. Tatetsu, A. Terasawa, and Y. Gohda, Appl. Phys. Express, 13, 017006 (2020).
- [20] Y. Ainai, S. Kou, Y. Tatetsu, and
 Y. Gohda, Jpn. J. Appl. Phys., 59, 060904 (2020).
- [21] A. Sakuma, T. Suzuki, T. Furuuchi, T. Shima, and K. Hono, Appl. Phys. Express, 9, 013002 (2015).