

## 論文の内容の要旨

論文題目 **First-principles study of interface effects on coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets**  
(Nd-Fe-B 焼結磁石における保磁力への界面効果に関する第一原理的研究)

氏名 見澤 英樹

Nd-Fe-B 焼結磁石は 1982 年に開発されて以来、最も高性能な磁石として数多くの用途に用いられている。近年の電気自動車、風力発電の急速な普及により、より高性能なモーターが必要とされており、Nd-Fe-B 焼結磁石はその需要を高めている。

磁石の性能評価は主に磁化の大きさを表す残留磁化と、磁化の反転のしにくさを表す保磁力によって決められる。保磁力は着磁された物質に対し、外部から反転磁場をかけた際に、磁化が反転する磁場の大きさで定義される。現在用いられている Nd-Fe-B 焼結磁石にはその保磁力を高めるために Dy が添加されている。Dy は希少元素の一つであり、その定常的な供給は困難であると考えられている。また Dy の添加は Nd-Fe-B 焼結磁石の残留磁化の大きさを下げることが知られており、Dy を用いない高保磁力磁石が盛んに研究されている。

Nd-Fe-B 焼結磁石は主相である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の結晶粒（数  $\mu\text{m}$  の粒）と副相である結晶粒界相、Nd リッチ相から構成される。興味深いことに保磁力は主相である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の性質のみならず、副相の微細構造に大きく依存することが実験的に知られている。特に近年の実験技術の進歩により  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶粒と副相の界面構造が強く保磁力を左右することがわかってきているが、その理論的な解析は発展途上である。

Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力機構の一つの有力な提案として反転核生成機構がある。これは  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶粒と副相の界面において磁区の反転が生じ、それが結晶粒内部に伝搬するというメカニズムであり、この機構による保磁力は界面での反転核生成の起きやすさに依存している。したがって界面における反転核生成の抑制が保磁力向上への重要な要因となる。我々はこの機構に基づき本研究を行った。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の強い保磁力は Nd の強い磁気異方性に起因しており、Nd の  $4f$  電子が強く局在していることを原因とする物性である。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶中の Nd の局在した  $4f$  電子は結晶場の影響を受け、結晶の  $c$  軸方向に全角運動量の安定軸を持ち、磁石全体の磁化の安定方向を決めている。しかしながら界面においては結晶場が大きく変化することが予想され、界面 Nd の磁気異方性は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶内部とは大きく異なると考えられる。この界面効果によって界面における反転磁化の生成のしやすさが左右されている可能性がある。

我々は Dy を用いない保磁力向上という観点から、副相として Nd 酸化物を用いて保磁力の向上を観測した実験に着目した。保磁力向上のメカニズムを第一原理的な評価により解明することを目的とし研究を行った。

論文の構成は以下の通りである。

まず第 1 章では研究背景と動機を述べた。ここではまず Nd-Fe-B 焼結磁石の現状を述べた。次に単磁区粒子について保磁力機構の一般論を展開し、保磁力と磁気異方性エネルギーの関係を示した。最後に実際の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  焼結磁石における保磁力機構に言及した。

第 2 章では論文中で用いた計算手法を説明した。まず密度汎関数法を簡潔に紹介した後、界面での反転核生成の重要な要因である Nd の磁気異方性を計算するための手法を述べた。次に界面における保磁力を評価するための Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式を紹介した。

第 3 章では  $4f$  電子をあらわに扱う DFT+U 法と  $4f$  電子の状態を固定した上で価電子に対するポテンシャルとして捉える Frozen core 近似の 2 つの手法に依って単体結晶での  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を計算した。単純でかつ計算コストの低い Frozen core 近似が DFT+U 法と同様に十分な精度を持って  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の電子構造及び原子構造を再現することがわかった。また実験的に観測される fcc Nd 酸化物の安定性を様々な酸素濃度に対して計算し、酸素濃度が 0.5 以下の時に酸素は Nd に対し四面体配置を取ることがわかった。

第 4 章では第 3 章において結成された fcc Nd 酸化物構造を用いて  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(001)/\text{NdO}_x$  界面を構築し (図 1)、構造最適化によって安定構造を求めた。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の電子状態及び Nd 酸化物の原子構造ともに計算に用いたスーパーセルが界面を表現するために十分な厚さを備えていることがわかった。また酸素欠陥の生成エネルギーを計算することで界面における酸素の安定位置を探索した。その結果、酸素濃度が十分低い時は Nd 酸化物内部より

も界面に酸素が現れやすいことがわかった。また界面酸素は Fe よりも Nd に接近し安定化することもわかった。

第 5 章では界面系での結晶場係数を計算した。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶における結晶場係数は大小の傾向が先行研究と一致し実験値も比較的良く再現した。真空表面における結晶場係数は結晶内部と符号が反転することを確かめた。これは真空表面から反転核が生成しやすいことを表している。次に Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B と Nd 酸化物の界面において結晶場係数を計算した。Nd 酸化物を副相として配置した場合、真空と接している時よりも磁気異方性の減少が抑えられることがわかった。また界面酸素原子が接近している界面 Nd 原子の磁気異方性エネルギーは結晶内部と同程度まで回復することがわかった。この結果を磁気異方性エネルギーの表式と照らし合わせて考え、価電子の電荷密度分布の変化によって磁気異方性エネルギーが大きく左右されることを示した。

第 6 章では第 5 章で決定した磁気異方性エネルギーを用いて LLG 方程式を計算し反転磁場中のダイナミクスを考えることで保磁力を評価した。反転磁場を加えた際のダイナミクスを追うと、界面から反転核が生成し、それが内部に伝わる様子が見えた (図 2)。これは反転核生成のメカニズムと矛盾が無く、我々のモデルが妥当であることを示唆している。次に一様に界面の磁気異方性エネルギーを変化させる計算を行い、界面 Nd が一様に負の磁気異方性エネルギーを持つ場合、保磁力が大きく下がることがわかった。また界面の磁気異方性エネルギーが一様に負である場合、反転磁場の大きさは磁気異方性エネルギーの絶対値の大きさに依らないことがわかった。最後に現実の界面で実現されていると考えられる状態として、界面の Nd サイトが正と負の磁気異方性を持っている系の保磁力を計算した。これは酸素原子がいくつかの界面 Nd 原子に接近している状況を表している。結果として全ての界面 Nd サイトに対する正の磁気異方性サイトの割合に応じて、おおよそ線形に保磁力が回復することがわかった (図 3)。

第 7 章では以上の結果をまとめて結論を述べた。我々の計算から新しい保磁力回復の機構が見いだされた。負の磁気異方性エネルギーをもつ界面 Nd サイトに対して、副相の酸化により導入された酸素が接近することで、界面 Nd の磁気異方性を正に戻すことができ、結果として全ての Nd サイトが酸素に覆われなくとも、その酸素配置の割合に応じて保磁力を回復することが可能である。この機構は酸化による酸素導入に限らず、窒化などにより他の原子を拡散させることでも実現可能だと考えられる。

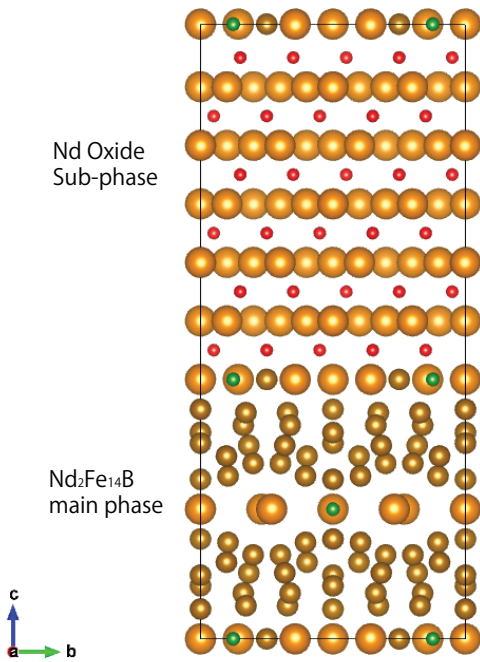


図1 界面の構造探査に用いた計算セル

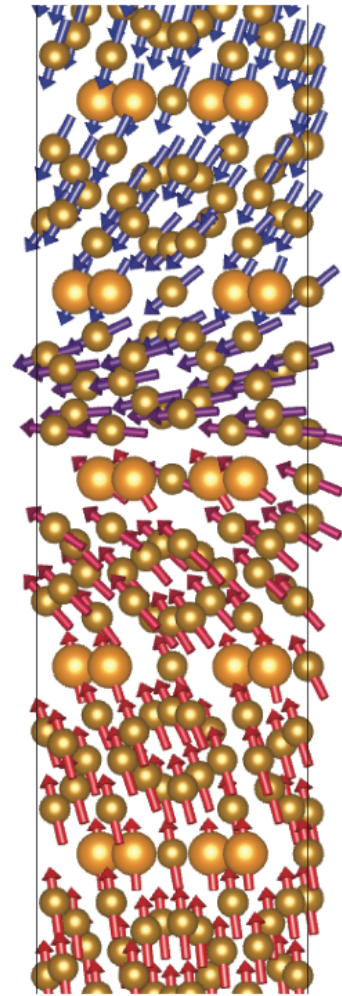


図2 反転核の伝搬時におけるモーメントの配置

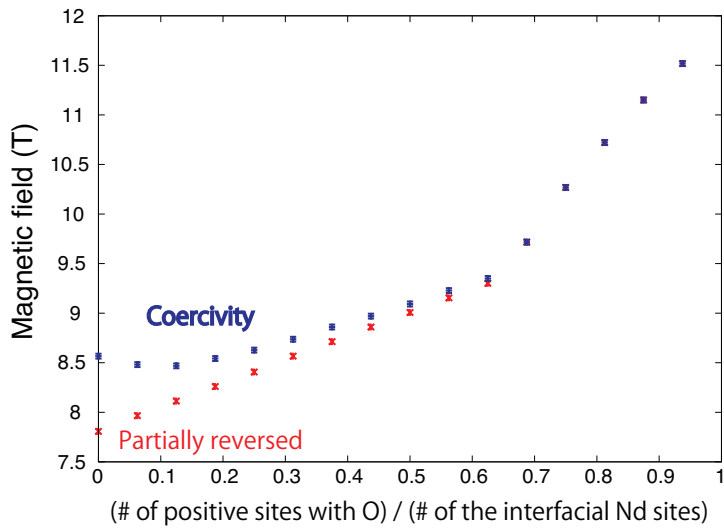


図3 正の磁気異方性サイトの割合に対する保磁力の向上