

## 第一原理計算で見る窒化による希土類磁石の高性能化

国内総電力の50%以上はモータに消費されている。高性能永久磁石はハードディスク、エアコン、洗濯機など様々な用途に使われているが、特にハイブリッド車、電気自動車や風力発電機への需要が近年急速に伸びている。永久磁石の性能は磁化と保磁力で特徴づけられ、後者は結晶磁気異方性と正の相関を示す。性能指数が最も高い永久磁石は希土類磁石と呼ばれる物質群である。希土類磁石は鉄あるいはコバルトを基調とし、その密度を高めて大きな磁化を実現するとともに、少量の希土類元素を加えて結晶磁気異方性を増強する。このうちネオジム磁石 ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) が過去30年間、最強の磁石である。しかしネオジム磁石は温度特性が悪く、自動車の使用温度 (200℃程度) では必要な保磁力が得られない。そこで、高温での保磁力を補強するためにネオジムの一部をジスプロシウムで置換する。重希土類のジスプロシウムは希少元素であり、これが新聞紙上などで資源問題として大きく報道されている。またジスプロシウムは保磁力を向上する一方で磁化の低下をもたらすため、耐熱性と引き換えに磁石性能が低下してしまう。このため高性能永久磁石の開発、そのための磁石機能の電子論的理解に大きな注目が集まっている。

希土類磁石のうち  $\text{ThMn}_{12}$  型構造をもつ  $R\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x$  ( $R$  は希土類元素、 $M$  は安定化元素と呼ばれる) は  $x$  を小さくすることができれば高い鉄密度が実現されるため高性能磁石になるポテンシャルを秘めている。このうち  $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$  では  $R$  として元素存在比が比較的大きなネオジムが用いられ、また  $M$  にチタンを選ぶことで  $x=1$  という高い鉄密度の化合物が安定化している。この化合物を窒化すると強い一軸異方性と磁化の増大が観測される。

最近、産業技術総合研究所ナノシステム研究部門と物質・材料研究機構の研究グループは、 $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}$  においてチタンと窒素が磁性に与える影響を密度汎関数理論に基づいた第一原理計算を

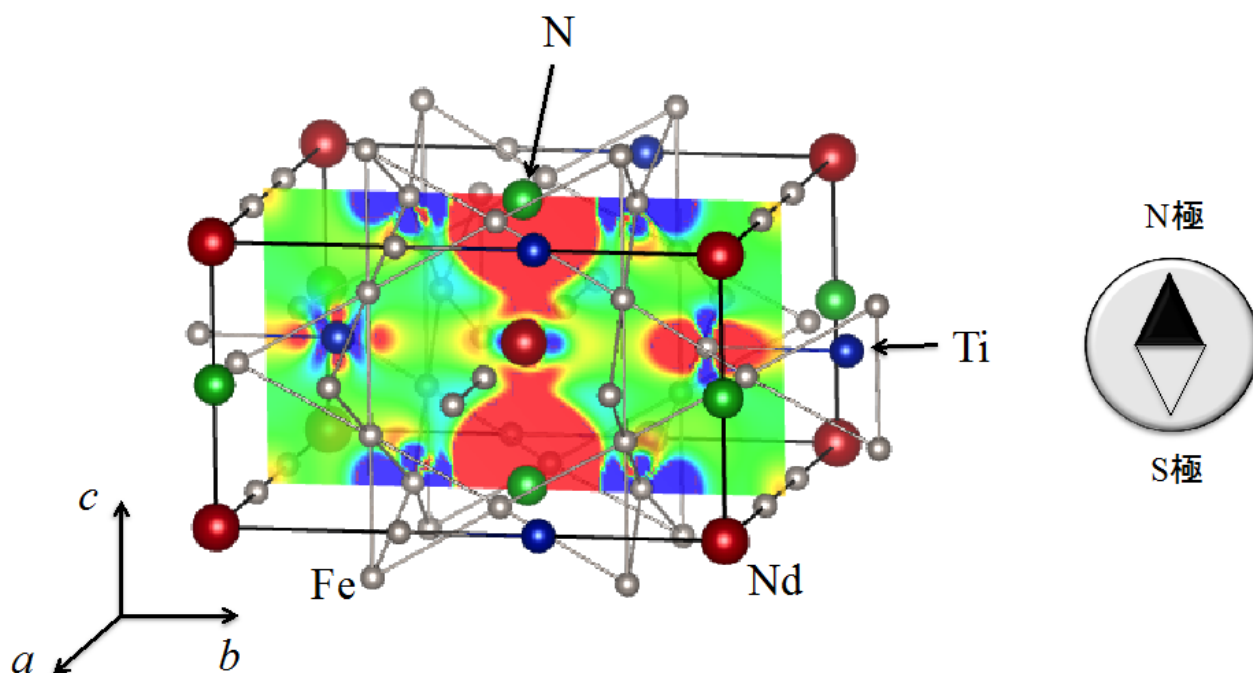


図1. 希土類磁石  $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}$  の結晶構造と窒化による電子密度の変化

用いて明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2014 年 4 月号に掲載された。

希土類磁石の強い磁気異方性は希土類の 4f 電子に起因する。結晶中の 4f 電子の空間分布は球対称からわずかにずれ、他の電子や原子核が作り出す結晶場に応じて最適な方向が決まる。NdFe<sub>11</sub>TiN に対する第一原理計算の結果、窒化によりネオジムと窒素の間に結合電荷が形成され、ネオジムから *c* 軸方向の電子密度が増加することがわかった（上図）。その電子反発を感じるネオジムの 4f 電子が *ab* 面内に広がるのが、強い一軸異方性の原因であると考えられる。この結果は結晶場係数の計算から半定量的に確かめられた。また窒素の 2p 電子は鉄の 3d 電子より深くにエネルギー準位をもつ。両者が軌道混成した反結合状態がフェルミ準位近傍に出現する。その占有数がスピン状態に依存することが窒化による磁化の増大の原因である。一方、鉄原子の一部をチタン原子で置換すると、チタンの 3d 準位が非占有軌道を形成し、フリーデルの総和則にしたがって顕著な磁化の低下をもたらすことがわかった。これらの結果は、軌道混成の詳細により磁気特性が大きく変化する可能性を示唆しており、置換元素や添加元素を変えた周辺物質に対する新磁石化合物の探索が今後期待される。

## 原論文

First-Principles Study of Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetization in NdFe<sub>12</sub>, NdFe<sub>11</sub>Ti, and NdFe<sub>11</sub>TiN

[Takashi Miyake, Kiyoyuki Terakura, Yosuke Harashima, Hiori Kino, and Shoji Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. \*\*83\*\*, 043702 \(2014\)](#)

問合せ先：三宅 隆（産業技術総合研究所ナノシステム研究部門）