

侵入型希土類遷移金属化合物の磁性
の理論的研究

山口正剛



①

学 位 論 文

Theoretical study of the magnetic properties of interstitially
modified rare-earth iron intermetallic compounds

侵入型希土類遷移金属化合物の磁性
の理論的研究

平成5年12月 博士(理学) 申請

東京大学大学院 理学系研究科
相関理化学 専攻
山 口 正 剛

目次

1 序	3
1.1 はじめに	3
1.2 R-T-N(C)系永久磁石材料の発見とその後の実験的研究	4
1.3 理論的研究の状況	15
1.4 本研究の目的と内容	25
2 格子の膨張と磁気モーメント	27
2.1 はじめに	27
2.2 計算方法	29
2.2.1 LMTO-ASA法	29
2.2.2 原子球半径の選択	32
2.3 計算結果と議論	37
2.3.1 磁気モーメントと体積の関係	37
2.3.2 各サイトのスピン磁気モーメント	44
2.3.3 状態密度曲線	50
2.4 まとめ	60
3 希土類元素の4f電子の磁気異方性	62
3.1 はじめに	62
3.2 計算方法	67
3.2.1 FLAPW法による計算と A_0^2 の計算	69
3.2.2 計算の実際	72

3.3 計算結果と議論	74
3.3.1 GdCo ₅	74
3.3.2 1-12,2-17系化合物	81
3.3.3 GdCo ₅ の電荷分布の特徴	98
3.3.4 Gd原子核上の電場勾配の計算	101
3.4 まとめ	104
4 Fe(Co)の3d電子による磁気異方性	106
4.1 はじめに	106
4.2 計算方法	107
4.3 計算結果と議論	109
4.3.1 磁気異方性エネルギー	109
4.3.2 軌道磁気モーメント	118
4.4 まとめ	122
5 結論	123
6 付録	126
6.1 1-12系化合物YFe ₁₂ , YFe ₁₂ X(X=E(空孔),N,C,B)についてのLMTO-ASA法による計算結果の補足	126
6.2 密度汎関数理論と局所密度近似	134
7 謝辞	136

Chapter 1

序

1.1 はじめに

新しく発見された R-T-N(C) 系永久磁石材料は R_2Fe_{17} (R=rare earth) 化合物 (2-17 系) や $RFe_{11}Ti$ 化合物 (1-12 系) に窒素や炭素を侵入させることによって得られ、1990 年 7 月にアイルランドの J.M.D. Coey らによって初めて報告された。それは、その少し前の 1984 年に佐川¹⁾によって発見され現在すでに最も強い磁石の一つとして利用されている Nd-Fe-B 系材料 ($Nd_2Fe_{14}B$ が主相) を越える可能性を持った物質として、その後数多くの基礎研究がなされ、基礎的な磁性のデータはかなり明らかになった。また、理論的にも注目を集め、第一原理計算による研究もいくつかなされている。この序章ではまず §1.2 で R-T-N(C) 系永久磁石材料がいかにして発見され、その磁気的性質はどのようなものかを概説し、§1.3 で理論的な第一原理計算などによる研究の状況を紹介し、§1.4 で本研究が第一原理計算で何を明らかにしようとしているのかを述べる。

1.2 R-T-N(C) 系永久磁石材料の発見とその後の実験的研究

R_2Fe_{17} (R=rare earth) 化合物は Fe を多量に含む希土類-鉄金属間化合物として古くから知られていた。しかし、この化合物はキュリー温度 (T_c) が低いことに加えて一軸磁気異方性 (磁気モーメントの向きが結晶の c 軸方向にそりやすいこと) を示す化合物が見い出せず、永久磁石としてはあまり性能が高いとはいえないので応用面で注目を浴びることはなかった。このような磁気的性質を向上させようとして数々の改良が試みられ、Fe の一部を Co^{2+} などで置換すると T_c を上昇させ得ることが見い出されてきた。しかし、強い一軸磁気異方性の出現は見い出されなかった。また近年、炭素 (C) を R_2Fe_{17} 化合物に固溶 (C が物質中に均一に分布) させた $Sm_2Fe_{17}C_x$ ($x = 0.5 \sim 1.5$) において、 T_c の上昇と一軸磁気異方性の出現が見い出された⁴⁾。しかし、そのキュリー温度 (T_c) や磁気異方性の大きさ (H_A : 異方性磁界) は、それまでの最も強い永久磁石の一つで広く利用されている $Nd_2Fe_{14}B$ (通称“ネオマックス”) を越えるまでには至らず、これも大きな注目を集めることはなかった⁵⁾。

これとは別に、Coey らは自作した新しい熱分析装置を用いて、室温より高いある温度範囲において R_2Fe_{17} 化合物が、水素 (H) を吸蔵し、その結果として T_c が上昇することを見出した⁶⁾。この分析装置は Thermo-piezic analyzer (TPA) と呼ばれ、少量 (数 mg) の試料とガスとの反応を圧力変化としてピエゾ素子がとらえ、高い感度でガスと固体との反応を検出できるように工夫されたものである。Coey らはこの分析をアンモニアガス (NH_3) で行い、 R_2Fe_{17} 化合物中に窒素 (N) が吸蔵されることを新たに見出し⁷⁾、その結果 T_c が絶対温度で 2 倍近く高くなり、 $Nd_2Fe_{14}B$ の T_c (約 600K) より 160K も高くなった。さらに Sm_2Fe_{17} に窒素を吸蔵させたものにおいては、 $Nd_2Fe_{14}B$ を上回る強い一軸磁気異方性が出現することが確認された。それに加えて、炭素を固溶させた $Sm_2Fe_{17}C_{1.1}$ にさらに窒素を吸蔵させた $Sm_2Fe_{17}C_{1.1}N_{1.0}$ において一軸磁気異方性がさらに大きくなることが見い出された。それらの内容をまとめた論文が 1990 年 7 月に報告され⁷⁾、

R-T-N(C)系永久磁石材料(通称“ナイトロマグ”)の研究の出発点となったのである。

一方、Coey らとはまったく独立に1987年に旭化成工業(株)が R_2Fe_{17} 化合物の窒化物についての最初の特許出願を行っており⁹⁾、それは Sm_2Fe_{17} 窒化物系の磁石粉末の耐食性や150°Cにおいての安定性が、Fe系の材料でありながらCo系の Sm_2Co_{17} 並みかそれ以上である可能性を示唆するものであった。しかし、学術的にはCoeyらの研究がR-T-N(C)系永久磁石材料の最初の発見とされている。

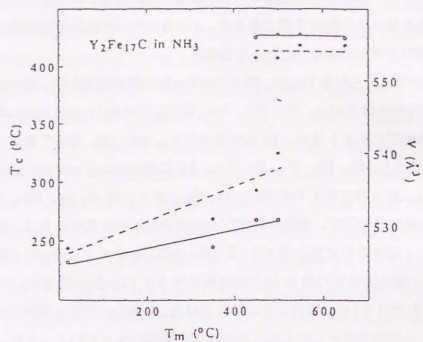
次に窒化処理について簡単に述べる。Coey らが提案した方法は以下のようなものである。まず、試料をできるだけ細かく砕いて数 μm 程度以下の微粉末にし、その試料をおよそ1気圧の窒素ガス中におき、その雰囲気中で試料を400~650°Cの間の適当な温度にして約2時間窒化処理させる。その後室温まで温度を下げながら試料を取り出すというものである。粒子を細かくするほど低い温度から窒化が始まり、温度を上げすぎたり熱している時間が長すぎると $Sm_2Fe_{17}N_x \rightarrow SmN + \alpha Fe$ というように分解してしまう。窒化の始まる温度と分解のおきる温度の範囲内で、ある限られた時間だけ処理を行うと窒化物がうまく生成するようである。窒化に使用するガスは当初はアンモニアガスの方が窒素ガスよりも反応速度が速いとの報告もあったが、アンモニアガスは実験上の取り扱いが不便なのと、窒素ガスでも十分に窒化が可能ながわかっており、現在では多くの研究者が窒素ガスを使用しているようである。しかし、アンモニアガス、アンモニア分解ガス、純窒素ガス、純窒素ガスと純水素の混合ガスなども使われている。また、母合金を数 μm まで粉碎せず、数 mm 程度の荒い粉体で表面活性化処理及び窒化による脆性を利用して窒化を行っているグループもある。さらに、ガスの純度、窒化処理温度、窒化処理時間、窒化処理後の熱処理などまで含めて各研究者によってさまざまである。そして窒素の含有量 x については、 $R_2Fe_{17}N_x$ の場合で $x = 2.0 \sim 3.0$ と研究者によってかなりひらきがある。これは、窒化による重量増加で窒素の含有量を判断している場合が多く、試料の酸化や αFe 相、未窒化相の割合などが原因と考えられている。しかし、X線回折から求まる格子定数や、 T_c の値についてはあまり差がない。Coey ら⁷⁾の実験で、図1.1(p.7)の T_c の

窒化処理温度に対する依存性をみると、 T_c はほぼ2つの値しかとっていない。これは、ミクロにみれば窒化した状態というのは窒素がわずかに固溶した状態か、完全に窒化した状態の二つしか存在しないということのようである。また最近では窒化処理のノウハウがかなり蓄積されてきたようであり、あとで述べるとおり窒素の入りうるサイトの数は3個であるが、 $x = 3.0$ というほぼ化学式通りの含有量をもつ試料が作られるようになってきた。

R_2Fe_{17} 化合物に見られる Th_2Zn_{17} 型と Th_2Ni_{17} 型の結晶構造を図1.2(p.8)に示す。 Th_2Zn_{17} 型構造は $R=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ などのlight rare earthの場合に現われ、希土類のサイトは6c、Feのサイトは6c、9d、18f、18hである。一方 Th_2Ni_{17} 型構造は $R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ などのheavy rare earthとYの場合に現われ、希土類のサイトは2bと2d、Feのサイトは4f、6g、12j、12kである。この結晶構造の中で、窒素や炭素などの原子が入りうるサイトは、格子間の隙間の広いc面内でRに近いサイト(Th_2Zn_{17} 型で9eサイト、 Th_2Ni_{17} 型で6hサイト)と、c軸方向の2つのRの間にあるサイト(Th_2Zn_{17} 型で3bサイト、 Th_2Ni_{17} 型で2cサイト)の2箇所が主に考えられる。しかし、中性子回折など数々の実験結果から前者のサイトに入ることがほぼ確定的になっている。また、窒化によってFeの原子位置の緩和が多少起こるものの、結晶構造は変わらず、a軸は2~3%、c軸は1.5~3%伸びることがわかっている。この格子定数の窒化による変化を図1.3(p.9)に示す。

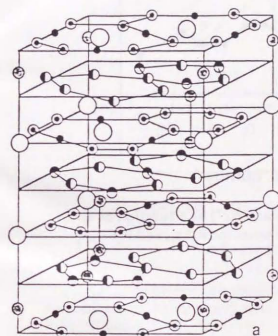
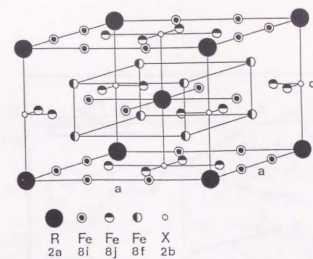
永久磁石として望まれる磁気的特性とは、キュリー温度(T_c)が高く、室温での磁化が大きく、強い軸磁気異方性を持っているということの3つである。これらについて今までに分かっている実験的事実を以下に述べる。

図1.4(p.10)に2-17系物質のキュリー温度の測定結果を示す。窒化により T_c が絶対温度で2倍程度高くなり、 $Nd_2Fe_{14}B$ の T_c よりもさらに100Kほど高く、 T_c の希土類原子に対する依存性は窒化による変化に比べれば小さい。また、 T_c の向上とa軸の伸びの密接な関連を見出した実験結果を図1.5(p.11)に示す。a軸と関連するのは、窒素や炭素がc軸に垂直な希土類原子を含むc面内に入るため、窒素や炭素の含有量がa軸の伸びに反映されているためと考えられている。

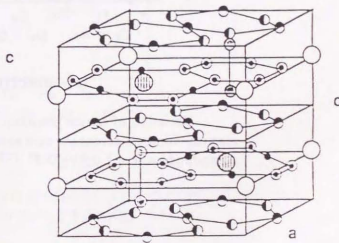


Temperature dependence of unit cell volume (● - - -) and Curie temperature (○ — —) for Y₂Fe₁₇C_{1.0} treated in ammonia at different maximum temperatures T_m.

図 1.1: 窒化処理温度 T_m とキュリー温度 T_c の関係。

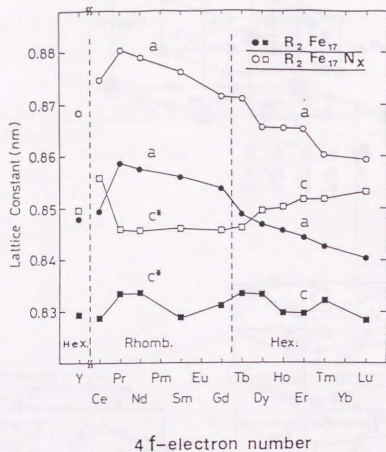


Th₂Zn₁₇型



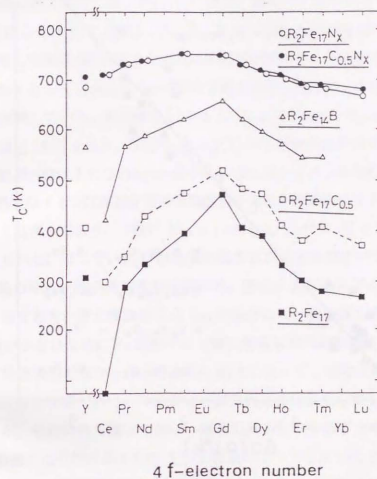
Th₂Ni₁₇型

図 1.2: RFe₁₁TiX、R₂Fe₁₇X₃化合物の結晶構造。



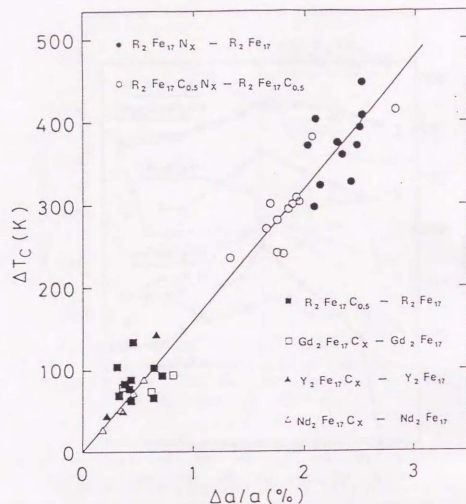
Variation of lattice constants a and $c(c^*)$ as a function of 4f-electron numbers across the rare earth series for R_2Fe_{17} and $R_2Fe_{17}N_x$ compounds where $2.0 \leq x \leq 2.5$.

図 1.3: R_2Fe_{17} 化合物の格子定数 (a と c) の窒化による変化。



Variation of the Curie temperature as a function of 4f-electron numbers across the rare earth series for R_2Fe_{17} , $R_2Fe_{17}C_{0.5}$, $R_2Fe_{14}B$, $R_2Fe_{17}N_x$ and $R_2Fe_{17}C_{0.5}N_x$.

図 1.4: R_2Fe_{17} 化合物の T_c の希土類原子への依存性。



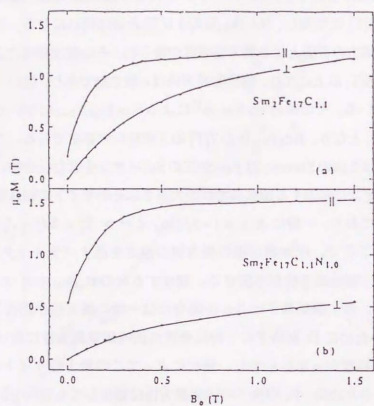
Rise of the Curie temperature (ΔT_c) as a function of the relative increases of lattice constant $\Delta a/a$. The symbols \circ and \bullet show our results for full nitrogen uptake in R_2Fe_{17} and $R_2Fe_{17}C_{0.5}$, respectively, and \blacksquare shows our result for carbon introduction of 0.5 atoms in the unit cell of R_2Fe_{17} . The other symbols \square , \blacktriangle and \triangle show carbon introduction C_x in Gd_2Fe_{17} , Y_2Fe_{17} and Nd_2Fe_{17} with $x \leq 1.0$, respectively.

図 1.5: R_2Fe_{17} 化合物の T_c の上昇と a 軸の伸びの関係。

次に Coey らによって最初に報告された $Sm_2Fe_{17}C_{1.1}$ と $Sm_2Fe_{17}C_{1.1}N_{1.0}$ の磁化曲線の測定結果を図 1.6(p.13) に示す。室温での飽和磁化は、窒化によって 1.24[T] から 1.54[T] に増大し、 $Nd_2Fe_{14}B$ の 1.6[T] とほぼ同じになる。この磁化曲線を外挿して保磁力の目安となる異方性磁界が得られ、その値は窒化によって 4[T] から少なくとも 8[T] 以上になり、磁化容易方向は c 軸方向であり、強い一軸磁気異方性が出現している。その後の Katter ら⁸⁾ による $Sm_2Fe_{17}N_{3-5}$ についての測定ではこの値は 14[T] となり、 $Nd_2Fe_{14}B$ の 7[T] の 2 倍程の大きさである。この大きな一軸磁気異方性は 2 次の Stevens 因子 α_7 が正の Sm イオンを含む化合物にのみ見られる。希土類イオンに起因する磁気異方性の大きさはそのサイトの結晶場の大きさによって決まっており、一般に $K_{1R} = (-3/2)\alpha_7 < r^2 > A_2^0 < 3J_z^2 - J_z(J_z - 1) >$ で与えられる。ここで、 A_2^0 が結晶場の異方性の強さを表すパラメーターであり、 K_{1R} が負の時に一軸の異方性が出現する。窒化する前の R_2Fe_{17} の R サイトの A_2^0 は負の値であり、希土類副格子は Sm の場合には一軸の異方性が期待されるが、 A_2^0 の値が小さいために Fe 副格子の c 軸に垂直な面内磁気異方性に負けて、一軸の異方性は現われなかった。しかし、窒化によってこの希土類サイトの A_2^0 が大きな負の値となるために、Fe 副格子の磁気異方性は窒化しても面内を向こうとしているが、それに打ち勝って強い一軸磁気異方性が生じると考えられている。

この種の化合物は基本的な 3 つの性質のすべてにおいて $Nd_2Fe_{14}B$ を越えており、将来の永久磁石材料として大変有望であるといえる。しかし、実用化に至るまでにはコストの問題や、磁壁のピン止めのために焼き固めたりする必要があるがこの点の問題は本研究の範囲を越えるのでこれ以上は言及しない。

また、 R_2Fe_{17} 化合物以外の金属間化合物も窒化をさせることができるようであり、 $RFe_{11}Ti$ 化合物の窒化物の報告例がある¹¹⁾。図 1.2(p.8) にその構造を示す。 $RFe_{11}Ti$ 化合物は R_2Fe_{17} 化合物の構造の a 軸と c 軸を入れ替えたようなよく似た構造を持っている。希土類の遷移金属に対する割合は少ないが、一部の Fe を非磁性の Ti や Mo など置換しないと安定に存在しないので、磁化の大きさを損している。また、中性子回折の実験などから非磁性元素は Si サイトにある Fe と置換していると考えられている。窒化によって、若干 R_2Fe_{17} 化合物よりも小さい



Magnetization curves at 20°C of oriented samples of (a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.1}$ and (b) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.1}\text{N}_{1.0}$. Curves are shown for the field applied parallel (||) and perpendicular (\perp) to the axis of orientation, the c -axis.

図 1.6: 磁化曲線。

格子定数の伸びとともに、 R_2Fe_{17} 化合物の場合と同程度の磁化の増大とキュリー温度の上昇などが見られる。さらに特徴的なのは希土類サイトの A_2^0 が負の小さな値から正の大きな値へと変化し、符号まで逆転することである。そして、 A_2^0 が正になるので、今度は負の α_J をもつ Nd イオンのときに一軸磁気異方性が生じると考えられている。先ほどの R_2Fe_{17} 化合物の場合と合わせてこれらは窒素などの格子間原子による結晶場制御の可能性を示唆しており、大変興味深い現象である。

1.3 理論的研究の状況

R-T-N(C)系物質の特色は窒素や炭素の侵入により磁気的特性が向上するという点であり、理論的な研究の目的はそこにある。なぜ一見磁性には関係のなさそうなN,Cなどの元素によって磁性が強化されるのだろうか。実はR-T-N(C)系物質の発見に先だって、これらの物質に密接に関係していると思われる興味深い物質が二つある。それは、 $Fe_{16}N_2$ と先ほど出てきた $Nd_2Fe_{14}B$ である。この二つの物質に関連して、磁性体の基本的な3つの性質である磁化、Tc、一軸磁気異方性のうち、磁化(磁気モーメント)についてまず述べる。

実際の固体では図1.7(p.16)の有名なスレーター・ポーリング曲線(図はRef.[12]より)により、Fe-Co合金の一原子あたりの磁気モーメント約 $2.5\mu_B/\text{atom}$ が最大の値と考えられ、現存する固体のなかではFe-Co合金のこの値をこえるものはないと思われていた。このスレーター・ポーリング曲線は測定結果であるが、Dederichsら^[9]によるバンド計算の結果と非常に一致を示し、実験、理論両面から固体中の遷移金属原子の磁気モーメントの最大は約 $2.5\mu_B/\text{atom}$ とされていた。ところが1972年に高橋ら^[10]によって N_2 雰囲気中で蒸着してできたFe薄膜中に含まれる $Fe_{16}N_2$ なる物質の磁化がFeよりも3割ほど大きいことが見いだされた。これは再現性があまりなかったことから長い間疑問視されることが多かったが、1990年になって日立のグループ^[14]が分子線エビタキシーにより単結晶薄膜を作り、最新のデータ^[15]では $3\mu_B/\text{atom}$ 以上の「巨大磁気モーメント」をもつ物質であることが報告された。

$Fe_{16}N_2$ とそれに関連した Fe_4N 、 Fe_3N についてのバンド計算による理論的な研究がいくつかなされている^[17-19]。計算結果からは磁気モーメントの増大はNによる体積の増加(磁気体積効果)が主な原因と言われている。また、各Fe原子の磁気モーメントの計算結果を見ると、Nに近いFeは磁気モーメントを減らし、Nから遠いFeで磁気モーメントが大きくなっているという傾向が見られる。これに対して、金森^[20]が $Nd_2Fe_{14}B$ 中のBがFeの磁気モーメントを大きくしているという主張のなかで次のような指摘をしている(この物質ではあまり磁気体積

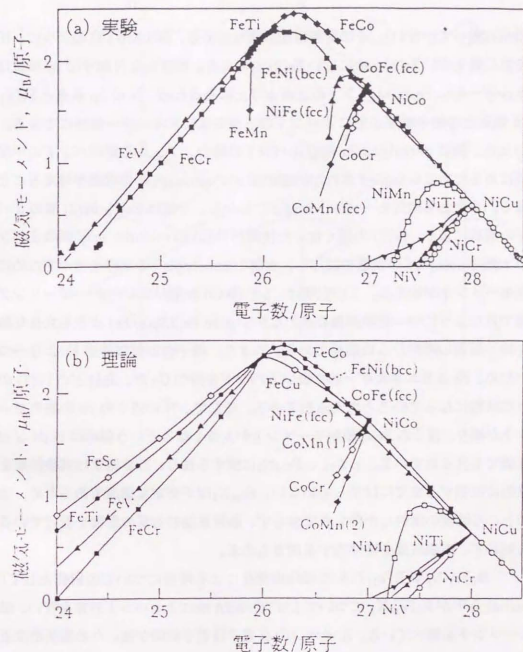


図 1.7: スレーター・ポーリング曲線(上)とバンド計算による計算結果(下)。

効果は効いていない)。その骨子は次の通りである。図 1.8(p.18) のように、N とそれに最も近い Fe(1)、次に近い Fe(2) を考える。孤立した N 原子の 2p 準位はエネルギー的に Fe の 3d バンドの上端より上にあるため、N の 2p 軌道と Fe(1) の 3d 軌道との結合軌道が主に d バンドの下側の低いエネルギー領域にできる。そのため、特に minority-spin 側の d バンドの場合、フェルミ面がバンドの間付近にあるために occupied された状態が減って unoccupied の状態が増えることになる。すなわち磁気モーメントが減る。しかし、今度は Fe(1)-Fe(2) 間の d バンドの混成により、Fe(1) の低くなった状態が Fe(2) の minority-spin 側の d バンドの下側の occupied の状態を減らし、上側の unoccupied の状態を増やすために磁気モーメントが増える。この説明は、bcc Fe-Co 合金がスレーター・ポーリング曲線で見たと同じように唯一遷移金属合金のなかで pure Fe(2.2 μ_B /Fe) よりも大きな磁化を持つ原因の考察からの類推である。つまり、原子核の核電荷が Fe より一つ多いため、Fe よりエネルギー的に低い d バンドを持つ Co が、先ほどの Fe(1) のような状態になっていると考えられている。そして、N の近くの Fe の磁気モーメントが減り、遠くの Fe の磁気モーメントが大きくなるという傾向は Fe₄N などの実験でも見られている。しかし、Fe₁₆N₂ に関する限り、計算結果は実験結果を定量的に説明するまでには至っていない。Fe₁₆N₂ は不安定な構造であるため、現在のところ薄膜の試料しか得られておらず、蒸着基盤の物質の影響を受けているかも知れず、実験結果を疑問視する向きもある。

R₂Fe₁₇N₃ や RFe₁₁TiN の磁化の窒化による増加についての研究としては、Jaswal ら²¹⁾ が R₂Fe₁₇N₃ について LMTO-ASA 法によるバンド計算を行い、磁気モーメントを調べている。R イオンの 4f 電子は電子相関が強いいため局所密度近似によるバンド計算ではうまく扱えない。そこで、R イオンのかわりに 4f 電子がなく、イオン半径がほぼ同じの Y イオンで置き換え、Th₂Ni₁₇ 型構造の Y₂Fe₁₇N₃ について計算を行っている。これによると、Fe-N 系の場合と同様に、N から近い Fe では磁気モーメントが減り、遠い Fe で増加している。また、全磁気モーメントは Y₂Fe₁₇ と Y₂Fe₁₇N₃ でそれぞれ 35.4 μ_B /(分子式)、39.6 μ_B /(分子式) となり、測定値の 32.8 μ_B /(分子式)、38.1 μ_B /(分子式) とよい一致を示している。彼等はこ

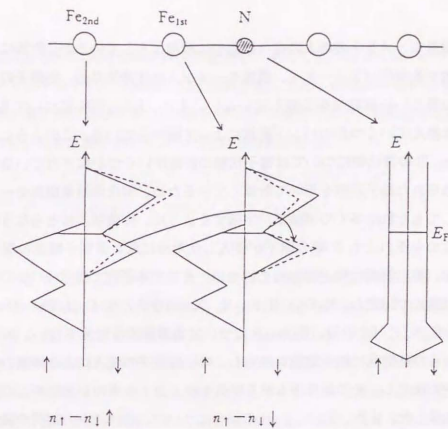


図 1.8: Fe の状態密度における N の影響の金森による説明の概念図。

の磁気モーメントの増大の主な原因を体積増加としているが、計算に用いた格子定数や各種のパラメーター、磁気モーメントの体積依存性、各原子の状態密度などの詳しい計算結果を公表していない。また、 $RFe_{11}TiN$ についても R を Y に置き換えていくつかのバンド計算によって調べられている。このように、 R_2Fe_{17} や $RFe_{11}Ti$ の窒化物については電子状態の計算がいくつかなされているが、実験で決められた格子定数を用いて計算しているため、窒化の結果磁気モーメントが増加してもそれは多くの実験家が主張するように、体積増加にともなう磁気体積効果なのかそれとも N 等の原子が侵入したために起こる電子構造の変化が重要なのか、等の解析は殆ど行われていない。そこで本研究では R と Fe の体積比を適当に選んで固定し、 R_2Fe_{17} , $R_2Fe_{17}X_3$ ($X=E$ (空孔), N, C, B, H), RFe_{12} , $RFe_{12}X$ ($X=E, N, C, B$) の他、 $R_2Fe_{14}B$ についても系統的な計算を行い、エネルギー最小から非経験的に格子定数を決定し、格子間原子の侵入による体積の増加も非経験的に決定し、その結果得られる磁気モーメントの増加が実験をよく説明することを示した。また、 $X=N, C, B$ の場合について、各サイトの電荷や磁気モーメントの分布、各サイトの状態密度曲線等の変化を詳しく調べ、 X の侵入によって電子構造がどのように変化するかを詳しく調べた。その結果、侵入イオンの $2p$ 軌道と周りの Fe の $3d$ バンドの混成の仕方のスピンの違いが重要であることを明らかにした。また、大きな磁気モーメントを得るためには N が有利であることも明らかにした。

次に磁気異方性について述べる。希土類と Fe や Co などの遷移金属からなる強磁性体の磁気異方性は一般的にいて希土類の $4f$ 電子が重要な役割を果たす場合が多い。 $4f$ 電子は遷移金属の d 電子とは異なり、原子の内部で殆ど局在状態にあり、その他の波動関数との混成も小さいと考えられる。このため、 Ce 以外の希土類イオンは多くの場合、金属中であっても $4f$ shell には整数個の電子が存在し、イオンの場合と同じ大きさの磁気モーメントをもち、強いスピン軌道相互作用によって一定の $J=L+S$ をもつと考えられ、磁気モーメントは J に比例する。よって J の方向すなわち磁気モーメントの方向は球対称でない異方的な $4f$ 電子雲の形と結び付いており、希土類サイトの異方的な結晶場ポテンシャルを感じて

クローンエネルギーの利得を得る方向に配向し、あとで述べるように Fe のスピン磁気モーメントもそれにつられて同じ方向を向くため、磁気異方性が生ずる。これが、希土類元素に関してよく知られた 1 イオン模型であり、対称性を反映した f 電子の感じる結晶場のポテンシャルは六方対称の場合、

$$V_{crystal} = A_2^0(3z^2 - r^2) + A_4^0(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) + A_6^0(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6) + A_6^2(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6) \quad (1.1)$$

とかける。 f 電子に対しては、6 次以上の結晶場は Legendre 関数の直交性によって、エネルギー準位の分裂には効かない。また、軸対称の場合には 2 次項の寄与が大部分を占め、4 次以上の項は無視してもそれ程差し支えない。この結晶場によるエネルギー固有値を求めるためには、Hund の規則によって決められた n 電子系の基底状態の $2L+1$ 個の波動関数をつくり、これらの間の行列要素を計算し、その固有値と固有関数を求めればよい。しかし、この $2L+1$ 次元の部分空間での行列要素に関して、 $V_{crystal}$ は全角運動量 L の多項式等価になるので、次のような等価演算子でかける。

$$A_2^0(3z^2 - r^2) \rightarrow \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] \\ A_4^0(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) \rightarrow \beta A_4^0 \langle r^4 \rangle \times [35J_z^2 - 30J(J+1)J_z^2 + 3J^2(J+1)^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1)] \quad (1.2)$$

ここで、 α, β は J, L, S, l によって表される数係数で Stevens 因子と呼ばれ、 $\langle r^l \rangle$ ($l=2, 4$) は f 電子雲による r^l の期待値である。結局希土類イオンによる磁気異方性への寄与は、結晶場ポテンシャルの異方性を表す 2 次パラメーター $A_2^0[K/a_0^2]$ (a_0 はボーア半径) が最も主要な項となる。そしてこの項の値と各希土類イオンに固有の 2 次 Stevens 因子 α の値によって磁気異方性の大きさと方向がきまる。つまり、 $\alpha A_2^0 < 0$ で c 軸方向の一軸磁気異方性、 $\alpha A_2^0 > 0$ で c 軸に垂直な面内磁気異方性となる。

この項は古くから、原子核上の電場勾配 $V_{2c}(A_2^0)$ と同じ対称性をもつ原子核上の異方的なポテンシャル) と伴に、点電荷モデルによって評価されてきた。いろ

いろいろモデルの取り方に工夫がなされてきたが、基本的にはFeは中性、希土類イオンはおよそ+3価とされ、また、 V_{zz} と A_2^0 は比例関係にあるとされた。このような単純なモデルでも、例えばCaCu₅型構造のRCO₅での A_2^0 の評価は約 $-400[K/a_0^3]$ となり、実験値の約 $-200 \sim -400[K/a_0^3]$ をうまく説明しているかのように見える。後で詳しく述べるように、RFe₁₁Ti化合物では実験的には A_2^0 は負の小さな値だがNの侵入によりRFe₁₁TiNでは大きな正の値へとdrasticな変化を見せる。Th₂Zn₁₇型結晶構造の2-17系の窒化物では A_2^0 は負の比較的大きな値をとる。図1.9(p.22)に示すように、NはRサイトのすぐ近くに入り、Nを負イオンと見なせば一応RFe₁₁TiNの大きな正の値、R₂Fe₁₇N₃の大きな負の値は定性的には説明できるが、いくつかのグループの計算や本研究での計算結果でも、Nの電荷は正であり、RイオンのdバンドとNの2pバンドの間の混成が重要で、単にNを負イオンとみなす描像は正しくないことを後で示す。

近年この A_2^0 や V_{zz} を、現実に近い電荷分布をバンド計算によって計算し、それから求めようとするいくつかの試みがなされている。 A_2^0 や V_{zz} の値は、R₂Fe₁₄Bなどの実験から、Rの種類にはそれほどよらないことが知られており、Rを扱いやすいGdで置き換えた計算が多い。Zhongら²²⁾はNd₂Fe₁₄BのNdサイトの A_2^0 をOrthogonalized Linear Combination of Atomic Orbital(OLCAO)法によるバンド計算から求めたが、この計算はセルフコンシステントな計算ではなかった。Coehoorn²³⁾らはGd₂Fe₁₄BのGdサイトの A_2^0 をASW-ASA法によるバンド計算から求めたが、Gdサイトの原子球内の6pと5d電子からの寄与のみから評価し、その他の寄与を考えていない。Hummelerら²⁴⁾はR₂Fe₁₄B(R=Gd,Tb,Dy,Ho,Er)のRサイトの A_2^0 をLMTO-ASA法によるバンド計算から評価した。彼等もRの原子球内の寄与のみを電荷分布から計算し、その他の原子球からの寄与(lattice contribution)は点電荷モデルで評価した。Richterら²⁵⁾はRCO₅(R=Sm,Gd)の A_2^0 をOLCAO法によるバンド計算から評価し、lattice contributionも無視できないと主張した。これらの計算の結果は一応実験値に近い値を得てはいるが、後で述べる原子球近似などをしているので、ポテンシャルの形に制限がついており、疑問が残っていた。そしてポテンシャルの形に制限を加えず、最も信頼でき

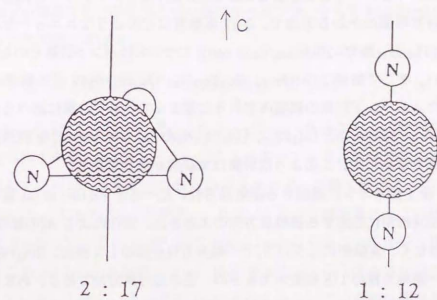


図 1.9: R と N の位置関係。

る Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法による計算が、 GdCo_5 について、Daalderop ら²⁶⁾によって行われた。その結果によると、 GdCo_5 の A_2^0 の計算値は、 SmCo_5 の実験値の 2 倍から 4 倍の大きさになった。また、Gd サイトの主要な 6p や 5d 電子以外の成分からの寄与や、Gd サイトの周りのマフィンティン球の外の電荷分布からの寄与も無視できず、FLAPW 法以外の方法によるものは定量的な評価をしているとは言えないことを示した。しかし、FLAPW 法は多くのメモリを必要とし self-consistent なポテンシャルを得るまでには非常に計算時間のかかる方法で、2-17 系物質などのようなユニットセルの大きい物質 ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型で ~ 20 atoms/(unit cell)) についてはバンド計算そのものの実行が難しい。そこで彼等は $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の A_2^0 の評価は ASW-ASA 法によるバンド計算の範囲内で行うに留まっている²⁷⁾。後に述べるが本研究では GdFe_{12} 、 GdFe_{12}N 、 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の Gd サイトの A_2^0 を FLAPW 法による計算で求めたが、このような計算は本研究が最初である。

希土類イオンに起因する磁気異方性に比べると $\text{Fe}(\text{Co})$ の 3d 電子のスピン軌道相互作用に起因する磁気異方性の大きさは、窒化による A_2^0 の様な drastic な変化はなく、実験的には SmCo_5 で一軸異方性全体の 1/4 程度、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ では全体の一軸異方性の 1/8 程度の大きさの、逆の面内異方性であり、あまり注目されていない。しかし、第一原理からの物性予測を目指すという場合には、この種の物理量も定量的に計算する必要がある。ごく最近になって、Fe、Co、Ni などの遷移金属の単体や、 X/Co ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 多層膜について遷移金属の 3d 電子のスピン軌道相互作用による磁気異方性エネルギーの計算が第一原理から行われるようになり、実験結果との定量的な比較が可能になってきている。しかし、希土類遷移金属化合物の 3d 電子による磁気異方性エネルギーの、バンド計算による計算は本研究以外では、Daalderop らによる YCo_5 の場合の計算しか今のところ例がない。

最後にキュリー温度について少し述べる。磁化、磁気異方性とならんで、キュリー温度は磁性物質の最も基本的な量の一つである。R-T-N(C) 系物質においては窒化によって T_C が 2 倍にもなるなど、理論的にも応用面でも非常に興味深い量

であるが、残念ながらスピンの揺らぎを取り入れたキュリー温度の定量的評価法は確立していない。Jaswal らは $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ のキュリー温度上昇に関連して、Mohr と Wohlfarth²⁸⁾ によるスピン揺らぎ理論 (spin-fluctuation theory) を使って次のように評価している。まず、彼等によればキュリー温度は次式の様な量に比例している。

$$T_C \propto M_0^2 / \chi_0, \quad (1.3)$$

ここで、 M_0 はゼロ温度での一原子当たりの磁気モーメント、そして enhanced susceptibility χ_0 は次の様にかける。

$$\chi_0^{-1} = [1/(2N_T(E_F)) + 1/(2N_I(E_F))] - I / (2\mu_B^2) \quad (1.4)$$

ここで、 $N_T(E_F)$ と $N_I(E_F)$ はそれぞれ上向きスピン、下向きスピンの状態密度のフェルミレベルでの値、 I はストーナーパラメーターであり、交換分裂の大きさを表す。そして、バンド計算からこれらのパラメーターの値を決めて、 T_C の比 $R = T_C(\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3) / T_C(\text{Y}_2\text{Fe}_{17})$ を計算し、 $R = 2.34$ という値を得た。これは実験値からの比 $R = 694/325 = 2.14$ に近い値である。Jaswal らはこの変化を、格子の膨張によって Fe の d バンドが狭くなり、 M_0 の増加と $N_T(E_F)$ の大きな減少によるものとしている。しかし、上の式で T_C に比例するとしているのは実はスピン揺らぎ温度 T_{SF} であり、 T_C そのものではなく、定量的な評価とは言えないと考えられる。これ以上の理論的な考察は今のところ望めないで、本論文では T_C に関しては定量的な考察は行わない。

1.4 本研究の目的と内容

これまで述べてきたように、永久磁石に適した磁性物質の基本的な磁気的性質は磁化(磁気モーメント)、Tc、磁気異方性の3つであり、R-T-N(C)系化合物では格子間原子N(C)の侵入によって次のような特徴的な現象が現われ、磁性が大幅に強化される。

- i) 磁気モーメントの増大
- ii) 強い一軸磁気異方性の出現
- iii) Tcの上昇

本論文の目的は、第一原理的な計算からこれらの現象が何に由来するのかを明らかにすることである。

第2章で YFe_{12} 、 $YFe_{12}X$ ($X=E$ (空孔), N, C, B, H)、 Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}X_3$ ($X=E$, N, C, B, H)の電子構造を、LMTO-ASA法で系統的に計算し、得られた各原子のスピンの磁気モーメントや状態密度曲線を詳細に検討し、i)の原因として、多くの実験家が指摘する磁気体積効果の他に、電子構造の変化、特に侵入イオンの2p状態とFeの3dバンドの間の混成のスピンの違いが非常に重要であることを明らかにした。

第3章では、ii)のNイオンの侵入によって何故強い一軸磁気異方性が出現するのかを明らかにする目的で、 $GdCo_5$ 、 $GdFe_{12}$ 、 $GdFe_{12}N$ 、 Gd_2Fe_{17} 、 $Gd_2Fe_{17}N_3$ についてFLAPW法によって電子構造をセルフコンシステントに計算し、得られた電荷密度分布からGdサイトの結晶場のパラメーター $A_0^2(V_{zz})$ を計算し、定量的な評価と考察を行った。

第4章では、Feの3d電子のスピンの軌道相互作用に起因する磁気異方性エネルギーを第一原理から計算するため、スピンの軌道相互作用を取り入れたLMTO-ASA法によるバンド計算を行い、 YCo_5 、 YFe_{12} 、 $YFe_{12}N$ 、 $YFe_{11}Ti$ 、 $YFe_{11}TiN$ 、 Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}N_3$ の磁気異方性エネルギーの定量的な評価を行った。

iii)については定量的な評価が行えなかったが、第2章において、キュリー温度の増大に大きく寄与すると思われる重要な効果を見出した。なお、本論文の第一原理的な計算の基礎になっている密度汎関数理論と局所密度近似については、現在すでに標準的な手法となっているので第6章の付録で簡単に説明した。

Chapter 2

格子の膨張と磁気モーメント

2.1 はじめに

2-17 系の $R_2Fe_{17}X_3$ (R =希土類, $X=N, C, B, H$) の結晶構造には、図 1.2p.8) で見たように、hexagonal(Th_2Ni_{17}) 型と trigonal(Th_2Zn_{17}) 型の二つがあり、前者はユニットセル中に 4 個の R イオン (2d, 2b サイト), 34 個の Fe イオン (4f, 6g, 12j, 12k サイト), 6 個の X イオン (6h サイト) が存在し、後者はユニットセル中に 2 個の R イオン (6c サイト), 17 個の Fe イオン (6c, 9d, 18f, 18h サイト), 3 個の X イオン (9e サイト) が存在する。また、1-12 系の $RFe_{11}TiX$ や、 $RFe_{10}Mo_2X$ ($X=N, C, B$) では Si サイトの Fe がランダムに Ti や Mo と置き換わっていると考えられているが、その参照系としての $RFe_{12}X$ ($X=N, C, B$) の場合を考えると、ユニットセル中に 1 個の R イオン (2a サイト), 12 個の Fe イオン (8f, 8i, 8j サイト), 1 個の X イオン (2b サイト) が存在する。このような、大きなイオン半径を持つ希土類イオンや、小さなイオン半径を持つ X イオンが混在している系の電子構造を計算するには、各原子サイトを中心とする適当な半径のマフィンティン (MT) 球内ではポテンシャルを球面調和関数で展開し、球外では平面波で展開し、結晶内のポテンシャルを完全な形で取り入れる Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法を用いることが望ましい。しかし、この方法は精度が高いかわりに膨大な計算時間が必要で、特に 2-17 系のような、ユニットセル中にたくさんの原子がある場合には実際的でない。このような化合物に対しては、結晶内の

領域全体を各原子サイトを中心とする重なり合う原子球で置き換える原子球近似 (Atomic Sphere Approximation (ASA)) を行い、各球内ではポテンシャルを球対称と近似し、計算時間を極めて短縮した ($1/100 \sim 1/1000$) Linearized Muffin-Tin Orbital-ASA (LMTO-ASA) 法以外に、実際的な方法は今のところ見当たらない。そこで、これまで実験的に詳しく調べられている有名な $Nd_2Fe_{14}B$ (ユニットセル中に 8 個の R , 56 個の Fe , 4 個の B がある。) について LMTO-ASA 法によって原子球の半径を色々変えて電子構造を計算してみると、希土類イオンと Fe イオンの原子球の半径比を適当に選ぶことにより、磁気モーメントの大きさや状態密度曲線について、実験をよく説明するような計算結果が得られることが分かった。そこで、侵入型希土類遷移金属化合物についても、磁気モーメントの大きさや状態密度曲線について、LMTO-ASA 法による計算を行い、窒化や炭化による効果を詳しく調べた。実験では希土類イオンを同じ 3 価で 4f 電子を持たず、イオン半径のほぼ等しいイットリウム (Y) イオンで置き換えても 4f 電子系に起因する性質以外については殆ど同じ結果を与えることが知られているので、窒化や炭化の効果を調べる場合、主として希土類元素 R を Y で置き換えた場合について計算を行った。

2.2 計算方法

2.2.1 LMTO-ASA 法

この章で用いる LMTO-ASA 法について簡単に説明する。バンド計算法の基礎である密度汎関数理論と局所密度近似についての説明は第 6 章の付録にまとめている。

まず、付録で説明した式 (6.3) の、多電子問題を一電子問題に還元した Kohn-Sham 方程式中の一体の波動関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ を、ある基底関数 $\chi_G(\mathbf{r})$ を用いて、

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_G \chi_G(\mathbf{r}) u_{G,i} \quad (2.1)$$

と展開すると、基底関数 $\chi_G(\mathbf{r})$ の係数 $u_{G,i}$ を決める固有値問題に帰着する。

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{O})\mathbf{u} = 0 \quad (2.2)$$

$$\mathbf{H} = \langle \chi_{G'} | -\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) | \chi_G \rangle \quad (2.3)$$

$$\mathbf{O} = \langle \chi_{G'} | \chi_G \rangle \quad (2.4)$$

この節で説明する LMTO-ASA 法³⁶⁻⁴⁰⁾は、線型化マフィンティン軌道 (Linearized Muffin-Tin Orbital) という基底関数を使う方法である。まず、固体中の空間を各原子の原子核を中心にもつ球 (MT 球) とそれ以外の格子間領域 (interstitial region) に分ける。格子間領域のポテンシャルは比較的緩やかに変化するので一定 (通常 0) とし、また、球内のポテンシャルでは球対称でない成分は非常に小さいとして無視し、以下のようなポテンシャルを考える。

$$v_{MT}(\mathbf{r}) = \begin{cases} v(r), & (r \leq r_0) \\ v_{MTZ}, & (r > r_0) \end{cases} \quad (2.5)$$

ここで、 r_0 は各原子の MT 球の半径、 v_{MTZ} は格子間領域の一定のポテンシャルの値である。格子間領域では一定のポテンシャルであるので、波動関数にはその場合の簡単な解析解であるハンケル関数 χ を用いる。これに対して MT 球内では波動関数が空間的に激しく変化するので、与えられたエネルギーでシュレーディ

ンガー方程式を数値的に解いた解を用いる。この解はエネルギーに依存するが、通常問題とされるエネルギー領域は、フェルミ準位付近の 1~2Ry 程度であるから、その程度の領域では任意のエネルギーの波動関数の振る舞いは適当なエネルギーで解いた 2 個の波動関数の線形結合でよく表現できる。Andersen³⁶⁾は各 MT 球面で球内の波動関数が格子間領域の関数と一次微分までなめらかにつながるような基底関数を提案した。具体的には各 MT 球内の波動関数がある参照エネルギー (reference energy) E_v で解いた Schrödinger 方程式の解 ϕ と、 ϕ をエネルギーで微分した関数 $\dot{\phi}$ の線形結合を用いて表し、球面上でハンケル関数と一次微分まで連続となるような、(線型化) 基底関数 χ を用いた。これは線型化マフィンティン軌道 (Linearized Muffin-Tin Orbital) と呼ばれ、ある原子の中心 R を中心とする基底関数は、以下のように表される。

$$\chi_{Rlm}(\mathbf{r}_R) = \chi_{Rlm}^i(\mathbf{r}_R) + \phi_{Rl}(\mathbf{r}_R) Y_{lm}(\theta_{Rl}, \varphi_{Rl}) + \sum_{R'l'm'} \dot{\phi}_{R'l'm'}(\mathbf{r}_{R'}) Y_{l'm'}(\theta_{R'l'}, \varphi_{R'l'}) h_{R'l'm', Rlm} \quad (2.6)$$

第一項は格子間領域、第二項は R の位置の MT 球内、第三項は R' の位置の MT 球内でのみ値をもち、その他では 0 としている。また、 $R' \neq R$ の MT 球内では、 $\chi_{Rlm}(\mathbf{r}_R)$ を、球 R' の中心を中心とする $\dot{\phi}_{R'l'm'}(\mathbf{r}_{R'})$ の線形結合で表している。この様子を図 2.1(p.31) に示す³⁵⁾。そして、各 MT 球の半径を少し大きくして互いに重なり合わせ、格子間領域の体積を 0 にし、基底関数中の $\chi_{Rlm}^i(\mathbf{r}_R)$ をなくしてしまいう原子球近似 (Atomic Sphere Approximation (ASA)) が一般的によく用いられる。このようなポテンシャルと基底関数を用いて、(2.2) 式のような固有値方程式を解き、波動関数を求め、ポテンシャルがセルフコンシステントになるまで計算を繰り返して、Kohn-Sham 方程式を解き、エネルギーバンドと全エネルギーを計算するのが LMTO-ASA 法である。

LMTO-ASA 法では、通常基底関数が s, p, d 軌道で済むので一原子当たり 9 個の基底関数で済み、現在最も効率のよい計算法と思われる。ワークステーションでも、ユニットセルあたり 50 原子程度の物質の電子構造を容易に計算することができ、状態密度曲線や磁気モーメントなどについて信頼できる結果を与える。しかし、ASA のために、各原子球の半径の選び方で計算結果が異なる場合が多

く、また、対称性の低い物質については原子球同士の重なりが大きくなりすぎて信頼できる結果が得られない場合もあるので注意が必要である。

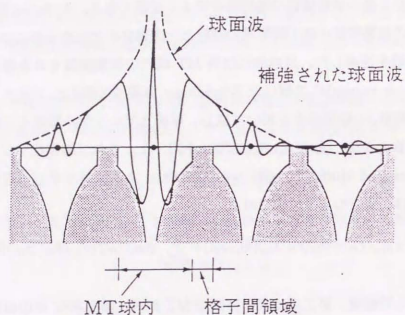


図 2.1: マフィンティンポテンシャルと LMTO 基底関数の様子。●は原子核の位置、破線は Hankel 関数。ASA を用いる場合は格子間領域をなくす。

2.2.2 原子球半径の選択

前述したように LMTO-ASA 法によって計算する場合、原子球の半径をうまく選ぶ必要がある。そこで、これまで多くの実験でよく調べられている $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系化合物の $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ について、Y と Fe の原子球の半径比が $r(\text{Y})/r(\text{Fe})=1.30, 1.35, 1.40$ の場合について ($r(\text{B})$ は $0.12a$ で固定、共有結合半径の程度)、全エネルギー及び磁気モーメントを格子定数の関数として計算した。原子位置のパラメーターには実験結果を用い、基底関数は Y には s,p,d,f 軌道、Fe と B には s,p,d 軌道をとおり、既約な第一ブリルアン域内の k 点は 27 点とって計算を行った。図 2.2(p.34) に全エネルギーと $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 当たりの磁気モーメント (磁化) を格子定数の関数として示した計算結果を示す。“全エネルギー=最小”から決まる理論的な格子定数は、原子球の半径比に対して大きく変化するが、磁気モーメントは原子球の半径の選び方に殆どよらないことがわかる。図 2.2 から明らかな様に、格子定数の計算値が実験値の格子定数に一番近いのは $r(\text{Y})/r(\text{Fe})=1.40$ の場合であり、磁気モーメントの大きさも実験結果によく一致しているように見える。そこで当初、 $r(\text{Y})/r(\text{Fe})=1.40$ として侵入型希土類遷移金属化合物の電子構造の計算を始めたが、多くの場合“全エネルギー=最小”から決まる格子定数が実験値と同じになり、Fe 化合物の場合スピン分極だけで実験よりすこし大きい磁気モーメントを与えてしまう。実験的には磁気モーメントには軌道角運動量による寄与 (bcc-Fe での測定値は約 $0.08\mu_B/\text{Fe}^{2+}$) も含まれ、もう少し小さいスピン分極を与える方が望ましい。そこで、本論文では次の二つの理由から半径比として $r(\text{Y})/r(\text{Fe})=1.35$ が最適と考えた。

- [1] 局所密度近似に基づいて“全エネルギー=最小”から決まる格子定数の計算値は、一般に Fe 化合物では実験値より小さい。例えば、bcc 構造の Fe の場合でも計算値 (KKR 法による) は実験値より 1~2% 小さいので、 $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の場合でも $r(\text{Y})/r(\text{Fe})=1.35$ の場合がちょうどよさそうである。
- [2] 図 2.3(p.35) のように、 $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のキュリー温度 (T_c) は圧力をかけると急激に低下するという実験結果がある。 T_c は磁気モーメントの大きさと関係していると思われるので、スピン磁気モーメントの計算値が格子定数の減少に対して急

激に減少し始めるところでエネルギー最小になる $r(Y)/r(Fe)=1.35$ の場合がよさそうである。

こうして $r(Y)/r(Fe)=1.35$ を選ぶことにした。また、計算の詳細はあとに述べるが、hexagonal型の $Y_2Fe_{14}B$ についても同様の計算を行った結果を図2.4(p.36)に示す。この結果からも、やはり $Y_2Fe_{14}B$ の場合と同様、[1], [2] の理由で $r(Y)/r(Fe)=1.35$ が適切のように思われる。また、他の多くの希土類遷移金属化合物の電子状態を計算している研究者⁴⁷⁾も原子球比が1.35程度が適当だと考えているようである。

そこで我々は、 $r(Y)/r(Fe)=1.35$ に固定して、現在新磁性材料として有望だと考えられている侵入型希土類遷移金属化合物について系統的な計算を行った。なお、N、Cなどの原子球の半径は、共有結合半径程度 ($N(0.7\text{\AA})$, $C(0.77\text{\AA})$, $B(0.88\text{\AA})$) の格子定数 a の $1/10(\sim 0.8\text{\AA})$ として計算を行った。

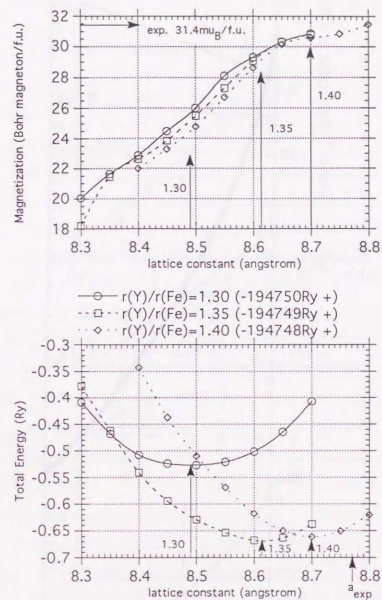


図 2.2: $Y_2Fe_{14}B$ の格子定数 a と全エネルギー (下の図)、格子定数 a と化学式当たりの磁気モーメント (上の図) の関係の計算結果。

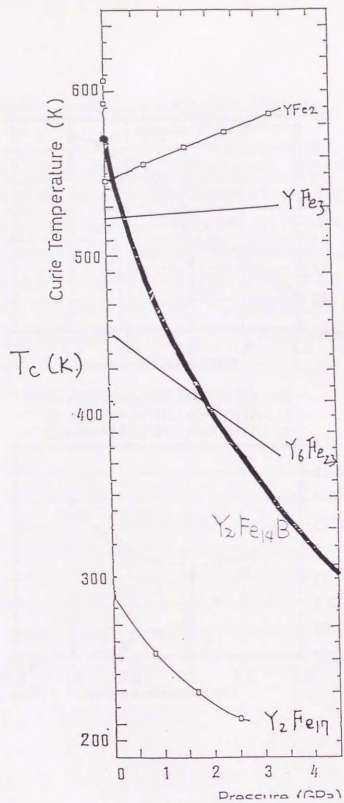


図 2.3: キュリー温度 (T_c) と圧力の関係。

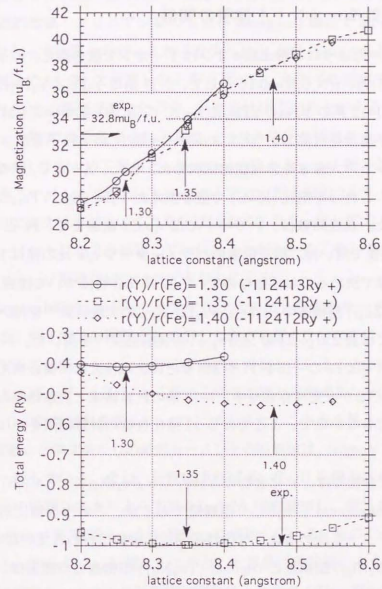


図 2.4: Y_2Fe_{17} の格子定数 a と全エネルギー (下の図)、格子定数 a と化学式当たりの磁気モーメント (上の図) の関係の計算結果。

2.3 計算結果と議論

2.3.1 磁気モーメントと体積の関係

すでに述べたように、希土類イオンは Y イオンで置き換え、原子球の半径は $r(Y)/r(Fe)=1.35$ 、 $r(N,C,B)=0.1a$ として、2-17 系の Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}X_3$ ($X=N, C, B, H$)、及び 1-12 系の YFe_{12} 、 $YFe_{12}X$ ($X=N, C, B, H$) について LMTO-ASA 法によって電子構造を計算し、“全エネルギー=最小”から格子定数 a 及びスピン磁気モーメントの大きさを非経験的に決めた。また、 $X=N, C, B$ の役割を明確にするため、これらを空孔 ($X=E$) で置き換えた $Y_2Fe_{17}E_3$ 、 $YFe_{12}E$ についても計算を行った。基底関数は、Y サイトでは s,p,d,f 軌道まで、Fe と X サイトでは s,p,d 軌道まで用いた。原子位置のパラメーターや c/a 比の値は LMTO-ASA 法による計算で決めるのは困難なので、2-17 系化合物については表 2.1(p.41) の trigonal (Th_2Zn_{17}) 型構造の Pr_2Fe_{17} 、 $Pr_2Fe_{17}N_{2.9}$ の実験結果⁵⁹⁾を用い、1-12 系化合物については表 2.2(p.41) の $SmFe_{11}Ti$ の実験結果⁵⁷⁾を用いた。1-12 系化合物は実際の試料では Fe の一部を Ti や Mo などの非磁性元素で置き換えた $RFe_{11}Ti$ 、 $RFe_{10}Mo_2$ などしか安定に存在せず、1-12 系の計算結果と実験結果とを直接比較することはできないので、ここでは 2-17 系化合物の計算結果を主に議論することにする。

2-17 系化合物では、Y 化合物の Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}X_3$ ($X=N, C, B$) は、実際の化合物では hexagonal (Th_2Ni_{17}) 型構造であるが、この化合物に対する原子位置のパラメーターを決めるような中性子回折の実験は行われていない。しかし、hexagonal (Th_2Ni_{17}) 型構造と trigonal (Th_2Ni_{17}) 型構造との関係は、いわば hcp と fcc に似た関係にあり、 Th_2Ni_{17} の層が abab... に積層するのが hexagonal 構造、abcabc... のように積層するのが trigonal 構造である。図 1.2(p.8) からわかるように hexagonal 型の希土類の 2b,2d サイトは trigonal 型の希土類の 6c サイトに、hexagonal 型の Fe の 4f, 6g, 12k,12j サイトはそれぞれ trigonal 型の Fe の 6c, 9d, 18f, 18h サイトに、そして hexagonal 型の X の 6h サイトは trigonal 型の X の 9e サイトに対応している。そこで、この対応関係を使って表 2.1(p.41) の trigonal

型構造の原子位置のパラメーターを hexagonal 型構造のパラメーターに変換し、trigonal 型と hexagonal 型の両方の構造の Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}X_3$ についての計算を行った。既約な第一ブリルアン域の k 点を hexagonal 構造で 36 点、trigonal 構造で 32 点として計算したが、これより少ない k 点数 (hexagonal 構造で 12 点、trigonal 構造で 13 点) で計算したときと比べて、各原子の磁気モーメントの変化は 0.01~0.02 μ_B 程度であったので、k 点数はほぼ充分といえる。ここで、“全エネルギー=最小”から決まる格子定数 a での各原子の磁気モーメントの計算値を表 2.3(p.42) にまとめて見ると、hexagonal 型と trigonal 型の対応する原子位置での磁気モーメントの値は、hexagonal 型での希土類の 2d サイトに対応する trigonal 型でのサイトがないことを除けば非常によく一致しており、構造の違いが磁気モーメントにあまり影響していないことがわかる。そこで、今後の議論は主として trigonal 型構造について行うことにする。

まず trigonal 型の 2-17 系化合物の化学式当たりの磁気モーメント ($\mu_B/f.u.$) の計算値を、格子定数の関数として示したものを図 2.5 (p.39) に示す。格子定数の増加に対して磁気モーメントがほぼ単調に増加していることがわかる。

次に“全エネルギー=最小”から決まる格子定数と化学式当たりの磁気モーメント ($\mu_B/f.u.$) の計算結果を表 2.4(p.42) にまとめた。この表を見ると明らかに、格子定数と化学式当たりの磁気モーメントの計算値は、trigonal 型と hexagonal 型でよく一致している。また、計算によれば N、C、B を侵入させると格子定数は侵入原子の種類にあまりよらずに 0.1~0.2Å 程度増加し、磁気モーメントは N の場合、trigonal 型で 32.0 μ_B から 37.4 μ_B に増加している。表の Coey らの実験⁶²⁾ では、32.8 μ_B から 38.1 μ_B に増加しており、計算値は実験値とよく一致している。C の場合は磁気モーメントの計算値が実験値より小さくなっているが、これは実験で使われている試料が $Y_2Fe_{17}C_{2.2}$ というように C の原子数が少ないので、後で述べる C の周りの磁気モーメントの減少が抑えられているためと思われる。

1-12 系についても同様の計算を行い、格子間原子の侵入により体積が増加し、それともなって磁気モーメントが増加することが第一原理からの計算で示され、N の侵入による磁性の強化は 2-17 系よりも有利であることが示されたが、前述

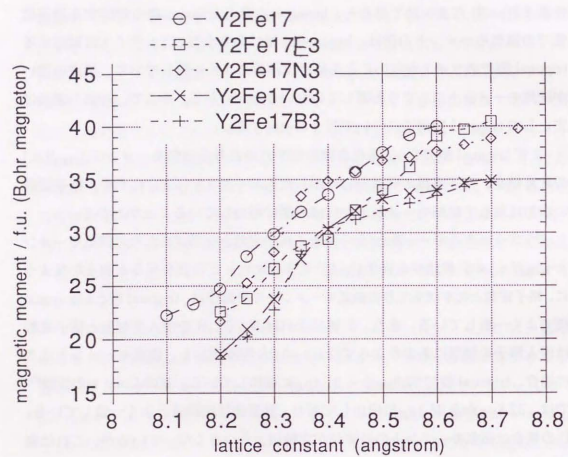


図 2.5: Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}X_3$ ($X=E,N,C,B$) の formula unit 当たりの磁化の格子定数 a に対する変化。

のように残念ながら現実には YFe_{12} は存在せず、直接実験と比較することができなかったため、最終結果のみを表 2.5(p.43) にまとめておく。

表 2.1: 計算に用いた結晶構造のデータと選んだ原子球半径。2-17 系化合物 (trigonal($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$)型構造)。

c/a 比 原子	Y_2Fe_{17}		$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_3$	
	原子球半径 (x, y, z)	$c/a = 1.456842105$ (x, y, z)	原子球半径 (x, y, z)	$c/a = 1.4405698$ (x, y, z)
Gd(6c)	0.224195237a	(0, 0, 0.3468)	0.221084531a	(0, 0, 0.3469)
Fe(6c)	0.166070546a	(0, 0, 0.0960)	0.163766319a	(0, 0, 0.0954)
Fe(9d)	0.166070546a	($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$)	0.163766319a	($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$)
Fe(18f)	0.166070546a	(0.2922, 0, 0)	0.163766319a	(0.2826, 0, 0)
Fe(18h)	0.166070546a	(0.5033, 0.4967, 0.1564)	0.163766319a	(0.5059, 0.4941, 0.1533)
X(9e)	-		0.1a	($\frac{1}{2}, 0, 0$)

Ref.[59]

表 2.2: 計算に用いた結晶構造のデータと選んだ原子球半径。1-12 系化合物 (ThMn₁₂型構造)。

c/a 比 原子	YFe_{12}		YFe_{12}X	
	原子球半径 (x, y, z)	$c/a = 0.559579$ (x, y, z)	原子球半径 (x, y, z)	$c/a = 0.559579$ (x, y, z)
Y(2a)	0.224830364a	(0, 0, 0)	0.223702724a	(0, 0, 0)
Fe(8f)	0.166541010a	($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)	0.165705721a	($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)
Fe(8i)	0.166541010a	(0.359, 0, 0)	0.165705721a	(0.359, 0, 0)
Fe(8j)	0.166541010a	(0.276, $\frac{1}{2}$, 0)	0.165705721a	(0.276, $\frac{1}{2}$, 0)
X(2b)	-		0.1a	(0, 0, $\frac{1}{2}$)

Ref.[57]

表 2.3: Y_2Fe_{17} , $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_3$ (X=E,N,C,B) の各原子の磁気モーメントを"全エネルギー=最小"から決まる格子定数で計算した値。trig. は trigonal 構造 (6c,9d,...) での値。hex. は hexagonal 構造 (2b,2d,...) での値。

サイト		6c(2b)	(2d)	6c(4f)	9d(6g)	18f(12k)	18h(12j)	9e(6h)
		Y	Y	Fe	Fe	Fe	Fe	X
Y_2Fe_{17}	trig.	-0.34	-	2.48	1.34	2.01	1.94	-
	hex.	-0.39	0.54	2.43	1.29	1.99	2.05	-
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{E}_3$	trig.	-0.36	-	2.42	1.36	1.98	2.14	-0.01
	hex.	-0.42	0.49	2.39	1.29	1.93	2.28	-0.01
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	trig.	-0.29	-	2.67	2.37	1.95	2.27	0.06
	hex.	-0.28	0.64	2.68	2.39	2.03	2.33	0.07
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_3$	trig.	-0.33	-	2.68	2.41	1.60	2.01	-0.11
	hex.	-0.32	0.69	2.62	2.39	1.47	1.98	-0.11
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_3$	trig.	-0.42	-	2.72	2.36	1.61	2.01	-0.12
	hex.	-0.42	0.49	2.72	2.40	1.62	2.08	-0.12

表 2.4: 格子定数と化学式当たりの磁気モーメントの計算値 ($a_{\text{cal}}(\text{\AA})$, $\mu_{\text{cal}}(\mu_B/\text{f.u.})$) と実験値 ($a_{\text{exp}}(\text{\AA})$, $\mu_{\text{exp}}(\mu_B/\text{f.u.})$)。

structure	a_{cal}		a_{exp}		μ_{cal}		μ_{exp}	
	trig.	hex.	hex.	trig.	hex.	hex.		
Y_2Fe_{17}	8.36	8.35	8.48	32.0	32.5	32.8		
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{E}_3$	8.47	8.45	-	32.9	33.1	-		
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	8.58	8.58	8.65	37.4	38.7	38.1		
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_3$	8.52	8.50	8.66	33.3	32.2	36.1		
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_3$	8.56	8.55	-	33.0	33.7	-		

実験の試料は窒化物が $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ 、炭化物が $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.2}$ 。

表 2.5: 1-12 系化合物の格子定数と化学式当たりの磁気モーメントの計算値 ($a_{cal}(\text{\AA})$, $\mu_{cal}(\mu_B/\text{f.u.})$) と実験値 ($a_{exp}(\text{\AA})$, $\mu_{exp}(\mu_B/\text{f.u.})$)。

	a_{cal}	μ_{cal}		a_{cal}	μ_{cal}	a_{exp}	μ_{exp}
YFe ₁₂	8.34	23.5					
YFe ₁₂ E	8.41	24.6	YFe ₁₁ Mo	8.47	21.2	8.51	23.7
YFe ₁₂ N	8.49	27.5	YFe ₁₁ MoN	8.53	23.1	8.63	24.8
YFe ₁₂ C	8.44	25.2	YFe _{10.5} Mo _{0.5}			8.49	24.6
YFe ₁₂ B	8.45	24.9	YFe _{10.5} Mo _{0.5} N			8.60	26.8
YFe ₁₂ H	8.40	24.4					

表 2.6: trigonal 型の Y₂Fe₁₇X₃ の各原子球内の電荷。

	X=E	X=N	X=C	X=B	X=H
Y(6c)	-0.21	-1.02	-1.14	-1.14	-0.45
Fe(6c)	0.04	0.21	0.25	0.26	0.10
Fe(9d)	-0.13	0.02	0.06	0.06	-0.08
Fe(18f)	0.12	-0.18	-0.23	-0.24	0.02
Fe(18h)	0.21	-0.06	-0.10	-0.11	0.12
X(9e)	-0.42	1.00	1.19	1.23	0.03

2.3.2 各サイトのスピン磁気モーメント

“全エネルギー=最小”で決めた格子定数を用いて、LMTO-ASA 法で計算した trigonal 型の Y₂Fe₁₇X₃(X=E, N, C, B, H) の場合の各原子球内の電荷量を表 2.6(p.44) に示す。各原子の電荷の分布については、X=N, C, B の間では大きな違いはないが、X=N の場合と X=E の場合とを比較すると N の侵入によって希土類 (R) サイトに対応する Y サイトの電荷が -0.21 から -1.02 に変化し、X の侵入によって Y(R) サイトの電子が約 0.8 個増加していることがわかる。更に X サイトに一番近い Fe(18f) サイト (X から 0.2174a の距離) 及びこれとほぼ同じ距離にある Fe(18h) サイト (X から 0.2210a の距離) では、電子がそれぞれ 0.3, 0.25 個増加している。N や C の原子球内からは約 1 個分の電子が放出され、その電子が近くの Y サイトや周りの 18f, 18h サイトの Fe に分布していることがわかる。これは、後述の FLAPW 法による計算の結果で見ると、N と Y(R) 及び N と Fe(18f) 及び 18h) の間に強い結合状態ができて、N の電子が Y(R) 及び Fe(18f), Fe(18h) に共有されていることを示している。

次に各原子球内のスピン磁気モーメントの分布をみると (表 2.7, p.45)、X=N と X=C, B の場合でかなり違っていることがわかる。まず、X=E の場合と X=N の場合を比べると、先ほど述べたように N が侵入して Y(R) サイトの電子が 0.8 個も増加していたにも関わらず、Y(R) サイトのスピン磁気モーメントはあまり変化せず、Fe のスピン磁気モーメントと反対方向を向いていることが分かる。X=N

表 2.7: trigonal 型の $Y_2Fe_{17}X_3$ の各原子球内のスピンの磁気モーメント。

	X=E	X=N	X=C	X=B	X=H
Y(6c)	-0.36	-0.29	-0.33	-0.42	-0.34
Fe(6c)	2.42	2.67	2.68	2.72	2.45
Fe(9d)	1.36	2.37	2.41	2.36	1.53
Fe(18f)	1.98	1.95	1.60	1.61	1.69
Fe(18h)	2.14	2.27	2.01	2.01	1.96
X(9e)	-0.01	0.06	-0.11	-0.12	-0.02

の場合、最近接の Fe(18f) 及び第二最近接の Fe(18h) のスピンの磁気モーメントの大きさは、X=E の場合とあまり変わらず、N が侵入してもあまり変化していないが、N から遠い 9d サイト (N から 0.3755a の距離) や 6c サイト (N から 0.4481a の距離) の Fe のスピンの磁気モーメントが増加し、特に 9d サイトの Fe のスピンの磁気モーメントが $1\mu_B$ 近く増加し、これが $Y_2Fe_{17}N_3$ での窒化による磁気モーメントの増加の主な原因であることがわかる。

次に X=E と X=C, B の場合を比べると、X=C, B の場合には X の最近接 Fe(18f) と第二最近接 Fe(18h) のスピンの磁気モーメントはかなり減少するが、X サイトから遠い Fe(9d), Fe(6c) サイトのスピンの磁気モーメントの増加が X=N の場合と殆ど変わらないことがわかる。したがって、 $Y_2Fe_{17}N_3$ で磁気モーメントが増加するのは N から離れたサイトの Fe のスピンの分極が増加するためであり、 $Y_2Fe_{17}C_3$, $Y_2Fe_{17}B_3$ で、化学式あたりの磁気モーメントがあまり増加しないのは、C や B から離れたサイトのスピンの分極は N の場合と同様に増加していても C や B の近くの Fe のスピンの分極が減少するためであることがわかる。従って前節で X=C の場合、計算した $Y_2Fe_{17}C_3$ の磁気モーメントが殆ど増加していないのに、実験の $Y_2Fe_{17}C_{2.2}$ ではかなりの磁気モーメントが増加しているのは、実験では C の分量が 3 より小さい分、C の周りの Fe のスピンの分極の減少を免れているためだと思われる。次の節で見るように、窒化、炭化、ホウ素化による、N, C, B から離れたサイトの Fe のスピンの分極の enhancement はかなり遠くのサイトまで及ぶと考えられる。このように、N, C, B が侵入すると離れたサイトのスピンの分極を増加させ

表 2.8: $YFe_{12}X$ (X=E, N, C, B, H) の各原子球内の電荷。

	X=E	X=N	X=C	X=B	X=H
Y(2a)	-0.41	-1.22	-1.31	-1.29	-0.64
Fe(8f)	-0.05	0.04	0.07	0.06	-0.03
Fe(8i)	0.06	0.15	0.17	0.17	0.09
Fe(8j)	0.19	-0.16	-0.23	-0.25	0.08
X(2b)	-0.37	1.10	1.29	1.33	0.09

表 2.9: $YFe_{12}X$ (X=E, N, C, B, H) の各原子球内のスピンの磁気モーメント。

	X=E	X=N	X=C	X=B	X=H
Y(2a)	-0.37	-0.30	-0.36	-0.41	-0.37
Fe(8f)	1.63	2.29	2.24	2.15	1.77
Fe(8i)	2.36	2.63	2.59	2.55	2.39
Fe(8j)	2.25	2.02	1.60	1.64	2.03
X(2b)	-0.02	0.09	-0.11	-0.11	-0.02

ること、N の場合は近くの Fe のスピンの分極を殆ど変化させないが、C や B の場合には近くのサイトの Fe のスピンの分極を減らすことは非常に一般的に見られ、 $YFe_{12}X$ 系や $Fe_{16}X_2$ 系でも同様の効果が見られる。 $YFe_{12}X$ についての計算結果を表 2.8(p.46) と表 2.9(p.46) にまとめておく。1-12 系においても X から遠い 8f, 8i サイトの Fe のスピンの磁気モーメントが増え、近い 8j サイトの Fe のスピンの磁気モーメントが減るが、その減り方は X=N の場合が X=C, B の場合に比べてかなり小さい。以上述べた様な傾向は、N や C の 2p バンドと Fe の 3d バンドとの混成によって説明されることを次の節で述べる。なお、表 2.7 と表 2.9 では X=H の場合についても示しているが、水素が侵入した場合は磁気モーメントの増加にあまり寄与していない。これは水素の場合は 1s 軌道しかないため、上に述べた 2p-3d バンドの混成の効果が期待できないためと思われる。

ここで述べた磁気モーメントの増減には、X の侵入の効果の他に各物質の体積の増加の効果も含まれてしまっているため X の効果だけを見るために、格子定

数を 8.5Å に固定して計算した場合のスピン磁気モーメントと、↑バンド、↓バンドの占有数の、X=N,C,B の場合の X=E の場合に対する変化分を表 2.10(p.47) にまとめた。スピン磁気モーメントの増減と、↑バンド、↓バンドの占有数の増減に

表 2.10: X(9e) からの距離 (単位: 格子定数 a) と配位数。X=N,C,B の場合の X=E の場合に対するスピン磁気モーメントの増減と↑バンド (majority-spin state) と ↓バンド (minority-spin state) の占有数の増減。格子定数 a を 8.5Å は固定。

	配位数	距離	X=N		X=C		X=B	
			↑	↓	↑	↓	↑	↓
Fe(18f)	2	0.21740a	-0.16 μ_B		-0.47 μ_B		-0.52 μ_B	
			+0.07	+0.23	-0.06	+0.41	-0.08	+0.44
Fe(18h)	2	0.22097a	+0.02 μ_B		-0.20 μ_B		-0.26 μ_B	
			+0.15	+0.13	+0.06	+0.26	+0.03	+0.29
Fe(9d)	4	0.37547a	+0.91 μ_B		+0.97 μ_B		+0.86 μ_B	
			+0.38	-0.53	+0.39	-0.58	+0.33	-0.53
Fe(6c)	2	0.44813a	+0.21 μ_B		+0.23 μ_B		+0.25 μ_B	
			+0.02	-0.19	+0.01	-0.22	+0.01	-0.24

ついて、各 Fe 原子ごとに次のような特徴がある。

[1] X に一番近い Fe(18f) の大きなスピン磁気モーメントの減少には、↓スピンの増加が大きく効いている。そしてその増加は X=N の場合が X=C,B の場合に比べて半分程度になっている。また、↑スピンは X=C,B では減少しているのに X=N では増えている。結果として X=N の場合のスピン磁気モーメントの減少が X=C,B の場合に比べて 1/3 以下に留まっている。

[2] 次に X に近い Fe(18h) でも、↓スピンの増加が大きい、その増加の程度は X=N の場合が一番小さい。また、↑スピンは少し増加しており、その増加の程度は X=N の場合が一番大きい。結果として X=N の場合はわずかにスピン磁気モーメントが増加し、X=C,B では減少している。

[3] X から遠い Fe(9d) では、X=N,C,B の場合でほぼ同じ位スピン磁気モーメントが大きく増加している。その増加は、↑スピンの増加も寄与しているが、↓スピ

ンの減少によってもたらされている部分の方が大きい。

[4] X から最も離れた Fe(6c) でも X=N,C,B の場合でほぼ同じ位スピン磁気モーメントが増加している。その増加の原因は殆どが↓スピンの減少によるものである。

また、このようなスピン磁気モーメントの変化は、各原子球間の電荷の移動と相関があるようである。図 2.6(p.49) に trigonal 型構造の Y_2Fe_{17} , $Y_2Fe_{17}X_3$ (X=E,N,C,B) の各原子球内の電荷とスピン磁気モーメントの関係を示したグラフを示す。縦軸は各原子球内のスピン磁気モーメントを示し、横軸は各原子球内の全電荷を示し、中央が電気的中性を表し、右へいくほど電子が失われていくことを示している。各化合物の違いは○, △ などで示し、対応する同じ原子は直線で結んでいる。上側のグラフは各化合物において格子定数を“全エネルギー=最小”から決めているので格子定数の違いによる効果も含まれてしまっているが、下側のグラフでは表 2.10 の場合と同様に、格子定数を 8.5Å に固定して計算した結果を示している。下の図の方が、全体として電子の流出 (右方向) にともなって磁気モーメントが増大していく傾向がはっきりわかり、磁気モーメントの増減の程度が電子の流出、流入量にほぼ比例しているように見える。

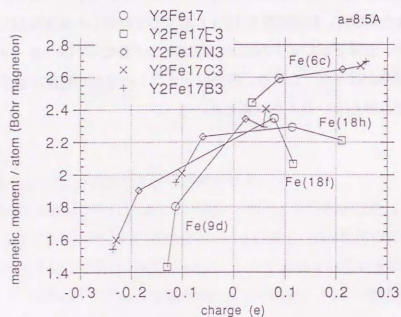
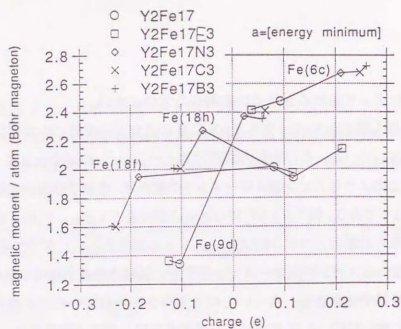


図 2.6: 2-17 系化合物の各原子の原子球内の電荷と磁気モーメントの関係。上は“全エネルギー=最小”から決まる格子定数で計算した結果。下は格子定数を 8.5Å に固定して計算した結果。

2.3.3 状態密度曲線

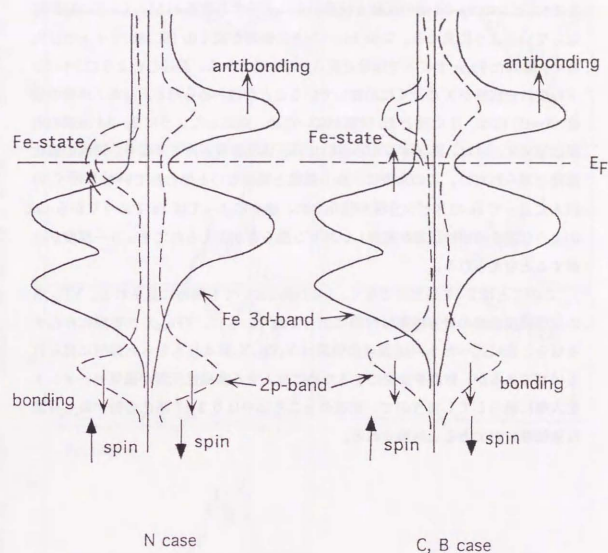
図 2.3-2.13(p.54-59) に $Y_2Fe_{17}X_3$ ($X=E, N, C, B, H$) の各原子の状態密度曲線を示した。上側が↑スピン (majority-spin state)、下側が↓スピン (minority-spin state) の状態密度であり、Y, Fe についてはそれぞれ 4d, 3d 状態、N, C, B については 2p 状態、H については 1s 状態の状態密度曲線を示している。

まず、 $X=N$ の場合の Y(6c) の 4d バンドを $X=E$ の場合のものと比較すると、Y イオンの 4d バンドの $-0.5Ry$ 付近に $X=E$ の場合にはなかった状態ができており、これが N の 2p バンドとの混成によってできた bonding state であることが、N の 2p バンドの状態密度を見るとわかる。また、 $X=C, B$ の場合も Y の 4d バンドと C, B の 2p バンドが良く混成しており、X の 2p バンドが N, C, B の順でエネルギーが上がっていくことがわかる。この Y の 4d 状態と N の 2p 状態の強い混成はこの化合物を安定にする上で大きな寄与をしていると考えられるが、同様に強い軸磁気異方性の発現に大きな寄与をしていることが、次の章で詳しく論じる FLAPW 法の計算結果から分かる。

次に前節の表 2.10(p.47) で述べた各 Fe 原子の磁気モーメントの $X=N, C, B$ の侵入による変化を状態密度曲線を見ながら説明していく。 $X=E$ の場合と $X=N, C, B$ の場合で、X から最も近い Fe(18f) の 3d バンドの状態密度を比較すると、Fe(18f) の 3d バンドと X の 2p バンドの間に強い混成が生じ、 $-0.5Ry$ 付近に bonding state ができており、2p バンドの $-0.5Ry$ 付近の状態密度のピークの高さが N, C, B の順で減っていくことから混成がこの順で強くなっていく様子がわかる。そして、この結合状態に電子が流れ込み、結果として、N, C, B の順で電子が 18f サイトの Fe に多く流れ込む。Fe(18f) のバンドの方はもともと殆ど電子に占有されているので、↓バンドに多くの電子が流れ込んで占有数が増える。この状況は、18f サイトの Fe と殆ど等しい距離にある 18h サイトの Fe においても少し混成が弱くなると思われるが殆ど同様である。しかし、X から遠い Fe(9d), Fe(6c) ではこのような状況はほとんど見られない。次に Fe の 3d バンドと X の 2p バンドの間の反結合状態の山に注目する。 $X=N, C, B$ の場合の 2p バンドの状態密度曲線を見ると (図 2.10-2.12 の一番右下のグラフ)、エネルギーが低い方の結合状態の山と、エネ

ルギーが高いほうの反結合状態の小さな山があることが分かるが、N,C,B の場合を比較すると、エネルギーが高い方の反結合状態の山の位置に微妙な違いがあることがわかる。↓スピンの占有されていない2p-3d間の反結合状態の山はN,C,BともちょうどFeの3dバンドの占有されていない山の中央付近にあるが、↑スピンの反結合状態の山は、Nの場合にはフェルミ準位の直下において占有されているが、C,Bの場合にはフェルミ準位の上において占有されていない。この違いが前節で述べたX=NとX=C,Bの場合のスピンの磁気モーメントの大きさの違いに寄与している。以上の状況を図式化すると図2.7(p.52)のようになる。まず↓スピン(minority-spin)状態をみるとXイオンの2pバンドと3dバンドの非占有の山が混成しており、非占有の3dバンドの山が押し上げられている。これに対し、↑スピン(majority-spin)状態の反結合状態の山は3dバンドの上であり、2p-3d混成によって3dバンドが押し上げられるよりも、反結合状態がいわば局在した不純物準位のように、空間的に侵入イオンXの周りに局在した形で存在していることを示している。したがって3d↑バンドはXの2p準位によって押し上げられることはあまりなく、3d↓バンドの非占有状態が主として2p-3d混成によって押し上げられるので結果的にFeの有効交換相互作用を強くするように働き、Feのスピンの分極を大きくするように働くことがわかる。次に↑スピン状態の反結合状態の山に着目すると、X=NとX=C,Bの場合で少し違っている。X=Nの場合では反結合状態の山が殆どフェルミ準位の下にあり、X=B,Cの場合には反結合状態の山がフェルミ準位の上であり、したがってX=Nの場合だけ反結合状態が占有されたままなので、NイオンのまわりのFeのスピンの分極は殆ど変化しないが、X=C,Bの場合にはXイオンの周りに局在した反結合状態が占有されないのでX=C,BのまわりのFeのスピンの分極を大幅に減らし、前節で述べたようなスピンの分布を生じると考えられる。

以上のような事情を頭に入れて、もう一度図2.8-図2.13(p.54-59)の状態密度曲線を眺めると色々なことがはっきりしてくる。X(9c)サイトから遠いFe(6c)サイト、Fe(9d)サイトではNやCの侵入によって3d↓バンドの非占有の山がNやCの2p状態との混成によって押し上げられて大きく太り、3d↑バンドは完全



Nが一番有利に働いている

図 2.7: Fe の 3d バンドと X=N,C,B の 2p バンド との 混成 の 様子。

に占有され、ちょうどCoのような完全強磁性状態が実現している。X(9e)サイトに近い18f,18hサイトのFeにも同様の傾向が見えるが、フェルミ単位付近にある↑スピンの2p-3d間の反結合状態の山に起因する状態が3d↑バンドの裾野になっているように見える。この3d↑バンドの裾野が近くの18f,18hサイトでは大きく、離れた9d,6cサイトでは殆ど見られないことから、前述したように、↑バンドの反結合状態がXの近くに局在していることが確かめられる。なお、水素の場合(X=H)には、Hに殆ど2p状態がないため、前述したように2p-3d混成の効果は望めず、また、Hイオンが小さいため、体積膨張もあまりなく、磁性の強化は殆ど見られない。このように、全く磁性と関係ないと思われていたNやCの侵入によってFeのスピンスピン極が強化され、場合によってはFeでありながらCoのような完全強磁性状態が実現し、スピン揺らぎが抑えられてキュリー温度が上昇すると考えられる。

このことは2-17系だけでなく、1-12系においても同様に見られる。YFe₁₂Xの状態密度曲線の計算結果は付録に示しておく。もし、YFe₁₂Xが現実存在するならば、先に述べた2p-3d混成の効果はY₂Fe₁₇X₃系よりもっと鮮明に見られるはずであるが、結晶を安定にするために混入する非磁性元素が磁気モーメントを大幅に減らしてしまうので、現在のところはやはり2-17系化合物が最も有望な強磁性材料であると結論される。

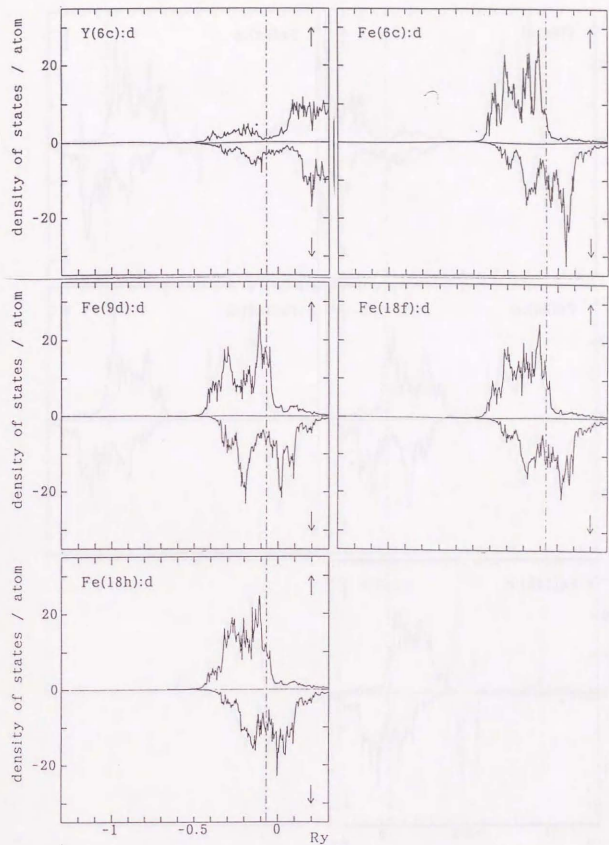


図 2.8: Y₂Fe₁₇の各原子の d バンドの状態密度。

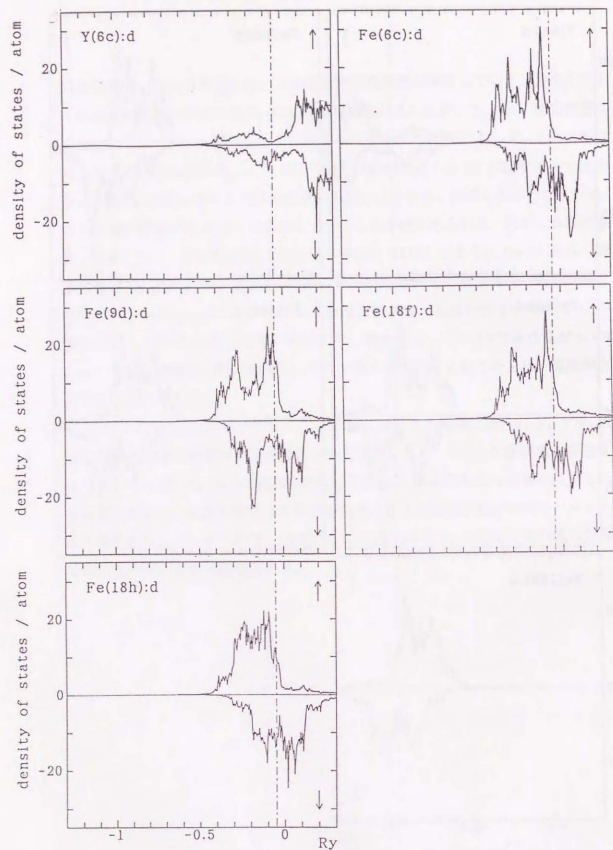


図 2.9: $Y_2Fe_{17}E_3$ の各原子の d バンドの状態密度。

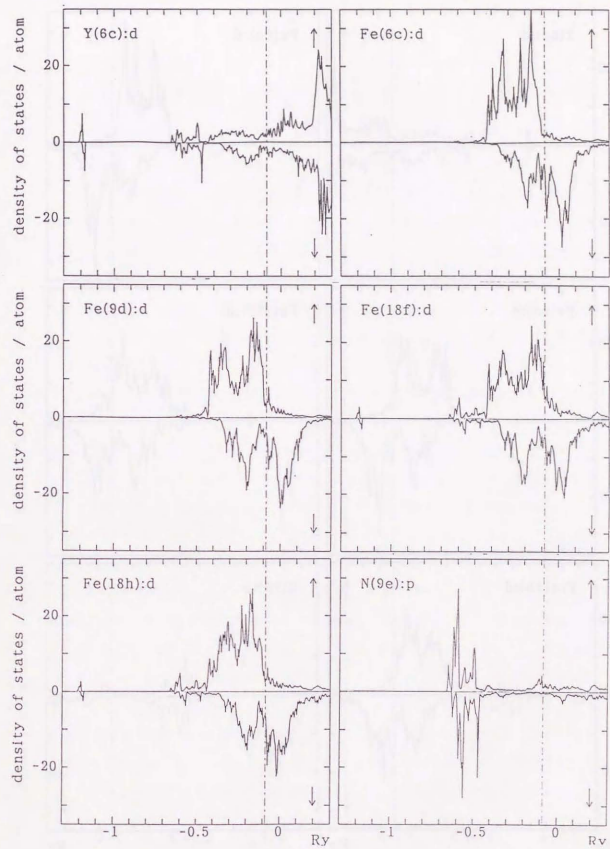


図 2.10: $Y_2Fe_{17}N_3$ の各原子の d(p) バンドの状態密度。

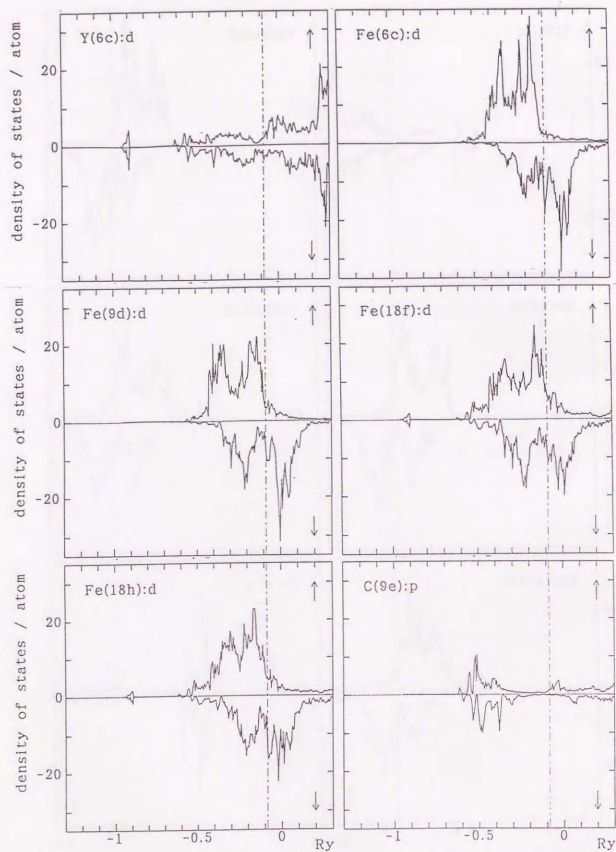


図 2.11: $Y_2Fe_{17}C_3$ の各原子の d(p) バンドの状態密度。

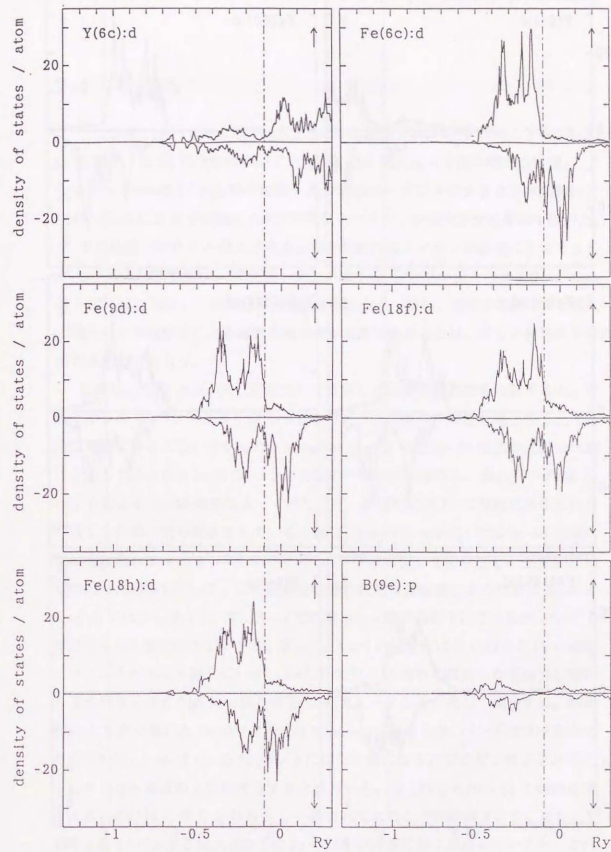


図 2.12: $Y_2Fe_{17}B_3$ の各原子の d(p) バンドの状態密度。

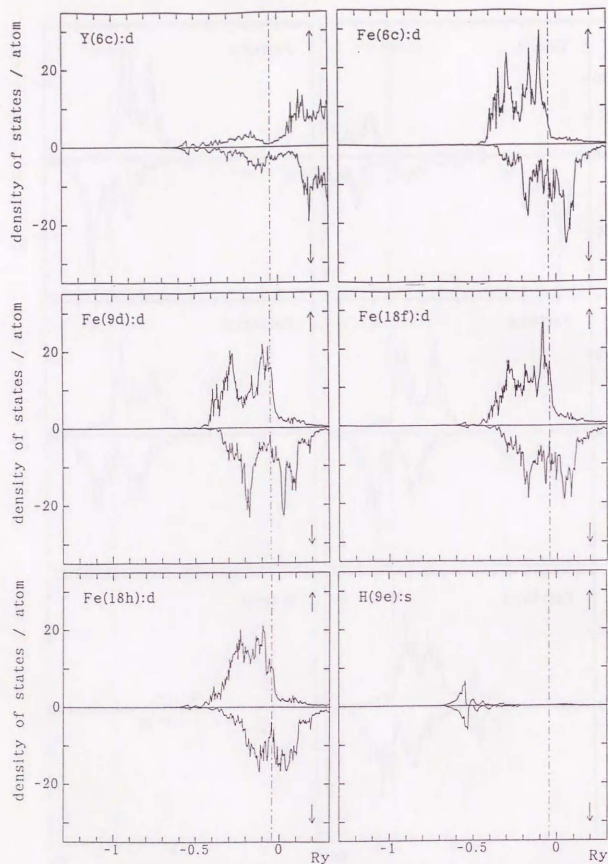


図 2.13: $Y_2Fe_{17}H_3$ の各原子の d(s) バンドの状態密度。

2.4 まとめ

この章では、 Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}X_3$ ($X=N, C, B, H$) (2-17 系)、 YFe_{12} 、 $YFe_{12}X$ ($X=N, C, B, H$) (1-12 系) 化合物について LMTO-ASA 法によって電子構造を計算し、“全エネルギー=最小”から格子定数 a 及び磁気モーメントの大きさを非経験的に決め、 $X=N, C, B$ などの侵入イオンが磁気モーメントを増大させる原因を調べた。

その結果、 N や C を侵入させると格子定数は侵入イオンの種類にあまりよらず、 $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$ 程度増加し、磁気モーメントは 2-17 系で N が侵入した場合、 $32.0 \mu_B$ から $37.4 \mu_B$ に増加し、計算結果は実験結果とよく一致し、窒化や炭化による磁化の増大には体積膨張による磁気体積効果が重要であることは、多くの実験家の指摘する通りであろう。

しかし、 $X=E$ と $X=N, C, B$ について計算した状態密度曲線を比較すると、侵入イオンの 2p バンドと周りの Fe の 3d バンドとの混成が磁性を強化する上で非常に重要であることが分かった。minority-spin(\downarrow) では 2p-3d 混成の反結合状態は主として非占有の Fe の 3d バンドの山の中央付近に存在し、非占有の Fe の 3d バンドの山を 2p-3d 混成によって押し上げ、結果的には Fe の有効交換相互作用を強くしたのと同じ働きをしている。他方、majority-spin(\uparrow) では 2p-3d 混成の反結合状態がエネルギー的には Fe の 3d バンドの少し上に存在し、空間的には X の周りに局在している。この反結合状態の状態密度曲線の山の位置は $X=N$ と $X=C, B$ では少し違っていて、 $X=N$ ではフェルミ準位の直下にできるが、 $X=C, B$ ではフェルミ準位の上にある。従って、 $X=N$ の場合には N の周りの Fe の磁気モーメントがあまり減らないが、 $X=C, B$ では X の周りに局在した反結合状態が占有されなくなるため X の周りの Fe の磁気モーメントが著しく減少する。結果的には X から離れた Fe のサイトでは、majority-spin の 3d バンドはほぼ完全に占有されて、いわば Co の 3d バンドに似た状態になるのでスピンの揺らぎが抑えられキュリー温度の上昇に寄与すると思われる。以上のことから Fe の磁性を強化するためには C や B よりも N が一番有利であることが結論される。また、Y イオンの 4d バンドと侵入イオンの 2p バンドが非常に強く混成しているが、これ

は次の章で見るように強い一軸磁気異方性の発現に重要な寄与をしている。

Chapter 3

希土類元素の 4f 電子の磁気異方性

3.1 はじめに

3d 遷移金属の 3d バンドの幅 (数 eV) は、スピン軌道相互作用 (数 meV) に比べて充分大きく、スピン軌道相互作用によって復活する軌道角運動量は充分小さいが、その復活する軌道角運動量の大きさがスピンの向きに依存するため、スピンの向きに依存する小さなエネルギー差がバンド構造を反映して現われ、磁気異方性が生じる。しかし、このような 3d 遷移金属の磁気異方性は通常次の章で見るように小さい。そこで強い磁気異方性を得るために希土類元素を加えて磁気異方性を強くすることがよく行われる。強磁性遷移金属に希土類元素 (R) を加えると、遷移金属の 3d バンドと R の 5d バンドとの混成のスピンによる違いによって R の 5d バンドによるスピン分極と遷移金属の 3d バンドによるスピン分極は antiferro 的に結合する。そして R の 5d バンドのスピン S_R は R の 4f 軌道のスピン S_f と直接交換相互作用によって ferro 的に強く結合する。通常希土類元素の 4f 軌道は他の軌道と殆ど混成しないので、自由イオンと同じ軌道角運動量 L_f を持ち、強いスピン軌道相互作用によって S_f と L_f は強く結合している。そして L_f を反映して 4f 電子雲は異方的な形を持ち、この 4f 電子雲が R サイトの異方的な結晶場と相互作用してある方向に配向するので、結局 4f、3d 電子ともにスピンの向きは結晶のある方向に向きやすくなり、希土類イオンを原因とする磁気異方性が現われる。この状況を図式化すると図 3.1 (p.66) の様になる。

これらの相互作用をさらに定量的に説明するためには Yamada ら⁶⁴⁾の用いた現象論的なハミルトニアンを用いるのが便利である。Yamada らは次のようなハミルトニアンを用いて、 $R_2Fe_{14}B$ ($R=Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$)の磁化曲線の解析を行い、磁気的性質を説明している。

$$H = \sum_{i=1}^4 H_R(i) + 28K_0(T)\sin^2\theta - 28r\bar{m}_0(T) \cdot H \quad (3.1)$$

$$H_R(i) = \lambda L_j \cdot S_j + H_{CF}(i) + 2S_j \cdot H_m + (L_j + 2S_j) \cdot H \quad (3.2)$$

ここで、 $K_0(T)$ は温度 T での Fe 一原子当たりの一軸磁気異方性の定数、 θ は c 軸と磁化方向のなす角、 $\bar{m}_0(T)$ は温度 T での Fe 一個当たりの磁気モーメント、 H は外部磁場、 λ はスピン軌道相互作用の係数、 $H_{CF}(i)$ は結晶場のハミルトニアン、 H_m は R の 4f 電子のスピンと Fe の 3d 電子のスピンとの反強磁性的な相互作用を現象論的に扱った分子場のパラメーターであり、反強磁性的な結合の強さを表す。

先程述べたように希土類-遷移金属間化合物では磁気異方性を決めている要因は二つある。一つはバンド構造を反映した Fe の 3d 電子のスピン軌道相互作用に起因する部分 ($K_0(T)\sin^2\theta$) であり、もう一つは、希土類イオンに関して

$$\lambda L_j \cdot S_j + 2S_j \cdot H_m + H_{CF}(i) = 10^4 K : 10^3 K : 10^2 K \quad (3.3)$$

という関係が成り立つので、希土類イオンの 4f 電子雲と結晶場との相互作用に起因する部分 ($H_{CF}(i)$) になる。

この章と次の章ではこれらの相互作用を、2-17 系及び 1-12 系のような化合物の場合について第一原理から計算し、 N などの侵入原子の磁気異方性に与える影響を明らかにしたい。式 (3.1)-(3.2) の相互作用のうち、第一原理からの計算で一番簡単に計算できるのは希土類イオンにおけるスピン軌道相互作用 $\lambda L_j \cdot S_j$ の項であるが、これは例えば LMTO-ASA 法で、Dirac 方程式を scalar-relativistic な形に書き変えた後に、自動的に計算できるのでここでは特に取り扱わない。希土類イオンの 4f 電子のスピンと、Fe の 3d 電子のスピンとの反強磁性的な相互作用

表 3.1: H_m の LMTO-ASA 法による計算結果。

	H_m [K]
Gd ₂ Fe ₁₄ B	175
Gd ₂ Fe ₁₇	167
Gd ₂ Fe ₁₇ N ₃	147
GdFe ₁₂	165
GdFe ₁₂ E	154
GdFe ₁₂ N	214
GdFe ₅	171
GdFe ₂	197

については、例えば $R_2Fe_{14}B$ の場合、 $R=Gd$ として、Gd の 4f 電子のスピンと Fe の 3d 電子のスピンが平行な場合の全エネルギー ($E_{\uparrow\uparrow}$) と、反平行な場合の全エネルギー ($E_{\uparrow\downarrow}$) を LMTO-ASA 法によって計算すると、

$$E_{\uparrow\uparrow} = -322714.4535 \text{ Ry} / f.u.$$

$$E_{\uparrow\downarrow} = -322714.5777 \text{ Ry} / f.u.$$

となり、Gd 一個あたり 0.0155Ry であるが、これは式 (3.2) の H_m に換算すると $H_m = 175 \text{ K}$ となる。Yamada らが重希土類イオンに対して実験的に決めた値は 145K であり、第一原理からの計算とよい一致を示している。同様の方法で他の化合物について H_m を計算してみると表 3.1(p.64) のようになり、化合物によって大きな違いはないことが分かる。結局 H_m は希土類イオンの S_j を、Fe の S_d に結合させる役目をするだけなので、この程度の評価に留めておく。

Fe の 3d 電子のスピン軌道相互作用に起因する項 $K_0(T)\sin^2\theta$ についてはその温度変化を第一原理から定量的に計算することは、スピン揺らぎの問題が解決されていない現在では難しいが、 $T=0 \text{ K}$ の場合については、スピンの c 軸に平行な場合と垂直な場合の全エネルギー差を計算することによって評価できる。この磁気異方性エネルギーについては、次の章で計算するが、計算によると窒化によって大きくは変化しない。実験的にも $R=Y$ の場合についての磁気異方性の測定か

ら、窒化による変化は大きくないことが知られている。従って、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 等の侵入型希土遷移金属化合物における強い一軸磁気異方性の出現は、希土類イオンにおける結晶場の変化に起因すると考えられる。そこでこの章では、この結晶場について第一原理からの詳しい計算を試みた。希土類サイトの結晶場 $H_{CF}(i)$ は、次のように表される。

$$H_{CF}(i) = \sum_{l>0} \sum_{m=-l}^l \theta_l \langle r^l \rangle_{4f,i} O_l^m A_l^m(i) \quad (3.4)$$

ここで、 O_l^m は Stevens 等価演算子、 θ_l は Stevens 因子、 $\langle r^l \rangle_{4f,i}$ は 4f 軌道の l 乗平均距離、 $A_l^m(i)$ は結晶場のパラメーターである。そして、一軸磁気異方性の場合には $(l, m) = (2, 0)$ の A_2^0 が最低次の項にあり結局この項が強い一軸磁気異方性出現の原因となっているので、以下侵入型希土遷移金属化合物の A_2^0 の第一原理からの計算について詳しく述べる。

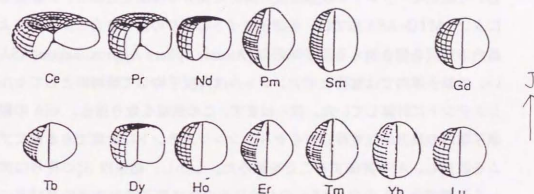
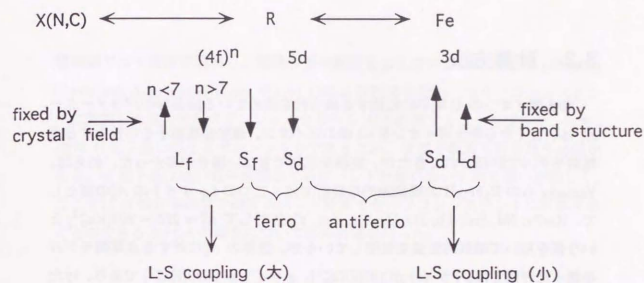


Fig. 4.7 Normalized angular distribution of the 4f charge density of rare earth atoms, for $J_z = J$ (effective moment parallel to the z-axis) [Thole 1990].

図 3.1: 磁気異方性の起源 (上)、希土類の 4f 電子雲 (下)。

3.2 計算方法

希土類イオンの4f電子に起因する異方性を決めている結晶場のパラメーター A_2^0 は、古くから希土類イオンを+3価の正イオン、遷移金属原子を中性とする点電荷モデルで評価されてきたが、実験を説明できない場合が多かった。例えば、Yamadaらの $R_2Fe_{14}B$ の現象論的な解析では、二つのf_gサイトの A_2^0 の値として、R=Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybに対して $A_2^0 = 295 \sim 303 [K a_0^{-2}]$ という値を用いて磁気的性質を説明しているが、彼等の A_2^0 に対する点電荷モデルを使った評価では、fサイトが $1970 [K a_0^{-2}]$ 、gサイトが $2640 [K a_0^{-2}]$ であり、けた違いの値である。このため最近になって、 A_2^0 をバンド計算によって計算できる電荷分布から評価する試みがなされるようになってきた。希土類サイトの異方的な結晶場のパラメーター A_2^0 を第一原理的に求めるためには、バンド計算において、各原子サイトの異方的な電荷分布を計算することが必要になる。ところが前章において磁気モーメントや状態密度の解析に十分な精度を発揮し、計算効率も非常によいLMTO-ASA法では、各原子サイトの周りの重なり合う原子球によって結晶内の空間を置き換える原子球近似(Atomic Sphere Approximation(ASA))を行い、各原子球内では電荷とポテンシャルは角度平均して球対称としてセルフコンシステントに計算していた。我々はまず、この制限を取り除き、ASAの範囲内で原子球内の異方的な電荷分布をセルフコンシステントに計算できる様にプログラムを改良し、 A_2^0 を評価することを試みた。しかし、結果は A_2^0 の符号は実験を正しく予測できるものの、ASAのためにその値は原子球の半径の選び方に大きく依存し、とても定量的な考察に耐えうるものではないことがわかった。

最近の A_2^0 のバンド計算による計算例も、多くがこのLMTO-ASA法と同様の計算が多く、その例についてはすでに第1章で述べたとおりである。それらの計算の結果は一応実験値に近い値を得ているが、原子球近似をしている場合が多く、原子球の半径の選び方に大きく依存するので疑問が残っていた。

このため、我々は計算時間はけた違いにかかるが、電荷分布を各原子サイトの周りのマフィンティン(MT)球内では球面調和関数で展開し、MT球外の格子

間領域では平面波で展開し、電荷の形に制限を加えないFLAPW(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave)法による計算を行い、セルフコンシステントに計算した異方的なポテンシャル分布から A_2^0 を計算することを試みた。なお、 A_2^0 は4f電子雲の感じるポテンシャルであるため、4f電子軌道も取り扱う必要がある。4f電子系は強い電子相関のためにバンド計算において取り扱いが難しく、ここでは4f殻が半閉殻で通常のバンド計算でセルフコンシステントに計算することのできるR=Gdの場合についてのみ計算を行った。

3.2.1 FLAPW 法による計算と A_2^0 の計算

前に述べた LMTO-ASA 法では原子球近似 (ASA) を行い、球の中のポテンシャルは球対称とし、結晶中のポテンシャルの形に制限をつけている。それは対称性の高い物質ではよい近似であり、計算の効率も高い。しかし、対称性の低い物質 (低次元物質、固体表面) を扱う場合や、本論文の様に各原子の周りの異なるポテンシャルが問題となる場合には、信頼できる結果は得られない。こうした制限を取り除いて、一般の形状のポテンシャルを扱う一つの方法が Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法⁴¹⁻⁴⁴⁾である。

この方法では、固体中の空間を適当な半径を持つ MT 球とそれ以外の格子間領域 (interstitial region) に分ける。そして一般の形状のポテンシャル $v(r)$ を次のように表す。

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} v_{Rl}(r_R) Y_{lm}(\theta_R, \varphi_R), & (r \leq s_R) \\ \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}], & (r \in I) \end{cases} \quad (3.5)$$

ここで、 r_R 、 θ_R 、 φ_R は原子 R の原子核の位置を中心とした座標、 $v_{Rl}(r_R)$ はポテンシャルの動径成分、 s_R は原子 R の MT 球の半径、 \mathbf{K} は逆格子ベクトル、 I は格子間領域である。つまり、MT 球内では球面調和関数、格子間領域は平面波の重ね合わせで表す。そして、基底関数には次のような形のものを使う。

$$\chi_{\mathbf{k}}^l(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{Rl}^{k+K} \phi_{Rl}(r_R) + B_{Rl}^{k+K} \dot{\phi}_{Rl}(r_R)) Y_{lm}(\theta_R, \varphi_R), & (r \leq s_R) \\ \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}], & (r \in I) \end{cases} \quad (3.6)$$

つまり、格子間領域では平面波であるが、MT 球内では $l = 0$ のポテンシャル $v_{R0}(r)$ を用いて適当なエネルギー (reference energy ϵ_{Rl}) で解いた動径方向のシュレーディンガー方程式の解 $\phi_{Rl}(r_R)$ とそのエネルギー微分 $\dot{\phi}_{Rl}(r_R)$ を、球面上で平面波に一次微分まで連続につながるように線型結合をとって置き換えている。この基底を線型化補強平面波 (Linearized Augmented Plane Wave (LAPW)) と呼ぶ。図 3.2 (p.70) に LAPW 基底関数の様子を示した³⁵⁾。

FLAPW 法ではポテンシャル、電荷の形にある近似をして制限を加えるということがないので、十分な数の基底を用いれば、局所密度近似の枠内での正確

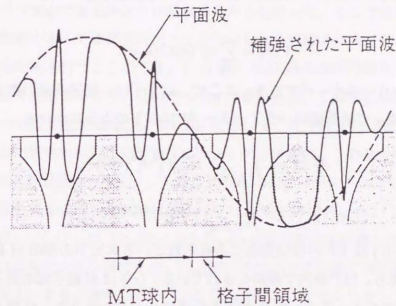


図 3.2: LAPW 基底関数の様子。

な電子構造が得られる。しかし、基底の数がたくさん必要になり、計算時間は LMTO-ASA 法の数百倍から数千倍にもなる。

こうして計算した波動関数から電荷密度分布を計算し、結晶場のパラメーター A_l^m を次のようにして計算する。電荷密度分布から、Gd サイトのクーロンポテンシャル $V(r)$ を計算し、tesseral harmonics⁴⁶⁾の係数を除いたもの $t_l^m(\theta, \varphi)$ で展開する。

$$V(r) = \sum_{lm} w_l^m(r) t_l^m(\theta, \varphi). \quad (3.7)$$

例えば $t_2^0(\theta, \varphi) = 3z^2 - r^2$ である。ここで、 $w_l^m(r)$ は、動径成分の数値関数であり、これを使って結晶場のパラメーター A_l^m は以下のようにかける。

$$A_l^m \langle r^l \rangle = \int_{r \leq R_{MT}} R_{4f}(r)^2 w_l^m(r) r^2 dr, \quad (3.8)$$

$$\langle r^l \rangle = \int_{r \leq R_{MT}} r^l R_{4f}(r)^2 r^2 dr, \quad (3.9)$$

ここで、 $R_{4f}(r)$ は Gd のほぼ完全に占有されているスピンの側の 4f 軌道の動径波動関数であり、MT 球内で規格化されている。 $\langle r^l \rangle$ は 4f 電子雲の原子核からの乗平均距離である。こうして R サイトのポテンシャルのうち、4f 電子雲が感じられる部分を取り出すことができる。

3.2.2 計算の実際

FLAPW 法は波動関数の展開に平面波を基本とする基底を使うので、充分な精度の計算を行うためには必要な基底関数の数が非常に多くなり、1-12 系や 2-17 系などのユニットセル中の原子数が多い物質では (特に $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ では 22 個)、満足の精度の計算ができるかどうか最初には分からなかった。そこでまず、ユニットセルが比較的小さくて研究室のワークステーション (IBM Power Station) でも充分な精度の計算を行うことができ、1-12 系や 2-17 系化合物の構造の基本的なブロックのような構造を持ち、なおかつ Sm 化合物において非常に強い一軸磁気異方性をもつ 1-5 系化合物 RCO_5 ($R=\text{Gd}$) について、R サイトの結晶場を計算し、色々な状況で計算を行い、計算精度のチェックを試みた。この化合物についてはいくつかの実験結果とともに、ごく最近に Daalderop ら²⁶⁾の FLAPW 法による唯一の計算例があるのでそれとの比較も行った。次に 1-12 系、2-17 系化合物について、 GdFe_{12} 、 GdFe_{12}N 、 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の電子構造を計算した。特に 2-17 系化合物は非常に大きな系であり、FLAPW 法における計算では平面波の数が非常に多くなる。すると意味のないバンド (ghost band) がセルフコンシステントな計算中に現われてしまうという困難が生じた。しかし、これは基底の数が多いために殆ど一次従属な基底が生じ、このためにハミルトニアンの特対角化がうまくいかなくなって ghost band が現われることがわかった。そこで計算時間はさらにかかってしまうが、一旦基底関数の重なり積分を対角化して直交化させて、重なり積分が 10^{-3} より大きい基底だけを用いるようにすることでこの困難を回避した。また、例えば 1-12 系化合物の計算でもセルフコンシステントなポテンシャルを得るまでにはスーパーコンピューターを用いても、数十時間を要し、数十万円の予算では、セルフコンシステントな計算を数回行う程度しかできなかった。しかし、最近のワークステーションの計算能力の進歩はめざましく、例えば IBM Power station 350 は、現在の東大大型センターの汎用計算機 1 台 (1CPU) にほぼ匹敵する能力を持つ。また、FLAPW 法による計算は、セルフコンシステントな解を得るために計算結果をチェックしながら何回も計算を繰り返す必要があり、スーパーコンピューターで一気に計算してしまうことは難しい。そこで計算物理

の科研費等で購入した3台のワークステーションをすべて使用し、何日もかけて一つのセルフコンシステントな計算を行い、3~4か月をかけてGdCo₅、1-12系、2-17系化合物等のFLAPW法による計算を行った。

表 3.2: GdCo₅の計算に使ったSmCo₅の結晶構造のデータとMT球半径。

GdCo ₅		
lattice const.(Å)	$a = 4.96$	
	$c = 4.01$	
atom	r_{MT}	(x, y, z)
Gd(1a)	$0.329a$	$(0, 0, 0)$
Co(2c)	$0.248a$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$
Co(3g)	$0.248a$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

3.3 計算結果と議論

3.3.1 GdCo₅

原理的には原子位置と格子定数をFLAPW法による計算によって非経験的に決めることは不可能ではないが、計算時間等の制約から非常に困難なので、今回の計算では表3.2(p.74)に示すSmCo₅の実験値⁵⁶⁾を用いた。

MT球の半径($r_{MT}(atom)$)は、まず最も短いCo-Co間の距離を二等分したものを $r_{MT}(Co)$ とし、 $r_{MT}(Gd)$ は最も近いCoのMT球と殆ど接する様に決めた。MT球内では、LAPW基底は球面波によって $l=8$ まで展開し、異方的な電荷密度はGdサイトでは $l \leq 4$ まで、Coサイトでは $l \leq 3$ までセルフコンシステントに決めた。次にLAPW(線型化補強平面波)基底の数は、基底の波数ベクトルGとMT球の半径の平均 \bar{R}_{MT} を使い、 $|k+G|\bar{R}_{MT}$ の値を基準にして、平面波の数を決めた。MT球の半径を小さく選ぶと、格子間領域が広がってそこでの波動関数の変化も大きくなり、それを表すためにより多くの平面波が必要になる。 $|k+G|\bar{R}_{MT}$ の値を基底関数の数の基準にすれば、大雑把にはあるかそのことも考慮に入る。そして、およそ $|k+G|\bar{R}_{MT}$ が7から9位の値までの基底をとれば、基底関数の数に対してほぼ収束した結果が得られることが分かった。

既約な第一ブリルアン域内のk点数と基底の数をえて計算した結果を表3.3(p.78)にまとめた。k点12個の場合、 $|k+G|\bar{R}_{MT}$ が8.2と9.0の場合で A_1^0 は殆

ど変わらず、基底の数に対して充分収束しているといえる。また、 $|k+G|\bar{R}_{MT} \sim 6.7$ の値 ($-493[Ka_0^{-2}]$) でも、収束した値 ($-638[Ka_0^{-2}]$) の約 80%ほどの値が得られている。セルフコンシステントな繰り返しによる変化は 5%以下 ($10 \sim 20[Ka_0^{-2}]$) に収まっていた。また表 3.4 で、(k 点数、 $|k+G|\bar{R}_{MT}$)=(45, 9.0) の場合のスピニ磁気モーメントの計算値を、k 点 225 個で同じ結晶構造のパラメーターを用いて LMTO-ASA 法によって計算したスピニ磁気モーメントの結果と比較すると、MT 球半径 (Gd:0.329a, Co:0.248a) と原子球半径 (Gd:0.390a, Co:0.278a) の違いを考えればよく一致していると言うことができ、k 点数も不十分ではない。

最も精度の高い (k 点数、 $|k+G|\bar{R}_{MT}$)=(45, 9.0) の場合の A_2^0 の詳しい計算結果を表 3.5(p.79) にまとめる。 A_2^0 はまず一つの Gd サイトのマフィンティン (MT) 球内の電荷による部分 $A_2^0(val)$ と、それ以外の MT 球内と格子間領域 (interstitial region) の電荷による部分 $A_2^0(lat)$ の二つの部分に分けることができる。 $A_2^0(val)$ に $A_2^0(lat)$ を加えると大きなキャンセルが生じて、 A_2^0 の値は $A_2^0(val)$ の値の半分程度になる。 $A_2^0(val)$ の方はさらにいくつかの成分に分けることができる。電子の占有数の多い p 軌道と d 軌道からなる p-p 成分と d-d 成分の寄与が比較的大きいが、占有数の少ない軌道の f 軌道や g 軌道の関係する d-g 成分や f-f 成分の寄与も無視できないほど大きい。同じ表で Daalderop ら²⁶⁾ による計算結果と比較している。彼等の計算で使われた Gd の MT 球の半径は 1.640 Å、我々のものは 1.631 Å であり、ほぼ同じである。また、彼等は Gd の 4f 軌道を "core-like state" として固定した軌道にして計算しているようだが、本論文ではバンド状態としてセルフコンシステントに計算している。Daalderop らは平面波数や k 点の数など、これ以外の計算の詳細を公表していないのでこれ以上の比較はできない。しかし、 A_2^0 の計算結果は計算に使うプログラムや計算の条件が多少違っていてもほぼ一致していると言うことができる。

計算値の精度についてさらに詳しく調べるため、計算する状況を変えて以下のような 3 つの計算を行い、表 3.6(p.80) に計算結果をまとめた。

[1] $A_2^0(val)$ と $A_2^0(lat)$ の値は Gd サイトの MT 球の半径に依存するので、半径の値を 1.631 Å から 1.413 Å に減らして計算してみた。半径の減少により球内の寄与

$A_2^0(val)$ が減るが、 $A_2^0(lat)$ も同程度減って、結果は A_2^0 が $-867[Ka_0^{-2}]$ 、 $A_2^0(r^2)$ が $-796[K]$ となった。

[2] Gd の占有されていない minority-spin の 4f 軌道の動径波動関数を、ごくわずかに (0.1electron 程度) 占有されている f 成分を一番よく表すように選んだ場合の他に、4f 軌道の共鳴準位 (フェルミレベルより上) を参照エネルギーとして選び、4f の unoccupied state を一番よく表す場合についても計算を行い、f 成分が正の方向に $230[Ka_0^{-2}]$ ほど増えるが、f-f 成分は負の方向に $110[Ka_0^{-2}]$ ほど増えてキャンセルし、全体としての変化は $120[Ka_0^{-2}]$ ほどの変化におさまった。

[3] Gd の 5p 軌道は core 電子としてはかなりエネルギーが高く、価電子帯のエネルギー領域に近いところに存在しているので、5p 軌道もバンド状態としてセルフコンシステントに計算を行い、 A_2^0 を計算した。結果は p-p 成分が $180[Ka_0^{-2}]$ ほど減少しているが、f-f 成分や $A_2^0(lat)$ の変化によって相殺され、最終的には $60[Ka_0^{-2}]$ 程度の変化に収まっている。f-f 成分の変化は詳しく解析していないが、5p 軌道をバンド状態に含めたことによって、f 軌道の占有数が少し変化したことに起因しているものと思われる。

以上のように、 A_2^0 の計算値は、計算する条件によってある程度の変化があるが、[1]-[3] による変化は最初の値 $-782[Ka_0^{-2}]$ の $\pm 10\%$ 以内に収まった。

$SmCo_5$ の Sm サイトの $A_2^0(r^2)$ の実験値は表 3.5 (p.79) の caption のところにまとめたが、その値は $-180 \sim -420[K]$ であり、計算値の 1/2 から 1/4 程度の大きさである。計算値のばらつきについてはすでに述べたように $\pm 10\%$ 以内には収まると思われる。しかし、実験では Sm を用いているので実験と比較するには開殻系の 4f 電子雲の周りの原子の電子軌道との covalency の効果などを考えなければならぬが、実験との不一致に比べれば小さいと思われる。実験的には A_2^0 の値は、式 (3.1)-(3.4) の様な数個のパラメーターを含む式を使って磁化曲線などの実験データを fitting することから決めるものであり、fitting の方法等にも依存する。また、磁化曲線は試料の純度にも大きく影響されるため、ばらつきが大きいと考えられる。したがって現在のところ、実験と計算の不一致がどの程度ある

のかははっきりしない。後でみるように、1-12系、2-17系化合物においても一般的に計算の方が実験よりも2倍以上大きい。この不一致についても考察しなければならぬが、もう少し実験結果が収束してからでも遅くはないと思われるので本論文では計算と実験の不一致についてはこれ以上考察しないことにする。

表 3.3: 既約な第一ブリルアン域内の k 点数と、基底の数を変えて計算した GdCo_5 の $A_2^0[\text{K}\text{\AA}^{-2}]$ 。

k 点数	12	12	12	12	45
$ k + G \bar{R}_{MT}$	6.7	7.6	8.2	9.0	9.0
基底数	~200	~280	~360	~500	~500
A_2^0	-493	-618	-633	-638	-782

表 3.4: LMTO 法 ($m(L)$) と FLAPW 法 ($m(F)$) による磁気モーメントの計算値。

(a)	GdCo_5	
	$m(F)$	$m(L)$
atom		
Gd(1a)	-7.28	-7.36
Co(2c)	1.51	1.34
Co(3g)	1.54	1.55

表 3.5: GdCo₅ の Gd サイトにおける結晶場のパラメーター $A_2^0[Ka_0^{-2}]$ と $A_2^0\langle r^2 \rangle[K]$ 。右端のカラムは Daalderop らによって計算されたもの。彼等の "others" は s-d から g-g 成分までを含む。SmCo₅ の Sm サイトにおける $A_2^0\langle r^2 \rangle$ の実験値は $-180^a)$, $-210^b)$, $-330^c)$, $-420^d)$ [K]。

	This work	Daalderop
$A_2^0(val, p-p)$	-407	-345
d-d	-784	-835
s-d	-96	
p-f	32	
d-g	-251	others -698
f-f	-274	
g-g	-11	
$A_2^0(val)$	-1791	-1878
$A_2^0(lat)$	1009	1054
$A_2^0\langle r^2 \rangle$	-782	-824
	$0.984a_0^2$	$0.93a_0^2$
$A_2^0\langle r^2 \rangle$	-769	-766

a_0 : Bohr radius

^{a)} Ref.[66]

^{b)} Ref.[67]

^{c)} Ref.[65]

^{d)} Ref.[68]

表 3.6: GdCo₅ の Gd サイトにおける結晶場のパラメーター $A_2^0[Ka_0^{-2}]$ と $A_2^0\langle r^2 \rangle[K]$ の 3 種類の計算。

	[1]	[2]	[3]
$A_2^0(val, p-p)$	-276	-406	-229
d-d	-720	-786	-784
s-d	53	-96	-95
p-f	5	264	40
d-g	-169	-251	-250
f-f	-265	-388	-342
g-g	-5	-11	-11
$A_2^0(val)$	-1377	-1674	-1671
$A_2^0(lat)$	509	1011	947
$A_2^0\langle r^2 \rangle$	-867	-663	-724
	$0.918a_0^2$	$0.983a_0^2$	$0.976a_0^2$
$A_2^0\langle r^2 \rangle$	-796	-652	-707

3.3.2 1-12,2-17 系化合物

表 3.7(p.81)にまとめた結晶構造のパラメータを用いて、GdFe₁₂、GdFe₁₂Nの電子構造をFLAPW法によって計算した。原子位置はGdFe₁₂、GdFe₁₂NともにSmFe₁₁Tiの実験値⁵⁷⁾を用い、格子定数はGdFe₁₂に対してSmFe₁₁Tiの実験値⁵⁷⁾、GdFe₁₂Nに対してSmFe₁₁TiN_{0.8}の実験値⁵⁸⁾を用いた。MT球の半径 $r_{MT}(Fe)$ は、基本的には最も短いFe-Fe間距離の二等分を選んだが、Nの近くのFe(Sj)では、もう少し縮めて $r_{MT}(N)$ を大きくしないとなめらかな電荷密度分布が得られないことがわかったので、 $r_{MT}(N)$ を大きくしたのに合わせて $r_{MT}(Fe(Sj))$ を少し縮めて、できるだけなめらかな電荷分布を得られるようにしている。そして、NのMT球にほとんど接するように $r_{MT}(Gd)$ をきめた。MT球内ではLAPW基底は球面波によって $l=8$ まで展開し、異方的な電荷密度はGdサイトでは $l \leq 4$ まで、その他のサイトでは $l \leq 3$ まで計算した。k点は既約なブリルアン域に11個、基底

表 3.7: 結晶構造のデータとMT球半径。

	GdFe ₁₂		GdFe ₁₂ N	
lattice const.(Å)	$a = 8.55$	$a = 8.64$	$a = 8.64$	$a = 8.64$
	$c = 4.79$	$c = 4.84$	$c = 4.84$	$c = 4.84$
atom	r_{MT}	(x, y, z)	(x, y, z)	(x, y, z)
Gd(2a)	0.168a	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
Fe(8f)	0.140a	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
Fe(8i)	0.140a	(0.359, 0, 0)	(0.359, 0, 0)	(0.359, 0, 0)
Fe(8j)	0.124a	$(0.276, \frac{1}{2}, 0)$	$(0.276, \frac{1}{2}, 0)$	$(0.276, \frac{1}{2}, 0)$
N(2b)	0.100a	-	(0, 0, $\frac{1}{2}$)	(0, 0, $\frac{1}{2}$)

は $|k+G|\tilde{R}_{MT} \sim 7.1$ (~ 700 LAPWs)までとった。 $|k+G|\tilde{R}_{MT} \sim 6.5$ (~ 550 LAPWs)の少ない基底数で計算した場合にも A_0^2 の計算値は10%程度の減少にとどまった。また、GdCo₅の場合の類推からも、基底の数は充分とは言えないまでも足りなくはないと思われる。k点数については表3.8のように、FLAPW法によるスピン磁気モーメントの計算値が、同じ結晶構造のデータを用いk点215個でLMTO-ASA法によって計算した結果とよく合っているのはほぼ充分と思われる。計算した電荷

表 3.8: LMTO法($m(L)$)とFLAPW法($m(F)$)による磁気モーメントの計算値。

	GdFe ₁₂		GdFe ₁₂ N	
atom	$m(F)$	$m(L)$	$m(F)$	$m(L)$
Gd(2a)	-7.18	-7.39	-7.07	-7.14
Fe(8f)	1.90	1.82	2.25	2.31
Fe(8i)	2.54	2.50	2.71	2.71
Fe(8j)	2.33	2.36	2.05	2.14
N(2b)	-	-	0.09	0.06

密度分布からGdサイトの A_0^2 を求め、表3.9(p.83)に計算結果をまとめた。GdFe₁₂については、SmFe₁₁Tiの実験値の格子定数を用いて計算した(GdFe₁₂(1))が、体積膨張の効果調べるため、窒化物SmFe₁₁TiN_{0.8}の実験値の、すこし伸びた格子定数でも計算を行った(GdFe₁₂(2))。GdサイトのMT球の半径は、GdFe₁₂(1)、GdFe₁₂(2)、GdFe₁₂Nでそれぞれ1.436Å、1.452Å、1.452Åとなっている。

GdFe₁₂(1)の結果をみると、 $A_0^2(val)$ 、 $A_0^2(lat)$ の両方とも小さい値であり、その和の A_0^2 も小さい値である。Rサイトは8個のFe(8j)、4個のFe(8i)に高い対称性をもって囲まれており、Gdサイトの電荷の異方性が小さいためだと思われる。格子定数を少し伸ばしたGdFe₁₂(2)の結果は、GdFe₁₂(1)の結果とほとんど同じである。窒素が入ったGdFe₁₂Nになると、 $A_0^2(val)$ のp-p、d-d、d-g、f-f成分が大きな値を持つようになり、 $A_0^2(val)$ は正の大きな値となる。 $A_0^2(lat)$ も負の大きな値を持つようになり、 $A_0^2(val)$ の一部とキャンセルするが、 A_0^2 は依然として正の大きな値である。これらの結果から、窒化による A_0^2 の増加は、窒素の格子を押し広げる効果によるものではなく、窒素の化学的性質のよるものであることがわかる。

次に A_0^2 の計算値と実験値との比較をする。実験値は表3.9(p.83)のcaptionにまとめている。窒素が入る前では、実験値もSmFe₁₁Ti以外の値は負の小さな値であり、計算値とよく一致している。GdFe₁₂Nの計算結果はGdCo₅の場合と同じく、RFe₁₁TiX_{1-δ}(X=N,C)の実験結果よりもかなり大きな値となった。しか

表 3.9: GdFe₁₂と GdFe₁₂N の、Gd サイトの $A_2^0[Ka_0^{-2}]$ 、 $A_2^0(r^2)[K]$ の計算値。GdFe₁₂(1) は、SmFe₁₁Ti の実験値の格子定数で計算したものの。GdFe₁₂(2) と GdFe₁₂N は、SmFe₁₁TiN_{1-δ} の実験値の格子定数で計算したものの。 $A_2^0[Ka_0^{-2}]$ の実験値は、RFe₁₁Ti に対して³⁾-30³⁾、³⁾²⁾-32³⁾、³⁾¹⁴³⁾-143³⁾。RFe₁₁TiX_{1-δ}(X=N,C) に対して³⁾⁸⁵⁾185³⁾

	GdFe ₁₂ (1)	GdFe ₁₂ (2)	GdFe ₁₂ N
$A_2^0(val)$			
p-p)	21	19	321
d-d	100	96	307
s-d	-14	-12	24
p-f	-4	-2	25
d-g	-3	-8	253
f-f	-36	-34	507
g-g	0	0	17
$A_2^0(val)$	64	59	1454
$A_2^0(lat)$	-89	-105	-439
$A_2^0(r^2)$	-25	-46	1015
$\langle r^2 \rangle$	0.915a ₀ ²	0.916a ₀ ²	0.929a ₀ ²
$A_2^0(r^2)$	-23	-42	943

a₀: Bohr radius

¹⁾ Ref.[69], for RFe₁₁Ti

²⁾ Ref.[70], for DyFe₁₁Ti

³⁾ Ref.[70], for SmFe₁₁Ti

⁴⁾ Ref.[69], for RFe₁₁TiN_{1-δ}(δ ~ 0.5)

⁵⁾ Ref.[71], for NdFe₁₁TiC_{1-δ}(δ < 0.2)

し、1-12 系の計算では以下のようなことが考えられていない。まず、実験で測定に用いられている窒化物や炭化物は、化学式 RFe₁₂N(C) の様に完全には窒素(炭素)を取り込んでいない。次に 1-12 系化合物は Ti、V、Mo などの非磁性の元素で Fe の一部を置換しないと構造的に不安定で実際に存在出来ないのだが、計算にはこのことは取り入れていない。しかし、以上の要因を考えに入れても、おそらく計算値は実験値よりもかなり大きくなるであろうと思われる。

次に結晶場の異方性が電荷分布からどのように決まっているのかを見るために、FLAPW 法で計算した波動関数から電荷密度分布のマッピングを計算して見た。図 3.3(p.86) に GdFe₁₂(1) の Gd(2a), Fe(8i), Fe(8j) サイトを含み、c 軸に平行な面内での電荷密度分布を示し、図 3.4(p.87) には Gd(2a), Fe(8i), Fe(8j) サイトを含み、c 軸に垂直な面内での電荷密度分布を示した。二つの図を見比べると、Gd イオンの周りの電荷分布の異方性が小さいことがわかり、そのため A_2^0 が小さい値になると思われる。これを窒化した GdFe₁₂N の場合の電荷密度分布図を、c 軸に平行な面を図 3.5(p.88) に、c 軸に垂直な面を図 3.6(p.89) に示す。図 3.3 と図 3.5 を比較すると、N が Gd と Gd の間に入ったため、その周りの電荷分布が大きく変化していることがわかる。まず、N は最近接の Fe(8j) と非常に強く結合し、そのため Fe(8j) の周りの電子雲は N に引きつけられ、Fe(8j) と他の Fe との結合が幾分弱くなっている様子がわかる。このことは、前章の LMTO-ASA 法による計算において議論した、N から遠い Fe の磁気モーメントが増えるという計算結果と関連していると思われる。同様に、前の章で Y₂Fe₁₇ と、Y₂Fe₁₇N₃ の Y の 4d バンドの状態密度曲線の比較から、Y の 4d バンドと N の 2p バンドの間に強い結合状態ができていたことを指摘したが(1-12 系の YFe₁₂N でも同様の結合状態ができる(付録参照))、電荷分布の様子からも、Gd と N の間に結合状態ができていたことがわかり、その結合の強さは Gd と Fe の間に見られる結合よりも強い。この Gd-N 間の結合状態が Gd イオンの周りの電荷密度を N の方向に沿って高くしている。また、図 3.4 と図 3.6 を比較すると、N が入ったことによって N に電子が引き付けられるため、Gd の周りの電荷密度の低い領域が広がっていることがわかる。この様に侵入した N が希土類イオンと結合し、希土類イオンの周りの電荷分

布の異方性を強めるため、 A_2^0 が大きな正の値になることがわかる。したがって、負の Stevens 因子をもつ Pr, Nd, Tb, Dy, Ho などが大きな一軸磁気異方性を生じさせる可能性がある。例えば Nd イオンの場合、図 3.1(p.66) の様に、4f 電子雲は磁気モーメントと垂直な方向にドーナツのように広がった形をしているので、c 軸方向の R-N 間の結合電子雲をクーロン反発によって避け、ドーナツ型の電子雲を c 軸と垂直な方向に広げるため、磁気モーメントは c 軸方向を向くことが分かる。

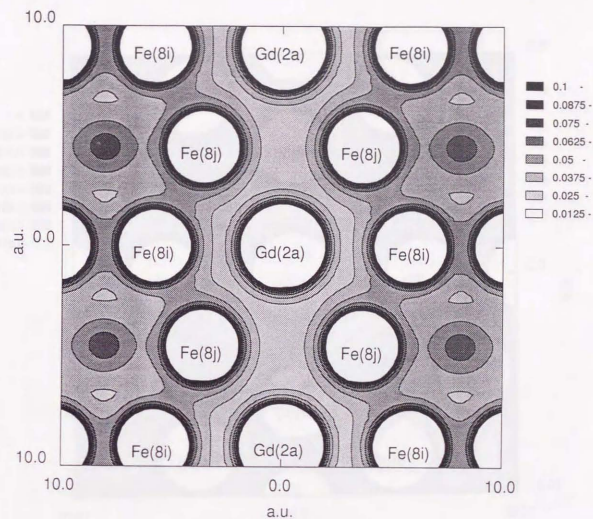


図 3.3: GdFe₁₂の電荷密度分布 (a.u.⁻³)。c 軸に平行な面内のもの。

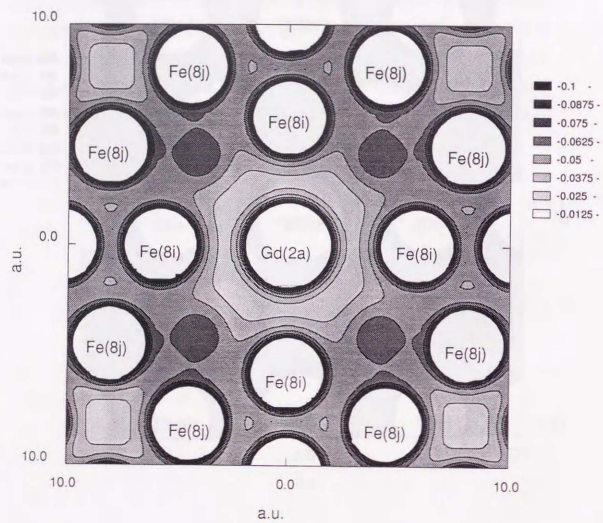


図 3.4: GdFe_{12} の電荷密度分布 (a.u.^{-3})。 c 軸に垂直な面内のもの。

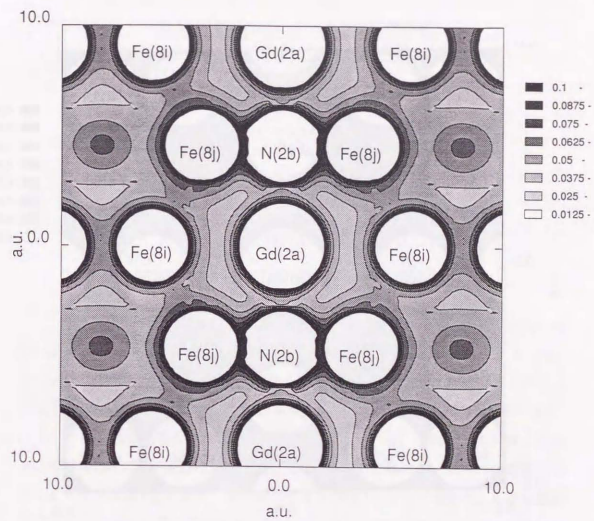


図 3.5: GdFe_{12}N の電荷密度分布 (a.u.^{-3})。 c 軸に平行な面内のもの。

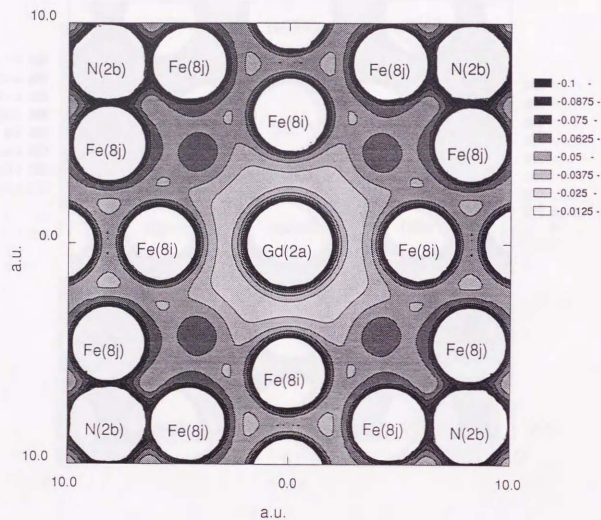


図 3.6: $GdFe_{12}N$ の電荷密度分布 ($a.u.^{-3}$)。c 軸に垂直な面内のもの。

表 3.10: 結晶構造のデータと MT 球半径。

		Gd_2Fe_{17}	$Gd_2Fe_{17}N_3$
lattice const.(Å)		$a = 8.550$ $c = 12.456$	$a = 8.775$ $c = 12.641$
atom	r_{MT}	(x, y, z)	(x, y, z)
Gd(6c)	0.168a	(0, 0, 0.3468)	(0, 0, 0.3469)
Fe(6c)	0.137a	(0, 0, 0.0960)	(0, 0, 0.0954)
Fe(9d)	0.137a	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
Fe(18f)	0.124a	(0.2922, 0, 0)	(0.2826, 0, 0)
Fe(18h)	0.124a	(0.5033, 0.4967, 0.1564)	(0.5059, 0.4941, 0.1533)
N(9e)	0.093a	-	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$

次に、 Gd_2Fe_{17} 、 $Gd_2Fe_{17}N_3$ の電子構造を、表 3.10 のパラメーターを用いて FLAPW 法によって計算した。これらの原子位置と格子定数はそれぞれ Pr_2Fe_{17} 、 $Pr_2Fe_{17}N_{2.9}$ の実験値⁸⁹⁾である。MT 球の半径の選び方は 1-12 系の場合と同じようにして選んだ。2-17 系の場合、N に近い Fe(18f)、Fe(18h) の MT 球半径を、N(9e) の MT 球半径の大きさに合わせて少し縮めている。これまでの計算と同様 MT 球内では LAPW 基底は球面波によって $l = 8$ まで展開し、異方的な電荷密度は Gd サイトでは $l \leq 4$ まで、その他のサイトでは $l \leq 3$ まで求めた。k 点は既約なブリルアン域に 4 個、基底は $|k + G| \tilde{R}_{MT} \sim 6.5$ (~ 1400 LAPWs) までしか取れなかった。基底の数は少なめだが、 $GdFe_{12}N$ の場合は $|k + G| \tilde{R}_{MT} \sim 6.5$ でも計算結果は $|k + G| \tilde{R}_{MT} \sim 7.1$ の場合の 90% の値であったので、この程度の精度は期待できると思われる。k 点数については、少ないように思えるが、表 3.11 のように磁気モーメントの計算値が、同じ結晶構造データを用いた k 点 85 個で LMTO-ASA 法によって計算した結果とよく一致しているのではどうか我慢できる程度だと思われる。

次に Gd サイトの A_0^z の計算結果を表 3.12(p.93) にまとめた。1-12 系の場合と同じように Gd_2Fe_{17} では、まず Pr_2Fe_{17} の格子定数で計算し ($Gd_2Fe_{17}(1)$)、体積が膨張した $Pr_2Fe_{17}N_{2.9}$ の格子定数でも計算した ($Gd_2Fe_{17}(2)$)。この 2-17 系の場合

は、 $Gd_2Fe_{17}(2)$ では窒化に伴う Fe の原子位置の緩和も取り込んである。Gd のサイトの MT 球の半径は、 $Gd_2Fe_{17}(1)$ 、 $Gd_2Fe_{17}(2)$ 、 $Gd_2Fe_{17}N_3$ でそれぞれ 1.436Å、1.474Å、1.474Å である。まず、体積を膨張させる前の $Gd_2Fe_{17}(1)$ の結果を見ると、p-p 成分と d-d 成分が大きいために $A_0^2(val)$ が大きくなっていることがわかる。 $A_0^2(val)$ のかなりの部分が $A_0^2(lat)$ によってキャンセルされるが、それでもなお A_0^2 は負の大きな値を示す。 $Gd_2Fe_{17}(2)$ の計算結果では、Fe の原子位置の変化による影響が若干出ているようであるが、 $Gd_2Fe_{17}(1)$ の結果と大きくは違わない。窒化したあとの $Gd_2Fe_{17}N_3$ の A_0^2 の値は、 $Gd_2Fe_{17}(1)$ の 3 倍程の大きな負の値になっており、1-12 系のときと同じように A_0^2 の増加が窒化による体積増加とそれにとまらぬ原子位置の緩和によるものではなく、窒素の化学的性質によるものであることがわかる。

次に A_0^2 の実験値との比較をする。実験値は表 3.12(p.93) の caption にまとめてある。計算値は窒化前後ともに実験値よりもかなり大きい。しかし、ごく最近の実験結果で $Sm_2Fe_{17}N_{3.0}$ という純度の高い試料を使った実験では $A_0^2 = -600 [Ka_0^{-2}]$ という値が得られており、我々の計算値 $A_0^2 = -948 [Ka_0^{-2}]$ にかなり近い。しかし、 $GdCo_5$ 、1-12 系の場合と同じ様に、計算値は実験値に比べてかなり大きい。実験値が計算値に近づいてきている状況を見ると、計算値と実験値の相違を議論するのはもう少し実験値が確定してからにした方がよいように思われる。

1-12 系の場合と同様、結晶場の起源を明らかにする目的で、電荷密度分布を計算した。図 3.7(p.94) に Gd_2Fe_{17} の Gd(6c)、Fe(6c)、Fe(9d)、Fe(18h) サイトを含む c 軸に平行な面内の電荷分布を示し、図 3.8 (p.95) に Gd(6c)、Fe(18f) サイトを含む c 軸に垂直な面内の電荷密度を示す。図 3.7 の Gd-Gd 間に電荷密度の低い領域があり、図 3.8 の c 軸に垂直な面内では Gd サイトの周りの格子間領域の電荷分布は一概に近く、密度は低いが c 軸方向にある密度の低い領域ほどではない。このような異方的な電荷分布のため、 A_0^2 は窒化前の Gd_2Fe_{17} においてもある程度の大きな負の値をもつことがわかる。窒素が入った $Gd_2Fe_{17}N_3$ の場合について、c 軸に平行な面内の電荷密度分布を図 3.9(p.96) に、c 軸に垂直な面内のものを図 3.10(p.97) に示す。1-12 系の場合と同様、N は最近接の Fe(18f) とそれと

殆ど同じ距離にある Fe(18h) と非常に強い結合をしており、Fe(18f)、Fe(18h) の周りの電子雲は N に引きつけられ、他の Fe との結合が幾分弱くなっていることがわかる。このため Fe(9d) は周りの Fe から幾分孤立しているのがわかり、前章の計算結果の N から遠い Fe のスピン磁気モーメントの増加には、このような事情もあることがわかる。1-12 系と同様に Gd-N 間にも強い結合が見られ、Gd の周りの電荷密度分布は N の方向に高くなっていることがわかる。また、窒化によって N に電子が引き付けられ、Gd-Gd 間の電荷密度の低い領域が拡大して Gd の周りの電荷分布の異方性の増加に寄与していることがわかる。このように窒素の侵入により、Gd イオンの周りの c 軸に垂直な面内の電荷密度が大きくなり、 A_0^2 の値が負の方向により大きくなるのがわかる。こうして、正の Stevens 因子を持つ Sm, Er, Tm, Yb イオンの場合に大きな一軸磁気異方性を持つ可能性がある。例えば Sm イオンの場合図 3.1(p.66) にあるように 4f 電子雲は磁気モーメントの方向に尖っているので、c 軸に垂直な面内にある R-N 間の結合電子雲を避けるようにして c 軸方向に尖った方を向けるため、c 軸方向に磁気モーメントが向く。ただし、実際にはこれらの希土類イオンのときに Th_2Zn_{17} 型構造をとるのは Sm イオンの場合だけであり、その他のイオンでは Th_2Ni_{17} 型構造をとるので実際の化合物では Sm イオンしか使われない。

表 3.11: LMTO 法 ($m(L)$) と FLAPW 法 ($m(F)$) による磁気モーメントの計算値。

atom	Gd ₂ Fe ₁₇		Gd ₂ Fe ₁₇ N ₃	
	$m(F)$	$m(L)$	$m(F)$	$m(L)$
Gd(6c)	-7.18	-7.38	-7.07	-7.21
Fe(6c)	2.61	2.61	2.69	2.75
Fe(9d)	1.77	1.71	2.44	2.48
Fe(18f)	2.29	2.28	2.13	2.12
Fe(18h)	2.10	2.20	2.37	2.38
N(9e)	-	-	0.05	0.05

表 3.12: Gd₂Fe₁₇ と Gd₂Fe₁₇N₃ の Gd サイトの $A_2^0[K a_0^{-2}]$ 、 $A_2^0\langle r^2 \rangle[K]$ の計算値。Gd₂Fe₁₇(1) は、Pr₂Fe₁₇ の実験値の格子定数で計算したもの。Gd₂Fe₁₇(2) と Gd₂Fe₁₇N₃ は、Pr₂Fe₁₇N_{2.9} の実験値の格子定数で計算したもの。 $A_2^0[K a_0^{-2}]$ の実験値は、R₂Fe₁₇ に対して -60^{a)}、R₂Fe₁₇N₃₋₅ に対して -140^{b)}、-180^{c)}、-245^{d)}、-600^{e)}

		Gd ₂ Fe ₁₇ (1)	Gd ₂ Fe ₁₇ (2)	Gd ₂ Fe ₁₇ N ₃
$A_2^0(val)$	p-p	-113	-110	-219
	d-d	-225	-199	-312
	s-d	21	12	-13
	p-f	-5	6	-16
	d-g	-48	-43	-178
	f-f	-50	-105	-426
	g-g	-1	-1	-10
$A_2^0(lat)$		-421	-440	-1174
$A_2^0\langle r^2 \rangle$		135	60	226
$\langle r^2 \rangle$		0.914a ₀ ²	0.918a ₀ ²	0.929a ₀ ²
$A_2^0\langle r^2 \rangle$		-261	-349	-881

a₀: Bohr radius

^{a)} Ref.[72], extrapolated value for Sm₂Fe₁₇

^{b)} Ref.[74], for Sm₂Fe₁₇N_{2.4}

^{c)} Ref.[73], for Sm₂Fe₁₇N_{2.3}

^{d)} Ref.[72], for Sm₂Fe₁₇N_{2.96}

^{e)} Ref.[75], for Sm₂Fe₁₇N_{3.0}

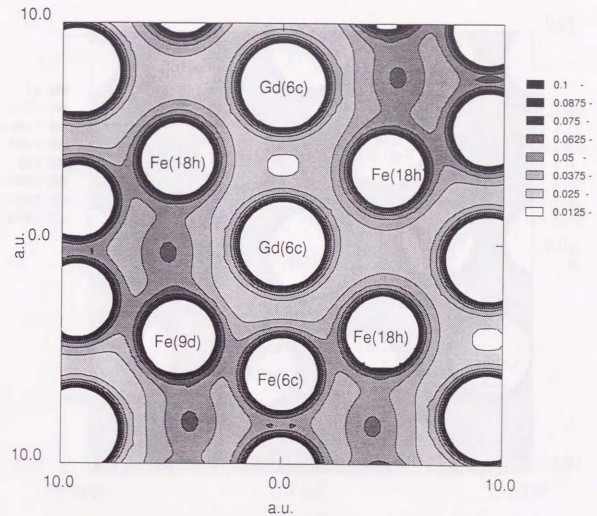


図 3.7: Gd₂Fe₁₇ の電荷密度分布 (a.u.⁻³)。c 軸に平行な面内のもの。

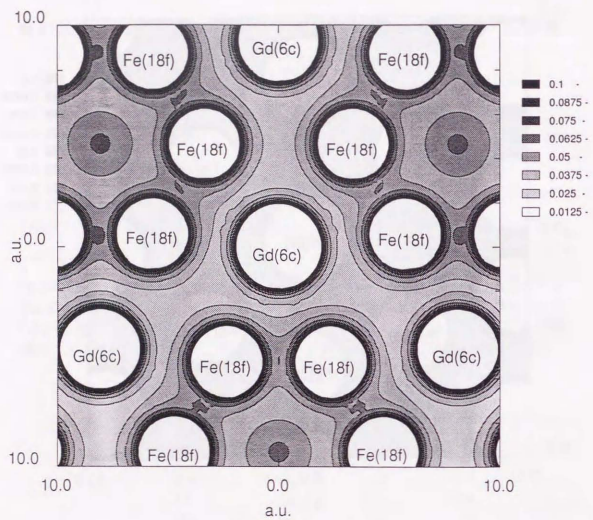


図 3.8: Gd_2Fe_{17} の電荷密度分布 ($a.u.^{-3}$)。c 軸に垂直な面内のもの。

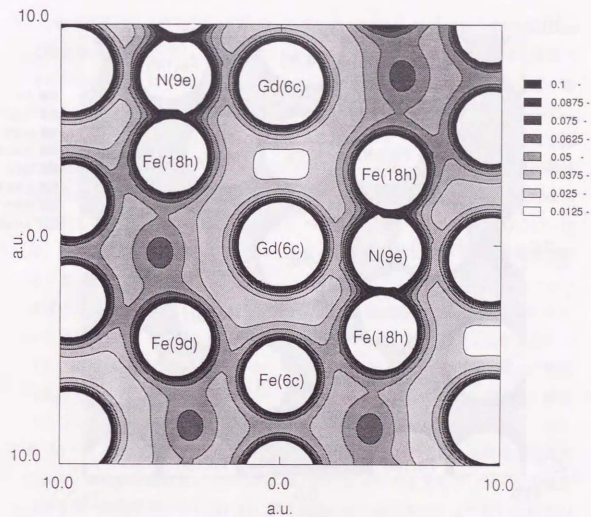


図 3.9: $Gd_2Fe_{17}N_3$ の電荷密度分布 ($a.u.^{-3}$)。c 軸に平行な面内のもの。

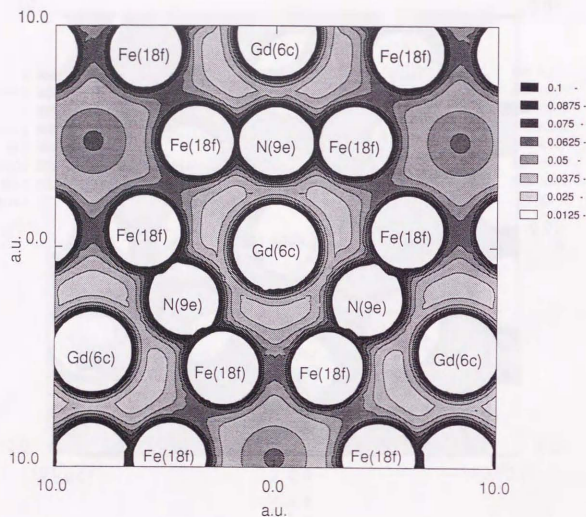


図 3.10: $Gd_2Fe_{17}N_3$ の電荷密度分布 ($a.u.^{-3}$)。c 軸に垂直な面内のもの。

3.3.3 $GdCo_5$ の電荷分布の特徴

すでに述べたように、1-12系、2-17系の窒化物はR-N間の結合電子雲によって結晶場の異方性が増し、 A_2^0 の値が大きくなって大きな一軸磁気異方性を実現できていたが、窒化物でない $GdCo_5$ の場合に A_2^0 が大きな負の値を持ち、大きな一軸磁気異方性を実現するのはなぜだろうか。この理由を明らかにするため、 $GdCo_5$ の電荷分布の計算をし、Gd(1a)、Co(2c)、Co(3g)サイトを含むc軸に平行な面内の電荷密度分布を図3.11(p.99)に、Gd(1a)、Co(2c)サイトを含むc軸に垂直な面内の電荷密度分布を図3.12(p.100)に示した。まず図3.11のc軸に平行な面内を見ると、Gdイオンはc軸に沿って一直線に並びそれらのイオン間には1-12系、2-17系化合物には見られなかった非常に広い格子間領域があって電荷密度が低くなっており、その領域の中心付近は $0.0125a.u.^{-3}$ 以下の密度の最も低い白い領域となっている。それとは対称的に図3.12のc軸に垂直な面内では、Gdイオンの周りはCoに密に囲まれて $0.025a.u.^{-3}$ 以上の一様な高い電荷密度がある。つまり、 RCo_5 の結晶構造にはRの周りの環境に特徴があり、c軸方向には広い隙間があってそのために電子密度が非常に低くなり、c軸に垂直な面内ではhcp構造のように、RはCoに密に取り囲まれてRの周りの電子密度が高くなり、このためGdサイトの A_2^0 は負の大きな値になっている。つまり、その結晶構造の特異性により、窒化物と同程度の大きな結晶場を持つことができるので、 $SmCo_5$ の場合に大きな一軸磁気異方性が現われ、現在最良の永久磁石材料として用いられている。このようにこれまで理解できなかった希土類イオンによる磁気異方性が強くなる理由も、その電子構造を第一原理から計算することにより、定性的に希土類イオンの周りの電荷分布の様子から視覚的に理解することができ、また、定量的には現在のところ計算値が実験値より2倍以上大きいけれども、その電荷分布に由来する静電ポテンシャルによって計算することができる。このようなFLAPW法による計算はどのような物質にも適用できるので、今後新しい磁性材料が提案された場合、どの程度の計算を行えば、その物質の一軸磁気異方性の大きさを、第一原理から予測できるかが本論文によって明らかになったと言える。

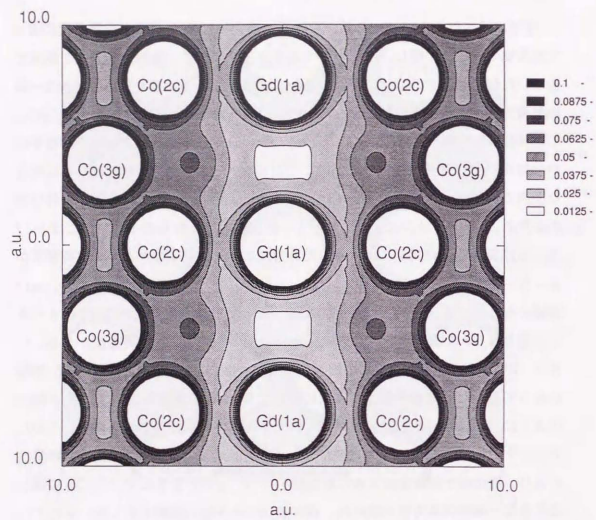


図 3.11: GdCo_5 の電荷密度分布 (a.u.^{-3})。c軸に平行な面内のもの。

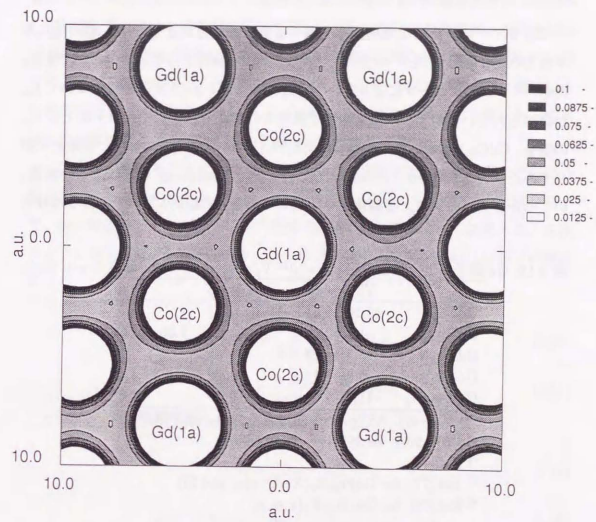


図 3.12: GdCo_5 の電荷密度分布 (a.u.^{-3})。c軸に垂直な面内のもの。

3.3.4 Gd 原子核上の電場勾配の計算

Gd サイトの異方的な電荷分布を調べる実験的な方法としては、 A_2^0 の他に原子核上の電場勾配 V_{zz} をメスバウアースペクトルの解析から求めることができる。実際いくつかのグループによって、 $GdCo_5$ 、1-12 系、2-17 系化合物について V_{zz} が調べられているので、本論文の電子構造の計算から求めた Gd 原子核上の V_{zz} の値を、 $GdCo_5$ 、 $GdFe_{12}$ 、 $GdFe_{12}N$ 、 Gd_2Fe_{17} 、 $Gd_2Fe_{17}N_3$ について、実験と比較してみた。表 3.13(p.101) に本論文での計算値と Daalderop ら²⁶⁾による計算値、いくつかのグループによる実験値を比較してある。実験的には V_{zz} の符号は分か

表 3.13: Gd 原子核上の電場勾配 $V_{zz} [\times 10^{21} \text{ V/m}^2]$ 。() 内の値は球内の p-p 成分。

	This work	Daalderop	exp.
$GdCo_5$	-19.1(-16.6)	-18.3(-18.7)	9.7 ²⁾
$GdFe_{12}$	-1.1(-0.9)	-	1.35~1.65 ⁴⁾
$GdFe_{12}N$	15.5(14.2)	-	-
Gd_2Fe_{17}	-5.8(-5.1)	-6.4 ⁴⁾	4.3 ⁴⁾ , 4.4 ⁴⁾
$Gd_2Fe_{17}N_3$	-11.0(-9.6)	-10.5 ⁴⁾	12.6 ⁶⁾

^{a,b)} $V_{zz}(val)$: ASW-ASA 法によるもの。原子球半径は Gd が 1.90Å, Fe が 1.41Å, N が 1.05Å。

^{c)} Ref.[76]

^{d)} Ref.[77], for $GdFe_{10}X_2$ (X=V, Mo, and Si)

^{e)} Ref.[78], for $Gd_2Fe_{17}N_x$ ($x \approx 3$)

らないので、計算値と実験値は絶対値だけ比較する必要がある。 $GdCo_5$ の結果は Daalderop らの FLAPW 法による計算結果と本論文の計算結果はほぼ同じであるが、実験値の約 2 倍の値になっている。 $GdFe_{12}$ については、 A_2^0 を求めたときにわかったように、電荷分布の異方性が小さいので V_{zz} の値も小さいものであり、 $GdFe_{10}X_2$ (X=V, Mo, Si) の実験結果も同程度の大きさである。 $GdFe_{12}N$ の V_{zz} の計算値は A_2^0 のときと同じように、 $GdFe_{12}$ に比べて非常に大きくなっている。しかし、比べるべき実験値は今のところないようである。 Gd_2Fe_{17} と $Gd_2Fe_{17}N_3$ の計

算結果も、窒化によって大きくなる傾向や値そのものも、実験値とよい一致を示している。Daalderop らの Gd_2Fe_{17} と $Gd_2Fe_{17}N_3$ についての計算は、ASW-ASA 法 (LMTO-ASA 法と同様の計算法) による計算から求められたものであり、Gd サイトの原子球内の p-p、d-d 成分のみから $V_{zz}(val)$ を計算しており、球内のその他の成分や、球外からの寄与 $V_{zz}(lat)$ は含んでいない。それにもかかわらず本論文の計算結果とよく一致しているのは以下の様な事情による。

V_{zz} の成分をみると、 A_2^0 の場合と違って、球内の p-p 成分が殆どの部分を占めていることがわかる。Coehoorn ら⁷⁹⁾は、ASW-ASA 法による計算を用いて、hcp 構造の Gd の $V_{zz}(val)$ が大部分 6p 電子の分布によって決まることを次のように説明した。p 電子の寄与 $V_{zz}^p(val)$ と d 電子の寄与 $V_{zz}^d(val)$ は以下の様にかける。

$$V_{zz}^p(val) = \frac{4}{5} \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-3} \rangle_p \Delta n_p \quad (3.10)$$

$$V_{zz}^d(val) = \frac{4}{7} \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-3} \rangle_d \Delta n_d, \quad (3.11)$$

ここで、 Δn_p と Δn_d は次のように定義されている。

$$\Delta n_p = \frac{1}{2}(n_x + n_y) - n_z \quad (3.12)$$

$$\Delta n_d = n_{z^2-y^2} + n_{xy} - \frac{1}{2}(n_{xz} + n_{yz}) - n_{x^2}. \quad (3.13)$$

Gd の場合、 $\langle r^{-3} \rangle_p$ は $\langle r^{-3} \rangle_d$ より 10 倍ほど大きいから、このことは波動関数が原子核近傍で r^l のように振る舞うことが原因である。そしてこの差が主に $V_{zz}^p(val)$ と $V_{zz}^d(val)$ の差に現われている。このようにして、希土類のような heavy ion の場合には、電場勾配 V_{zz} は原子核の近くで大きな振幅を持つ p 電子の異方性によって大部分が決められてしまう。このために V_{zz} の計算値は実験値との一致も A_2^0 に比べればずっとよく、結晶場の異方性が Gd 原子核上ではほぼ正しく計算で再現されていることがわかる。しかし、4f 電子の感じる異方的なポテンシャルである A_2^0 の場合は、原子核から約 1a.u. 付近のポテンシャルの異方性であるので、MT

球内の波動関数の p、d、f、g 成分や、さらに球の外の電荷にも大きく依存し、 V_{zz} とは違って FLAPW 法のような大変な計算を行う必要がある。

3.4 まとめ

この節では希土類-遷移金属間化合物の窒化による強い一軸磁気異方性の出現を解明するため、 $GdCo_5$ 、 $GdFe_{12}$ 、 $GdFe_{12}N$ 、 Gd_2Fe_{17} 、 $Gd_2Fe_{17}N_3$ の電子構造を FLAPW 法によって計算し、Gd サイトの 2 次 (最低次) の結晶場のパラメーター A_2^0 を計算した。そして、窒化によって A_2^0 が非常に大きくなり、それは窒化による体積の増大や原子位置の変化によるものではなく、窒素の化学的性質によるものであることを見出し、強い一軸磁気異方性の出現を説明することができた。しかし、 A_2^0 の計算値と実験値には大きな差が生じ、十分な精度で計算した $GdCo_5$ の場合でも計算値は実験値の 2 倍から 4 倍であり、Daalderop からも同様の結果を出している。1-12 系、2-17 系においても A_2^0 の計算値と実験値の差は大きい。 A_2^0 の計算と実験との間の不一致の原因については今のところはっきりとしたことは分からないが実験値のばらつきも大きく、どの位計算値に誤差があるのかもはっきりとは分からない状況であるのでより精密な測定がなされることを待ってから議論したい。

結晶場の異方性を調べるもう一つの方法として、Gd 原子核上の電場勾配 V_{zz} も計算した。 $GdCo_5$ の場合は Daalderop らの結果と同様に実験値の 2 倍程度であり、この差についてははっきりしたことは分からず、より多くの物質について系統的に調べる必要がある。1-12 系、2-17 系の計算結果から、窒化によって結晶場の異方性が増大していることがわかり、1-12 系の窒化物では実験がないので比較ができないが、2-17 系では窒化前後で計算値と実験値はよく合っている。

Gd サイト結晶場の異方性が電荷密度分布からどの様に決まっているのかを調べるために FLAPW 法によるバンド計算から電荷密度分布のマップを計算して調べた。その結果色々なことがわかった。まず、1-12 系、2-17 系の窒化物では、N は近くの Fe と非常に強く結合し、そのためその他の Fe-Fe 間結合が弱くなっていることを見出した。これは窒化によって窒素から遠い Fe の磁気モーメントが増加するという、第 2 章の結果と関係していると考えられる。次に Gd-N 間に強い結合状態ができ、Gd の周囲の電荷を N が引き付けているため、Gd サイト

トの結晶場の異方性が非常に大きくなることを見出した。また、窒化物でない GdCo_5 の場合、Gd は c 軸に垂直な面内では Co に密に取り囲まれ、 c 軸方向では隣の Gd との間に広い格子間領域があるために、Gd の周りの電荷密度分布には非常に大きな異方性が生じて、1-12 系、2-17 系の場合のような窒素の助けを必要とせずに A_2 が大きな負の値になることを見出した。

FLAPW 法によるバンド計算は非常に計算時間がかかって大変だが、電荷密度分布を計算してそれをマップとして見ることができ、窒化による Fe の結合状態の変化、結晶場の異方性の起源をわかりやすく視覚的に捕えることができるので、将来物質設計の様なことを考える場合には非常に有効であると思われる。

Chapter 4

Fe(Co) の 3d 電子による磁気異方性

4.1 はじめに

侵入型の化合物の磁気異方性は、前節で議論した希土類イオンによる部分が多くを占めるが、遷移金属の 3d 電子のスピ軌道相互作用による部分からの寄与もある。この量は遷移金属単体では一般に小さいが、金属多層膜 (Co/X ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)) などでは非常に大きくなる事が知られており、ごく最近になって第一原理的な計算によってそれがどの程度理解できるか、注目を集めている。しかし、まだ計算結果の定量的な吟味や磁気異方性の原因となるバンド構造の解析などはあまりなされておらず、これからの問題である。本論文においても、侵入型希土類遷移金属化合物の 3d 電子の磁気異方性の強化の可能性を探るための第一歩として、Co(単体)、 YCo_5 、 YFe_{12} と YFe_{12}N 、 YFe_{11}Ti と $\text{YFe}_{11}\text{TiN}$ 、 Y_2Fe_{17} と $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の 3d 電子による磁気異方性を、スピ軌道相互作用を取り入れた LMTO-ASA 法による計算から求めた。

4.2 計算方法

まず scalar-relativistic⁸⁵⁾な LMTO-ASA 法による計算でセルフコンシステントなポテンシャルを得た後、それをもとに次のようなスピン軌道相互作用のハミルトニアンを加えてもう一度 Kohn-Sham 方程式を解く。

$$H_{SO} = \frac{1}{2} \zeta(r) \mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\sigma} = c^{-2} \frac{1}{r} \frac{\partial v_{eff}(r)}{\partial r} \begin{pmatrix} l_x & l_y \\ l_y & -l_x \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

ここで、 c は光速で、

$$\begin{aligned} l_x &= l_x + il_y \\ l_y &= l_x - il_y \end{aligned} \quad (4.2)$$

である。格子定数、原子位置にはあとで述べる実験値を用い、原子球の半径は第3章の LMTO-ASA 法による計算と同じく、 $r_{MT}(R)/r_{MT}(Fe, Co) = 1.35$, $r_{MT}(N) = 0.1a$ に選んだ。基底関数は s, p, d 軌道関数までとった。なお、本論文ではスピン軌道相互作用の係数 $\zeta(r)$ もセルフコンシステントな各原子のポテンシャル $v_{eff}(r)$ から決めている。

3d 電子の磁気異方性エネルギーを計算するためには、結晶内でスピンの向きを変えたときの全エネルギーの変化分を計算する必要があるが、この量は例えば bcc-Fe, Ni では $1 \mu\text{eV}/\text{atom}$ 、hcp-Co で $60 \mu\text{eV}/\text{atom}$ 程度であり、一原子当たりの全エネルギー約 $40000 \text{eV}/\text{atom}$ に比べて非常に小さい。core 電子を固定した frozen core の近似を用いても、valence 電子からの寄与は $500 \text{eV}/\text{atom}$ もあり、磁気異方性エネルギーはこの $\sim 10^{-9}$ 程度でしかない。全エネルギーをこの精度で求めることは大変であるが、次式のようにエネルギー固有値の総和 (約 $10 \text{eV}/\text{atom}$) の差で全エネルギーの差を近似的に表し得ることが Daalderop ら⁸²⁾によって示されている (force theorem)。

$$\Delta E = \sum_{i,k}^{\text{occ}} \epsilon_{i,k}(c) - \sum_{i,k}^{\text{occ}} \epsilon_{i,k}(ab) \quad (4.3)$$

ここで、 i は状態、 k は第一ブリルアン域内の k 点を表し、 $\epsilon_{i,k}(c)$ 、 $\epsilon_{i,k}(ab)$ はそれぞれスピンの c 軸方向、 ab 面内方向を向いているときの電子のエネルギー固有値である。この定義だと ΔE が負のときに c 軸方向の一軸磁気異方性を示すことに

なり、式(3.1)の K_0 と、 $\Delta E = -K_0$ という関係がある。バンド構造のスピン軌道相互作用によるわずかな分裂に起因している、この小さなエネルギー差 ΔE を表すために、上式の和 (積分) をとるときに第一ブリルアン域内で非常にたくさんの k 点をとってエネルギー固有値を計算し、各 k 点を頂点とする最小単位の四面体で第一ブリルアン域内を分割し、線型に内挿することによって価電子数を 10^{-8} の精度まで正確に数えてフェルミエネルギーを決め、固有値エネルギーの和 (積分) をとった。そして、第一ブリルアン域の分割を徐々に増やしていき、よく収束した結果が得られるところまで計算した。このように磁気異方性エネルギーの計算では、第一ブリルアン域内で非常にたくさんの k 点をとってフェルミエネルギーを正確に決めなければならないため、計算時間が非常にかかる。対称性を極力利用するようにプログラムを改良するなどの努力もしたが、今回の計算結果を得るには2台のワークステーション (IBM Power station 350 など) を使って2~3か月間を要した。

4.3 計算結果と議論

4.3.1 磁気異方性エネルギー

YCo₅、1-12系、2-17系化合物は、基本的に hexagonal 的な結晶構造をしているので、まず計算のチェックのために hcp 構造の Co の磁気異方性エネルギーを計算した。図 4.1(p.112) で磁気異方性エネルギーと価電子数の関係を示した計算結果と、Daalderop ら⁸²⁾の同様の計算結果とを比較している。本論文も彼等も格子定数には実験値 (2.51Å) を使い、同じスピン軌道相互作用を取り入れた LMTO-ASA 法によって計算している。本論文の結果は磁気異方性エネルギーをユニットセル内 (Co2 個) の価電子数、Daalderop らの結果は Co1 個当たりの価電子数に対してプロットしており、(N_s, N_p, N_d) の数は計算した k 点による逆格子空間内の a, b, c 軸の分割数を示し、実験値は右端に矢印 (←exp.) で示し、縦の矢印は各物質のフェルミ準位を示す。フェルミ準位での磁気異方性エネルギーは最後の表 4.6(p.122) にまとめている。

すでに述べたように本論文の計算は LMTO-ASA 法の場合の基底関数に s, p, d 軌道を用いて計算し、f 軌道は入れていない。Daalderop らは本論文の最も精度の高い場合の (80, 80, 48) の逆格子空間の分割を用い、基底関数に s, p, d 軌道を用いた場合と s, p, d, f 軌道を用いた場合の計算を行っているが、s, p, d 軌道を用いた場合の計算結果は本論文の同じ (80, 80, 48) の場合の計算結果とよく一致しており、異なるプログラムを用いてもほぼ同じ計算結果が得られることを示している。(80, 80, 48) の分割の場合の本論文の計算結果 -0.051 meV/Co に対して、Daalderop らの s, p, d 軌道を用いた場合の計算結果は -0.04 meV/Co である。Daalderop ら⁸²⁾は図 4.2(p.113) の様に、磁気異方性エネルギーを逆格子空間を分割している四面体の体積の 2/3 乗に対してプロットするとよく直線にのることを見出し、外挿することによって分割数無限大の場合の値を推定し、それを -0.029 meV/Co としている。本論文の計算結果も同様に外挿すると -0.040 meV/Co で同程度の結果になり、これは実験値 (-0.065 meV/Co) の約半分の値であるが、磁気異方性の方向は実験結果を正しく予測している。

次に、表 3.2(p.74) の実験値の原子位置と格子定数を用いて、LMTO-ASA 法による計算を行い、YCo₅ の磁気異方性エネルギーの計算を行った。図 4.3(p.114) に計算した磁気異方性エネルギーをユニットセル内の価電子数の関数として示してある。フェルミ面の位置での磁気異方性エネルギーは、-0.026 meV/Co で、実験値 -0.76 meV/Co に比べて非常に小さい。Daalderop らも YCo₅ について磁気異方性エネルギーの計算を行っている。彼等の選んだ原子球半径は Y に対して 1.850Å, Co に対して 1.40Å であり、本論文で選んだ半径は Y に対して 1.89Å, Co に対して 1.40Å であり、原子球半径の選び方が若干違っている。彼等の計算では、スピン軌道相互作用による磁気異方性エネルギーは -0.1 meV/Co 程度であり、本論文の計算結果より 4 倍程大きいのがこれは彼等の計算では基底関数に s, p, d, f 軌道までとって計算しているためと思われる (本論文では s, p, d 軌道まで)。いずれにせよ、彼等の計算結果でも実験値 (-0.76 meV/Co) に比べると非常に小さい。彼等は更に Orbital Polarization という Hund の第 2 規則に相当する、軌道角運動量を強める効果を近似的に取り入れて計算することによって、実験値に近い値 (-0.6 meV/Co) が得られると主張している。しかし、f 軌道は hcp 構造の Co の場合では取り入れないで計算した方が実験に合うことや、彼等の Orbital Polarization の取り入れ方が第一原理からの計算と言えるかどうか問題である。そこで、本論文の計算ではそのような実験と一致させるための試みはしないで、計算と実験との不一致の解明については今後の課題としたい。ただし YCo₅ の場合、フェルミ準位付近で磁気異方性エネルギーが殆どゼロに近くなっているため、フェルミ準位が少し変われば、すなわちフェルミ準位付近の電子構造が少し変化すれば、計算値が大きく変化して実験程度のオーダーの磁気異方性エネルギーが得られる可能性がある。例えば価電子数がフェルミ準位より 1 個減った 47 個のところでは磁気異方性エネルギーは -0.3 meV/Co であり、実験値の半分程度の値になっている。よって、LMTO-ASA 法による電子構造の計算誤差によってたまたま磁気異方性エネルギーが小さくなっている可能性もある。

次に表 3.7 の実験で決められた原子位置と格子定数を用いて 1-12 系の YFe₁₂, YFe₁₂N について磁気異方性エネルギーの計算を行った。図 4.4(p.115) に磁気異

方性エネルギーを価電子数の関数とした計算結果を示してある。YFe₁₂とYFe₁₂Nの図を比較すると、両方ともフェルミ単位付近を中心とする谷ができており、そのためフェルミ単位の変化に対して磁気異方性エネルギーは安定になっている。また、フェルミ単位での磁気異方性エネルギーの計算値も窒化前後であまり変化しておらず、YFe₁₁Ti, YFe₁₁TiN_{0.8}の実験結果ともオーダーはよく合っている。しかし、Feの一部がTiなどで置き換わっている実際の試料に近い場合と調べるために、YFe₁₁TiとYFe₁₁TiNについても磁気異方性エネルギーの計算を行った。図4.5(116)にその結果をまとめてある。YFe₁₁TiとYFe₁₁TiNの図を比較すると、窒化前後で曲線の振る舞いの差が大きく、また実験結果との比較でも、YFe₁₂とYFe₁₂Nの場合よりもかえってずれてしまっている。実際にはTiは8iサイトの一部のFeとランダムに置き換わっているが、計算では周期性を持たせて計算していることなどが影響しているのかも知れない。またYFe₁₁TiとYFe₁₁TiNの計算結果では、フェルミ単位が曲線の谷のへりに位置しており、わずかな価電子数の変化でフェルミ単位での磁気異方性エネルギーが変化してしまうので、Tiの扱い方を変えれば大きく結果が変わる可能性もある。

次に表3.10に示した実験から決められた格子定数と原子位置を用いて、Y₂Fe₁₇, Y₂Fe₁₇N₃について磁気異方性エネルギーの計算を行い、結果を図4.6(p. 117)にまとめてある。フェルミ単位が曲線の山の頂点付近にきており、価電子数の変化に対して比較的安定で、実験結果ともよく一致しているといえる。

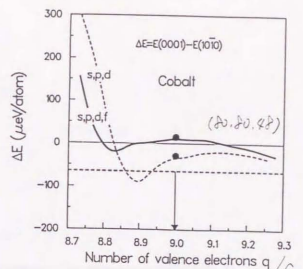


FIG. 3. $\Delta E^m(q)$ for Co, $n=9$. $g=n$ is indicated by an arrow. The dashed curve was obtained from a band structure calculated with an spd basis. The solid curve was obtained from a band structure calculated with an $spdf$ basis. The experimental value is shown as a horizontal dashed line. Converged calculated values are shown as solid circles.

Daalderop et al.

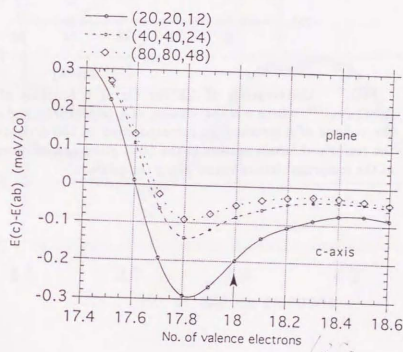


図 4.1: Co(hcp) の磁気異方性エネルギーと価電子数の関係

This work

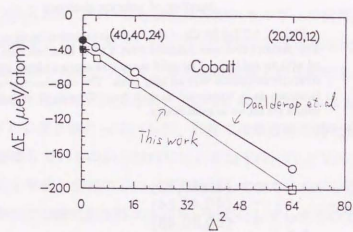


FIG. Convergence of ΔE for Co as a function of Δ^2 . $\Delta = (v/v_0)^{1/3}$, where v is the volume of a tetrahedron and v_0 is the volume of a tetrahedron corresponding to 160 divisions of the reciprocal lattice vectors in the (x,y) plane and 96 divisions of the reciprocal lattice vector along the z axis.

図 4.2: Co(hcp) の磁気異方性エネルギーの外挿。Daalderop らの図に本論文の結果を書き加えたもの。

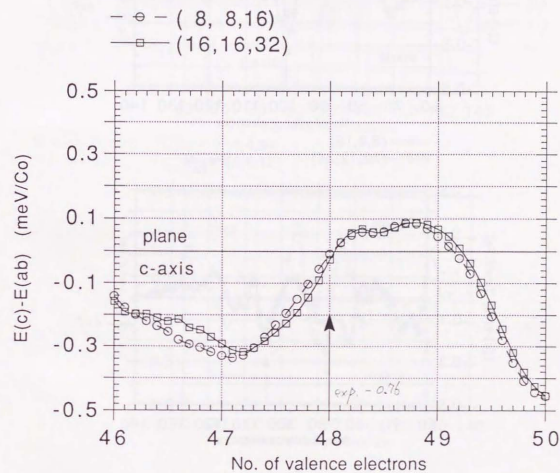


図 4.3: YCo_5 の磁気異方性エネルギーと価電子数の関係

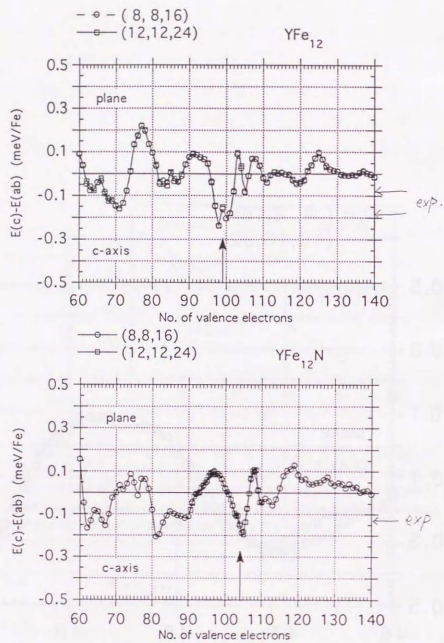


図 4.4: YFe_{12} 、 $YFe_{12}N$ の磁気異方性エネルギーと価電子数の関係

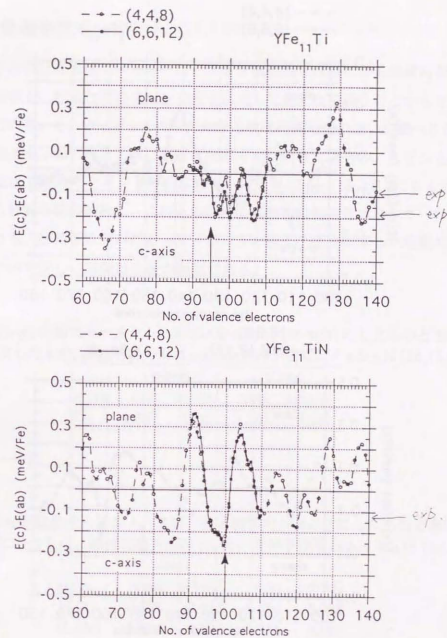


図 4.5: $YFe_{11}Ti$ 、 $YFe_{11}TiN$ の磁気異方性エネルギーと価電子数の関係

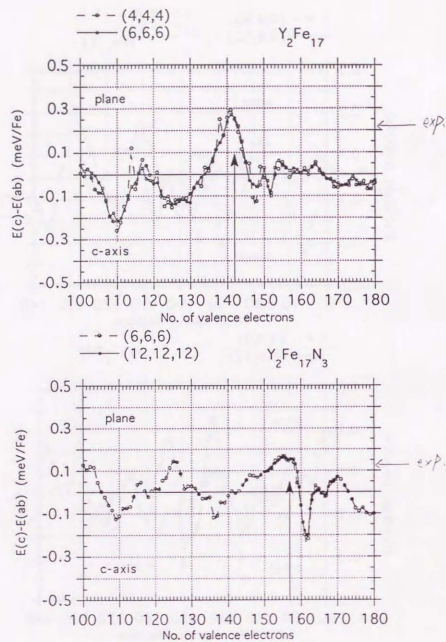


図 4.6: Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}N_3$ の磁気異方性エネルギーと価電子数の関係

4.3.2 軌道磁気モーメント

3d 電子の磁気異方性エネルギーは、スピン軌道相互作用による軌道角運動量の復活の程度が、結晶内でのスピンの向きに対してわずかに違うことから生じていると思われる。そこでスピンの向きに対する軌道角運動量の違いを調べるため、スピンの向きを c 軸方向と c 軸に垂直な面内方向に向けた場合の、スピンと軌道角運動量による磁気モーメントの計算結果を表 4.1-4.5 (p.118-121) にまとめた。残念ながら計算時間の制約上、これらの計算では先程の異方性エネルギーの計算の場合よりも、逆格子空間内にとったメッシュが粗く、充分収束した定量的な結果ではないので詳しい解析は今後の課題である。

表 4.1: Co(hcp)の磁気モーメント。スピンを c 軸方向 (c-axis) にしたものと面内方向 (plane) にしたもの。磁化容易方向は c-axis。逆格子空間のメッシュは (16,16,10)。

atom	c-axis		plane	
	spin	orbital	spin	orbital
Co	1.667	0.087	1.667	0.080

表 4.2: YCo_5 の磁気モーメント。スピンを c 軸方向 (c-axis) にしたものと面内方向 (plane) にしたもの。磁化容易方向は c-axis。逆格子空間のメッシュは (4,4,8)。

atom	c-axis		plane	
	spin	orbital	spin	orbital
Y(1a)	-0.393	0.022	-0.394	0.008
Co(2c)	1.326	0.124	1.325	0.101
Co(3g)	1.551	0.116	1.552	0.099

スピンの向きの変化に対して、スピン磁気モーメントは殆ど変化していないが、軌道磁気モーメントはある程度サイトによって変化している。窒化物以外の Co(hcp)、 YCo_5 、 $YFe_{11}Ti$ 、 YFe_{12} 、 Y_2Fe_{17} では、磁化容易方向にスピンを向けたときの方が、各 Fe(Co) 原子の軌道磁気モーメントが $0.001 \sim 0.01 \mu_B$ 程度例外なく

大きくなっている。これは、軌道角運動量が大きいほどスピン軌道相互作用によってエネルギーを得るためと解釈することができる。しかし、窒化物 $YFe_{11}TiN$ 、 $YFe_{12}N$ 、 $Y_2Fe_{17}N_3$ の結果では、磁化容易方向にスピンを向けても原子によって軌道磁気モーメントは増えたり減ったりしており、窒化物以外で見られた傾向がはっきりとは見られない。これには窒化による電子状態の変化が影響しているものと思われるが、はっきりしたことはまだ分からない。また、軌道モーメントの実験値はあまりなく、bcc-Fe($0.08\mu_B$)、hcp-Co($0.14\mu_B$)⁸⁴⁾の実験データはあるが、今回計算した化合物については見つからなかった。hcp-Coの場合で比較すると、計算値は実験値の約半分であり、磁気異方性エネルギーの計算値が実験値の約半分であることとよく一致している。しかし、このような計算についての定量的な解析は今後の課題としたい。

表 4.3: YFe_{12} と $YFe_{12}N$ の磁気モーメント(μ_B)。スピンを c 軸方向 (c -axis) にしたものと面内方向 (plane) にしたもの。磁化容易方向は c -axis。逆格子空間のメッシュは (4,4,8)。

atom	YFe_{12}				$YFe_{12}N$			
	c-axis		plane		c-axis		plane	
	spin	orbital	spin	orbital	spin	orbital	spin	orbital
Y(2a)	-0.401	0.000	-0.403	-0.005	-0.348	0.001	-0.348	0.003
Fe(8f)	1.557	0.037	1.552	0.026	2.253	0.049	2.256	0.037
Fe(8i)	2.323	0.065	2.318	0.054	2.630	0.058	2.630	0.058
Fe(8j)	2.111	0.058	2.105	0.050	2.001	0.031	2.011	0.045
N(2b)	-	-	-	-	0.120	0.003	0.120	0.002

表 4.4: $YFe_{11}Ti$ と $YFe_{11}TiN$ の磁気モーメント(μ_B)。スピンを c 軸方向 (c -axis) にしたものと面内方向 (plane) にしたもの。磁化容易方向は c -axis。逆格子空間のメッシュは (4,4,8)。

atom	$YFe_{11}Ti$				$YFe_{11}TiN$			
	c-axis		plane		c-axis		plane	
	spin	orbital	spin	orbital	spin	orbital	spin	orbital
Y(2a)	-0.380	0.001	-0.380	-0.004	-0.286	0.004	-0.285	0.003
Fe(8f)	1.429	0.032	1.430	0.028	2.097	0.051	2.099	0.045
Fe(8i)	-0.637	0.010	-0.636	0.007	-0.757	0.010	-0.758	0.014
Ti(8i)	2.061	0.052	2.060	0.051	2.428	0.056	2.428	0.066
Fe(8j)	1.946	0.057	1.947	0.051	1.831	0.037	1.831	0.049
N(2b)	-	-	-	-	0.085	0.003	0.085	0.002

表 4.5: Y_2Fe_{17} と $Y_2Fe_{17}N_3$ の磁気モーメント (μ_B)。スピンを c 軸方向 (c -axis) にしたものと面内方向 (plane) にしたもの。磁化容易方向は plane。逆格子空間のメッシュは (4,4,4)。

atom	Y_2Fe_{17}				$Y_2Fe_{17}N_3$			
	c-axis		plane		c-axis		plane	
	spin	orbital	spin	orbital	spin	orbital	spin	orbital
Y(6c)	-0.383	-0.002	-0.383	-0.002	-0.230	0.005	-0.230	0.005
Fe(6c)	2.476	0.064	2.478	0.069	1.609	0.013	1.609	0.013
Fe(9d)	1.341	0.025	1.342	0.033	1.388	0.010	1.388	0.010
Fe(18f)	2.000	0.052	1.996	0.059	1.144	0.007	1.144	0.008
Fe(18h)	1.934	0.045	1.936	0.058	1.339	0.013	1.339	0.009
N(9e)	-	-	-	-	0.055	0.000	0.055	0.000

4.4 まとめ

表 4.6 に 3d 電子のスピ軌道相互作用による磁気異方性エネルギーの計算結果と実験結果をまとめた。結論としては第一原理からの計算により、これらの物質について磁気異方性の方向については実験結果を充分良く予測することができ、その大きさについても YCo_5 の場合を除けばオーダーはよく合っている。以上の計算により、侵入型希土類遷移金属化合物のような、かなり複雑な結晶構造の化合物について、今後新しい強磁性材料を開発しようとする場合、第一原理からの計算によって、このような 3d 電子のスピ軌道相互作用に起因する磁気異方性エネルギーを予測することも充分に可能であることが確かめられた。今後の課題としては、希土類元素を含まない Fe の窒化物 ($Fe_{16}N_2$ では約 $3\mu_B/Fe$ という信じられないような巨大磁気モーメントをもつという実験結果が報告されている。) について、窒素だけの効果で大きな一軸磁気異方性を発現させる可能性がないかどうかを第一原理からの計算によって探っていきたいと考えている。

表 4.6: 磁気異方性エネルギー ($\Delta E = -K_0$) の計算結果と実験結果の比較。 ΔE の単位は $meV/(Co \text{ or } Fe)$ 。 $\Delta E > 0$ のとき面内 (c 軸に垂直)、 $\Delta E < 0$ のとき一軸 (c 軸に平行) 磁気異方性を持つ。Co の計算結果は外挿値で、括弧内の値は Daalderop らによるもの。

	$\Delta E(\text{cal})$	$\Delta E(\text{exp})[\text{Ref.}]$
Co(hcp)	-0.040(-0.029)	-0.065[83]
YCo_5	-0.026	-0.76[80]
YFe_{12}	-0.152	-
$YFe_{12}N$	-0.146	-
$YFe_{11}Ti$	-0.038	-0.08[51], -0.18[49]
$YFe_{11}TiN$	-0.244	-0.13[49] ^{a)}
Y_2Fe_{17}	0.256	0.22[81]
$Y_2Fe_{17}N_3$	0.151	0.13[73] ^{b)}

^{a)} for $YFe_{11}TiN_{0.8}$

^{b)} for $Y_2Fe_{17}N_{2.3}$

Chapter 5

結論

本研究では、侵入型希土類遷移金属化合物 $RFe_{11}TiX$ ($X=N, C$)、 $R_2Fe_{17}X_3$ ($X=N, C$) の窒化 (炭化) による磁気的性質の著しい向上を第一原理からの計算によって理解することを目的として、各種の局所密度近似に基づくバンド計算を行い理論的な考察を与えた。具体的な内容と成果は以下の通りである。

1) YFe_{12} 、 $YFe_{12}X$ ($X=E$ (空孔), N, C, B)、 Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}X_3$ ($X=E, N, C, B$) の電子構造を、LMTO-ASA 法によるバンド計算で格子定数、各原子のスピンの磁気モーメントなどを系統的に調べた。格子定数を「全エネルギー=最小」から理論的に決め、窒化 (炭化) による格子の膨張と磁化の増大の両方が計算から定量的に満足のいく程度に理解できることを示し、磁化の増大には格子の膨張の他に、窒素や炭素の 2p バンドと周りの原子との混成が、磁性を強化する上で大きく貢献していることを見出した。まず、Y の 4d バンドとの混成によって一軸磁気異方性の出現に大きく寄与しているがこれについては後の FLAPW 法による計算で詳しく調べた。次に Fe の 3d バンドとの混成の性質が、minority-spin state と majority-spin state で違うことが磁気モーメントの増大に寄与している。minority-spin state では非占有な部分の 3d バンドの中央付近に結晶中に広がった反結合状態ができて非占有な部分の 3d バンドを押し上げ、結果的に Fe の交換相互作用を強めて磁気モーメントの増大に寄与している。majority-spin state では 3d バンドの上端付近に侵入イオンの周りに局在した反結合状態ができて、この状態が N の場合はフェルミレベルの直下にできて近くの Fe の磁気モーメントをあ

まり減らさずに済むが、C, B の場合はフェルミレベルの上に行けるので、N の場合より近くの Fe の磁気モーメントが減ってしまう。このため、N が磁気モーメントの増大に最も効果的であることを示した。

また、結果的に侵入原子から遠い Fe では majority-spin state が完全に占有され、Co の様な strong ferro の状態になり、これがキュリー温度の上昇に貢献しているのではないかとと思われる。

2) $GdCo_5$ 、 $GdFe_{12}$ 、 $GdFe_{12}N$ 、 Gd_2Fe_{17} 、 $Gd_2Fe_{17}N_3$ の電子構造を最も精度の高いバンド計算法である FLAPW 法によって計算し、得られた電荷密度分布から Gd サイトの結晶場のパラメーター A_2^0 を計算し、1-12 系、2-17 系物質においては初めて定量的といえる評価を与えた。そして窒化によって A_2^0 が大きく増大し、強い一軸磁気異方性が現われることを示した。しかし、 A_2^0 の計算値そのものは実験値よりも大きめになり、その差については実験値のばらつきも大きいのでよく分からず、詳しい実験結果を待ってから議論したい。さらに計算した電荷密度分布を等高線図にして調べ、次の様なことを発見した。窒化によって Gd-N 間に Gd-Fe 間にはなかった強い結合状態ができ、この結合電子雲に電子が集まって、Gd サイトの結晶場の異方性が大きく増大することが分かった。また、Fe-N 間に非常に強い結合ができて Fe-N 間に電子が集まり、このため Fe-Fe 間結合が弱くなっている様子がわかり、このため N から遠い Fe では周りから孤立化して磁気モーメントが増えると考えられる。また、窒化などに頼らずとも大きな一軸磁気異方性を持っている $GdCo_5$ においては、その原因が Gd の周りの c 軸方向には広い格子間領域があるために電荷密度が非常に低くなり、c 軸に垂直な面内では Co に密に取り囲まれて電荷密度が一様に高くなっているためであることが分かった。

このように計算した電荷密度分布図を見れば電荷分布の異方性から A_2^0 の大きさの傾向は大体わかり、また、各原子の結合の様子なども非常によくわかるので、FLAPW 法による計算は将来物質設計のようなことに有効であると思われる。

3) Fe の 3d 電子に起因する磁気異方性も調べるため、スピン軌道相互作用のハミルトニアンを加えた LMTO-ASA 法による計算を行い、磁気異方性エネルギー

ギーを計算した。磁気異方性の方向については実験結果を正しく説明し、その大きさについてもほぼ同程度の結果が得られることがわかった。そして、窒化がそれ程影響を与えていないという結論は実験事実と一致する。磁化容易軸がなぜ計算結果のような方向を向くかということについては、詳しいバンド構造の解析をする余裕がなかったので今後の課題としたい。

以上により、この種の化合物の窒化による体積の増大と磁化の増大、強い一軸磁気異方性の出現については定量的にも満足のいく結果が得られたと思われる。

Chapter 6

付録

6.1 1-12系化合物 YFe_{12} , $YFe_{12}X$ ($X=E$ (空孔), N, C, B) についての LMTO-ASA 法による計算結果の補足

第2章で1-12系化合物 YFe_{12} , $YFe_{12}X$ ($X=E$ (空孔), N, C, B) について LMTO-ASA 法によって電子構造の計算を行ったが、そのとき取り上げなかった磁化を格子定数の関数として示した図、各原子の状態密度曲線図、電荷とスピン磁気モーメントの相関を示した図を次のページから示す。また、状態密度曲線の図で、 X から最も近いのは $8j$ サイトの Fe で (0.224 a の距離)、 $X=N, C, B$ の場合、 X の $2p$ 軌道との強い混成が見られる。そして、次に近いのが $8f$ サイトの Fe で (0.380 a の距離)、 X の侵入によるスピン分極の増加が最も大きい。 X から最も離れているのが $8i$ サイトの Fe である (0.455 a の距離)。また、 N の $2p$ バンドを見ると、磁気モーメントの増大に寄与した anti-bonding state が 2-17 系の結果よりも鮮明に現われている。各原子の電荷とスピン磁気モーメントの計算値は、第2章の表 2.8、2.9 にすでにまとめた。

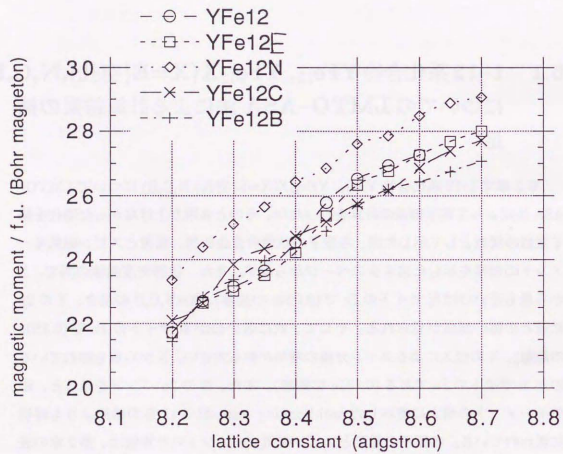


図 6.1: YFe_{12} 、 YFe_{12}X ($\text{X}=\text{E}, \text{N}, \text{C}, \text{B}$) の formula unit 当たりの磁化の計算結果と、格子定数 a との関係。

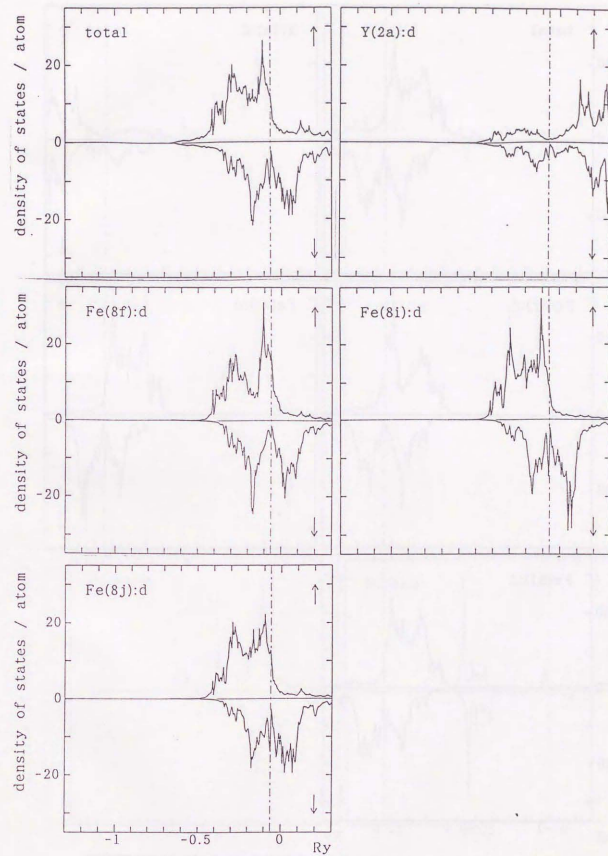


図 6.2: YFe_{12} の total の状態密度と各原子の d バンドの状態密度。

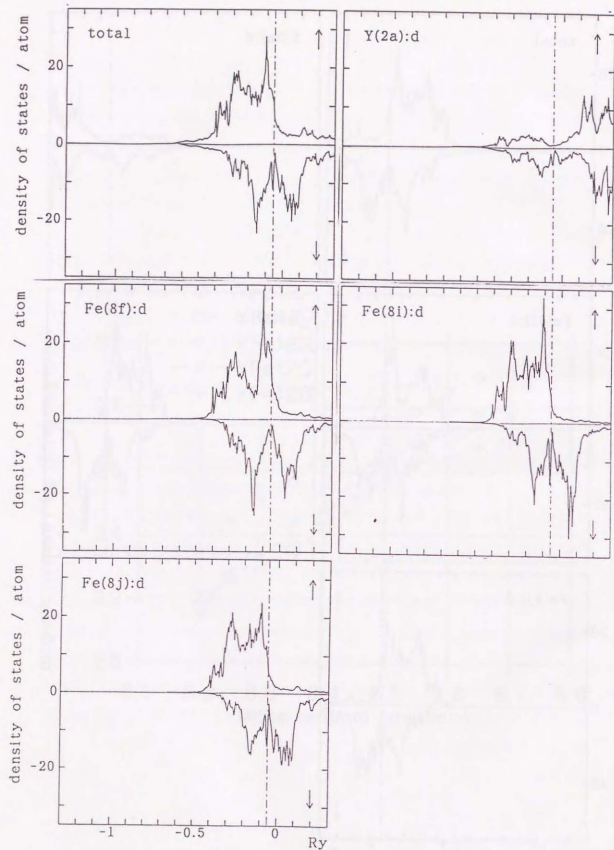


図 6.3: $YFe_{12}E$ の total の状態密度と各原子の d(p) バンドの状態密度。

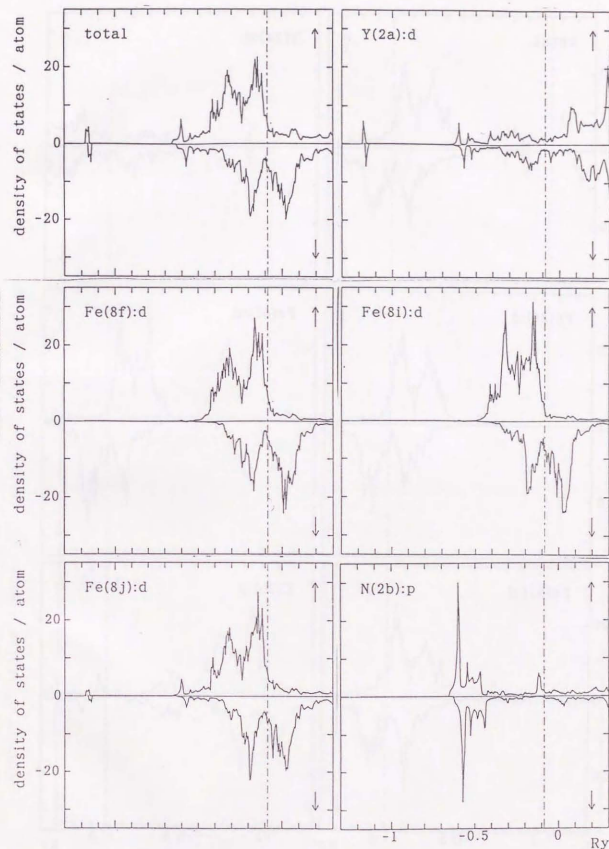


図 6.4: $YFe_{12}N$ の total の状態密度と各原子の d(p) バンドの状態密度。N の 2p バンドを見ると、Fe の 3d バンドとの anti-bonding state がはっきり現われている。

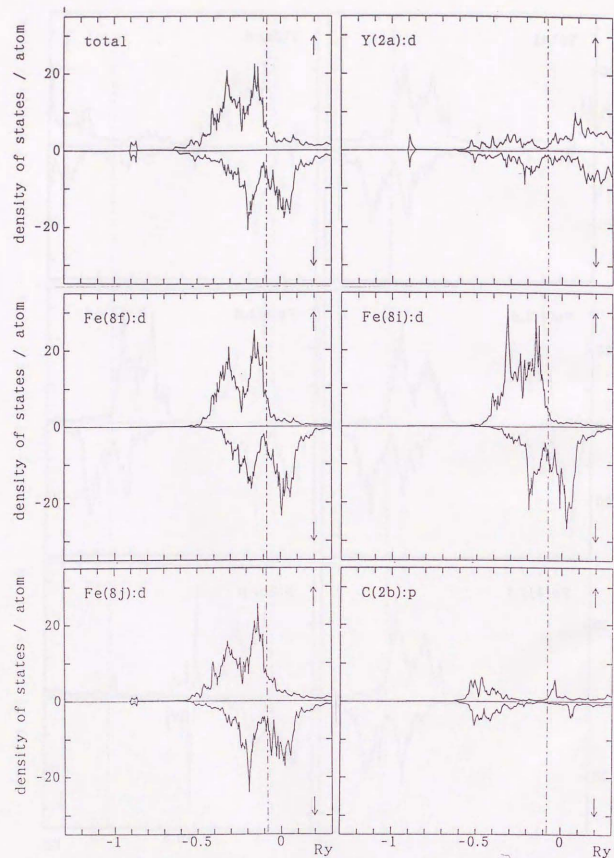


図 6.5: YFe_{12}C の total の状態密度と各原子の d(p) バンドの状態密度。

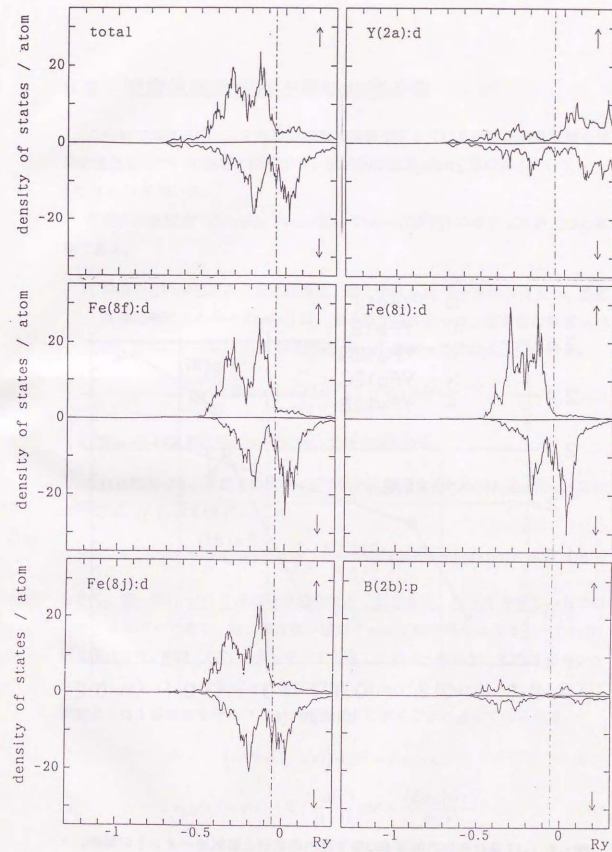


図 6.6: YFe_{12}B の total の状態密度と各原子の d(p) バンドの状態密度。

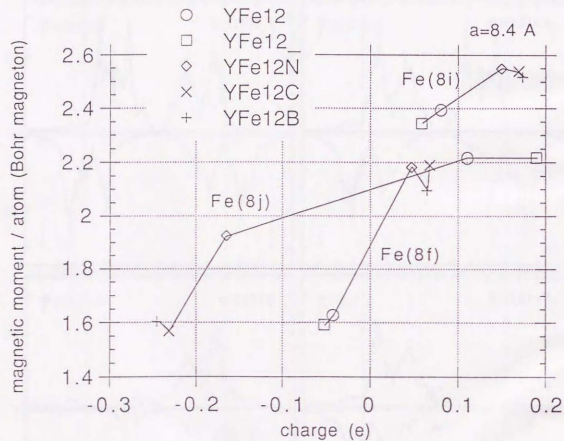


図 6.7: 1-12 系化合物の各原子の原子球内の電荷と磁気モーメントの関係。

6.2 密度汎関数理論と局所密度近似

この節では現在のバンド計算の理論的基礎となっている密度汎関数理論と局所密度近似について簡単に説明する。単位系には Rydberg 単位系 ($e^2 = 1, m = 1/2, \hbar = 1$) を用いる。

密度汎関数理論²⁹⁾(Density Functional Theory(DFT)) の骨子は次の二つの事柄である。

- i) 縮退のない多電子系の基底状態は 1 電子密度 $n(\mathbf{r})$ で一意に決まり、基底状態の全エネルギー $E[n(\mathbf{r})]$ は、原子核からのクーロン場を含む外場 $v(\mathbf{r})$ と、外場によらない $n(\mathbf{r})$ の汎関数 $F[n(\mathbf{r})]$ を使って次のようにかける。

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (6.1)$$

- ii) $E[n(\mathbf{r})]$ は基底状態の $n(\mathbf{r})$ に対して最小値をとる。

これらに基づき、多電子問題を一電子問題に還元するための Kohn-Sham 方程式³⁰⁾では、(6.1) 式中の $F[n(\mathbf{r})]$ を、

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (6.2)$$

とかく。第一項は $n(\mathbf{r})$ を基底状態の密度としたときの、相互作用のない系での運動エネルギーであり、第二項は電子間のクーロン相互作用エネルギーであり、第三項は交換、相関 (XC) エネルギーである。このような系が、有効外部ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ によって実現されるとすれば、 $T_s[n(\mathbf{r})]$ 、 $E[n(\mathbf{r})]$ 、 $n(\mathbf{r})$ は、以下に示すような 1 体問題をセルフコンシステントに解くことによって得られる。

$$[-\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (6.3)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (6.4)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (6.5)$$

ただし、 N 電子系を扱っているとして、(6.5) 式での和は ε_i の小さい順に N 個の状態について行う。そして、 $T_s[n(\mathbf{r})]$ に対して

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6.6)$$

の式を用いることによって、全エネルギーが(6.1)(6.2)式で与えられる。 ε_i は、全エネルギーを $\psi_i(\mathbf{r})$ について極小にするときに用いるラグランジュの未定係数であり、本来物理的意味はないが、軌道エネルギーとして位置づけられている。この点は色々と議論の多い問題であるが、角度分解光電子分光で求められるバンドエネルギーと、多くの場合よい一致を示しているため、ここではこれ以上立ち入らないことにする。

Kohn-Sham 方程式における $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ にはすべての多体効果が押し込められている。これをどのように扱うかが問題となるが、DFT によるとこの項は外場によらないことが保証されている。そこで、この項を

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6.7)$$

と表し、密度が n の一様電子ガスについて解かれた $\varepsilon_{XC}(n)$ を用いることが、局所密度近似 (Local Density Approximation (LDA)) と呼ばれるものである。また、スピン偏極の自由度も取り入れたものについては局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation (LSDA)) と呼ばれる。 $\varepsilon_{XC}(n)$ については、数種類の代表的なものがあるが、それらの間の差はあまりない。本研究では、Janak、Moruzzi、Williams³¹⁾によるものを用いた。局所密度近似の不十分な点はさかんに議論され、それを改良しようという多くの試みがなされているが、それらについては他の文献を参照されたい。³²⁻³⁴⁾

この局所密度近似に基づく数々のバンド計算法があるが、本研究で用いた具体的な計算法は、各章で述べた。

Chapter 7

謝辞

本研究を行うにあたって、多くの方々のご指導とご協力を頂きましたことを、ここに深く感謝いたします。

指導教授の浅野播郎先生には、修士課程より、計算法から研究の進め方、論文作成まであらゆる面でご指導頂きました。ここに感謝の意を表します。

鹿児島大学の石田尚治先生、藤井伸平氏には、貴重なご意見を頂きました。

広島大学の藤井博信先生には、実験結果について貴重なご説明を頂きました。

東京大学教養学部物理教室の皆様からは暖かい励ましのお言葉を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura: J. Appl. Phys. **55**(1984)2083.
- [2] A.E. Ray and K.J. Strnat: IEEE Trans. Magn. **8**(1972)514.
- [3] B.P. Hu and S.G. Zhong: Acta Phys. Sinica **35**(1986)352.
- [4] R. Mens: J. Magn. Magn. Mat. **61**(1986)24.
- [5] K.H.J. Buschow and T.H. Jacobs: Intermag '90, Brighton, (1990)
- [6] Hubo-Ping and J.M.D. Coey: J. Less-Common Met. **142**(1988)295.
- [7] J.M.D. Coey and Hong Sun: J. Magn. Magn. Mat. **87**(1990)L251.
- [8] M. Katter, J. Wecker, L. Schultz, and R. Grössinger: J. Magn. Magn. Mat. **92**(1990)L14.
- [9] 今井 秀秋、入山 恭彦: 公開特許広報平 2-57663.
- [10] H. Nagata and H. Fujii: J.J. Appl. Phys. **30**(1991)L367.
- [11] Ying-chang Yang, Xiao-dong Zhang, Lin-shu Kong, Qi Pan, and Sen-lin Ge: Solid State Commun. **78**(1991)317.
- [12] 佐久間 昭正: 日本金属学会会報 第 31 卷 第 11 号 (1992)999.
- [13] P.H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai, and H. Ebert: J. Magn. Magn. Mat. **100**(1991)241.
- [14] 小室又洋、小園裕之、華園雅信、杉田 愼: 日本応用磁気学会誌、**14**(1990)701.
- [15] Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono, and M. Hana-zono: J. Appl. Phys. **70**(1991)5977.
- [16] T.K. Kim and M. Takahashi: Appl. Phys. Lett. **20**(1972)492.
- [17] A. Sakuma: J. Magn. Magn. Mat. **102**(1991)127.
- [18] A. Sakuma: J. Phys. Soc. Jpn. **60**(1991)2007.
- [19] S. Ishida, K. Kitawatase, S. Fujii, and S. Asano: J. Phys. Condens. Matter **4**(1992)765.
- [20] J. Kanamori: Prog. Theor. Phys. Suppl. **101**(1990)1.
- [21] S.S. Jaswal, W.B. Yelon, G.C. Hadjipanayis, Y.Z. Wang and D.J. Sellmyer, Phys. Rev. Lett.: **67**(1991)644.
- [22] Xue-Fu Zhong and W.Y. Ching: Phys. Rev. **B40**(1989)5292.
- [23] R. Coehoorn: J. Magn. Magn. Mat. **99**(1991)55.
- [24] K. Hummler and M. Fähnle: Phys. Rev. **B45**(1992)3161.
- [25] M. Richter, P.M. Oppeneer, H. Eschrig and B. Johansson: Phys. Rev. **B46**(1992)13919.
- [26] G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly and M.F.H. Schuurmans: J. Magn. Magn. Mat. **104-107**(1992)737.
- [27] R. Coehoorn and G.H.O. Daalderop: J. Magn. Magn. Mat. **104-107**(1992)1081.
- [28] P. Mohn and E.P. Wohlfarth: J. Phys. **F17**(1987)2421.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**(1964)B864.

- [30] W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140**(1965)A1133.
- [31] J.F. Janak, V.L. Moruzzi and A.R. Williams: Phys. Rev. **B12**(1975)1257.
- [32] *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, ed. by S. Lundqvist and N.H. March (Plenum, 1983).
- [33] J. Callaway and N.H. March: Solid State Physics **38**136 (Academic Press, 1984)
- [34] 浜田典昭、大西橋平: 日本物理学会誌 第40卷第11号(1985)842.
- [35] 寺倉清之、浜田典昭: 固体物理 第19卷第8号(1984)448.
- [36] O.K. Andersen: Phys. Rev. **B12**(1975)3060.
- [37] A.R. Williams, J. Kübler, and C.D. Gelatt, Jr.: Phys. Rev. **B19**(1979)6094.
- [38] T. Takeda and J. Kübler: J. Phys. **F9**(1979)661.
- [39] J.W. Davenport: Phys. Rev. **B29**(1984)2896.
- [40] H.L. Skriver: *The LMTO Method*, ed. M. Cardona, P.Fulde, and H.-J. Queisser (Springer, Berlin, 1984) Vol.41.
- [41] H. Krakauer, M. Posternak, and A.J. Freeman: Phys. Rev. **B19**(1979)1706.
- [42] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman: Phys. Rev. **B24**(1981)864.
- [43] M. Weinert, E. Wimmer, and A.J. Freeman: Phys. Rev. **B26**(1982)4571.
- [44] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann: Phys. Rev. **B28**(1983)4227.
- [45] K.W.H. Stevens: Proc. Phys. Soc. **A65**(1952)209.

- [46] M.T. Hutchings: in *Solid State Physics*, vol. **16**, eds. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964). p.227.
- [47] R.Coehoorn: Phys. Rev. **B39**(1989)13072.
- [48] Hong Sun, M.Akayama, K. Tatami, and H. Fujii: Physica **B183**(1993)33.
- [49] Qi-nian Qi, Y.P. Li, and J.M.D. Coey: J.Phys.:Condens.Matter **4**(1992)8209.
- [50] R. Coehoorn, C.J.M. Denissen, and R. Eppenga: J.Appl.Phys. **69**(1991)6222.
- [51] Ying-chang Yang, Hong Sun, Lin-shu Kong, Ji-lian Yang, Yong-fan Ding, Bei-sheng Zhang, Chun-tang Ye, Lan Jin, and Hui-ming Zhou: J. Appl. Phys. **64**(1988)5968.
- [52] Ying-chang Yang, Xiao-dong Zhang, Lin-shu Kong, Qi Pan, Sen-lin Ge, Jin-lian Yang, Yong-fan Ding, Bai-sheng Zhang, Chun-tang Ye, and Lan Jin: Solid State Commun. **78**(1991)313.
- [53] Ying-chang Yang, Xiao-dong Zhang, Sen-lin Ge, Qi Pan, Lin-shu Kong, Hailin Li, Ji-lian Yang, Bai-sheng Zhang, Yong-fan Ding, and Chun-tang Ye: J.Appl.Phys.**70**(1991)6001.
- [54] Gary J. Long, O.A. Pringle, F. Grandjean, W.B. Yelon, K.H.J. Buschow: J. Appl. Phys. **74**(1993)504.
- [55] R.B. Helmholtz, K.H.J. Buschow: J. of the Less-Common Met.**155** (1989)15.
- [56] F. Lihl, J.R. Ehold, H.R. Kirchmayr, and H.D. Wolf: Acta Physica Austriaca **30**(1969)164.
- [57] K. Ohashi, Y. Tawara, R. Osuji, J. Sakurai and Y. Komura: J. Less-Common Met. **139**(1988)L1.

- [58] J.M.D. Coey, Y. Otani, H. Sun, and D.P.F. Hurley: IEEE Transl. J. Magn. Jpn **7**(1992)613.
- [59] O. Isnard, S.Miraglia, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, J. Pannetier: Phys. Rev. **B45**(1992)2920.
- [60] S.S. Jaswal, W.B. Yelon, G.C. Hadjipanayis, Y.Z. Wang, and D.J. Sellmyer: Phys. Rev. Lett. **67**(1991)644.
- [61] G. Zouganelis, M.Anagnostou, D. Niarchos: Solid State Commun. **77**(1991)11.
- [62] Qi-nian Qi, Hong Sun, R. Skomski, and J.M.D. Coey: Phys. Rev. **B45**(1992)12278.
- [63] M.S.S. Brooks, O. Eriksson, and B. Johansson: J. Phys.: Condens. Matter **1**(1989)5861.
- [64] M. Yamada, H. kato, H. Yamamoto, and Y. Nakagawa: Phys. Rev. **B38**(1988)620.
- [65] Zhao Tie-song, Jin Han-min, Guo Guang-hua, Han Xiu-feng, and Chen Hong: Phys. Rev. **B43**(1991)8593.
- [66] K.H.J. Buschow, A.M. van Diepen, and H.W. de Wijn: Solid State Commun. **15**(1974)903.
- [67] R.J. Radwanski: J. Magn. Magn. Mat. **62**(1986)120.
- [68] S.G.Sankar, V.U.S. Rao, E. Segal and W.E. Wallace, W.G.D. Frederik, and H.J. Garrett: Phys. Rev. **B11**(1975)435.
- [69] Ying-chang Yang, Xiao-dong Zhang, Sen-lin Ge, Qi Pan, Lin-shu Kong, Hailin Li, Ji-lian Yang, Bai-sheng Zhang, Yong-fan Ding and Chun-tang Ye: J. Appl. Phys. **70**(1991)6001.
- [70] H.S. Li and J.M.D. Coey: *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 6, ed. K.H.J. Buschow (Amsterdam: North-Holland, 1991) p.1.

- [71] D.P.F. Hurley and J.M.D. Coey: J. Phys.: Condens. Matter **4**(1992)5573.
- [72] Hong-Shuo Li and J.M. Cadogan: Solid State Commun. **80**(1991)905.
- [73] Y. Otani, D.P.F. Hurley, H. Sun, and J.M.D. Coey: J. Appl. Phys. **69**(1991)5584.
- [74] J.M.D. Coey, H. Sun and D.P.F. Hurley: J. Magn. Magn. Mat. **101**(1991)310.
- [75] H. Kato, M. Yamada, G. Kido, Y. Nakagawa, T. Iriyama, and K. Kobayashi: J. Appl. Phys. **73**(1993)6931.
- [76] F.J. Steenwijk, H.Th. Lefever, R.C. Thiel and K.H.J. Buschow: Physica **92B**(1977)52.
- [77] K.H.J. Buschow, D.B. de Mooij, M. Brouha, H.M.A. Smit and R.C. Thiel: IEEE Trans. Magn. **24**(1988)1611.
- [78] M.W. Dirken, R.C. Thiel, R. Coehoorn, T.H. Jacobs and K.H.J. Buschow: J. of Magn. Magn. Mat. **94**(1991)L15-L19.
- [79] R. Coehoorn, K.H.J. Buschow, M.W. Dirken, and R.C. Thiel: Phys. Rev. **B42**(1990)4645.
- [80] J.M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu: J. Appl. Phys. **52**(1981)2079.
- [81] M.T. Averbuch-Pouchot, R. Chevalier, J. Deportes, B. Kebe, R. Lemaire: J. Magn. Magn. Mat. **68**(1987)190.
- [82] G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly, and M.F.H. Schuurmans: Phys. Rev. **B41**(1990)11919.
- [83] D.M. Paige, B. Szpunar, and B.K. Tanner: J. Magn. Magn. Mat. **44** (1984)239.

[84] M.B. Stearns, in *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by H.P.J. Wijn (Springer-Verlag, Berlin, 1986), Group 3, Vol. 19, Pt. a; D. Bonnenberg, K.A. Hempel, and H.P.J. Wijn, *ibid.*

[85] D.D. Koelling and B.N. Harmon: *J. Phys.* C10(1977)3107.

