

磁気コンプトン散乱＋磁化率測定と電子状態計算による 希土類磁石のスピン・軌道磁気モーメントの評価

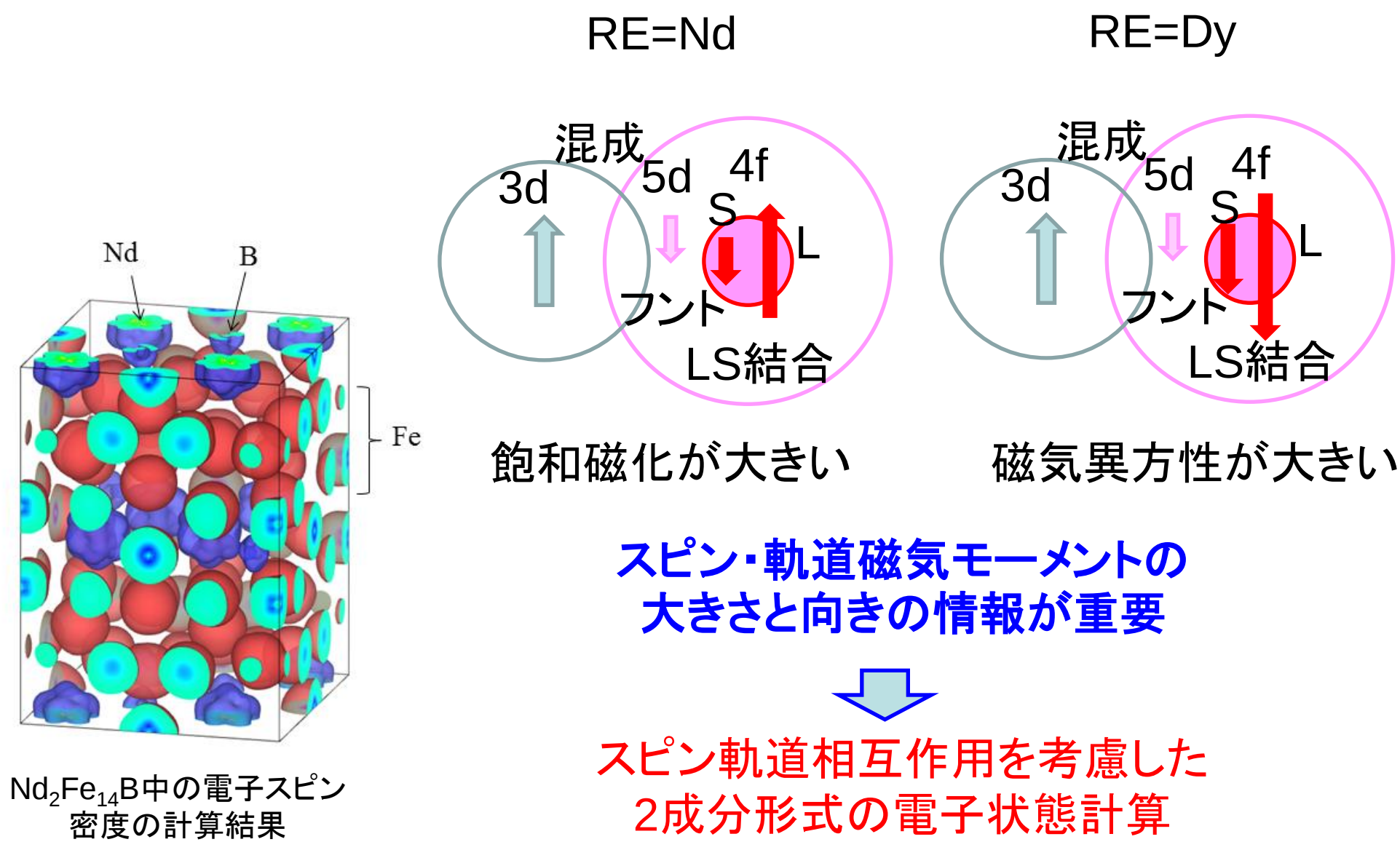
産総研ナノシステム¹、JASRI/SPring-8²、産総研サステナブルマテリアル³、ESICMM⁴

石橋章司¹、伊藤真義²、櫻井吉晴²、尾崎公洋³、三宅隆^{1,4}、寺倉清之¹

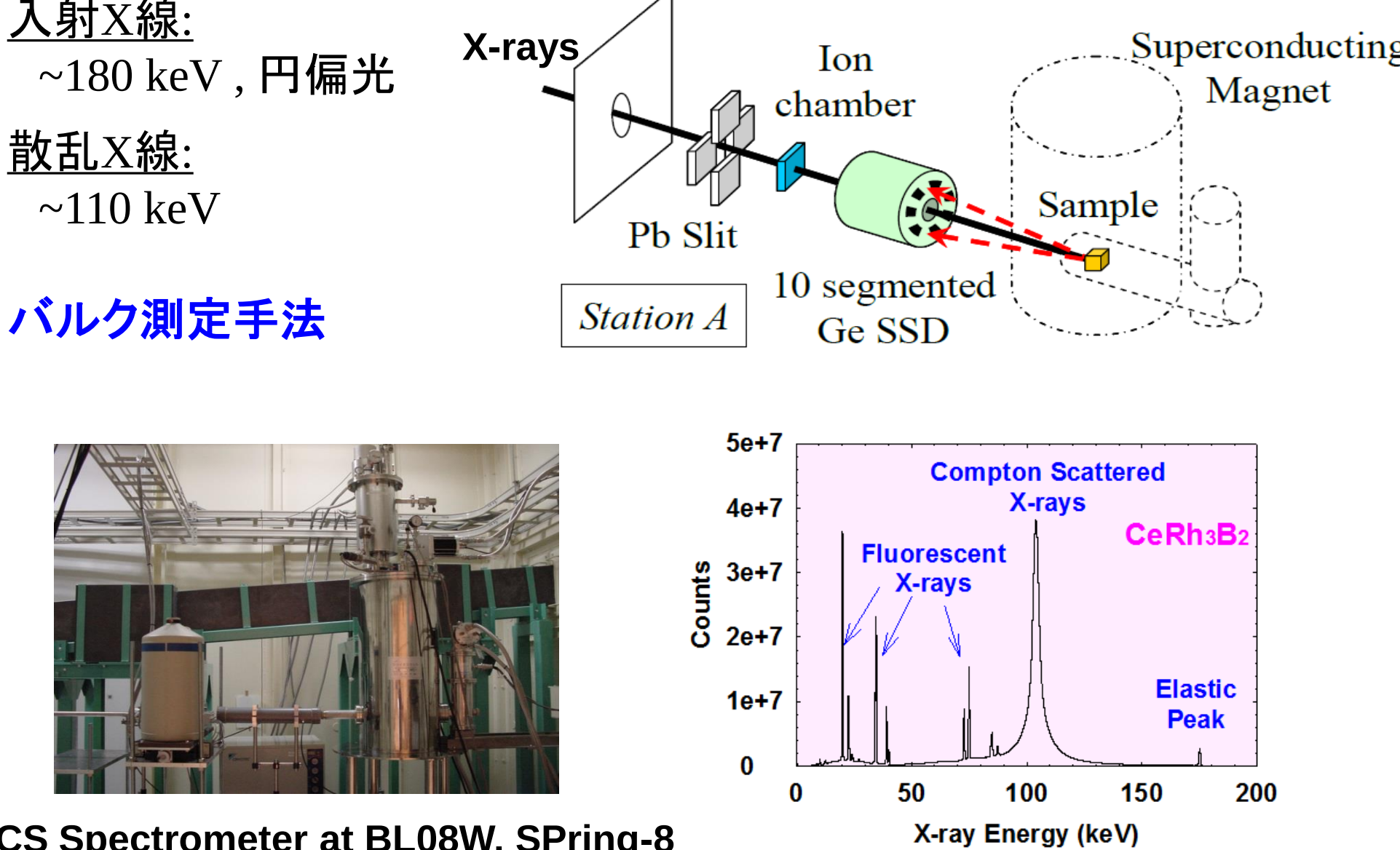
永久磁石材料の性能を決める要素として、磁化の大きさと保磁力が挙げられる。前者は、主構成物質の示すスピン＋軌道磁気モーメントの大きさに直結している。後者は、材料の内部組織などの詳細によって変化する材料パラメータであるが、磁気異方性エネルギーに強く依存し、したがって、磁気モーメントの大きさとも関連深い。ネオジム磁石にジスプロシウムを添加すると、磁化の大きさは減少するものの、保磁力が増し高温性能が向上することは良く知られているが、これは、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントそれぞれの大きさと向きに対応付けて理解される。このような背景から、磁石構成物質のスピンと軌道磁気モーメントを正しく評価することは、高性能磁石材料開発の第一歩であると考えられる。そこで、本研究では、磁気コンプトン散乱と磁化率測定を組み合わせた実験手法と電子状態計算手法の両側面から、市販磁石材料について、スピン・軌道磁気モーメントの評価を試みた。

磁気コンプトン散乱と磁化率測定に用いた試料は、ジスプロシウム含有量の異なる市販磁石材料3種類である。磁気コンプトン散乱測定は、SPring-8のBL08Wビームラインで行なった。磁化率測定には、振動試料型磁力計(VSM)を用いた。5～10Kの低温での実験である。電子状態計算は、Nd₂Fe₁₄Bについて、局所電子密度(LDA)にオンサイトクーロン相互作用の補正を加え(+U)、スピン軌道相互作用(SO)を考慮し、プログラムパッケージQMASを用いて行なった。

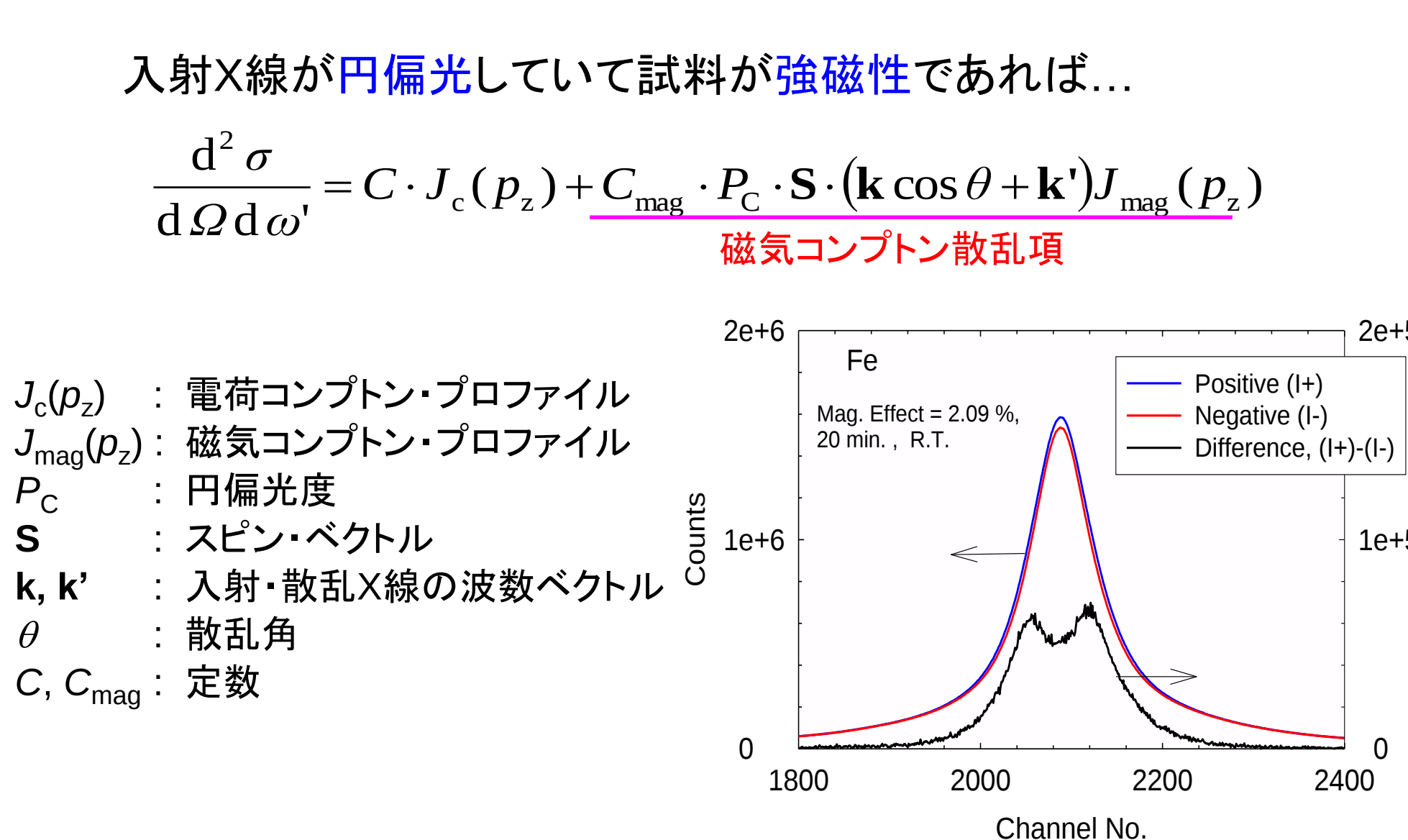
希土類磁石RE₂Fe₁₄Bの電子論的理解



磁気コンプトン散乱実験装置



磁気コンプトン散乱



コンプトン・プロファイル

電子運動量分布

$$\rho(\mathbf{p}) \propto \int |\psi_{-j}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}|^2$$

電荷コンプトン・プロファイル

$$J_c(p_z) = \iint (\rho_{\text{up}}(\mathbf{p}) + \rho_{\text{down}}(\mathbf{p})) d p_x d p_y$$

磁気コンプトン・プロファイル

$$J_{\text{mag}}(p_z) = \iint (\rho_{\text{up}}(\mathbf{p}) - \rho_{\text{down}}(\mathbf{p})) d p_x d p_y$$

それぞれの強度(積分値)からスピン磁気モーメントが見積もられ、通常の磁化率測定と併用することで、軌道磁気モーメントを求めることができる。

第一原理材料シミュレータ

QMAS

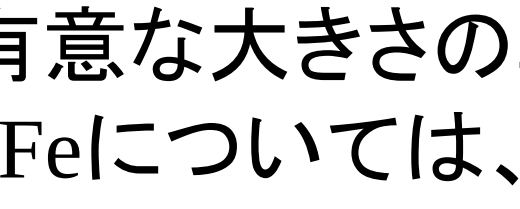
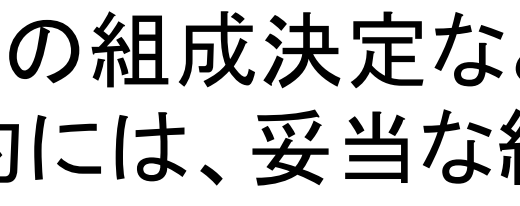
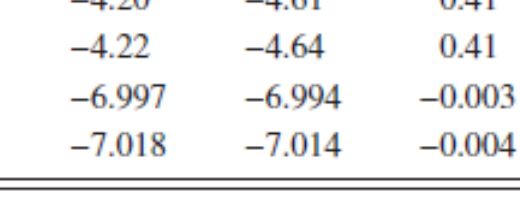
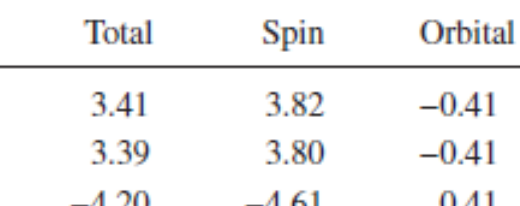
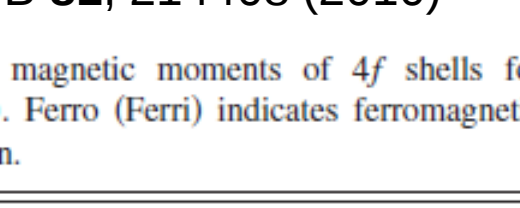
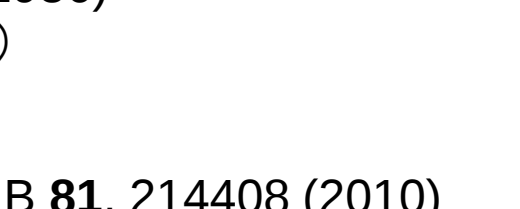
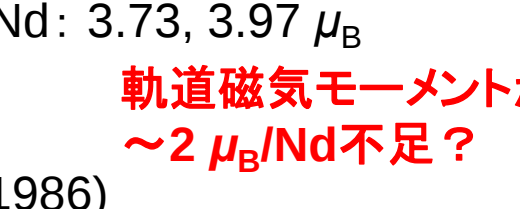
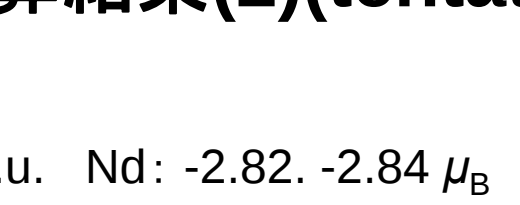
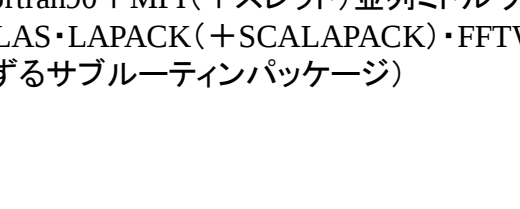
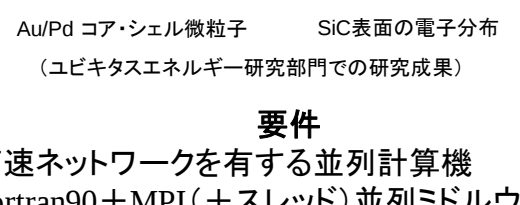
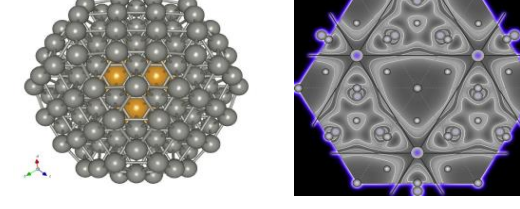
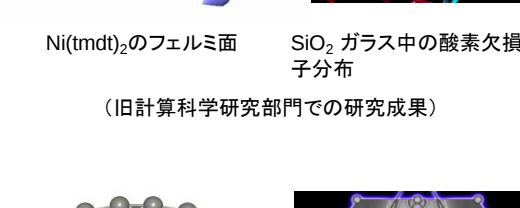
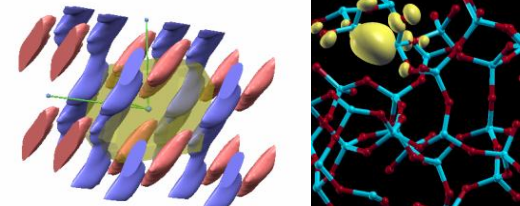
(Quantum Materials Simulator)

<http://qmas.jp>

QMASは、平面波基底と Projector Augmented-Wave (PAW) 法を用いて、密度汎関数理論に基づき、物質の電子状態および各種物理性を高精度に計算できるツール。最新の計算技術を用いて、より正確な計算結果を得るためのプラットフォームでもある。産総研ナノシステム研究部門、産総研ユビタスエネルギー研究部門、他、内外の研究機関と共同して開発を進めている。

QMASの特徴・計算機能

- MPI-スレッド(マルチプロセッサ)並列と高次元バンド構造並列による高効率並列計算
- 全エネルギー・不安定な原子位置(力)と格子定数(応力)の計算
- "ISPACE"機能を用いた空間群の取り扱い
- 局所密度近似(LDA)/一般化勾配近似(GGA)による交換相関エネルギー記述
- 電子相関効果(オンサイトCoulomb相互作用)を考慮した計算(LDA+U, GGA+U)
- 波動関数・電子密度分布・スピン密度分布の解析
- 静電場での電子状態計算
- TDOS, LDOS, PDOSの解析
- Mulliken/Voronoi/Bader電荷解析
- Berry位相を用いた電子分極の計算
- Wannier軌道の計算とバンドパラメータの抽出
- 静電場での電子状態計算
- 原子スケールでの誘電率分布の計算
- ESR超微細相互作用パラメータ計算
- 線形光学スペクトル(誘電関数、光吸収、反射率、屈折率など)の計算
- FEELSYNESスペクトル計算
- エネルギー密度、応力密度の解析
- スーパーセル計算におけるセル間相互作用除去による有限系の正確な取り扱い
- 有効質量法(SM)法による電気化学反応計算
- スピン軌道相互作用・スピン・軌道磁気モーメントを考慮した計算
- コンプトン散乱スペクトル計算
- 陽電子状態・消滅パラメータ計算



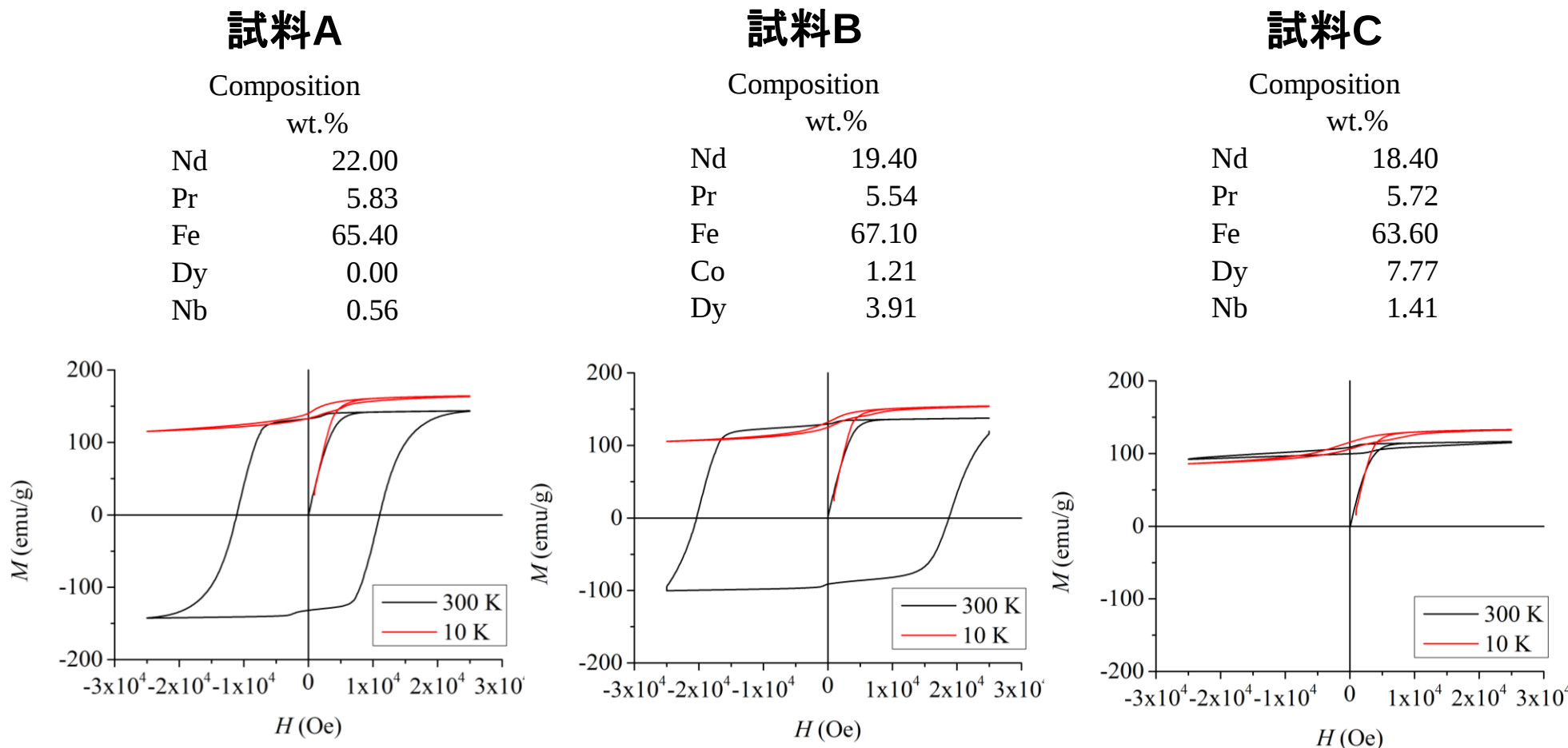
・実験では、(実用市販品ゆえ)試料の組成決定などの問題は残るが、ジスプロシウム添加により、スピンおよび軌道磁気モーメントの双方が減少する、スピンより軌道磁気モーメントの方が大きく変化する、など、定性的には、妥当な結果が得られた。

・計算では、Ndについて、LDAでも有意な大きさの軌道磁気モーメントが得られ、Nd4f電子に+Uを導入することでさらに改善したが、第2フント則から期待される値に比べると、U=4eVで、Nd原子あたり約2μ_B小さかった。Feについては、鉄原子あたり0.06μ_B前後の軌道磁気モーメントが得られた。Feについても+Uを導入すると、この値は変化すると考えられる。

謝辞: 本研究は、未来開拓研究プロジェクト／次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発の支援を受けた。

希土類磁石試料

Dy含有量の異なる市販磁石3種類



過剰な希土類は、酸化物として存在すると仮定

スピン軌道相互作用を考慮した電子状態計算

通常のKohn-Sham方程式は、σをスピン符号、Sを重なりオペレータとして

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{L-NL}}^{\sigma} + V_{\text{H}} + V_{\text{XC}}^{\sigma} \right) \phi_{\text{kn}}^{\sigma} = \epsilon_{\text{kn}}^{\sigma} S \phi_{\text{kn}}^{\sigma}$$

と書かれる。対角成分の第1項は運動エネルギー項、第2項は局所・非局所ポテンシャル、第3項はハートリー項、第4項は交換相関ポテンシャルである。

スピン軌道相互作用とスピンの向きを明示的に扱うには、以下のような2成分相対論形式のKohn-Sham方程式を解かなくてはならない。

$$\begin{pmatrix} -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{L-NL}}^{\alpha\alpha} + V_{\text{H}} + V_{\text{XC}}^{\alpha\alpha} & V_{\text{L-NL}}^{\alpha\beta} + V_{\text{XC}}^{\alpha\beta} \\ V_{\text{L-NL}}^{\beta\alpha} + V_{\text{XC}}^{\beta\alpha} & -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{L-NL}}^{\beta\beta} + V_{\text{H}} + V_{\text{XC}}^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{\text{kn}}^{\alpha} \\ \phi_{\text{kn}}^{\beta} \end{pmatrix} = \epsilon_{\text{kn}} S \begin{pmatrix} \phi_{\text{kn}}^{\alpha} \\ \phi_{\text{kn}}^{\beta} \end{pmatrix}$$

$$n^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{kn}} \langle \phi_{\text{kn}}^{\sigma} | \mathbf{r} | \mathbf{r} | \phi_{\text{kn}}^{\sigma} \rangle$$

$$\tan \theta = \frac{2 \cos \phi \Re(n^{\sigma\sigma}) - \sin \phi \Im(n^{\sigma\sigma})}{n^{\alpha\alpha} - n^{\beta\beta}}$$

$$\tan \phi = \frac{\Im(n^{\sigma\sigma})}{\Re(n^{\sigma\sigma})}$$

Nd₂Fe₁₄Bのスピン・軌道磁気モーメントの計算結果(2)(tentative)

U_{eff}=4eVの計算結果の詳細

スピン(全領域): 23.41 μ_B/f.u. (コア領域): 24.85 μ_B/f.u. Nd: -2.82, -2.84 μ_B

軌道(全領域): ??? μ_B/f.u. (コア領域): 8.49 μ_B/f.u. Nd: 3.73, 3.97 μ_B

全磁化: 31.9 μ_B/f.u. (Ndのコア領域: 0.91, 1.13 μ_B)

軌道磁気モーメントが ~2 μ_B/Nd不足?

実験結果 S. Hirotsawa *et al.*, J. Appl. Phys. **59**, 873 (1986)

飽和磁化@4.2K: 37.7 μ_B/f.u. (Ndの零度磁化: 3.2 μ_B)

既報の計算結果 I. Kitagawa and Y. Asari, Phys. Rev. B **81**, 214408 (2010)

TABLE I. Latt. R₂Fe₁₄B (R=Nd, Gd, Y) compounds.

Compounds	Calc.	Expt.
Y ₂ Fe ₁₄ B	32.85	31.4 ^a
Gd ₂ Fe ₁₄ B	18.60	17.9 ^a
Nd ₂ Fe ₁₄ B (ferro)	41.61	42.84 ^a
Nd ₂ Fe ₁₄ B (ferri)	26.86	42.84 ^a

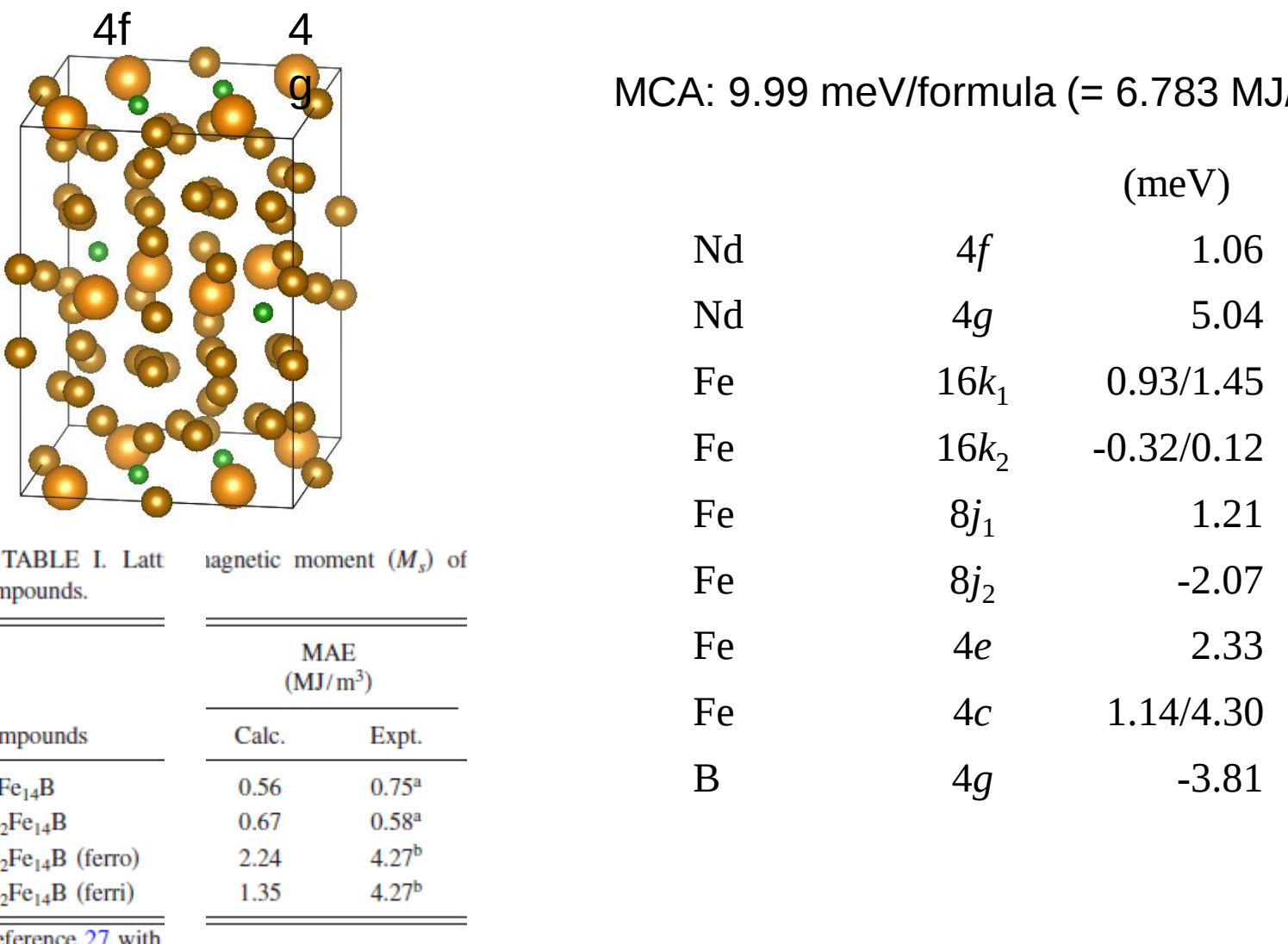
^aReference 27 with

^bReference 27 with

TABLE II. Calculated magnetic moments of 4f shells for R₂Fe₁₄B (R=Nd, Gd) (μ_B). Ferro (Ferri) indicates ferromagnetic (ferrimagnetic) configuration.

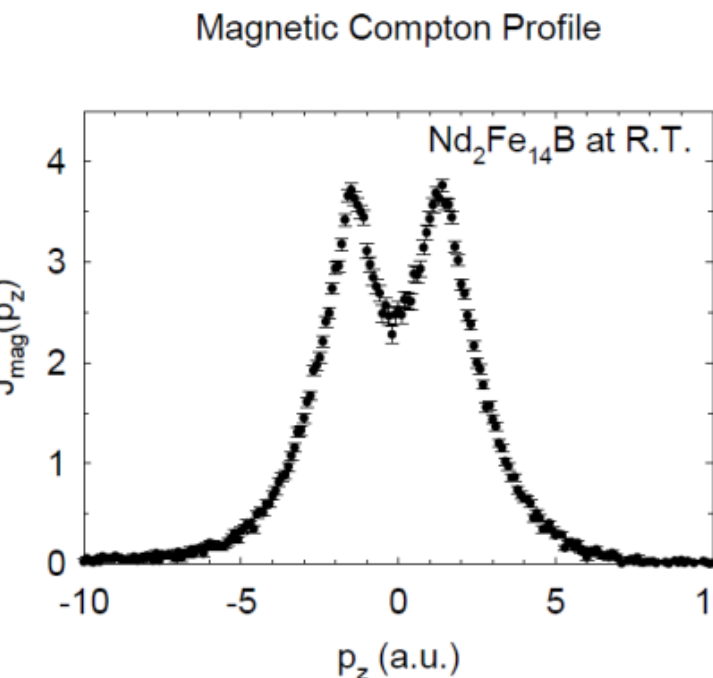
Configuration	Sites	Total	Spin	Orbital
Ferro	Nd(f)	3.41	3.82	-0.41
Ferro	Nd(g)	3.39	3.80	-0.41
Ferri	Nd(f)	-4.20	-4.61	0.41
Ferri	Nd(g)	-4.22	-4.64	0.41
Ferri	Gd(f)	-6.997	-6.994	-0.003
Ferri	Gd(g)	-7.018	-7.014	-0.004

Ne₂Fe₁₄Bの結晶磁気異方性エネルギーへの各原子(Bader領域)の寄与 (LSDA, tentative)



磁気コンプトン・プロファイルの比較(tentative)

実験



計算(GGA)

