

## 局在基底波動関数を用いた結晶場計算

-Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B への適用-

吉岡匠哉, 土浦宏紀, Pavel Novák\*

(東北大学大学院工学研究科, \*Institute of Physics of ASCR)

Crystal field parameters based on Wannier functions: Application to Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

Takuya Yoshioka, Hiroki Tsuchiura, Pavel Novák\*

(Tohoku University, \*Institute of Physics of ASCR)

## 緒言

Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力機構を解明する上で、主相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の磁気的性質を微視的な立場から明らかにする必要がある。一方で、保磁力の評価を行うためには、電子論的計算手法は現在のところ不十分であり、マイクロ磁気学シミュレーションの手法に頼ることになる。したがって、本研究では微視的・電子論的計算から得られた情報を最大限取り入れたマイクロ磁気学シミュレーションモデルを構築し、それを用いて保磁力評価を行う。この目的のためには、各イオンのもつ磁気モーメントをはじめ、Nd サイト、Fe サイトの局所的磁気異方性、Nd-Fe 間および Fe-Fe 間の交換相互作用といった情報を第一原理計算に基づき評価する必要がある。本講演では、近年新たに開発された局在基底波動関数を用いた計算手法<sup>1)</sup>を用いて Nd の結晶場係数 B<sub>l<sup>m</sup></sub> を高次まで微視的に評価した結果について報告し、実験との比較を行う。

## 計算手法

希土類永久磁石の結晶磁気異方性は、主に希土類イオンの 4f 電子に働く結晶電場によってもたらされる。結晶電場を定めるのは 4f 電子の周囲にある電荷分布であり、これは第一原理計算を用いることにより正確に計算することが出来る。ここではまず、第一原理計算コード WIEN2k を用いて Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の電子状態を解析し、4f 軌道の局在基底波動関数を用いて結晶電場ハミルトニアン  $H_{CF}$  を評価する。

$$H_{CF} = \sum_{l,m} B_l^m \hat{C}_l^m$$

ここで、 $\hat{C}_l^m$  は球面テンソル演算子である。この手法では局在波動関数を用いるため従来の手法で問題となったマフィンティン半径依存性が軽減されることが知られている。

## 結果

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の f サイトおよび g サイトにおける結晶場係数 B<sub>l<sup>m</sup></sub> の主要な寄与を下表に示す。本講演では、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のより高次結晶場係数について報告し、実験的に知られているこれらの物質における磁気異方性の特徴について議論する。また、低温において実現するスピン再配列の再現可能性について議論する。

TABLE: Crystal field parameters

	B <sub>2</sub> <sup>0</sup>	B <sub>2</sub> <sup>±2</sup> /i	B <sub>4</sub> <sup>0</sup>	B <sub>4</sub> <sup>±2</sup> /i	B <sub>4</sub> <sup>±4</sup>
Nd (f)	1224 K	±159 K	-218 K	∓101 K	55 K
Nd (g)	950 K	∓691 K	-199 K	±49 K	-93 K

## 参考文献

- 1) P. Novák, K. Knížek, and J. Kuneš: Phys. Rev. B **87**, 205139 (2013).

## Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100)/ $\alpha$ -Fe 界面における負の交換結合

小川大介, 小池邦博, 水野善幸, 宮崎孝道\*, 安藤康夫\*, 加藤宏朗  
(山形大, \*東北大)

Negative exchange coupling in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100)/ $\alpha$ -Fe interface  
D. Ogawa, K. Koike, Y. Mizuno, T. Miyazaki\*, Y. Ando\* and H. Kato  
(Yamagata Univ., \*Tohoku Univ)

### はじめに

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 系ナノコンポジット磁石は, Nd-Fe-B 磁石の最大エネルギー積( $BH$ )<sub>max</sub>を上回る次世代磁石の候補として期待されているが, その磁気特性は未だに低い値に留まっている. 高( $BH$ )<sub>max</sub>のためには hard/soft 界面の交換結合定数  $J_{ex}$  が正であることが不可欠であるが, 第一原理計算では Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 界面の結晶方位によっては, 負の値もとり得るとい報告<sup>1)</sup>もあることから, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 界面の交換結合定数  $J_{ex}$  を実験的に評価することが必要である. 我々は以前, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(001)/ $\alpha$ -Fe(100)モデル界面を薄膜プロセスにより作製し, その交換結合が FMR 測定より正であることを報告<sup>2)</sup>した. 本講演では, 負の交換結合が予測されている Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100)/ $\alpha$ -Fe モデル界面試料について, FMR およびマイクロ Kerr 効果測定を行ない, その結果をモデル計算との比較によって解析したところ, 確かに  $J_{ex}$  が負であることを確認したので, その結果を報告する.

### 実験方法

モデル界面試料 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100)/ $\alpha$ -Fe (以後 NFB/Fe と呼ぶ)は, FZ 法で育成したバルク単結晶 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B から形状を 2 mm × 1 mm × 250  $\mu$ m とした(100)面基板を切り出し, その上に UHV スパッタ装置を用いて膜厚 10 nm の  $\alpha$ -Fe を, 基板温度 300°C, Ar ガス圧 0.2 Pa, 投入電力 RF 30W の製膜条件で成長させることで作製した. 一方, 交換結合を decouple させるために, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100) 基板と  $\alpha$ -Fe 層(10 nm)の間に, 膜厚 10 nm の Mo 層を挿入した参照試料(NFB/Mo/Fe)も作製した. もし 2 つの磁性層が反平行結合している場合には, 外部磁場による  $\alpha$ -Fe モーメントの反転過程を観測することで, その確認が可能になる. しかし, バルク単結晶 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100)基板の厚み(250  $\mu$ m)に比べて Fe 層の膜厚(10 nm)が遙かに小さいため, 通常の磁化測定によって Fe 層の磁化反転を評価するには困難が予想される. そこでレーザー光の侵入長がおよそ 20 ~ 40 nm, ビームサイズ 10  $\mu$ m のマイクロ Kerr 効果測定装置を用い, 界面近傍での磁化過程を評価した.

### 実験結果

図 1 はモデル界面試料 NFB/Fe, および参照試料 NFB/Mo/Fe の縦 Kerr 回転角の磁場依存性である. 前者では 約 2.5 kOe, 後者では 約 1 kOe で磁化の異常増加が観測されている. これらの結果を解析するため, 交換結合の他に, 静磁結合や結晶磁気異方性を取り入れた 2 層モデルによる磁化過程のシミュレーションを行った. その結果,  $J_{ex}=0$  の場合には,  $\alpha$ -Fe 層のスピンフリップ磁場が  $H_{sf}=1.3$  kOe となり, NFB/Mo/Fe の実験とほぼ一致すること, 一方  $J_{ex}=-0.65$  erg/cm<sup>2</sup> の場合には,  $H_{sf}=2.15$  kOe となり, NFB/Fe の実測値と一致することがわかった. 更に, これらの試料について, FMR 共鳴磁場の面内角度依存性を系統的に測定したところ, 共鳴磁場  $H_r$  は角度に依存して周期的に変化し, 最大値では NFB/Fe の方が NFB/Mo/Fe に比べて大きいことがわかった. それらの結果についても, 上記と同モデル計算による  $H_r$  との比較から,  $J_{ex}$  の値は同じく  $J_{ex}=-0.65$  erg/cm<sup>2</sup> となり, 負の交換結合になることが実験的に示された.

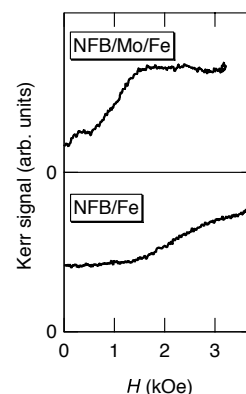


Fig.1 Local magnetization process for the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100) /  $\alpha$ -Fe(10nm) and Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100)/Mo(10nm)/ $\alpha$ -Fe(10nm) interfaces measured by micro-Kerr apparatus.

### 謝辞

本研究は JST 産学共創基礎基盤研究プログラムの支援を受けて行われた.

### 参考文献

- 1) Y. Toga, H. Moriya, H. Tsuchiura, A. Sakuma: *J. Phys: Conf. Ser.*, **266**, 012046 (2011)
- 2) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato, *J. Magn. Soc. Jpn.* **36**, 5 (2012)

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の結晶磁気異方性定数の温度依存性の理論的研究

佐々木良, 三浦大介, 佐久間昭正

(東北大学)

A theoretical study on the temperature dependence of magnetic crystalline anisotropy constants in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

R. Sasaki, D. Miura, and A. Sakuma

(Tohoku Univ.)

## 1 はじめに

ネオジウム磁石は飽和磁化が大きく優れた永久磁石であるが、高温では保磁力が著しく低下するという問題がある。保磁力には結晶磁気異方性が大きく影響するため、結晶磁気異方性の温度依存性は温度上昇に伴う保磁力低下の機構に大きく関わると考えられる。本研究は、結晶磁気異方性定数  $K_1, K_2$  の温度依存性の計算手法と温度依存性に影響する要因を調べることを目的とする。

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の結晶磁気異方性は Nd イオンの 4f 電子が主であると考えられている<sup>1)</sup>。この考えに基づき、4f 電子に働く周囲のイオンからの結晶電場と交換磁場を取り入れた計算によって、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の磁化曲線を再現した研究<sup>2)</sup>がある。本研究でも同様のハミルトニアンを用い、結晶電場を摂動論で扱うことで (1) 式の自由エネルギーを求め、(2) 式の異方性エネルギーの現象論的な表式と比較することで  $K_1, K_2$  の温度依存性を求めた。

$$F(\theta) = -k_B T \ln \text{Tr} \exp \left[ -\frac{\hat{H}(\theta)}{k_B T} \right] \quad (1)$$

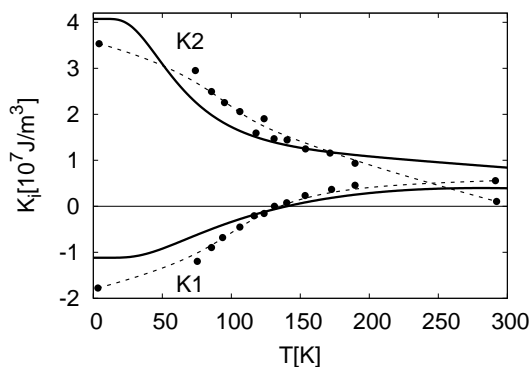
$$E_A(\theta) = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\phi + K_4 \sin^6 \theta + K_5 \sin^6 \theta \cos 4\phi + \dots \quad (2)$$

このとき、周りのイオン配置を表す結晶場パラメータと、鉄イオンと希土類イオンの交換相互作用の強さをパラメータとして、実験値を再現するようにこれらの値を求めた。さらにパラメータを変化させることで温度依存性に与える影響を調べた。

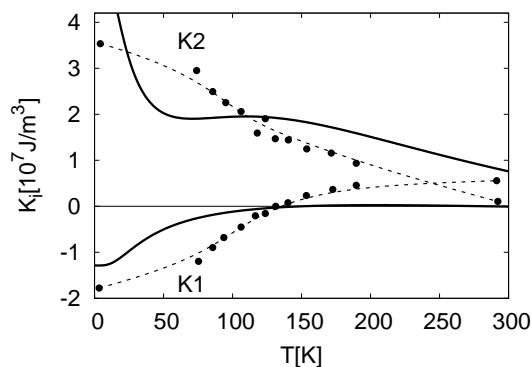
## 2 結果および考察

図 1 に  $K_1, K_2$  の温度依存性の変化を示す。破線が実験値<sup>3)</sup>で、実線が計算結果である。 $K_1$  に関しては実験値を比較的よく再現しているといえる。この時用いた結晶場パラメータ  $A_2^0, A_4^0, A_6^0$  と交換相互作用の強さ  $H_m$  は、それぞれ  $A_2^0 = 515[\text{K}/a_B^2]$ ,  $A_4^0 = -48[\text{K}/a_B^4]$ ,  $A_6^0 = -0.06[\text{K}/a_B^6]$ ,  $H_m = 364[\text{K}]$  だった ( $a_B$ : ボーア半径)。

図 2 は、上記のパラメータのうち、交換相互作用の強さ  $H_m$  を半分の 182 にした結果である。図から交換相互作用が弱くなると  $K_1$  が著しく低下することが分かる。逆に強くなれば、高温での  $K_1$  が増加することが確認できた。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の (001) 表面では、結晶場パラメータ  $A_2^0$  が大きく変化するという理論計算の結果<sup>4)</sup>が示されているが、表面において交換相互作用が弱まることも表面の結晶磁気異方性の低下に影響している可能性が考えられる。結晶場パラメータは 4f 電子の周りのイオンの位置と電荷により決まるので、構造が決まれば  $A_2^0, A_4^0, A_6^0$  もそれぞれ決定される。したがって今後、第一原理計算によって現実的な結晶場パラメータの値が与えられれば、結晶磁気異方性定数の温度依存性について更に進んだ議論を行うことができる。講演では詳しい計算手法についても説明する予定である。



**Fig. 1** The temperature dependence of magnetic crystalline anisotropy constants in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (the solid curves are theoretical results, the dashed are experimental).



**Fig. 2** The temperature dependence of magnetic crystalline anisotropy constants calculated using the same parameters as Fig.1 except  $H_m=182$ .

## References

- 1) J.F. Herbst : *Rev. Mod. Phys.*, **63**, 819 (1991).
- 2) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, and Y. Nakagawa : *Phys. Rev. B*, **38** 620 (1988).
- 3) O. Yamada, H. Tokuhara, F. Ono, M. Sagawa : *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57**, 585 (1986).
- 4) H. Moriya, H. Tsuchiura, and A. Sakuma, : *J. Appl. Phys.*, **105** 07A740 (2009)

# First-Order-Reversal-Curve 測定による Nd-Fe-B 磁石の特性評価

井波暢人<sup>1</sup>、上野哲朗<sup>2</sup>、塚原宙<sup>1</sup>、橋本愛<sup>1</sup>、斉藤耕太郎<sup>1</sup>、小野寛太<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>高エネルギー加速器研究機構、<sup>2</sup>物質・材料研究機構)

First-Order-Reversal-Curve Measurements of Nd-Fe-B Magnets

Nobuhito Inami<sup>1</sup>, Tetsuro Ueno<sup>2</sup>, Hiroshi Tsukahara<sup>1</sup>, Ai Hashimoto<sup>1</sup>, Kanta Ono<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>High Energy Accelerator Research Organization (KEK), <sup>2</sup>National Institute for Materials Science (NIMS))

## 1. はじめに

磁化曲線の測定は、飽和磁化や保磁力など磁性材料の磁気特性を知る基本的なツールの一つである。磁化曲線からは磁性材料の全体の特性が求められるが、粒間の相互作用や保磁力分布などの磁気特性を調べることは難しい。Nd-Fe-B のような磁石材料では、主相自体の磁気特性に加え、主相間の相互作用などを知ることが重要である。われわれは、磁石の主相間での磁氣的相互作用を明らかにし、保磁力機構を解明するため、中性子小角散乱(SANS)、大規模マイクロ磁気シミュレーションなどの手法を総合的に利用した研究を行っている。First-Order-Reversal-Curve(FORC)は、結晶粒サイズの分布や磁石内部での磁気双極子相互作用、交換相互作用に関する情報を得ることができる<sup>1)</sup>。現実の磁石材料の FORC 解析ではマイクロ磁気シミュレーションとの比較が不可欠であるとわれわれは考えている。本研究では、FORC 測定による Nd-Fe-B 磁石の特性評価を行うとともに、マイクロ磁気シミュレーションおよび SANS との比較を行った。

## 2. FORC 測定とシミュレーション

FORC 測定は、LakeShore 製 7410 VSM (最大印加磁場は室温 3 T、高温では 2.4T) を使用した。FORC 測定では試料を飽和磁場  $H_{\text{sat}}$  で着磁し、磁場を反転磁場  $H_a$  まで下げた後、 $H_{\text{sat}}$  までの磁化曲線  $M(H_b)$  を測定する。これを FORC 曲線の 1 ループとし、反転磁場  $H_a$  を変更して複数の FORC 曲線を測定することにより  $M(H_a, H_b)$  分布が得られる。FORC ダイアグラム  $\rho(H_a, H_b)$  は  $\rho(H_a, H_b) = -\frac{\partial^2 M(H_a, H_b)}{\partial H_a \partial H_b}$  を用いて計算することにより得られる。実験とあわせて、マイクロ磁気シミュレーション<sup>2)</sup>を用いた FORC のシミュレーションも行った。シミュレーションでは結晶粒径変化および双極子相互作用の有無と FORC ダイアグラムの関連について調べた。

講演では FORC 測定の詳細と、マイクロ磁気シミュレーション、SANS 実験結果との比較について報告する。これらの実験およびシミュレーション結果を総合的に解析することで、磁石材料の磁化反転過程を詳細に調べることが可能となり、今後の磁石開発に役立つことが期待される。

本研究の一部は、(独)科学技術振興機構(JST)による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行われたものである。スーパーコンピュータシミュレーションは、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の大型シミュレーション研究(課題番号 13/14-08)により行われた。

## 参考文献

- 1) T. Schrefl, T. Shoji, M. Winklhofer, H. Oezelt, M. Yano, and G. Zimanyi: *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A728 (2012).
- 2) N. Inami, Y. Takeichi, C. Mitsumata, K. Iwano, T. Ishikawa, S.-J. Lee, H. Yanagihara, E. Kita, and K. Ono, *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 140304 (2014).

## Nd-Fe-B ドットのナノ秒パルス磁場による磁化反転

門ノ沢 和也, 東 佑, 菊池伸明, 後藤龍太, 岡本 聡, 北上 修  
(東北大)

Magnetization reversal of Nd-Fe-B dots by nanosecond pulse fields  
K. Kadonosawa, Y. Azuma, N. Kikuchi, R. Goto, S. Okamoto, O. Kitakami  
(Tohoku Univ.)

### はじめに

Nd-Fe-B 磁石は、その大きな最大エネルギー積を特徴とし、モーター・発電機をはじめとして様々な分野で用いられている。しかしながら、得られる保磁力はその磁気異方性定数から期待される値の 10~20%程度にとどまっているという問題があり、その改善が望まれている。Nd-Fe-B 磁石の磁化反転過程は、反転核の生成とその成長というプロセスで進行していると考えられている。しかしながら、これまでの研究では反転核の生成サイトの特定やその成長の様子の観察などは報告されていない。その理由としては、反転核そのものが微小な領域であることに加えてその成長も早いため、通常の静的な測定においては十分に成長した磁区のみが観察されるということが挙げられる。そこで、我々はナノ秒領域のパルス磁場を用いて反転核の成長を抑制することで、反転核サイトに関する情報を得ることを目指すことにした。これまでに、保磁力が 1kOe 程度と比較的小さな Co/Pt 多層膜ドットの反転核の成長の様子の検出には成功しており[1]、保磁力のさらに大きな Nd-Fe-B 薄膜に対応するためにパルス発生器の改良等を行ってきた[2]。本研究では、Nd-Fe-B 薄膜を実際にドット状に加工し、マイクロコイルを用いてパルス磁場を印加した際の挙動についての解明を試みる。

### 実験方法および結果

Nd-Fe-B 薄膜は、MgO(100)基板上に 3 元 DC マグネトロンスパッタリングによって成膜した。膜の構成は MgO sub./Mo(30 nm)/Nd-Fe-B(50 nm)/Mo(10 nm)である。Nd-Fe-B 層の成膜温度は 500°Cである。X 線回折の結果、Nd-Fe-B 層は c 面が優先配向した多結晶であることが分かった。この薄膜を、フォトリソグラフィと Ar イオンによるエッチングを用いて直径 3  $\mu\text{m}$  の円形ドットに加工した。Fig. 1(a)に原子間力顕微鏡(AFM)像を、Fig. 1 (b)に磁気力顕微鏡 (MFM) 像をそれぞれ示す。MFM 像の観察は成膜・加工後、着磁をしない状態で行った。ドット内部は 2~300 nm 程度の磁区に分かれているが、形状の凹凸とは明瞭な対応が見られず、複数の粒子が集団で磁区を形成しているものと考えられる。また、各々の磁区は周縁部まで連続しており、加工によるダメージの影響は小さいことが示唆された。加工前後に磁気特性の顕著な変化が見られないことは、Si 基板上に作製したドットアレイで行った異常 Hall 効果測定からも確認している。当日は、パルス磁場印加用のマイクロコイルの実装と、パルス磁場による Nd-Fe-B ドットの磁化挙動についても報告する予定である。

**謝辞** 本研究の一部は、文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点および文部科学省科学研究費補助金 (No. 24360261) により行われた。

### 参考文献

- 1) N. Kikuchi *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 07B904 (2011)
- 2) 門ノ沢 他, 第 37 回 日本磁気学会学術講演会 3pD-13 (2011)

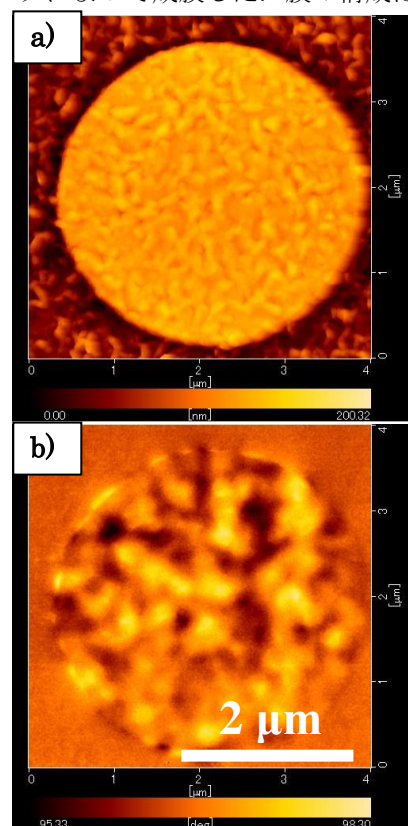


Fig. 1 (a) AFM and (b) MFM images of Nd-Fe-B dot of 3  $\mu\text{m}$  in diameter