

共同利用(産業利用トライアルユース:先端研究施設共用促進事業
『みんなのスパコン』TSUBAME によるペタスケールへの飛翔)
成果報告書 平成 20 年度 戦略分野利用推進「シミュレーションによるナノ材料・加工・デバイス開発」

利用課題名 希土類永久磁石材料の磁気特性解析
Analysis of magnetic properties of Rare-earth magnet materials

北川 功
Isao Kitagawa

株式会社 日立製作所 基礎研究所
Advanced Research Laboratory, Hitachi Ltd.
URL <http://www.hitachi.co.jp/rd/>

焼結磁石の磁性解析手法開発を目的とし、擬原子軌道ベース擬ポテンシャル法による第一原理計算で f 電子を考慮した電子状態、磁気モーメント、結晶磁気異方性エネルギーを算出した。組成式 $R_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr, Nd, Gd, Dy$) の磁性体において、希土類元素 R の電子状態を系統的に調べ、MAE 解析を実施することで擬原子軌道ベース擬ポテンシャル法が有効であることを示した。また、局在する 4f 電子の軌道磁気モーメントに着目し解析を行った結果、物性値解析を改善するための計算方法開発方針を得た。

Electronic structure and magnetic crystalline anisotropy energy (MAE) of $R_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr, Nd, Gd, and Dy$) are investigated by using the linear-combination-of-localized-pseudo-atomic-orbital (LCPAO) method. It is shown that the LCPAO method is useful for the MAE analysis of rare earth magnet materials. A development course to improve evaluation of the orbital magnetic moment and MAE is obtained by systematically calculated magnetic properties.

Keywords: 擬原子軌道、擬ポテンシャル、第一原理計算

背景と目的

ネオジウム-鉄-ボロン(Nd-Fe-B)系焼結磁石に代表される希土類系永久磁石の保磁力機構の解明には、第一原理計算による物性値解析が重要である。従来、 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物を代表とする磁石材料に対し飽和磁気モーメント解析を主とした電子状態計算が精力的に進められてきた。

一方、保磁力の起源である結晶磁気異方性エネルギー(MAE)解析は、スピン軌道相互作用を含む相対論的効果を取り入れた第一原理計算手法の確立により可能になりつつある。 $SmCo_5$ に対する FLAPW による MAE 計算が行われているが、磁石材料の典型的な原子数である 50 から 100 個程度の原子を含む複雑な結晶構造の電子状態計算による MAE 計算はいまだ例がない。

最近、擬原子軌道ベース擬ポテンシャル法を用いて電子状態計算における対象電子を限定し、基底関数に局在原子軌道を用いることで解析可能原子数を増大させる技術に注目が集まっている。

しかしながら、磁性体の特性解析に有効な方法であるかについて明らかになっていない。

本プロジェクトでは、擬原子軌道ベース擬ポテンシャル法を用いて、結晶単位胞内部に 68 原子を含む $Nd_2Fe_{14}B$ の MAE 解析を行い、擬原子軌道ベース擬ポテンシャル法が有効であることを示した。さらには希土類系化合物の計算方法の開発方針を得た。

概要

電子状態は密度汎関数理論に基づいた擬原子軌道ベース擬ポテンシャル法(PAO-PP)で計算した。PAO-PP は対象電子を価電子に限定し擬原子軌道を基底関数に用いる。したがって全電子計算に比べてハミルトニアン行列サイズが小さく、行列対角化時間が短いという特長を有する。このため 100 原子以上の計算が現実的な計算実行時間の中で可能である。さらに原子軌道ベースのため、相対論効果のスピン軌道相互作用(SOI)や $O(N)$ 計

算アルゴリズム実装、非平衡グリーン関数理論を用いた伝導解析実装に適している。本プロジェクトの解析では一般化密度勾配近似(GGA)を交換相関ポテンシャルに採用し、f 電子を扱うための原子内 Hubbard ポテンシャル(U 値)を考慮した GGA+U 法を導入した。

Nd の U 値は Nd_2O_3 のバンド分散を計算し、FLAPW 計算の結果と比較して定め、ガドリニウム(Gd)、プラセオジウム(Pr)、ディスプロシウム(Dy)に関しては文献値(それぞれ 5.8eV、6.0eV、6.0eV)を用いた。計算に用いた格子定数を表 1 に示す。

表 1 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の格子定数

Compounds	a (nm)	c (nm)
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.876	1.200
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.881	1.227
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.880	1.219
$\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.874	1.194
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.876	1.199

MAE 計算は磁化の向きを変えた条件で求めた全エネルギーの差である。磁化が c-軸に平行な場合(図 1(a)参照)と a-軸に平行な場合(図 1(b)参照)の2条件を用意し、それぞれの条件下で電子状態を求め、MAE を計算した。

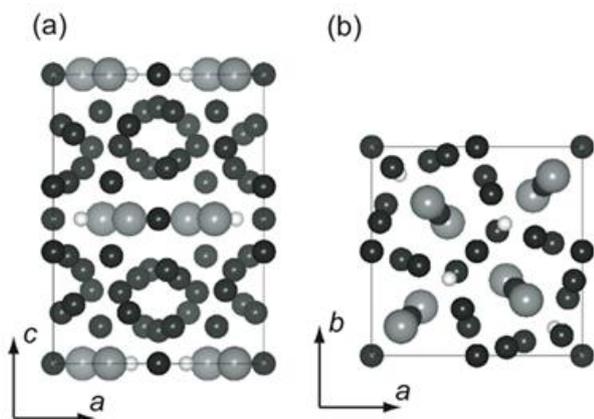


図 1 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の結晶構造

結果および考察

磁性体材料 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ における飽和磁気モーメント(M_s)の値を表 2 に示す。まず、希土類元素が 4f

電子を含まないまたは 4f 電子が半閉殻配置の $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ について述べる。 $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の M_s は $32.85 \mu_B/\text{f.u.}$ および $18.60 \mu_B/\text{f.u.}$ となり、実験値と良い対応を示した。

次に 4f 電子が開殻配置となる $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は、強磁性(ferro)およびフェリ磁性(ferri)の2つの副格子間の磁気配置について計算を行った。得られた計算値は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ferro)では M_s が $41.61 \mu_B/\text{f.u.}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ferri)では $26.86 \mu_B/\text{f.u.}$ であった。実験で知られている副格子間の磁気配置はフェリ状態であり、実測値は計算値よりも大きい。

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は実測と対応する ferri 状態のみを計算し、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の計算値は実測値に近く、重希土類である $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の計算値は実測を上回る値となった。

実験値との対応という観点でみると、4f 電子がない又は半閉殻配置物質の M_s は、計算と実験の対応がよく、4f 電子が開殻配置物質の M_s は実測を過大あるいは過小評価している。この原因は希土類元素の軌道磁気モーメントの過小評価である。

本方式での MAE 計算の収束性を検証するために、 $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ で MAE 計算サンプリング数依存性を調べた。図 2 にサンプリング数に対する MAE 計算値の収束性を示す。約 1500 k 点以上のサンプリングを実施することで、 10^{-6} Hartree 以下の収束性を得られることを確認した。MAE 値が小さい $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に比べて収束性が悪い。MAE の収束性は MAE 値自体に依存し、MAE 値が大きいほど早く収束する。

$\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の計算および実測の MAE 値を表 2 に示す。4f 電子の軌道モーメントが消失する $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ では小さい MAE を示し、4f 電子の開殻配置を持つ Nd、Pr および Dy の化合物では MAE の絶対値が大きい。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ では実測(室温)の約 1/3 程度の値であるが、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は面内異方性を示し、 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は実測よりも大きな値を示した。

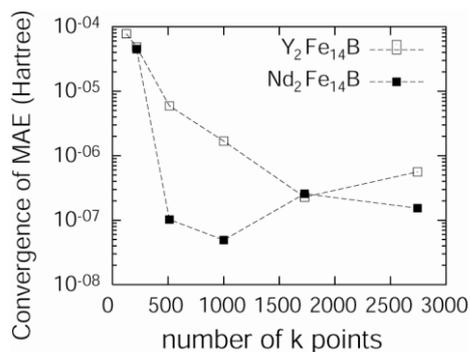


図 2 結晶磁気異方性エネルギー(MAE)収束性の
サンプリング数依存性

表 2 磁性体材料 $R_2Fe_{14}B$ における結晶磁気異方性エネルギー(MAE)および組成式あたりの飽和磁気モーメント M_s

Compounds	MAE (MJ/m ³)		$M_s(\mu_B/f.u.)$	
	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.
$Y_2Fe_{14}B$	0.56	0.75	32.85	31.4
$Pr_2Fe_{14}B$	-35.60	23.44	31.15	37.6
$Nd_2Fe_{14}B$ (ferri)	1.35	4.27	26.86	42.8
$Nd_2Fe_{14}B$ (ferro)	2.24	4.27	41.61	42.8
$Gd_2Fe_{14}B$	0.67	0.58	18.60	17.9
$Dy_2Fe_{14}B$	471.05	3.81	24.33	11.3

M_s および MAE への希土類元素の影響を解析するため、磁気モーメントを原子サイトごとに分割して調べた。 $R_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr, Nd, Gd, Dy$)における Fe 原子の磁気モーメントを図 3 に示す。 $R_2Fe_{14}B$ 構造は結晶学的に 6 種類の Fe サイトを持つ。横軸を Fe サイトとしてプロットした。 $R_2Fe_{14}B$ 化合物群の Fe サイトの磁気モーメントは、Fe(j2)サイトで最大値をとり、Fe(e)サイトで最小値をとる同様の傾向を示した。中性子回折実験で得られた実測値も同じ傾向を示す。一方、スピン軌道相互作用を含まない LSDA 計算(LMTO-ASA)では傾向が大きく異なり、相対論効果の導入による改善が分かる。また、希土類元素の種類によらず同様の傾向を示すことから、鉄原子の磁気モーメントに対する希土類元素の 4f 電子の影響は小さいと考えられる。これは希土類原子における 4f 電子が原子核に強く局

在しており、Fe 原子の 3d 電子との混成がほとんど無い事を示唆する。

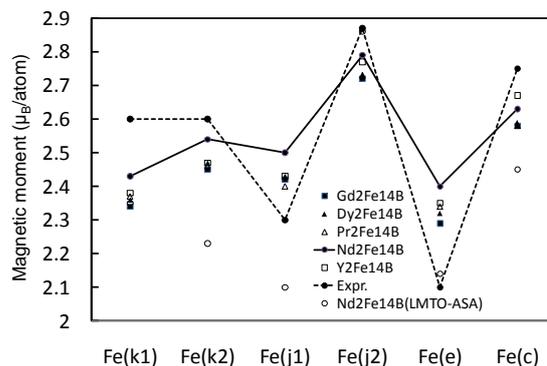


図 3 Fe 原子の磁気モーメント

続いて、希土類原子の磁気モーメントを図 4 に示す。計算による磁気モーメントは Gd ($8.0 \mu_B/atom$)および Nd ($3.4 \mu_B/atom$)で実験値とよく一致するが、Dy ($5.3 \mu_B/atom$)および Pr ($1.9 \mu_B/atom$)では大きな誤差を示すことが分かる。計算された磁気モーメントを、スピン磁気モーメント(S)と軌道磁気モーメント(L)に分解すると、 S は L に比べて大きな値を示すが、 L は希土類原子によらず 1 以下の値であった。従って磁気モーメント $S + L$ の計算値はほぼ S であり、 L の寄与は小さい。4f 殻におけるスピン配置を決定する Hund 第一則によると、+3 価にイオン化した Pr, Nd, Gd, および Dy では S はそれぞれ 2, 3, 7, および $5 \mu_B$ であり我々の計算値とよく一致する。一方、軌道占有状態を規定する Hund 第二則によると L はそれぞれ 5, 6, 0, および $5 \mu_B$ となり、Gd 以外の希土類原子で L が大きく異なる。電子状態を決定する密度汎関数理論における交換相関汎関数はスピン間の相互作用を適切に記述しているため S は良い精度で算出されるが、一方、交換相関汎関数は軌道間相互作用を適切に評価することができず、そのためこのような差異が発生すると考えられる。

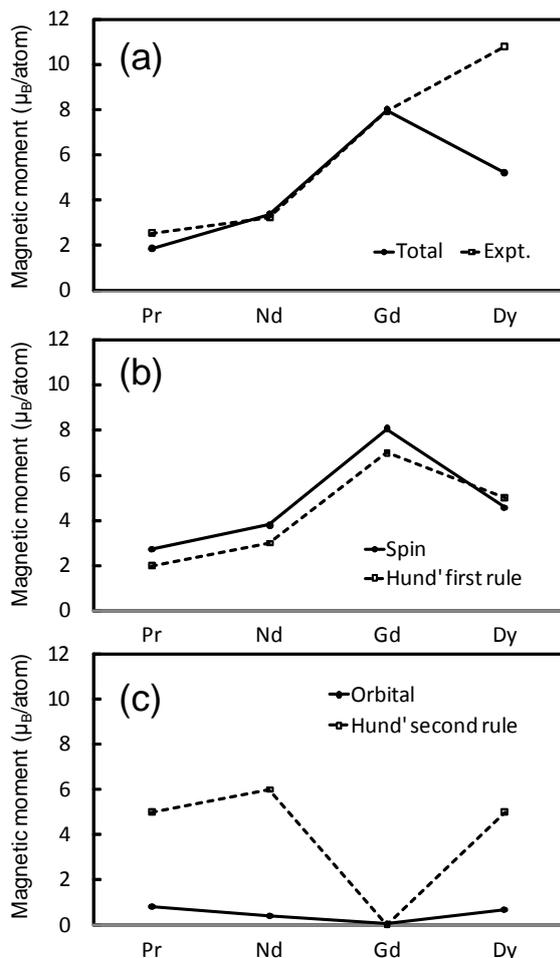


図 4 希土類原子の磁気モーメント。(a)全磁気モーメント、(b)スピン磁気モーメント、(c)軌道磁気モーメント

次に、MAE 評価における容易軸方向に向けた場合と困難軸方向に向けた磁気モーメントの差を図 5 に示す。Y および Gd では差がほぼ $0 \mu_B/f.u.$ に近い。Pr および Dy ではそれぞれ $0.29 \mu_B/f.u.$ および $1.15 \mu_B/f.u.$ となった。すべての希土類原子において、スピン磁気モーメント(図 5 細線)はほぼ一定であるのに対し、Dy の軌道モーメントは磁化方向に依存している。この軌道モーメントの磁化方向依存性が $Dy_2Fe_{14}B$ の大きな MAE 値の原因である。

以上の結果から、希土類金属間化合物の計算においてスピン分極に関する交換-相関相互作用が有効に働いている一方で、Hund 第二則に対応する軌道間相互作用の欠如が物性値に大きく反映することが明らかになった。改善方針としては、軌道依存型 U ポテンシャルを導入する方法が有望である。

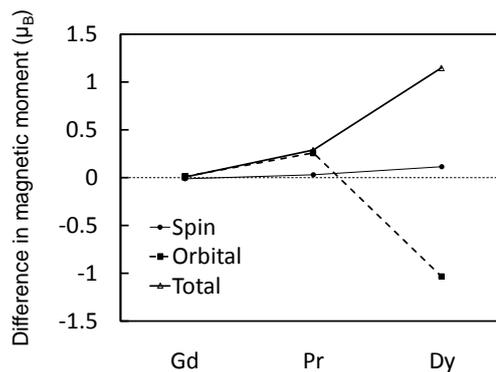


図 5 $R_2Fe_{14}B$ における容易軸磁化と困難軸磁化との磁気モーメントの差

まとめ、今後の課題

我々は TSUBAME システムにおける焼結磁石の磁性解析手法開発に向け、PAO-PP に基づく第一原理計算により、希土類磁石として注目される $R_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr, Nd, Gd$, および Dy) について M_s および MAE を系統的に検討した。その結果、MAE は計算可能な妥当なサンプリング数で収束すること、Fe サイトの磁気モーメントは希土類原子サイト置換によらず同一の傾向を示し、その傾向は中性子回折による実験の傾向と良い対応を示す。このことから、本手法による希土類磁性材料の物性値評価は有望である。更に一連の計算から、強く局在した 4f 軌道の軌道間相互作用欠如に起因する軌道磁気モーメントの減少が M_s や MAE の過小評価の原因である事を明らかにした。そして、Hund 第二則を考慮した軌道間相互作用を電子状態計算に取り入れることで磁石材料の電子状態および物性値解析の高精度化を図るという改善指針を得た。今後は、得られた改善指針を元に数値実験を元に理論開発を行い、希土類金属間化合物の物性値解析の精度向上を進めていく。