

GGA+ U 法によるSmFe₁₂における Smの軌道モーメントの理論的評価

山下祥吾^{1,2}、吉岡匠哉^{1,2}、土浦宏紀^{1,2}、Pavel Novák³

(東北大工¹、ESICMM²、チェコ科学アカデミー³)

Theoretical study for the orbital moment of the Sm ions of SmFe₁₂ with GGA+ U method.

S. Yamashita^{1,2}, T. Yoshioka^{1,2}, H. Tsuchiura^{1,2}, P. Novák³

(Department of Applied Physics, Tohoku Univ¹, ESICMM², Academy of Science of the Czech Republic³)

はじめに

Nd₂Fe₁₄Bをはじめとした、希土類永久磁石は現代のテクノロジーに欠かせない高機能材料の1つである。その中でもNd₂Fe₁₄Bに変わる材料として近年、SmFe₁₂に注目が集まっている。SmFe₁₂は単位格子内に含まれる希土類に対するFeの割合が大きくなることから、高い飽和磁化が期待でき、かつ、格子内の空隙が大きいことから、Smイオンは孤立した状態をよく保っており、磁気異方性に有利であると考えられている。しかし、この物質は熱力学的に不安定であり、バルクではSm₂Fe₁₇に変形してしまい、薄膜でしか合成できないという欠点も抱えている。本研究では、薄膜の安定相での構造を仮定し、第一原理電子状態計算を行った結果について報告する。

計算手法

Smの4*f*電子は局在性が強く、電子間相互作用の影響が強いと考えられるため、本研究においては電子相関の影響を考慮することのできるGGA+ U 法を用いた計算を行う。しかし、*f*電子系に+ U 法を適用する場合、*f*軌道占有状態に対する初期条件によっては、正しい基底状態が得られないことがある。そのため、初期条件を変化させ、最もエネルギーの低くなる状態を探索し、その状態における*f*電子相互作用を解析する。

計算結果

Fig 1.に各初期条件における軌道磁気モーメントとトータルエネルギーの*U*依存性を示す。

この図からは軌道磁気モーメントとして、どの*U*の値においても、3.0 μ_B 程度を与える初期条件が最もエネルギーが低くなり、基底状態、もしくはそれに近いエネルギーに収束していると考えられる。SmにおいてはHundの第2則から5.0 μ_B 程度の軌道磁気モーメントが期待できるが、本計算結果ではそれを下回る値が得られており、Smサイトにおける強い結晶場の効果により、部分的なクエンチングが起き、Hund第2則の破れを示唆していると考えられる。

参考文献

- 1) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono, Scripta Mater. **138** (2017) 62-65
- 2) Y. Harashima, K. Terakura, H. Kino, S. Ishibashi and T. Miyake, JPS Conf. Proc. **5** 011021 (2015).
- 3) P. Larson, I. I. Mazin, D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **67**, 214405 (2003).

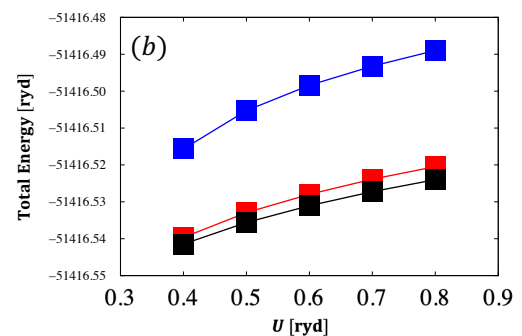
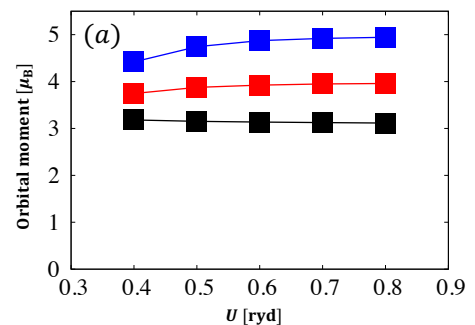


Fig. 1 各初期条件における(a)軌道磁気モーメント (b)トータルエネルギーの*U*依存性

Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂系薄膜の軽元素添加による構造と磁気特性

神林守人¹、加藤大夢¹、森裕一¹、土井正晶^{1,2}、嶋敏之^{1,2}

(¹東北学院大工、²元素戦略磁性材料研究拠点)

Structure and magnetic properties of Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ thin films by the addition of light elements

M. Kambayashi¹, H. Kato¹, Y. Mori¹, M. Doi^{1,2}, T. Shima^{1,2}

(¹Tohoku Gakuin Univ., ²ESICMM)

はじめに

ThMn₁₂型構造を有する RFe₁₂系化合物は高い飽和磁化及び異方性磁界を有することが報告されている。中でも、MgO(100)単結晶基板を用いて V 下地層上に作製した Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ エピタキシャル膜は室温において飽和磁化 $M_s = 1416 \text{ emu/cm}^3$ 、異方性磁界 $H_A = 120 \text{ kOe}$ 、キュリー温度 $T_C = 586 \text{ }^\circ\text{C}$ を示し、Nd₂Fe₁₄B 相よりも優れた磁気特性を示すことが報告されている¹⁾。そのため、Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 化合物は Nd-Fe-B 焼結磁石に替わる高性能永久磁石材料として期待され、精力的に研究が行われている。先行研究において、RFe₁₂系化合物に軽元素である N を添加することで磁気特性の向上が報告され²⁾、我々はこれまでに、100 nm の膜厚の Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 薄膜において B 添加により 12 kOe もの大きな保磁力が得られることを報告した³⁾。微細構造解析の結果、主層は柱状構造を形成し、B が粒界相近傍に存在することでシェル状構造を有することが確認された。これより、主層内の僅かな組成の違いが磁化反転強度に差を生じさせ保磁力向上に起因するものと推察される。以上の結果から、Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 薄膜へ軽元素である B の添加は磁気特性向上に有効であることが確認された。本研究では、Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 薄膜に B や N 等の軽元素を添加した試料を作製し、その構造および磁気特性への影響を詳細に調べることを目的とした。

実験方法

試料は超高真空多元スパッタ装置を用いて MgO(100)単結晶基板上に作製した。最初に、基板クリーニングのために 550 °C の基板温度で 20 分間の熱処理を行い、その後 325 もしくは 350 °C の基板温度において下地層として V 層を 20 nm 成膜し、続けて主層として Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂-X 層(X=B, C, N)を軽元素の添加量を変化させ、 t_{SFCX} nm 成膜した。最後に、酸化防止層として V 層を 10 nm 成膜した。作製した試料の構造は X 線回折装置(XRD)を用いて、磁気特性は超伝導量子干渉磁束計(SQUID)を用い、室温下で ±70 kOe の範囲で磁場を印加し評価した。

実験結果

磁化測定の結果より、Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 薄膜に B を添加した試料では顕著に保磁力が増加する傾向が確認された。また、X 線回折パターンより B 及び N を添加した場合は、主相の(002)および(004)ピークが高角側へシフトしていることから c 軸が縮小すると考えられる。これに対して C の場合は上記の主相のピークが低角側へシフトしていることから c 軸が伸長していると推察される。講演では、B、C 及び N の添加量の変化による構造および保磁力を含む磁気特性の変化を詳細に報告し、Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 薄膜に対する軽元素の影響を比較する。

参考文献

- 1) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono, *Scr. Mater.*, **138**, 62-65, (2017).
- 2) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono, *Scr. Mater.*, **95**, 70-72, (2015).
- 3) H. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, G. Saito, Y. K. Takahashi, D. Ogawa, T. Ohkubo, S. Hirose, M. Doi, T. Shima, K. Hono, *Acta Mater.*, **194**, 337-342, (2020).

高濃度La-Co置換M型Srフェライトの単相化に関する研究

羽仁健登、和氣剛、田畑吉計、中村裕之
(京都大)

Study on single phase of high concentration La-Co substituted SrM type ferrite

K. Hani, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura
(Kyoto Univ.)

1.はじめに

M型フェライト($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$)は低価格・化学的安定・資源豊富などの理由から広く普及している永久磁石材料である。高性能フェライト磁石の母材としてLa-Co置換SrM¹⁾($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$)が用いられている。Co²⁺の軌道モーメントによって一軸異方性が増大し、保磁力の向上が知られている。現在商用のものでは、Co²⁺の最大置換量は0.3程度とされている。電荷補償の観点から $x = y$ と設計されるが、実際にはFe²⁺発生により $x > y$ となっていることが判明しており、Fe²⁺発生を抑制すれば、Co²⁺高濃度化が期待できる。我々の先行研究²⁾により、合成時の酸素分圧を上げるとFe²⁺が抑制され、Co²⁺高濃度なM相を合成できることが報告されており、 $P_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$ でCo²⁺最大置換量が0.7程度、 $P_{\text{O}_2} = 387 \text{ atm}$ では1.0程度まで可能となる。しかし単相化には至っておらず、詳細な磁性解明ができていない。本研究では、高濃度La-Co置換SrM試料の単相化を目的とし、反応条件の探索を行った。

2.実験方法

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($0.5 \leq x = y \leq 1.0$) 多結晶を固相反応法により合成した。所定の組成になるように SrCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 を秤量、混合の後、ペレット状にし、 $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ 下で、 1300°C で12時間焼結した。反応を十分進行させるため、粉末化と焼結を数回繰り返した。 $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ 下での合成には内熱式高圧雰囲気電気炉を用いた。得られた試料についてXRDを用いて相同定を行い、波長分散型X線分析装置(WDX)を用いて組成分析を行った。

3.実験結果

XRDの結果、全ての組成においてM型フェライト相が確認された。 $x = y \leq 0.6$ の組成では不純物のピークがなく、SEM像を確認してもM相単相であった。WDXでの元素分析の結果、これらにおいて $x = y$ が確認された。 $0.6 \leq x = y$ の組成では x, y が大きくなるにつれてXRD上で LaFeO_3 などの不純物のピークが見られた。WDXでM相を元素分析した結果、 x は仕込み組成通りとなる一方、 y は x に伴い増加しているものの仕込み組成よりも小さくなった。これは $P_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$ でも見られた傾向であり、部分的にCo²⁺が置換されず、その代わりにFe²⁺が発生し電荷補償となっていると考えられる。仕込み組成 $x = y = 1.0$ のM相の組成分析より、 $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ ではCo²⁺が $y = 0.8$ まで置換できることが分かった。

参考文献

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999)
- 2) T. Waki et al., Mater. Res. Bull. **104**, 87 (2018)

