

金属多層膜，希土類-遷移金属化合物の結晶磁気異方性の第一原理計算

First-Principles Calculations of the Magnetocrystalline Anisotropy of Metallic Multilayers and Rare-Earth Transition Metal Compounds

山口正剛・弓野健太郎*・浅野攝郎** 日本原子力研究所計算科学技術推進センター・*東京大学生産技術研究所・

**東京大学大学院総合文化研究科

M. Yamaguchi, K. Kyuno*, and S. Asano**, CCSE, Japan Atomic Energy Research Institute, *Institute of Industrial Science, University of Tokyo, **Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo

This paper reviews recent first-principles calculations of magnetocrystalline anisotropy. The magnetocrystalline anisotropy energy (MAE), including spin-orbit interaction, of transition metal systems such as metallic multilayers is calculated. The crystal field parameter A_7^n , which plays a major role in the MAE of rare-earth transition metal compounds, is calculated by the full-potential method. This calculation shows that first-principles method can in many cases predict the easy magnetization direction and anisotropy energy.

Key words: magnetocrystalline anisotropy energy, crystal field parameter, metallic multilayers, rare-earth transition metal compound

1. はじめに

磁気異方性という性質は磁気モーメントやキュリー温度などととも、磁性材料にとって重要な基本的性質である。例えば金属多層膜や薄膜を用いた磁気光記録媒体や垂直記録媒体では膜に垂直方向の磁化容易軸をもつことが必要である。また永久磁石材料の場合、一軸磁気異方性が強いほど強力な磁石といえる。実際の材料の保磁力には、結晶粒界などメソスケールの効果も重要であるが、ミクロな結晶格子が生み出す結晶磁気異方性が基本となっている。この結晶磁気異方性エネルギー (magnetocrystalline anisotropy energy = MAE) を理論計算によって定量的に理解し、さらに実験で調べる前に予測できれば、基礎的な研究開発に多くの寄与をするだろう。

古くから MAE を計算しようという試みは数多くあったが、最近まで計算機の能力が足りなかったこともあってなかなかうまくいかなかった。3d 遷移金属の場合、スピン軌道相互作用を摂動として取り扱い、単純なバンドモデルを用いた MAE の計算がなされ^{1), 2)}、徐々に実際に近い 3d バンドを用いた摂動計算が行われてきた。しかし実験結果を定量的には説明できなかった。また、希土類磁石の MAE にとって重要な希土類サイトの結晶場の強さは基本的には希土類を +3 価、遷移金属を中性とする点電荷モデルで評

価するしかなく、これも定量的な評価とはいえなかった。

最近になり従来の単純なモデルを用いた計算を超えて、局所スピン密度近似 (Local Spin Density approximation = LSD 近似) に基づく固体の電子状態の第一原理計算、すなわちバンド計算を用いて MAE を計算しようとする試みがなされている。バンド計算は現在までに固体の基底状態の性質の解明に対して多くの成功を収めてきた。特に強磁性遷移金属の格子定数や磁気モーメントの計算結果は、単体の Fe, Co, Ni から $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のような複雑な化合物に至るまで、微妙な問題を除けば実験結果と驚くほど良く一致する³⁾。このため温度や外部磁場を考えない基底状態に関するかぎり、MAE もバンド計算によって定量的に計算できるのではないかと期待されている。

最近盛んに行われている計算の一つに、磁気記録材料として期待される Pt/Co などの垂直磁気異方性を示す金属多層膜の MAE の計算がある。垂直磁化の発現の機構は、元素の種類のみならず表面や界面における特異な電子状態に依存しており、これをミクロなレベルから理解するには第一原理からの精密な電子状態計算が不可欠である。また永久磁石材料として期待される侵入型希土類-遷移金属化合物において、MAE を決定する最も主要な要因である希土類サイトの結晶場の計算も最近盛んに行われている。ある種の希土類-遷移金属化合物は窒素や炭素の侵入により大きな一軸磁気異方性を得ることができる。その原因は希土類サイトの結晶場に窒素や炭素が影響を及ぼしているためと考えられている。この結晶場という量も定量的に計算するには精密な電子状態が必要となる。

本稿では結晶磁気異方性に関係する最近の第一原理計算をレビューし、どの程度まで理論計算が可能になってきたかを紹介したい。以下、結晶磁気異方性を遷移金属に由来する部分と希土類に由来する部分に分け、それぞれにおける物理的背景と計算方法、いくつかの計算結果を述べる。主に紹介する筆者らの計算の内、金属多層膜の計算は弓野が、希土類 (or Y)-遷移金属化合物の計算は山口が行った。

2. 遷移金属の多層膜や化合物などの結晶磁気異方性

2.1 3d 遷移金属の結晶磁気異方性

遷移金属の 3d 状態には、量子化軸に沿った軌道角運動量（磁気量子数） m_l が、 $\pm 2, \pm 1, 0$ の五つの軌道状態がある。この状態は、結晶中においては結晶場を反映した分裂を生じ、さらに遍歴性によって逆格子空間（ k 空間）においてエネルギーバンドを形成する。強磁性遷移金属の場合、一部の $\downarrow$ スピン電子が $\uparrow$ スピンバンドの非占有状態に移ることによる軌道（バンド）エネルギーの増加に比べて同じスピンをもつ電子間の交換相互作用によるエネルギーの減少の方が上回ることでスピン分極を生じる。 $|m_l|$ と $-|m_l|$ の状態間の縮退を解いて軌道角運動量を生み出すスピン軌道相互作用は、3d 電子の場合大きさが数 eV のバンド幅に比べれば数十 meV と十分小さい。このため、通常の‘バンド計算’というときにはこの効果は無視しているが、結晶磁気異方性はこの弱いスピン軌道相互作用に起因する。スピン軌道相互作用により、縮退していた $|m_l|$ と $-|m_l|$ の状態がバンド幅に比べればわずかな分裂を起こす。 $\pm |m_l|$ の分裂の様子をごく単純化して図に示すと Fig. 1 のようになる。このためフェルミ面の近傍で占有と非占有の状態の入れ換えが起こり、エネルギーの安定化と軌道角運動量の復活が生じるが、これらは結晶中での磁化方向（量子化軸）に依存する。つまりスピンの量子化軸を回転すると、結晶構造を反映する 3d 軌道状態は再構成され、例えばフェルミ面近傍にある状態の主な成分が $m_l = \pm 2$ から $m_l = 0$ の状態になるといったことが起こりうる。そうすると状態の分裂の様子も異なったものとなり、その安定化エネルギーのわずかな違いが結晶磁気異方性エネルギー（MAE）となる。

以上がバンド理論の立場から見た結晶磁気異方性だが、局在モデルの立場から見て各原子上に局在するスピン間の双極子相互作用による磁気異方性（形状磁気異方性）も存在する。これは薄膜や多層膜の場合はかなり大きくなるので、垂直磁化を生み出すにはこれに打ち勝つだけの結晶磁気異方性を必要とする。

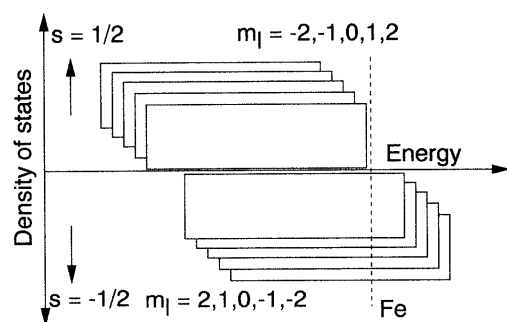


Fig. 1 Schematic illustration of spin-orbit splitting of 3d band.

2.2 計算方法

バンド計算にスピン軌道相互作用を採り入れるには、遷移金属の場合はエネルギースケールが比較的小さいために摂動論的な取り扱いが可能である。そこで、次のスピン軌道相互作用 (SO) のハミルトニアン、

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \frac{1}{2} \xi(r) \mathbf{l} \cdot \underline{\sigma} = c^{-2} \frac{1}{r} \frac{\partial v(r)}{\partial r} \begin{pmatrix} l_z & l_- \\ l_+ & -l_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

を加えて対角化することによって計算する。ここで、 $\xi(r)$ はスピン軌道相互作用の係数で、各原子のセルフコンシステントな球対称ポテンシャル $v(r)$ から計算される。

スピン軌道相互作用に加えて、電子の軌道角運動量間の相互作用 (Orbital Polarization (OP), 軌道分極) の寄与も無視できない場合があることを Eriksson ら⁴⁾ が示している。この効果はフントの第 2 則に相当し、 $\pm |m_l|$ 間の電子間反発に起因している。これを取り入れるために、Orbital Polarization term と呼ばれる $-BL_{z\sigma}m_l$ という項をハミルトニアンに加える方法がよく用いられる。ここで B はラカーパラメーターであり、セルフコンシステントに 3d 電子雲から計算される。 $L_{z\sigma}$ はスピン σ 側のバンドの軌道角運動量である。この項は $\pm |m_l|$ の分裂を広げるように働く。

バンド構造を計算するとき、3d バンドの $\pm |m_l|$ 間のわずかな分裂を精度良く表すため、 k 空間において非常にたくさんのサンプリングポイントをとって計算しなければならない。このため非常に効率のよい計算方法である LMTO-ASA (Linearized Muffin-Tin Orbital method with Atomic Sphere Approximation) 法が使われることが多い。LMTO-ASA 法では、結晶内の領域を各原子を中心とする重なり合う球に分割し、球外の体積がゼロになるように各球の半径を選ぶという原子球近似 (ASA) を行う。そして各原子球内でポテンシャルは球対称平均をとり、波動関数や電荷は動径方向には数値関数を用い、角度部分には球面調和関数を用いて展開する。LMTO-ASA 法の詳細な説明については他の文献を参照されたい⁵⁾。

異なる二つの磁化方向を決め、それぞれの場合について結晶の全エネルギーを計算できればそのエネルギー差が MAE として得られるはずである。しかし、MAE は結晶の全エネルギーに比べて 10 桁近く小さいため、全エネルギーをこの精度で計算することは困難である。この場合、全エネルギーの差が占有されたエネルギー固有値の総和の差でうまく近似できるという ‘force theorem’ を使う⁶⁾。

$$\text{MAE} = \sum_{i,k}^{\text{occ}} \varepsilon_i(\mathbf{n}_1, \mathbf{k}) - \sum_{i,k}^{\text{occ}} \varepsilon_i(\mathbf{n}_2, \mathbf{k}) \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{k}$ は k 空間でのサンプリングポイント、 $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ は二つの異なる磁化方向、 i は状態を示す。 k 空間の中で和をとるとき、単体の場合既約な第一ブリルアンゾーン内に数千点から数万点のサンプリングポイントを必要とする。ユニットセル中に原子が沢山ある場合はブリルアンゾーンが

小さいのでより少ないポイント数ですむが、各ポイントでのハミルトニアン行列のサイズが大きくなり、その計算に時間がかかるようになる。

LMTO-ASA 法は効率は良いが、原子球近似などの大胆な近似を行っているため、近似の妥当性が疑われる場合がある。この方法とは別に、効率は悪いが精度の高い FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) 法を用い、‘state-tracking method’ という方法によって k 空間のサンプリングポイント数を減らす工夫をして、X/Co/X (X=Pd, Cu) などのサンドウィッチ膜の MAE を計算しているグループもある⁷⁾。FLAPW 法については次章に少し説明がある。

2.3 計算結果

まず計算方法のテストとして 3d 遷移金属元素の単体の bcc-Fe, hcp-Co, fcc-Ni などの MAE が LMTO-ASA 法を用いて計算されている⁹⁾。実験では hcp-Co の MAE は約 $60 \mu\text{eV}/\text{atom}$ と非常に小さく、bcc-Fe と fcc-Ni のそれはさらに 1/50 ほど小さい。計算結果を見ると、MAE の絶対値のオーダーは正しく再現されるものの磁化容易方向は計算条件などに依存してしまう。計算条件をいろいろ変えてテストしたこれらの計算からわかることは、現在のところ $0.1 \text{ meV}/\text{atom}$ 以下の MAE に対しては信頼できる計算がむずかしいということである。しかし、金属多層膜などの MAE は $0.5 \sim 1.0 \text{ meV}/\text{atom}$ 程度の大きさに達するので、ある程度信頼してよい計算ができる。

垂直磁化をもつ多層膜として注目を浴びた Co/Pt に関連し、TM/X (TM=Co, Fe, X=Pd, Pt, Ag, Au, Cu) などの多様な金属多層膜の MAE が計算されている。実際の多層膜は界面にラフネスがあったり膜厚が一定しないなどの構造上の特徴があるのに対し、計算では理想的な構造しか取り扱えないため、実験と計算の詳細な比較はむずかしい。しかし、同様の元素を構成要素とする PtCo などの規則合金においては、多くの場合正しい磁化容易方向と MAE のオーダーが計算によって得られている^{8), 9)}。このため多層膜の MAE の計算においても、計算に用いた構造モデルに関するかぎりはその計算結果は信頼できると考えられる。

筆者らの計算¹⁰⁾で用いた多層膜の構造モデルは、TM を 1 原子層、X が 2 原子層、合わせて 3 原子層の最密面が fcc 構造のように ABCABC... と積層している超格子構造を仮定した。界面はシャープで面内の原子間距離はバルクの金属 X と等しいと仮定した。ユニットセルには TM が 1 原子、X が 2 原子の合わせて 3 原子が含まれる。

Table 1 にスピン軌道相互作用を取り入れた MAE の計算の結果を示す。Co/X (X=Pd, Pt, Au) の MAE は形状異方性に打ち勝つだけの大きな値を示し、磁化容易方向が垂直となり、これは実験と一致する。X=Ag, Cu の場合の計算では磁化容易方向は面内となる。実験では X=Ag の場

Table 1 Calculated MAE of Co/X, Fe/X in units of $\text{meV}/\text{Co, Fe}$. Positive values indicate that the easy axis is perpendicular to the film plane. The “dipole” column indicates the shape anisotropy energy calculated by using the dipole-dipole interaction among magnetic moments.

X=	Pd	Pt	Cu	Ag	Au	Dipole
Co/X	1.10	1.84	-0.01	-0.11	1.11	-0.15
Fe/X	0.43	-0.01	—	0.56	1.02	-0.3

合は垂直磁化を示したという報告例はない。X=Cu の場合は磁化容易方向が面内と垂直の両方の実験結果があるが、計算結果を見ると MAE の絶対値が非常に小さいので、わずかな電子構造の変化に敏感であると考えられる。Fe 系多層膜の場合、Fe/Au は実験的にも垂直磁気異方性を示しており計算と一致する。その他の Fe 系多層膜については計算結果を示すだけに留める。

各多層膜について仮想的に価電子数を変えて MAE を計算してプロットしてみると、正しい価電子数（フェルミレベル）付近の MAE の曲線の形はどの多層膜においても非常によく似ている。その共通する特徴を単純化して Fig. 2 に実線で示す。ユニットセル当たりの価電子数 29 から 30 に極大があり、各点は各多層膜の MAE の計算値を示す。価電子数 29 の Pd/Co (Fig. 2 では Pd2Co1 と記す)、Pt/Co は垂直磁気異方性を示すのに対して、価電子数 31 の Ag/Co は面内の磁気異方性を示している。Ag/Co と同様の電子構造でも価電子数を 30 にすれば垂直磁気異方性を実現できると考えられる。例えば Co 層を電子数の一つ少ない Fe で置き換えることにより、価電子数を 30 とすることができる。Ag/Fe の計算結果はその予想どおり、垂直磁気異方性を示す。また、Pd/Fe, Pt/Fe の場合は Pd/Co, Pt/Co に比べて価電子数一つ減少したことにより MAE が減少すると理解できる。なぜ Co/X (X=Pt, Pd) の場合に大きな垂直磁気異方性が現れるのかについて大まかに言うと、X が Pd や Pt の場合に Co-X 間の軌道混成がちょうど良く働き、磁化方向が c 軸のとき、3d バンドの状態密度において $m=\pm 2$ の状態の多いところにフェルミレベル

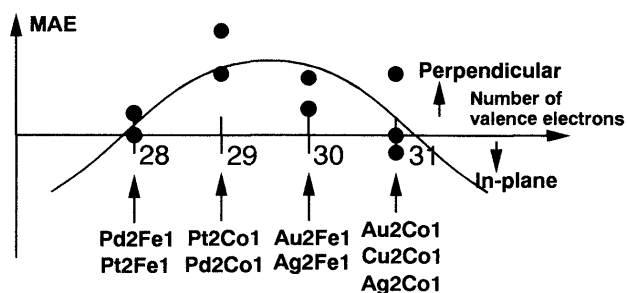


Fig. 2 Dependence of MAE (without shape anisotropy energy) on the number of valence electrons in metallic multilayers.

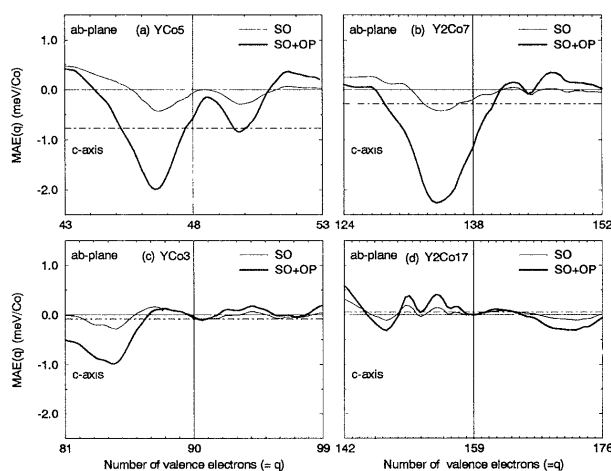


Fig. 3 Calculated MAE of YCo₅, Y₂Co₇, YCo₃, and Y₂Co₁₇ as a function of the number of valence electrons (q). The central numbers on the horizontal axes are the correct valence electron numbers. The MAE is calculated by taking account of spin-orbit interaction (SO) and SO and orbital polarization (SO+OP). The experimental MAE is indicated by horizontal dotted-and-dashed lines.

がきてスピン軌道分裂によるエネルギーの利得が大きくなるためと考えられる。

次章で扱う希土類-遷移金属化合物では一般にその結晶磁気異方性の大半は希土類の 4f 電子に起因するが、SmCo₅ の場合約 1/4 は Co からの寄与である。これは Sm を 4f 電子をもたない Y で置き換えた場合の MAE の大きさからわかる。YCo₅ は MAE が hcp-Co の約 10 倍あり、Y-Co(Fe) 系化合物の中で飛び抜けて結晶磁気異方性が大きいために多くの興味を集め、いくつかの MAE の計算がなされている。その結果、軌道分極の効果も含めた計算によって、正しい磁化容易方向とともに実験値に近い結果が得られている⁸⁾。筆者らは YCo₅ と、構造の良く似た Y-Co 系化合物 (YCo₃, Y₂Co₇, Y₂Co₁₇) について MAE の計算を行った¹¹⁾。Fig. 3 に MAE を価電子数 q の関数 (MAE(q)) として計算した結果を示す。横軸は価電子数で中心が正しいフェルミレベルに対応する。縦軸は Co 一原子当たりの MAE であり、負の値は磁化容易方向が c 軸の一軸磁気異方性を意味する。SO はスピン軌道相互作用のみの計算、SO+OP は SO に加えて軌道分極も取り入れた計算である。一点鎖線は MAE の実験値を示す。YCo₅ の場合は SO+OP の結果の方が実験値に近いが、Y₂Co₇ の場合は SO のみの結果の方が実験値に近い。また、MAE の小さい YCo₃ や Y₂Co₁₇ では、フェルミレベル付近では実験値と同じぐらいのオーダーが得られている。このようにばらつきはあるものの、実験結果の傾向はほぼ再現されている。

Co の軌道角運動量の計算結果は、SO+OP の場合の方が SO のみの場合に比べて 2 倍程度大きくなり、実験との一致を大幅に良くする。例えば YCo₅ では、計算値は SO+

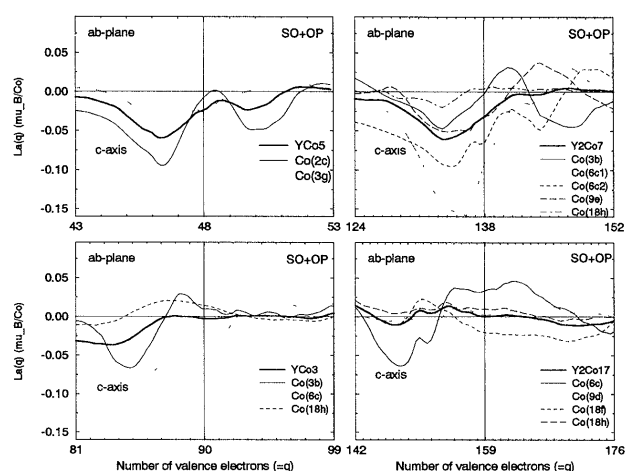


Fig. 4 Calculated anisotropy of the orbital moment $La(\mu_B/\text{Co})$ of YCo₅, Y₂Co₇, YCo₃, and Y₂Co₁₇ as a function of the number of valence electrons (q). This is calculated by taking account of SO+OP.

OP[SO] の場合 Co(2c) が $0.23[0.12]\mu_B/\text{Co}$ 、Co(3g) が $0.25[0.12]\mu_B/\text{Co}$ であり、実験的には Co(2c) が $0.46\mu_B/\text{Co}$ 、Co(3g) が $0.28\mu_B/\text{Co}$ である¹²⁾。Co(2c) では不一致が依然として大きいものの、OP を取り入れることによって大きく改善される。

YCo₅ と Y₂Co₇ の場合、MAE(q) はフェルミレベルの少し下付近で最も大きなピークを持ち、そのすそがフェルミレベルにかかっている。そのためこの大きなピークを生み出す原因が、実際の化合物での大きな MAE を生み出していると考えられるので、以下にその原因について述べる。

MAE(q) は軌道角運動量の磁化方向に対する異方性と良く相関しているので、各 Co 原子の軌道角運動量の異方性を見ることで、各原子の MAE への寄与を大まかに見積もることができる。Fig. 4 に軌道角運動量の異方性を価電子数 q の関数として、SO+OP の場合で計算した結果 ($La(q)$) を示す。Fig. 3 と同様に、横軸は価電子数を示し、縦軸は Co 原子一つ当たりの軌道角運動量の異方性を示す。負の値は、磁化方向が c 軸の場合の方が軌道角運動量が大きいことを意味する。太い実線はユニットセルにおける Co 原子一つ当たりの軌道角運動量の異方性であり、これを各化合物ごとに Fig. 3 の MAE(q) と比較すると良く相関していることがわかる。その他の線は Co サイトごとの $La(q)$ であり、MAE(q) に対する各 Co サイトの寄与の大きさの目安となる。実験的には YCo₅ の磁化の異方性は Co(2c) が $-0.10\mu_B/\text{Co}$ 、Co(3g) が $-0.03\mu_B/\text{Co}$ という結果がある¹³⁾。YCo₅ の Co(2c), Co(3g) の $La(q)$ と比較すると、残念ながらフェルミレベルでは一致しないが、フェルミレベルの下の方のピーク付近で近い値となる。スピンの異方性も計算したが、 $0.001\mu_B/\text{Co}$ 程度と非常に小さかったので無視している。

YCo₅ と Y₂Co₇ の場合を見ると, La(*q*) は, MAE(*q*) と同様にフェルミレベルのすぐ下付近で最も大きなピークをもっており, それが YCo₅ では 2c サイト, Y₂Co₇ では 6c1, 6c2 サイトの Co 原子から主に生じていることがわかる. これらの Co 原子に共通するのは Y と同じ ab 面にあるということである. この Co 原子は ab 面内において 3 方を Y 原子で囲まれているため, ab 面内に強い結合をもつことができない. このため, 磁化方向が *c* 軸のとき ab 面内に広がる $m = \pm 2$ の状態がバンドの上端付近で大きな状態密度をもっている. そして, majority-spin 側はほぼ完全に占有されてしまうが, minority-spin 側のバンドにおいて, その状態密度の大きな部分にフェルミレベルがくる. このためスピン軌道分裂によって得るエネルギーの利得が大きく, 大きな MAE が現れると理解できる. YCo₃ の場合, 同様の Co 原子 (6c サイト) を持ってはいるが, Y の含まれる割合が大きいために Co の磁気モーメントが他の化合物に比べて大きく減少し, フェルミレベルが大きくずれる. このため YCo₃ の Co(6c) の La(*q*) は YCo₅ の Co(2c) のそれとは様子が異なっている. また Y₂Co₁₇ の場合, その他の Y-Co 化合物と比較すると Y の一部が Co ダンベルペアで置換されて構造が変化しており, Y と同じ面内にある Co(18f) も面内で強い Co-Co 間結合を持つようになる. このため, YCo₃ と Y₂Co₁₇ では強い一軸磁気異方性が現れないと考えることができる. このようにして, 大まかではあるが Y-Co 系化合物における MAE の傾向をとらえることができたと思う. しかし現時点では, 計算と実験の一致は定量的にはあまり良くないこともあって, 各 Co サイトすべての MAE への寄与を実験と比較して説明するのはむずかしいようである.

3. 希土類-遷移金属化合物の結晶磁気異方性

3.1 希土類の結晶磁気異方性

前章で述べたように 3d 遷移金属の結晶磁気異方性は一般に弱い, これを希土類元素を加えることにより強化する方法がある. Fig. 5 にその概念図を示す. 遷移金属では前章で述べたとおり, 3d バンドの構造が弱いスピン軌道相互作用 (L-S) を通して結晶磁気異方性を決めている. ここに希土類元素 (R) が入ると, 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 S_{5d} と遷移金属の 3d バンドによるスピン分極 S_{3d} は antiferro 的に結合する. そして, S_{5d} は R の 4f 軌道のスピン分極 S_{4f} との直接交換相互作用によって ferro 的に強く結合する. 通常 R の 4f 軌道は他の軌道とほとんど混成しないので, 自由イオンと同じ軌道角運動量 L_{4f} を持ち, 強いスピン軌道相互作用 (L-S) によって S_{4f} と L_{4f} は強く結合している. そして, 4f 電子雲は L_{4f} を反映して異方的な空間分布を持つ. この 4f 電子雲が R サイトの異方的な結晶場 (主にクーロン相互作用によ

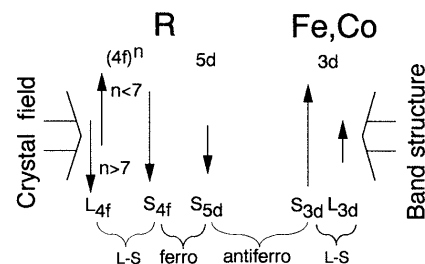


Fig. 5 Schematic illustration of interactions between rare-earth and transition metals.

る) と相互作用してある方向に向くので, 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る. 以上が希土類を原因とする結晶磁気異方性の基本的な描像である.

4f 電子雲に作用する結晶場のハミルトニアンは, 例えば最も主要な項である 2 次の項は次のようにかける.

$$A_2^0(3z^2 - r^2) \rightarrow \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] \quad (3)$$

α は J, L, S, l によって表される数係数 (Stevens 因子) であり, 希土類元素によって異なる. $\langle r^2 \rangle$ は 4f 電子雲による r^2 の期待値である. 結晶磁気異方性の方向と大きさは, このような結晶場のパラメーター A_l^m の符号と大きさに依存する. 2 次の項のみで考えると, 磁化容易方向は $\alpha A_2^0 > 0$ のときが *ab* 面内, $\alpha A_2^0 < 0$ のときが *c* 軸方向となる.

3.2 計算方法

この結晶場のパラメーター A_l^m の大きさを, 第一原理的に計算した電荷分布から計算しようとする試みが, 磁気モーメントや状態密度などの解析に十分な成功を収めてきた LMTO-ASA 法などを用いて最初になされた. しかし, LMTO-ASA 法では前章で述べたように計算効率を上げるために大胆な近似を行っている. そのため, 結晶場の計算結果は実験との一致も良くない上に原子球半径の選び方などに大きく依存してしまうなどの問題があった.

そこで, 結晶場の形状に近似を加えない ‘フルポテンシャル’ の方法で計算する試みがなされ始めた. フルポテンシャル法と呼ばれるものにはいくつかあるが, 最も精度の高いものが FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) 法である. この方法では結晶内の領域を二つの部分に分ける. 一つは各原子を中心とするマフィンティン (MT) 球であり, もう一つはそれ以外の格子間領域である. 波動関数やポテンシャルを, MT 球内部では球面調和関数で展開し, 格子間領域では平面波で展開する. この方法を使えば異方的な結晶場をセルフコンシステントに精度良く求めることができる.

A_l^m を計算するには, まずセルフコンシステントな電荷密度分布から R サイトのクーロンポテンシャルを作り, 数係数を除いた tesseral harmonics $t_l^m(\theta, \phi)$ で展開し, $\sum_{lm} w_l^m(r) t_l^m(\theta, \phi)$ とする. 次にこのポテンシャルから 4f 軌道の動径方向の波動関数 $R_{4f}(r)$ を用いて, 4f 電子雲の感じるポテンシャルを取り出して A_l^m を計算する.

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

ここで、 $\langle r^l \rangle = \int_{r \leq R_{MT}} r^l R_{4f}(r)^2 r^2 dr$, R_{MT} は MT 球の半径である。

4f 電子系は強い電子相関により、バンド計算において取り扱いがむずかしい。筆者らはそのため、通常バンド計算でセルフコンシステントに計算のできる 4f 殻が半閉殻である $R=\text{Gd}$ の場合のみを取り扱ってきた。 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の磁化過程の解析においては、いろいろな種類の R に対し、高次項を除けばほぼ同じ A_l^m の値を用いて解析がなされている¹⁴⁾。このため A_l^m の R の種類に対する依存性はそれほど大きくないと思われる。Gd 以外の R も用いて A_l^m を計算しているグループは、4f 電子をバンドとしてではなく内殻電子のように取り扱っている。このように 4f 電子の取り扱い方に差はあっても、どのグループもほぼ同じような計算結果をだしている。しかし 4f 電子系の正確な取り扱いは大きな問題として今後に残されている。

3.3 計算結果

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の発見に刺激されて、 R_2Fe_{17} , RFe_{11}Ti などに窒素 (N)、炭素 (C)、ホウ素 (B) などを侵入させて新しい永久磁石材料を開発する試みがなされている。もともと R_xFe_y 化合物はキュリー温度が 300~400 K と低く、強い一軸磁気異方性を示す化合物も見いだせなかった。ところが窒素や炭素の添加により、磁気モーメントが増加し、キュリー温度が 2 倍近く上昇し、適当な R イオンと組み合わせると強い一軸磁気異方性が現れる。磁気モーメントの増加とキュリー温度の上昇に関しては以前の筆者らの記事に述べてあるのでそちらを参照していただきたい³⁾。この報告では強い一軸の結晶磁気異方性の発現について述べる。

Table 2 $A_2^0[Ka_0^{-2}]$ at the R=Gd site, calculated by the FLAPW method.

X=	—	B	C	N
RCo_5	-549	—	—	—
RFe_{12}X	-77	50	383	1140
$\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_3$	-148	-279	-530	-756

Fig. 6 に RCo_5 , $\text{RFe}_{11}\text{TiX}$ の参照系としての仮想的な RFe_{12}X , $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_3$ の結晶構造を示し、Table 2 に A_2^0 の計算結果を示す。以前の筆者らの計算結果¹⁷⁾と少し値が違うのは、より精度を上げた計算ができたためである。

RCo_5 は $R=\text{Sm}$ の場合に窒素や炭素などの格子間原子がなくても非常に強い一軸磁気異方性を示し、実験の解析に用いられる A_2^0 はおよそ $-200 \sim -400 Ka_0^{-2}$ である。 GdCo_5 の A_2^0 の計算結果は $-549 Ka_0^{-2}$ であり、オーダーはほぼ一致しているといえる。現在までに RCo_5 の A_2^0 はいろいろな方法で計算されてきたが^{15)~19)}、大まかにいって $-400 \sim -800 Ka_0^{-2}$ 程度の値になる。実験で用いられる値はパラメーターフィッティングによるものであり、実験によってばらつきがある。また第一原理計算においても非常に微妙な量であることを考えると、実験と計算のこれ以上の一致を追求することはむずかしいと思われる。しかし化合物による A_l^m の違いを調べるには十分に役立つだろう。

次に窒素や炭素によって強い一軸磁気異方性が発現する $\text{RFe}_{11}\text{TiX}$ (1-12 系) や $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_3$ (2-17 系) ($X=\text{N}, \text{C}$) について述べる。1-12 系と 2-17 系において窒素や炭素などの侵入原子は二つの希土類イオンと四つの Fe で作られる八面体の中心に入ることが共通している (Fig. 6)。1-12 系では侵入原子は R の周囲の c 軸方向に二つ配置し、2-17

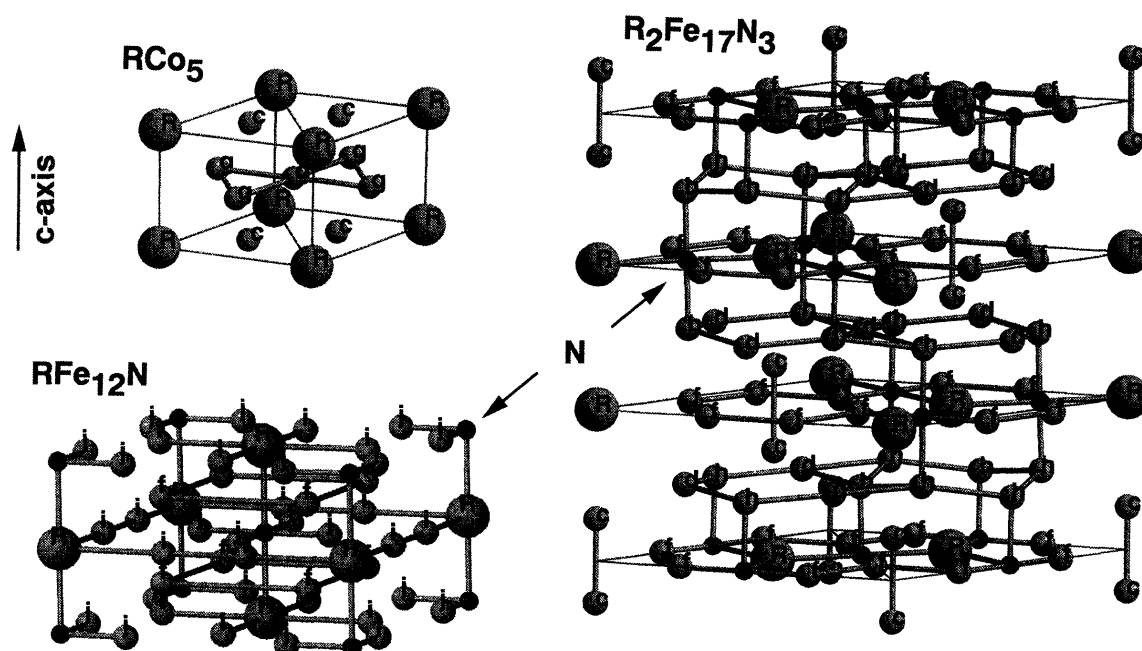


Fig. 6 Crystal structure of RCo_5 , RFe_{12}N , $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. R: rare-earth site. Lowercase letter: Fe or Co site.

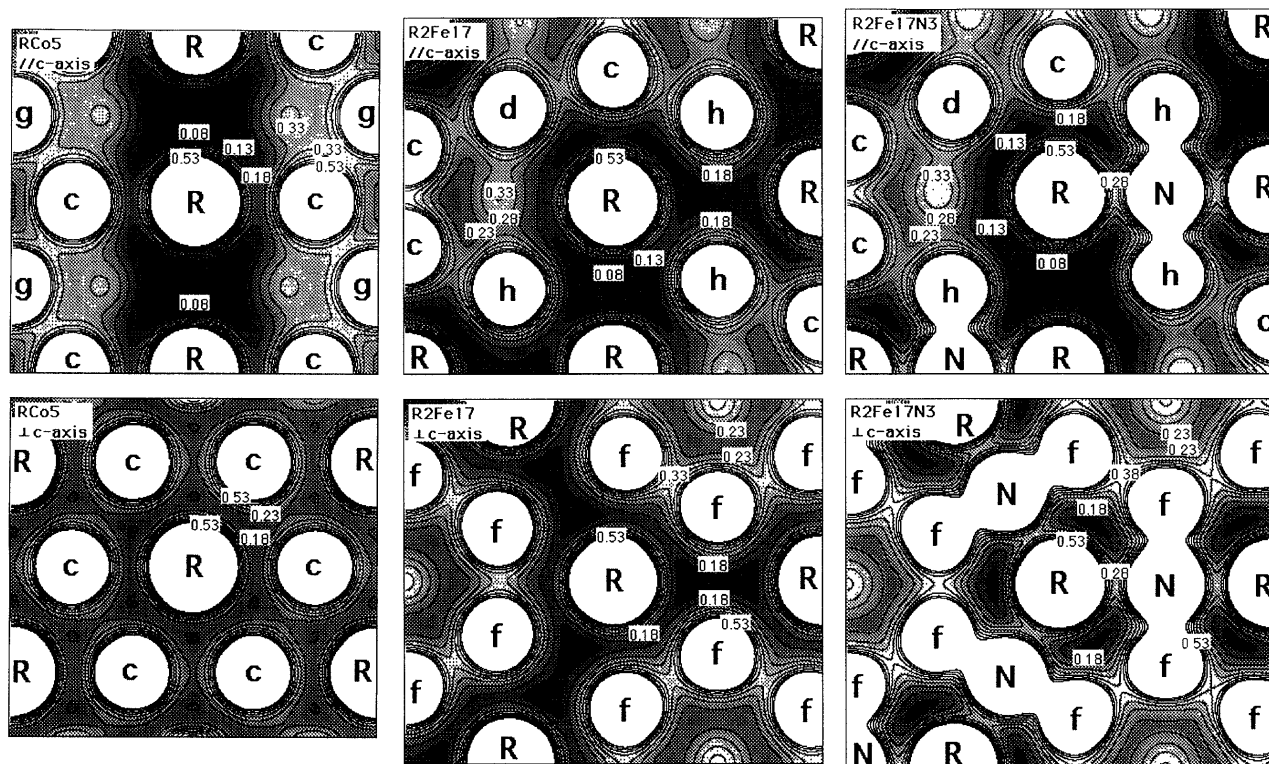


Fig. 7 Valence electron density map of $R\text{Co}_5$, $R_2\text{Fe}_{17}$, $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ($R=\text{Gd}$) calculated by the FLAPW method. The contour lines are plotted from 0.08 electron/ $\text{\AA}^3$ to 0.53 electron/ $\text{\AA}^3$ with a spacing of 0.05 electron/ $\text{\AA}^3$. The lowest density is about 0.06 electron/ $\text{\AA}^3$. The regions between contour lines are shaded with grey levels ranging from black to white with increasing density. R: rare-earth site. Lowercase letter: Fe or Co site. N: N site.

系の場合は R の周囲の ab 面内方向に三つ配置する。 A_2^0 の計算結果 (Table 2) を見ると、X が無い場合に比べて X=B の場合は少ししか増大していないが、X=C, N の場合は大きく増大している。実験で用いられる A_2^0 はばらつきが多いので、計算値との比較はむずかしいが、2-17 系の場合だいたい同じオーダーの値である。2-17 系の計算においては N によって A_2^0 が 3 倍程度増大しているが、このことは実験と良く一致している。1-12 系化合物は、実際には一部の Fe が Ti などで置換されていたり、侵入原子が R と同じ割合まで入らないので、計算と実験の比較はむずかしいが、N が入らないときは負の小さい値、N が入ると正の大きな値になるという点は一致している。こうして A_2^0 が増大し、1-12 系の場合は A_2^0 が正の値なので $R=\text{Nd}$ ($\alpha < 0$) の場合に、2-17 系の場合は負なので $R=\text{Sm}$ ($\alpha > 0$) の場合に強い一軸の結晶磁気異方性が生ずると理解できる。

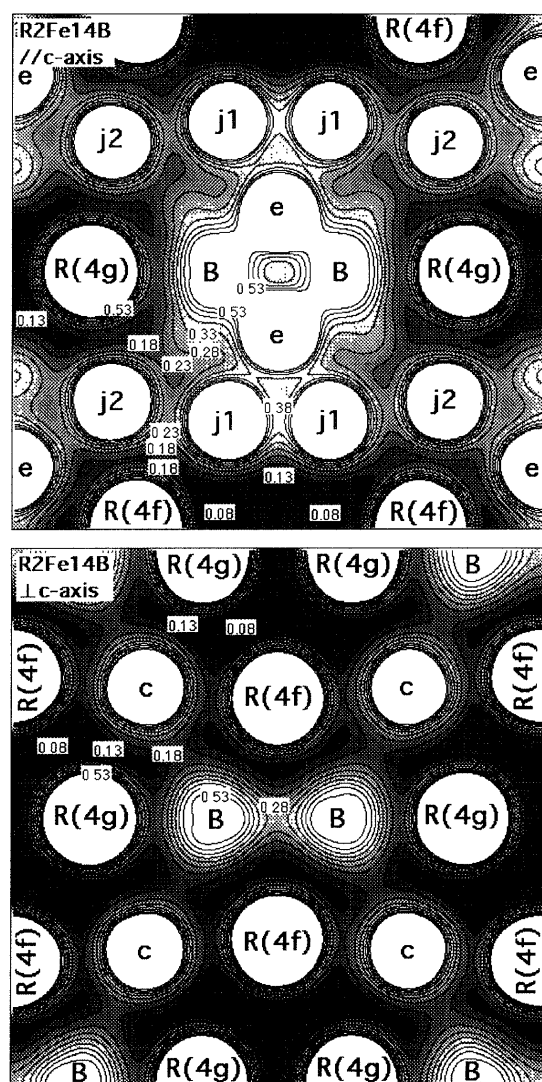
これらの結晶場の大きさの傾向は計算で得られる電子密度を見ると非常に良く理解できる。Fig. 7 に FLAPW 法によって計算された価電子の密度分布を示す。左から $R\text{Co}_5$, $R_2\text{Fe}_{17}$, $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ と並び、上側は c 軸に平行な面 ($//c\text{-axis}$)、下側は c 軸に垂直な面 ($\perp c\text{-axis}$) である。まず $R\text{Co}_5$ について見てみよう。先ほどの GdCo_5 の A_2^0 の計算値の -549 Ka_0^{-2} という値のうち、一つの R (=Gd) を内包する MT 球内部 (半径 $1.63 \text{\AA}$) の電荷からの寄与が

-1586 Ka_0^{-2} であり、外部のすべての電荷からの寄与は 1037 Ka_0^{-2} である。MT 球外部よりも内部の電荷からの寄与の方が大きく、しかも外部からの寄与は符号が逆である。つまり、 A_2^0 の値は R とその近接原子との間の結合などによる電荷分布によって決まる部分が大きいことがわかる。電子密度分布を見ると、希土類 (R) は結晶の c 軸方向にそって並び、R と R の間には比較的広くて電子密度の低い格子間領域がある。逆に c 軸に垂直な面では Co 原子が R の周囲に密に配置し、R-Co 間は電子密度が高い。すなわち、R の周囲の格子間領域では、 c 軸に平行な方向に電子密度が低く、 c 軸に垂直な方向に電子密度が高い。このような R の周囲の電子密度分布の大きな異方性が、大きな負の A_2^0 の値を生み出している。

次に $R_2\text{Fe}_{17}$ と $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ($R=\text{Gd}$) の密度分布を見て、N の侵入によってどのようにして A_2^0 が大きくなるかを見てみよう。まず $R_2\text{Fe}_{17}$ の c 軸に平行な面 ($//c\text{-axis}$) について見ると、R からみて c 軸方向には一方に R、もう一方に 6c サイトの Fe がある。R-R 間には $R\text{Co}_5$ の場合と同様な電子密度の低い格子間領域があるが、R-Fe(6c) 間には同じような格子間領域はなくなっている。一方、 c 軸に垂直な面 ($\perp c\text{-axis}$) では $R\text{Co}_5$ と同様に R は六つの Fe(18f) に取り囲まれてはいるが、 $R\text{Co}_5$ の場合ほど密には取り囲まれておらず、R-R 間に密度の低い領域がある。Fe(18f) は R

Table 3 $A_2^0[Ka_0^{-2}]$ and $A_2^{-2}[Ka_0^{-2}]$ at the R=Gd site in $R_2Fe_{14}X$, calculated by the FLAPW method.

	X=	-	B	C	N
R(4f)	A_2^0	300	289	384	476
	A_2^{-2}	-877	-1058	-1205	-1395
R(4g)	A_2^0	548	458	477	567
	A_2^{-2}	347	308	464	643

**Fig. 8** Same as Fig. 7 for $R_2Fe_{14}B$.

を中心とした正六角形ではなく、Fe(6c)-Fe(6c) ダンベルペアを取り囲む正六角形をつかって強く結合している。このようにして、 R_2Fe_{17} の R は RCO_5 の R ほどには周囲の電子密度分布の異方性が大きくはなっていない。このため、 A_2^0 が RCO_5 ほど大きくはならないと理解できる。ところが c 軸に垂直な面にある R-R 間に N が侵入すると、N は Fe(18f) および Fe(18h) と非常に強い結合をつくるとともに、R-N 間にも結合をつくる。このため、R の周囲の 3 方向にある R-N 間の電子密度が高くなり、それにつれて c 軸に垂直な方向の R-R 間の電子密度が低くなっているの

がわかる。このようにして、N の侵入により R の周囲の電子分布の異方性が大きくなり、 RCO_5 と同程度の大きさの A_2^0 を持つようになる可以理解できる。1-12 系の図は紙面の都合で省略する。

このような侵入型化合物の研究の発端となった $Nd_2Fe_{14}B$ (2-14 系) の B の結晶場への影響も調べるため、 $Gd_2Fe_{14}X$ (X=-, B, C, N) について FLAPW 法による計算を行った。Table 3 に計算結果を示す。実験的には、 $R_2Fe_{14}B$ の磁化過程の解析はいろいろな R に対して系統的に行われ、簡単のため異なる二つの希土類サイトに同じ A_2^m の値を用いている¹⁴⁾。それによると A_2^0 は約 $300 Ka_0^{-2}$ 、 A_2^{-2} は約 $-460 Ka_0^{-2}$ である。 A_2^0 の計算結果は両方の R ととも実験値に近く、平均をとっても $374 Ka_0^{-2}$ で近い。 A_2^{-2} に関しても両方の R サイトの計算値の平均をとると $-375 Ka_0^{-2}$ となり、実験値に近い値が得られる。

2-14 系の A_2^m の計算結果は、B を空孔、C, N に置換しても 1-12 系、2-17 系ほどは変化していない。これらの結果を Fig. 8 の価電子の密度分布を使って説明する。 c 軸に平行な面 ($//c$ -axis) を見ると、R(4f, 4g) の c 軸方向には Fe が近くにある。ところが、 c 軸に垂直な面 ($\perp c$ -axis) において R(4f, 4g) の周囲を見ると、R は他の二つあるいは三つの R と隣接しているので、R-R 間の電子密度の低い領域がかなり広い。このため、 A_2^0 が正の大きな値を持つと考えられる。B は図にあるように二つの Fe(4e) と非常に強く結合し、図では見えないが、四つの Fe(16k1) と同様の結合をしている。B は c 軸に垂直な面における R の周囲の電子密度の低い領域を減らしてしまうので、むしろ A_2^0 の絶対値を小さくする効果を持つ。B を空孔で置換すると A_2^0 が若干大きくなるのはこのためと思われる。1-12 系、2-17 系では B より C(N) の方が、R との間の電子密度を増やしていた。そう考えれば 2-14 系の場合、B を C(N) で置換すると A_2^0 がさらに小さくなるはずだが、計算結果は逆に少し大きくなる。紙面の都合で電子密度図が載せられないが、B を C(N) で置換すると、C(N) は近くの Fe とより強く結合し、かえって R-C(N) 間の電子密度は R-B 間より減ってしまう。このために A_2^0 が若干大きくなると考えられる。実験的にも B を C で置換すると磁気異方性 (A_2^0) が 2 割程度大きくなるという報告がある²⁰⁾。 A_2^{-2} やより高次項についての説明は別の機会に行いたい。以上のようにして、結晶場という点で 2-14 系の B のサイトは 1-12 系、2-17 系の C(N) のサイトとは全く異なる種類のものであることがわかる。

以上が希土類サイトの A_2^m 、すなわち希土類元素に起因する結晶磁気異方性に関する第一原理計算の状況である。希土類の 4f 電子の取り扱いなどまだ残された問題は多いものの、現段階でも A_2^m の化合物間の違いや侵入原子の効果などがかなり詳しく議論できるようになったといえるだろう。

4. おわりに

本稿では結晶磁気異方性に関する最近の第一原理計算について述べた。現在では3d遷移金属を含む磁性物質においては格子定数、磁気モーメントに加えて結晶磁気異方性も基本的には予測可能な段階に入ってきたといえる。事実、垂直磁化膜の探索が行われる中、DaalderopらはCo/Ni多層膜が垂直磁化となることを実験より先に予測することに成功している²¹⁾。また、侵入型化合物において窒素や炭素などのいろいろな侵入原子が磁気モーメントや結晶磁気異方性に与える影響の定量的な理解は、バンド計算なくしては考えられないことである。今後とも第一原理計算が予測できる物性の範囲をさらに広め、材料開発に多くの寄与をしていくことを期待してこの稿を終わりたい。

参考文献

- 1) H. Brooks: *Phys. Rev.*, **58**, 909 (1940).
- 2) G. C. Fletcher: *Proc. R. Soc. London*, **67A**, 505 (1954).
- 3) 浅野攝郎, 山口正剛: 日本応用磁気学会誌, **17**, 706 (1993).
- 4) O. Eriksson, M. S. S. Brooks, and B. Johansson: *Phys. Rev. B*, **41**, 7311 (1990); B. Johansson, O. Eriksson, L. Nordström, L. Severin, and M. S. S. Brooks: *Physica B*, **172**, 101 (1991).
- 5) O. K. Andersen: *Phys. Rev. B*, **12**, 3060 (1975); O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzl: in *Highlights in Condensed Matter Theory*, ed. by F. Bassani, F. Fermi, and M. P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985), p. 59.
- 6) G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans: *Phys. Rev. B*, **41**, 11919 (1990).
- 7) D. S. Wang, R. Q. Wu, and A. J. Freeman: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 869 (1993); D. S. Wang, R. Q. Wu, L. P. Zhong, A. J. Freeman: *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144**, 643 (1995).
- 8) G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans: *Phys. Rev. B*, **44**, 12054 (1991).
- 9) A. Sakuma: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 3053 (1994).
- 10) K. Kyuno, R. Yamamoto, and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 2099 (1992); *J. Magn. Magn. Mat.*, **126**, 239 (1993); *ibid.*, **126**, 268 (1993); *Phys. Rev. B*, **54**, 1092 (1996).
- 11) M. Yamaguchi and S. Asano: *J. Magn. Magn. Mat.*, to be published.
- 12) J. Schweizer and F. Tasset: *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10**, 2799 (1980).
- 13) J. M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire, and Q. Lu: *J. Appl. Phys.*, **52**, 2079 (1981).
- 14) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, and Y. Nakagawa: *Phys. Rev. B*, **38**, 620 (1988).
- 15) G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans: *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-107**, 737 (1992); *Phys. Rev. B*, **53**, 14415 (1996); R. Coehoorn and G. H. O. Daalderop: *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-107**, 1081 (1992).
- 16) M. Richter, P. M. Oppeneer, H. Eschrig, and B. Johansson: *Phys. Rev. B*, **46**, 13919 (1992).
- 17) M. Yamaguchi and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 1071 (1994).
- 18) L. Steinbeck, M. Richter, U. Nitzsche, and H. Eschrig: *Phys. Rev. B*, **53**, 7111 (1996).
- 19) K. Hummler and M. Fähnle: *Phys. Rev. B*, **53**, 3272 (1996); *ibid. B*, **53**, 3290 (1996); P. Uebele, K. Hummler, and M. Fähnle: *Phys. Rev. B*, **53**, 3296 (1996).
- 20) *J. de Phys. Colloq.*, **46**, C6-305 (1985) quoted in *Landolt-Börnstein New Series III/19i2* (1992), p. 254.
- 21) G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and F. J. A. den Broeder: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 682 (1992).

(1997年3月19日受理)



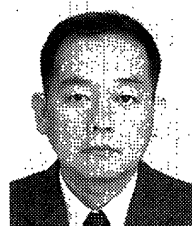
山口正剛 やまぐち まさたけ

平1 東京大学教養学部基礎科学科第一卒,
平6 同大学院理学系研究科博士課程修了,
平6 日本原子力研究所, 現在に至る。
専門 固体電子論 (理博)



弓野健太郎 きゅうの けんたろう

平1 東京大学工学部金属材料学科卒, 平3
同大学院工学系研究科材料学博攻修士課程修了,
平5 同大学生産技術研究所助手,
平8 イリノイ大学客員研究員, 現在に至る。
専門 材料物性, 計算材料科学 (工博)



浅野攝郎 あさの せつろう

昭38 東京大学理学部物理学科卒, 昭43 同
大学院理学系研究科博士課程修了, 昭
43 物性研究所助手, 昭51 東京大学教養学
部助教授, 平1 同教授, 現在に至る。
専門 固体電子論 (理博)