

修士学位論文要約（令和 3 年 9 月）

高磁気異方性を有する軽元素添加 FeNi 合金に関する理論研究

喬 子建

指導教員：白井 正文， 研究指導教員：辻川 雅人

Theoretical Study on Light-Element-Doped FeNi Alloys with High Magnetic Anisotropy
Zijian QIAO

Supervisor: Masafumi SHIRAI, Research Advisor: Masahito TSUJIKAWA

The relationship between the degree of order and the magnetic anisotropy K_u of $L1_0$ -ordered FeNi alloys and tetragonal FeNi $_{0.5}$ alloys has been investigated using first-principles calculation to propose a guideline for fabricating highly ordered magnetic alloys. As the degree of order increases, the difference in total energies between the ordered and disordered phases decreases, while the K_u increases monotonically for both alloys. It was observed that the K_u of the FeNi $_{0.5}$ alloy exceeds the value of FeNi for the degree of order greater than 0.5, reaching about 2 MJ/m³ for fully ordered FeNi $_{0.5}$. However, the energy difference between the ordered and disordered phases is only 7.8 meV per magnetic atom. It was also confirmed that the stabilization of highly ordered FeNi $_{0.5}$ alloys can be improved by optimizing the composition and the tensile strain in the basal plane. Moreover, it was found that the synthesis of metastable carbon-doped FeNi nanoparticles with excellent magnetic properties can be expected by optimizing experimental conditions, for an example, using the non-equilibrium cluster-deposition method.

1. はじめに

現在、自動車の電動化に伴う需要の拡大などから、モータの高効率化は最重要課題の一つとなっている。モータの効率は硬質磁石や鉄心（軟磁性材料）などの磁性材料に大きく依存する。近年、レアアースフリー永久磁石として $L1_0$ 型 FeNi 規則合金が注目されており、希土類元素を使用しない革新的材料でありながら、優れた磁気特性を保有している。高規則度を持つ $L1_0$ 型 FeNi 磁石の人工創製が進められているが、どの手法でも実用レベルの磁気異方性は得られていない。最近、窒素を添加した $L1_0$ 型 FeNi 合金において、その添加率の増加に伴い磁気異方性が増大するとの理論予想が報告された¹⁾。そこで、本研究では窒素添加率の高い正方晶 FeNi $_{0.5}$ 合金に着目し、合金の規則度と磁気異方性の関係を、第一原理計算に基づいて理論的に研究した。また、磁性ナノ粒子の人工創製に向けて、炭素を添加した FeNi 合金の相安定性についても検討を行った。

2. 計算手法

不規則合金の計算には、Special Quasi-random Structure (SQS) 法²⁾を用いて、スーパーセル内の擬似的な不規則原子配置を作製した。構造緩和と電子状態計算には第一原理計算コード VASP³⁾を用いた。スピン軌道相互作用を取り入れて磁化方位の異なる状態に対する一電子エネルギーの総和の差から磁気異方性エネルギーを求めた。磁気異方性の計算には、平面波のカットオフエネルギーとし

て 500 eV を使用し、ブリルアンゾーンでのサンプリングには $8 \times 8 \times 8$ の k 点メッシュを使用した。

3. $L1_0$ 型 FeNi 合金の規則度と磁気特性

最近、 $L1_0$ 型 FeNi において、規則度と磁気異方性の関係が計算手法によって異なると指摘された。そこで、FeNi $_{0.5}$ 合金を計算する前に、64 個の原子を含むスーパーセルを用いて、規則度と $L1_0$ 型 FeNi の磁気特性の関係を確認した。その結果、規則度 S が増加するにつれて、 $L1_0$ 型 FeNi 合金における規則相と不規則相のエネルギー差は減少する一方、磁気異方性定数が大きくなることを見出した。また、規則度 $S > 0.75$ では磁気異方性の変化が小さいことを確認した。この結果は、高規則度領域において、不規則化に伴う Fe と Ni 原子の磁気異方性への寄与が打ち消しあうことに起因している。

4. 正方晶 FeNi $_{0.5}$ 合金の規則度と磁気特性

正方晶 FeNi $_{0.5}$ 合金では Fe 原子が面心位置の Ni 原子と入れ替わって不規則相になりやすくなる。本節では 80 個の原子を含む正方晶 FeNi $_{0.5}$ 合金のスーパーセルに対して第一原理計算を実行した。FeNi $_{0.5}$ 規則相と不規則相のエネルギー差と磁気異方性エネルギー密度 K_u の規則度依存性を、鎖線と菱形のマーキングでそれぞれ図 1(a)と(b)に示している。比較のため、64 個の原子を含む $L1_0$ 型 FeNi 合金のスーパーセルに対する計算結果も同じグラフ

フに点線で示した。FeNiN_{0.5}合金の磁気異方性エネルギー密度 K_u は高規則化に伴い増加し、規則度0.5以上の領域ではFeNiの値を上回り、完全に規則化すると約2 MJ/m³に達した。この値はFeNi合金に対する計算値の3倍を超える。一方、規則相と不規則相のエネルギー差はFeNi合金よりも小さく、磁性原子当たり7.8 meVしかない。高規則化したFeNiN_{0.5}合金を実際に作製するためには、この値を増大させる方策が必要となる。

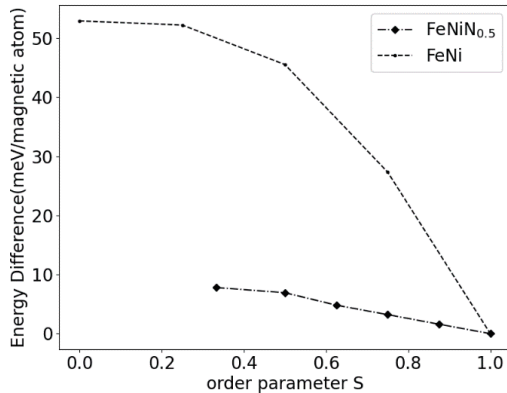


図1 (a) 正方晶 FeNiN_{0.5} と L1₀型 FeNi の規則相と不規則相間のエネルギー差の規則度依存性

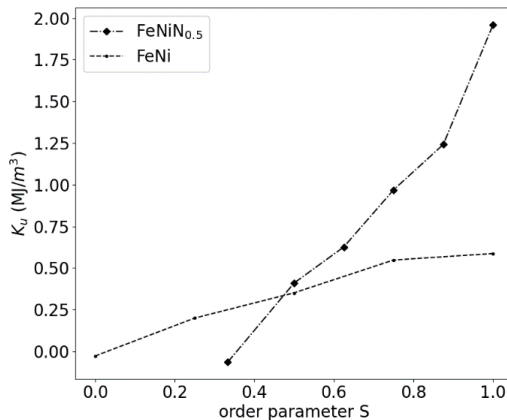


図1 (b) 正方晶 FeNiN_{0.5} と L1₀型 FeNi の磁気異方性エネルギー密度 K_u の規則度依存性

5. 正方晶 FeNiN_{0.5} 合金の規則相と不規則相間のエネルギー差を改善する方策

正方晶 FeNiN_{0.5}合金の規則相と不規則相のエネルギー差を増大させるために、合金組成と格子歪みに着目し、その影響を調べた。(Fe,Ni)N_{0.5}合金においてFeとNiの組成比を変化させて第一原理計算を実行した結果、Fe濃度が44%のときに規則相と不規則相のエネルギー差が11.11 meVまで増大することが明らかとなった。しかしながら、化学

量論組成からのずれに伴い磁気異方性が減少する。その物理的起源は、化学量論組成からのずれに伴う原子配列の不規則化によるものと考えられる。

一方、歪みの影響については、面内引張り歪みを与えることで規則相と不規則相のエネルギー差が増大し、 $a/a_0=1.028$ のときに18.01 meVまで増加することが分かった。ただし、L1₀型FeNi合金の値(50 meV)に比べるとまだ小さく、さらなる改善の必要がある。また、面内引張り歪みによってFeNiN_{0.5}規則合金の磁気異方性は低下し、 $a/a_0=1.024$ 以上では1 MJ/m³以下に K_u が減少してしまう。引張歪みにより、すべての磁性原子からの磁気異方性への寄与が減少している。磁気異方性を増大させるには面内圧縮歪みを与えることが有効である。

6. 炭素を添加したFeNi合金の相安定性と磁気特性

本節では、L1₀型構造を基にして、Fe-Ni-C化合物が特定の5種類の空間群のいずれかに属するように、Fe、Ni、およびC原子の可能な原子配置を探索し、その相安定性を明らかにした。形成エネルギー E_f および安定相とのエネルギー差 E_{hull} を計算して、候補として考えたFe-Ni-C構造が準安定であることを確認した。例えば、正方晶Fe₄NiCの飽和磁化と磁気異方性エネルギー密度はそれぞれ1.75 T、2.8 MJ/m³と求まり、優れた磁気特性を有している。一方、本研究で得られた E_{hull} は0.1~0.2 eV/atomとかなり低いので、このような準安定Fe-Ni-C構造は、例えば非平衡クラスタ蒸着法を用いることにより作製することができる。

7. まとめ

本研究では、L1₀型FeNi合金と窒素を添加したFeNiN_{0.5}合金の規則度と磁気特性の関係を第一原理計算に基づいて明らかにした。FeNiN_{0.5}合金ではFeNiと異なり、規則度の高い領域においても磁気異方性は規則度の増加に伴い単調に増大していくことが明らかとなった。しかしながら、規則相と不規則相のエネルギー差については、FeNi合金に比べて1桁小さく、合金組成比や格子歪みの最適化により改善する可能性があることを明らかにした。また、高磁気異方性を有する準安定Fe-Ni-Cを探索し、磁性ナノ粒子として人工創製可能な材料を見出した。

文献

- 1) P. Rani, *et al.*, J. Alloys Compd. **835**, 155325 (2020).
- 2) A. van de Walle, *et al.*, CALPHAD, **42**, 13-18 (2013).
- 3) G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).