

物質の磁性

—計算しないでわかることと 計算でわかること—

大阪大学名誉教授
山田科学振興財団理事長
金森順次郎

2009 9 18 CMD

1

1. 元素と磁性
2. 単体、合金、化合物の電子構造
3. 世界最強のネオジム磁石
4. CMDの意義
5. ナノ物質設計の今後

2

1. 元素と磁性

なぜ、遷移元素でもとくに3d元素が磁性の主役を演じるか？
なぜ、希土類元素でもとくに4f電子は局在しているか？

原子の動径方向の波動方程式

$$-(\hbar^2/2m)(1/r^2)(d^2/dr^2)\phi + [V_{\text{eff}} + (\hbar^2/2m)\{\ell(\ell+1)/r^2\}]\phi = E\phi$$

$V_{\text{eff}} + (\hbar^2/2m)\{\ell(\ell+1)/r^2\}$ で遠心力ポテンシャルが極小点を作るために、 ℓ が大きいほど局在傾向が強い。

波動関数の零点の数は、 $n - \ell - 1$ であるから、零点のない3d、4fは、4d、5f、・・・に比べて局在傾向が強い。

3

局在傾向は原子の磁気モーメントを形成する。

平行スピンの電子対は、パウリの原理によって、同じ場所には存在しないので、クーロン反発によるエネルギーが、反平行スピンの電子対に比べて小さい。

原子の磁気モーメントがあっても、強磁性物質を作るには、原子の磁気モーメントの間の相互作用が必要である。

電子が原子間を移動して原子の磁気モーメントの間の相互作用が生まれる。
この機構による相互作用は、この移動があまり小さいと反強磁性になる。イオン結晶性化合物では反強磁性である。

移動があまり大きいと原子の磁気モーメントが形成されない。

4

強磁性体の概観

Periodic Table

H	s,p shell elements																He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	○	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Rb	Sr	⊙	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Cs	Ba	●	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
Fr	Ra	◆															

d shell elements

○: Sc Ti V Cr Mn **Fe Co Ni Cu**

◎: Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag

●: ◆ Hf Ta W Re Os Ir Pt Au

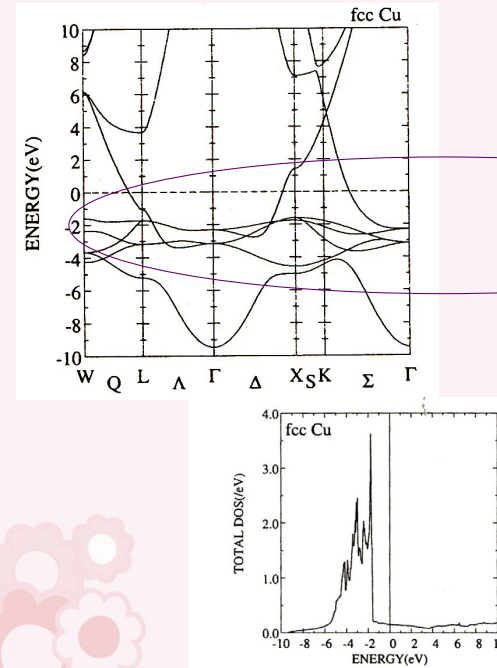
f shell elements

◇: La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

◆: Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

5

2. 単体、合金、化合物の電子構造

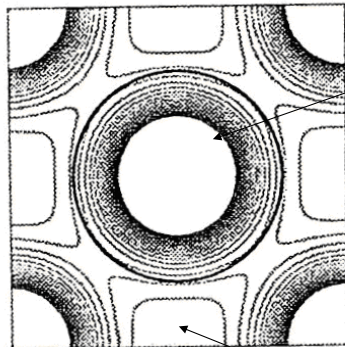


遷移金属

d バンド

6

結晶のポテンシャル



FCC Cu

d状態

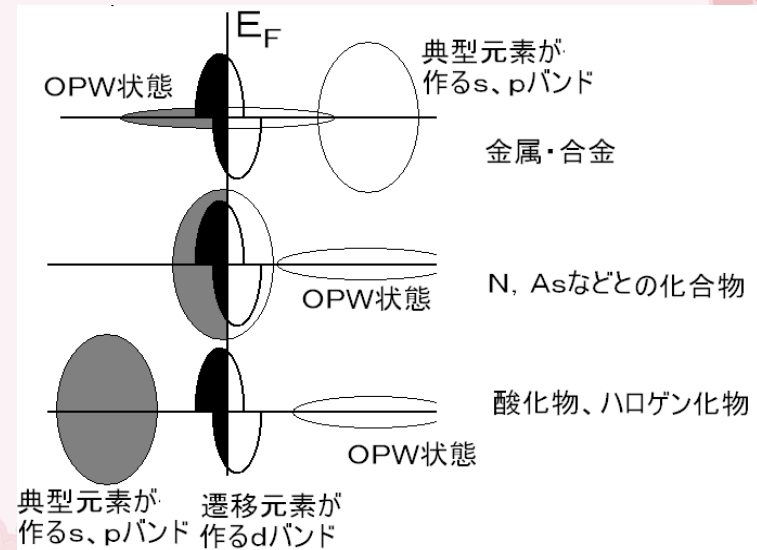
- 原子周りはよい球対称性
- 原子間はほぼ一定値

平面波状態が重要

これは原子の4s、4p状態ではない

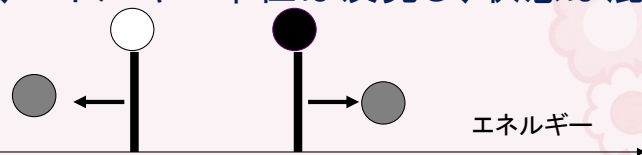
7

化合物の電子構造の概観



8

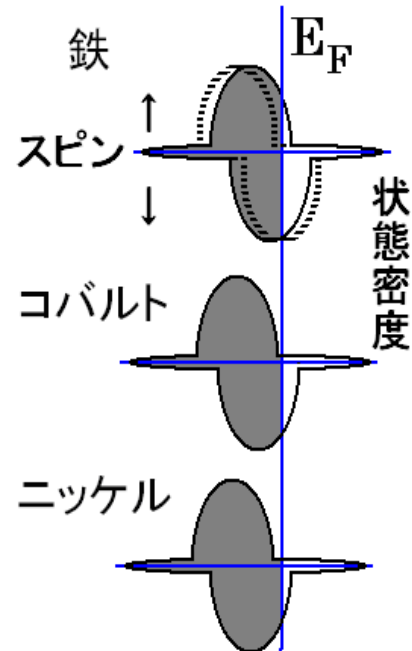
合金(化合物)効果の量子力学:「二つの量子状態は、相互作用があると、エネルギー準位は反発し、状態は混じりあう。」



合金でもバンドが形成されるが、低いエネルギーの状態の波動関数は、エネルギーの低い準位をもつ原子で振幅が大きく、逆に高いエネルギーの状態では、エネルギーの高い準位で振幅が大きい。それぞれの原子での状態のエネルギー分布を表す局所状態密度というコンセプトを導入すると、純粋な金属では、点線の状態密度が、合金では実線の局所状態密度になる。



9



強磁性状態が実現する大まかな理由:

平行なスピンの2電子は同じ原子軌道に入らないが、反平行なスピンは同じ軌道に入るために、クーロン相互作用のエネルギーが高い。したがって、強磁性状態になって反平行なスピンをもつ電子対の数を減らすとエネルギーの利得が大きい。この理由でニッケル、コバルトでは、電子が多数派スピン↑のdバンドを完全に満たした状態が実現する。ところが鉄では

10

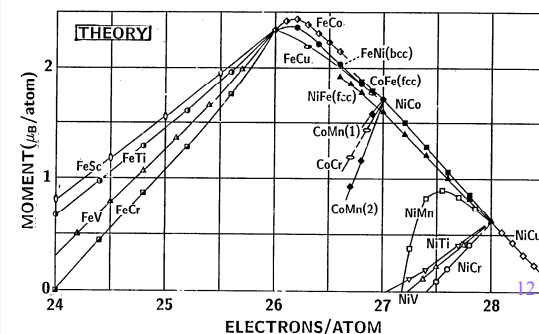
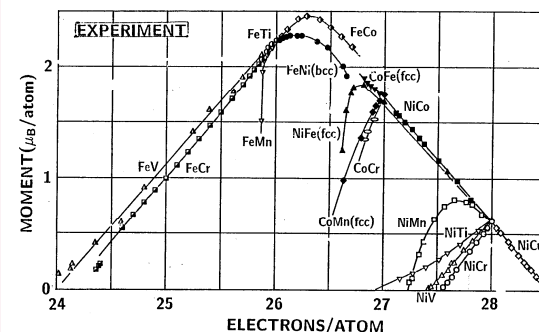
鉄では、電子が↑スピンのdバンドを完全に満たした点線の状態では、↑↓の状態をずらすためのバンドエネルギーの損失が大きすぎるために、↑のdバンドにも空席を作った中間的な状態となる。磁化の大きさもNiで1原子当たり約 $0.6 \mu_B$ 、Coで $1.7 \mu_B$ で、図の点線の状態ならFeで $2.8 \mu_B$ 程度になるが、実際は $2.2 \mu_B$ にとどまる。常磁性状態(その定義についての議論は省略する)とくらべたときの強磁性状態のエネルギー利得も、Coで最大で強磁性への転移温度 T_c も最も高い。

合金では、唯一Fe-Co合金だけが、磁化も T_c もコバルト濃度とともに増加する。Co原子のモーメントが小さいのに合金で磁化が増加するのは、Co原子に取り囲まれるとFe原子のモーメントが増加するためである。

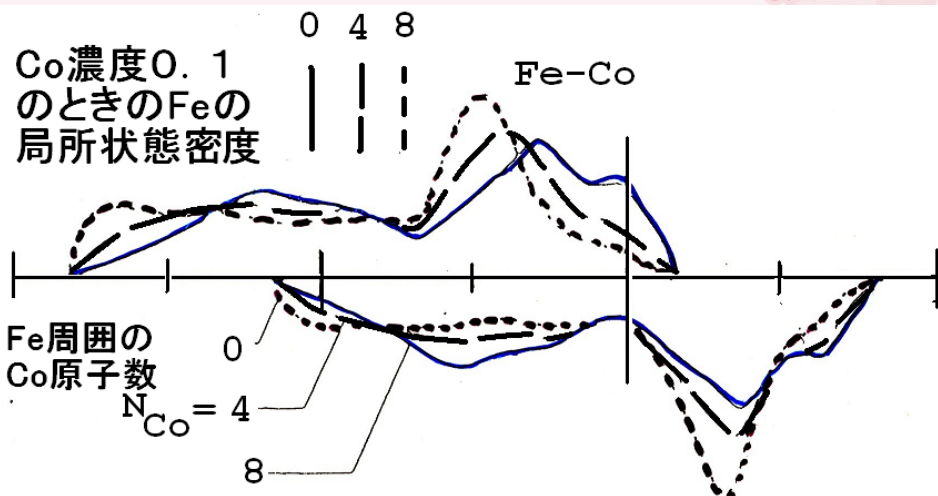
11

合金・化合物効果の実例 H.Akai

Fe-Co 合金

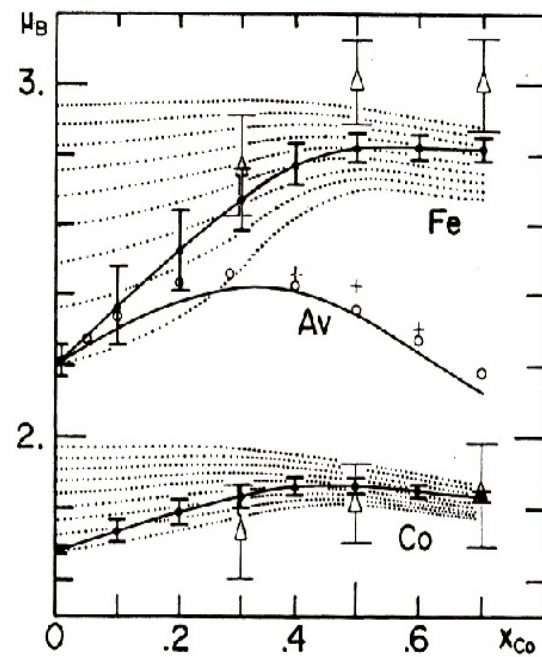


12



13

$Fe_{1-x}Co_x$ (bcc) の成分原子の磁気モーメントおよび原子当たりの平均磁化の理論値と実験値：FeおよびCoと記した実線と●は平均の原子磁気モーメントの理論値であり、●に付した縦棒は、最近接位置にくるCo原子の数の変動による揺らぎの幅を示す。Avを付した実線は平均磁化の理論値である。点線は最近接位置のCo原子の数が0から8まで変わるときの原子磁気モーメントの変化を示し、FeおよびCoいずれの場合もCo原子の数とともに増加する。△、○および+は実験値である。



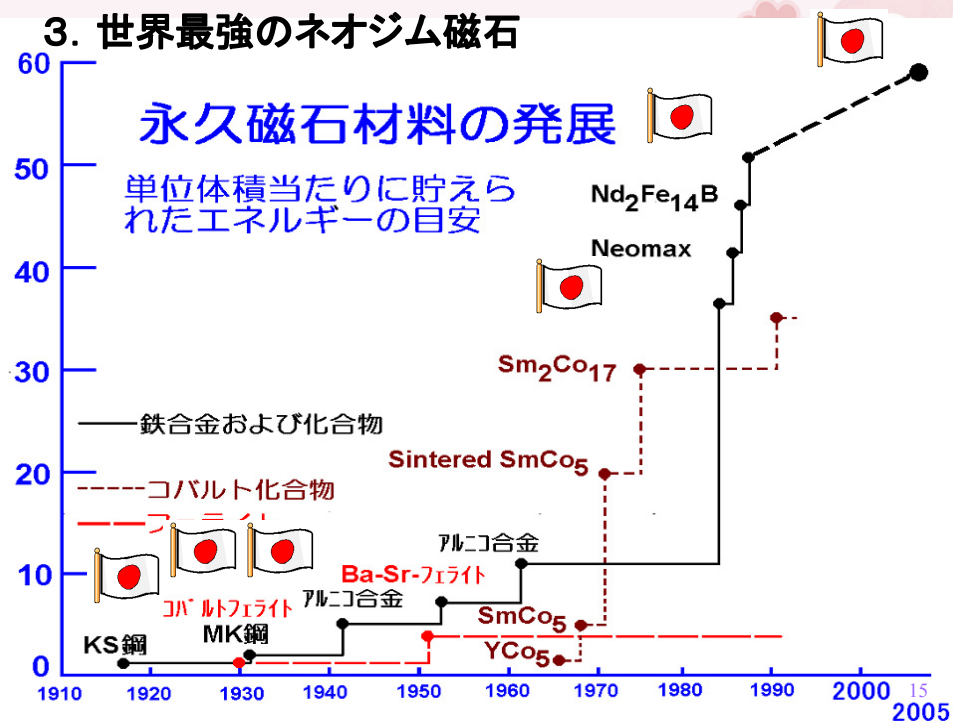
14

N. Hamada

3. 世界最強のネオジム磁石

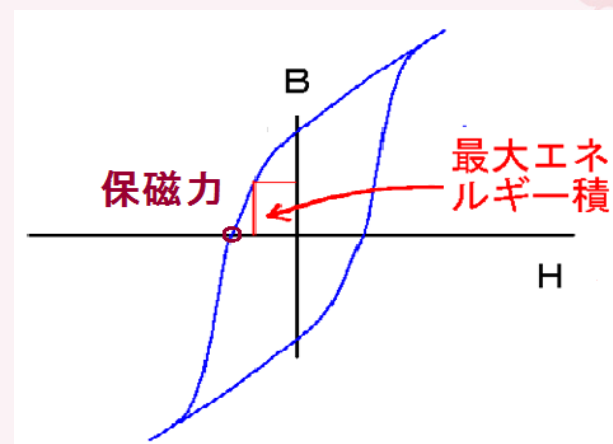
永久磁石材料の発展

単位体積あたりに貯えられたエネルギーの目安



15

永久磁石の用語



16

◆標準的な教科書であったR.M.Bozorth,"Ferromagnetism",
D.VAN NOSTRAND,1951 からの引用

A great step forward was made in 1917 when Honda and Takagi discovered that a high -cobalt steel containing tungsten and chromium had a coercive force of 230, about three times that of any material existing at the time. This material was destined to lead the field for almost 15 years, and even now is the highest quality material that may be classified as a true steel, containing carbon as an essential constituent.

◆俵 万智(サラダ記念日から)

ひところは「世界で一番強かった」父の磁石がうずくまる棚

17

世界最強のネオジム磁石 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

ネオジム磁石は佐川真人氏が25年前に発明した。

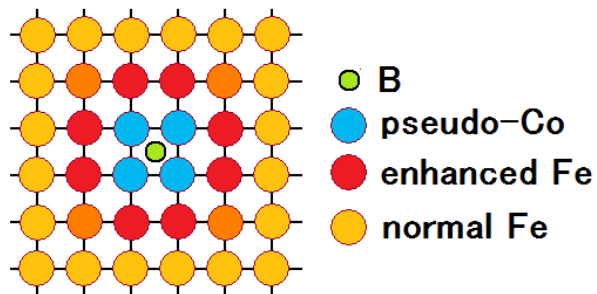
永久磁石材料の優劣は、強磁性体としての磁化とキュリー温度の他に、保磁力の大きさに依存する。

強磁性体としては、 $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ があったが、キュリー温度が低く使い物にならなかった。

佐川氏はこれにBを添加することで、高いキュリー温度をもつ化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を発見した。さらにこれに高い保磁力をもたせる生産方法(粉末焼結法)を開発したが、なお保磁力については問題が残った(後述)

18

Bのs、p状態は、隣接するFeのd状態と混合し、それをエネルギー的に押し下げる。この結果、隣接するFeのエネルギー準位は、Coに近いものになる。Bがその周囲に擬似Coを作ること、Bから見て隣接Feより遠い位置のFeの磁気モーメントが増加すると同時に、キュリー温度も高くなり、強磁性を増強する。



19

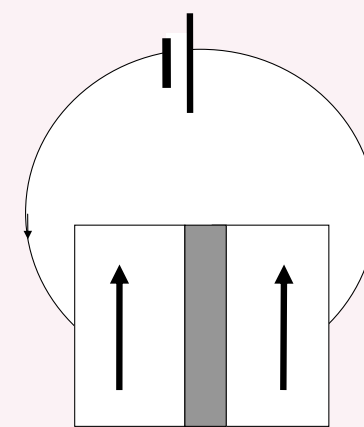
4. Computational Materials Design (CMD) の意義

強磁性遷移金属合金について、計算が実験結果を定量的に再現できることを示したが、長年の間、実験研究者は、物質探索では、理論ないし計算は実験の後追いに過ぎないと考えてきた。密度汎関数理論とその改良版に基づく、いわゆるAb initio calculations(実験値を全く用いない電子状態の計算)による物質設計の実用性は、最近ようやく認識されるようになった。その例の一つが 不揮発性ランダムアクセス磁気メモリーや高密度ハードディスクの読み取りへの道を開いたButler 達(2001)の $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ の計算である。

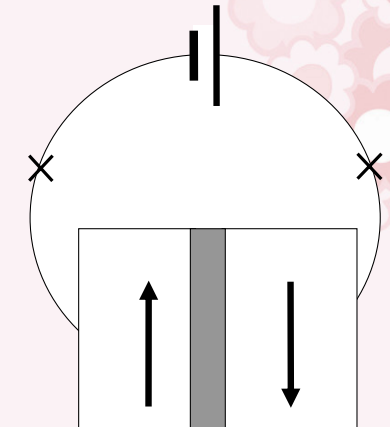
20

Butlerたちは、Fe(100)の上にエピタキシャルに成長させた MgO(100) 数層からなる系の電子状態を計算した。Fe のdバンドの波動関数は、MgOのなかでは、界面からはなれると次第に減衰するが、強磁性Feでは、多数派のspin状態のある分枝の波動関数の減衰率が他に比べて小さいのでこれに属する電子だけを取り出すように適当な厚みのMgOを考えると 100%近くspin偏極した電流を取り出せることを結論した。湯浅さんたちは、注意深く界面を構成して、この予言を実証した。

21



鉄(磁石) MgO 鉄(磁石)



鉄(磁石) MgO 鉄(磁石)

22

5. ナノ物質設計の今後

CMDは物質のナノメートルの世界での構造とそれに起因する性質の研究に重要な役割を演じることになる。

原子構造からという方向に加えて
サブミクロからナノへが今後の方向(京速コンピュータ)

一つの例? 夢? の紹介

・ネオジム磁石の改良と別の永久磁石開発

23

ネオジム磁石の保磁力の問題

現在はDyを加えて、保磁力の温度劣化を防ぐ。

中国政府の元素戦略

佐川氏の画期的技術の開発

しかし、現実の保磁力は、理論値の20%程度

その機構の解明と改良 焼結体のサブミクロ構造の解明と改良 赤井・吉田グループへの期待

元素戦略のもう一つの方角: 希土類は必要か?

Fe の異方性の活用

Cr,V との反強磁性相互作用の活用

24