Magnetic Anisotropy in Ordered L1₀ type NiFe Alloy

C. Mitsumata, Y. Kota*, A. Sakuma*, and M. Kotsugi**

Department of Electronics Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aobayama 05, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

*Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aobayama 05, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

**Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Koto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

Magnetic anisotropy energy (MAE) is obtained in the frame of a first principles calculation for L1₀ type FeNi alloy. The L1₀ type FeNi is only found in the iron meteorite in the nature that has an extraterrestrial texture called a Widmanstätten structure. The presence of L1₀ FeNi influence the unusual domain structure referred as “head-on”, in which the magnetization in alternate domains runs with each other. This magnetic domain is provided due to the large anisotropy in the L1₀ lamella at the interface between the α - and γ -phase in the FeNi alloy. In the present study, the MAE of L1₀ FeNi is calculated as a function of the c/a ratio for the lattice distortion by using the LMTO-ASA formula. The result indicates that the distortion enlarges the MAE when $c/a < 1.0$

Key words: magnetic anisotropy energy, L1₀-type alloy, FeNi, LMTO, iron meteorite

L1₀ 型 NiFe 規則合金の磁気異方性

三俣千春*, 小田洋平*, 佐久間昭正*, 小嗣真人**

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

*東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

**高輝度光科学研究センター (Spring8/JASRI), 兵庫県佐用郡光都 1-1-1 (〒679-5198)

1 はじめに

L1₀ 型結晶構造を持つ磁性合金は, CoPt や FePt など大きな垂直磁気異方性を示す材料として次世代の磁気媒体材料への応用が期待されている。これら合金系における磁気異方性の原因は Pt のように軌道角運動量の大きな元素を含んでいると共に, 原子配列が結晶の c 軸方向に交互に積み重なっていることによると考えられており, 特に c 軸方向での結晶格子の伸び縮みが磁気異方性エネルギー (MAE) の変化に重要な影響を与えている^{1,2)}。

このような L1₀ 型規則合金には様々な種類が存在するが, 軟磁気特性を発揮することで良く知られている FeNi 系合金でも L1₀ 構造が存在する。ただし天然に存在する L1₀-FeNi は鉄隕石中でのみ発見されている稀有な材料である。太陽系のアステロイドベルトを起源とする鉄隕石の中には Widmanstätten 構造と呼ばれる特殊な結晶組織が存在する。鉄隕石は Fe と Ni を主成分としており, Widmanstätten 構造の中では体心立方 (α -相) と面心立方 (γ -相) の合金が層状の組織を形成している (Fig. 1(a) 参照)。L1₀-FeNi (鉱物名 tetrataenite) は α -相と γ -相の界面に析出した形で存在し, この規則相が生成されるためには 100 万年に 1°C という非常に緩やかな温度勾配の冷却が必要とされている³⁾ (Fig. 1(b) 参照)。

L1₀-FeNi の磁気特性は Neél ら⁴⁾ によって調べられており, パーマロイなどの軟磁性 FeNi 合金と比較して 1000 倍程度磁気異方性が大きくなっていることが報告されている。MAE の増大は鉄隕石の Widmanstätten 構造において特異な磁区構造を生成する原因となり, Kotsugi らによる PEEM を用いた磁区観察では “head-on” と名付けられた N 極同士 (S 極同士) が正対する新奇な磁区構造の存在が明らかになった⁵⁾。この磁区構造

Fig. 1 Texture of an iron meteorite. (a) Widmanstätten structure of FeNi alloy, and (b) schematic drawing near the interface between the α - and γ -phases. The thin L1₀ lamella is segregated at the interface.

が実現されるためには, 保磁力の大きな L1₀-FeNi が α -相と γ -相の境界に存在する必要があるが, 通常の bcc/fcc 界面に生成される磁区構造とは大きく異なることが確かめられた。積層界面における磁化分布の計算結果を Fig. 2 に示す。磁化分布の計算では Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式を解くことで実行し⁵⁾, α -相としては bcc-Fe を, γ -相としては fcc-Ni の磁気特性を用いている。Fig. 2(a) では bcc-Fe と fcc-Ni が直接積層した場合についての, (b) では bcc-Fe と fcc-Ni の界面に L1₀-FeNi が析出した場合の磁区構造を示している。(a) では x 方向の磁化は界面を挟んで連続的に分布しているが, (b) の場合は L1₀-FeNi 層の近傍で x 方向の磁化成分が 180° 反転して隣接する部分が存在し, “head-on” の構造が形成されている。

本研究では L1₀ 規則構造をもつ FeNi 合金の MAE が結晶の歪によって変化する状態の解析を目的とする。MAE は L1₀ 型結晶構造の c 軸と a 軸の比 (c/a) の関数として第一原理計算を用いて求めた。

Fig. 2 Calculated magnetic domain structure at the interface, (a) without $L1_0$ -FeNi alloy, (b) with $L1_0$ -FeNi between α - and γ -phases. A "head-on" type domain is generated due to the presence of $L1_0$ -FeNi alloy.

2 解析方法

$L1_0$ -FeNi の結晶構造を Fig. 3 に示す。黒および白の球で示されているのはそれぞれ Fe と Ni のサイトである。Fe と Ni は c 軸方向で交互に積層されている。破線で示した結晶格子は面心正方格子 (fcc) を基準とした場合で、格子定数は $c = 3.607\text{\AA}$ および $a = 3.582\text{\AA}$ である。この値はナミビアに落下したギベオン隕石中に含まれる $L1_0$ -FeNi を SPing8 において実測した結果である。得られた格子定数から c 軸と a 軸の比は $c/a = 1.007$ となり、FePt などと比較して歪が小さく、立方晶に近い形状となっている。 c/a の実測値は、他の報告^{6,7)}とも良い一致を示している。また、実線で示された結晶格子は体心正方格子 (bcc) を基準とした場合で、 c 面内の単位胞を 45° 回転させたものである。

計算には密度汎関数法に基づく LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbital in the Atomic Sphere Approximation) を用い、原子のスピンの c 軸を向いた場合と a 軸を向いた場合の磁気エネルギーの差から MAE を求めた。用いた結晶格子は Fig. 3 に得られている格子定数を基準とし、格子体積が一定になるように c/a を変化させて依存性を計算した。

3 解析結果

Fig. 4 に MAE の計算結果を示す。天然の tetrataenite に対応する $c/a = 1.007$ の条件における MAE は $8.1 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ の値となり Neél らの測定結果⁴⁾ および分子線エピタキシーを用いて作成された人工格子の $L1_0$ -FeNi の測定値⁸⁾ と良い一致

Fig. 3 Lattice structure of $L1_0$ type FeNi. Black and white spheres represent Fe and Ni atoms, respectively. Lattice constant $c = 3.607\text{\AA}$ and $a = 3.582\text{\AA}$. c/a ratio becomes 1.007.

Fig. 4 Dependence of MAE on the lattice distortion as a function of c/a ratio. Filled circles are obtained by the calculation, and open square notes the measured data⁸⁾

を示した。また、ここで得られた LMTO-ASA 法による計算結果は、FP-LMTO (Full-Potential LMTO) による MAE の計算結果²⁾とも良い一致を示している。この値はパーマロイなどと比較すると 1000 倍以上大きい値であり、 $L1_0$ 構造を取ることによって異方性が増大することが分かる。人工格子膜の測定値は四角の点で図示した。

鉄隕石中の $L1_0$ -FeNi では僅かながら c 軸が a 軸よりも長くなった構造であるが、 c/a がより大きくなると MAE は減少する傾向を示した。そして、 c 軸が 7% 伸びて $c/a = 1.1$ に達すると、MAE は約半分にまで減少する。反対に c 軸を縮めて c/a が減少すると、MAE は天然の $L1_0$ -FeNi の条件より増加する傾向を示し、 $c/a = 0.95$ 付近でピーク値を持つ。この値は $9.0 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ となって 10% 程度の増大となり、異方性磁場としては 15kOe に達するものである。さらに c 軸を縮めて $c/a = 0.95$ から小さくしていくと、MAE の値は単調に減少する傾向を示した。 c/a の関数として表された MAE は $c/a = 0.7$ に向かって減少する振舞いを示している。

Fig.4 に得られた MAE の変化を考察するため、原子配列の状態と Fig.5 に示された FeNi 合金の状態密度を用いて説明する。Fig.5 は磁気異方性が単調に減少した $c/a = 0.75$ の場合 (a) と、

Fig. 5 The density of state (DOS) in L1₀-FeNi for 3d electron of Fe and Ni. Solid and dashed lines respectively indicate Fe and Ni. (a) represents the case of $c/a = 0.75$, and (b) represents the case of $c/a = 0.95$.

Fig. 6 Calculated exchange constants as a function of c/a in L1₀-FeNi. Filled circles and open squares respectively represent exchange energies at Fe and Ni sites.

計算範囲において磁気異方性が最も大きくなった $c/a = 0.95$ の場合 (b) について Fe と Ni それぞれの 3d 電子の状態密度 (DOS) を示している。横軸のエネルギー 0 がフェルミ準位に対応し、縦軸の正はアップスピン、負はダウンスピンの DOS を示している。Fig. 3 において単位格子を bct とした場合に $c/a = 1/\sqrt{2}$ の条件で原子配列が立方体となる。すなわち、結

晶の対称性は B2 構造となり、Ni 原子に対する最近接位置は Fe の立方体に、Fe の原子に対する最近接位置は Ni の立方体にそれぞれ囲まれていることになる。このような状態では、磁気モーメントが c 軸を向いた場合と c 面方向にある場合の磁気エネルギーに差が生じないと予想される。さらに、Fig.5(a) を見ると、DOS の大きさは異なるものの Fe と Ni の電子構造は似通った特徴を示しており、特にアップスピン側の構造は類似性が高い。これは、合金を構成する Fe と Ni の原子が合金化によって均質の原子として振る舞う傾向があることを意味している。したがって、原子配置による結晶電場の異方性が減少すること、および各々の原子位置における電子分布についても類似性が高いことが MAE の値が 0 に近づく原因であると考察される。

一方、 c/a が 1 に近づいた場合は、格子点配列が fcc 格子となるので、結晶の対称性はより等方的になるはずである。しかし、L1₀ 規則構造のように c 軸方向に Fe と Ni が交互に積層した構造では、 c 面方向と c 軸方向で最近接原子の種類が異なることから、結晶電場が異方的になりやすい傾向がある。これと同時に、Fig.5(b) を見ると、Fe と Ni の DOS は (a) の場合よりも違いが大きく、特にアップスピン側およびダウンスピン側のフェルミ準位近傍の構造は差が大きい。よって、各々の原子の個性が異なる状態で上記の結晶配列の対称性が低下していることを加味して考えると、 c/a が 1 に近い状況で磁気異方性が大きくなる傾向があることが理解できる。概論としては以上の考察によって磁気異方性が c/a の関数として変化する原因がわかる。より厳密には、スピン軌道相互作用の結合定数の変化や、波動関数の重なりが格子定数や原子間距離の変化によって電子密度に影響を与えることなどを考慮した議論が必要であるが、これらは原子の種類によって変化するので、系統的に MAE の大きさを予測することは難しく、実際に第一原理計算を実行して試みる必要がある。

以上のように、ありふれた磁性原子である Fe と Ni のみの合金でも、結晶構造の変化によって磁気異方性が増大することが確かめられた。L1₀-FeNi はこれまでの実験や計算の結果では強磁性を示している。しかし、天然の tetraenaite では Widmanstätten 構造が高温で不安定となる準安定相であり、熱処理によって不規則化してしまうことから Curie 温度の測定が困難である。そこで、Fig.4 で計算した結晶構造の場合について Curie 温度に関する検討を行った。Curie 温度 T_c は磁性原子に働く交換相互作用によって支配され、分子場近似に基づけば $T_c = 2J_0/3k_B$ の関係によって決定される。ここで J_0 は交換定数、 k_B は Boltzman 定数である。しかし規則合金の場合、各等価原子位置における J_0 が異なるため、直接的な温度の見積もりができない。そこで本研究では Fe 位置と Ni 位置における J_0 の値を局所座標変換を用いた摂動として計算し⁹⁾、これを Fig.6 に示した。

J_0 は各原子位置における電子数の影響を強く受けるため、全体的には Fe>Ni の傾向を示す。Ni の J_0 は c/a に対して緩やかな変化を示し、 $c/a = 0.8 \sim 0.9$ で最大となった。一方、Fe の J_0 は Ni と比較して変化が大きく、 c/a が 1.1 から小さくなるに従って増加する傾向を示し、 $c/a = 0.95$ 付近でピークとなっ

た. さらに c/a を小さくして行くと J_0 は反転して小さくなる傾向を示し, $c/a = 0.75$ では約 30% の減少となった. 熱揺らぎに対する磁気秩序は単純に Fe と Ni の J_0 を平均して求めることはできないので, 大きな Fe の J_0 が支配的であったと仮定すると, 上で述べた分子場近似の見積もりからは $c/a = 0.95$ の条件で $T_c \approx 1400\text{K}$ と求められる. また tetrataenite の条件である $c/a = 1.007$ においても $T_c \approx 1300\text{K}$ 程度となるので, $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ の Curie 温度は十分高いことが予測される.

4 まとめ

鉄隕石中に存在する L1_0 型規則構造を有する FeNi について, 第一原理計算を用いて MAE の検討を行った. この結果, $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ の MAE は $8.1 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ となり実測値と良い一致を示した. また, $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ の結晶格子を歪ませて $c/a = 0.95$ とすることで MAE が増大する可能性があることが明らかになった.

謝辞 本研究を進めるにあたり, 貴重な実験データおよび議論頂いた東北大金研の水口准教授, 高梨教授に感謝いたします.

References

- 1) A. Sakuma: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 3053 (1994).
- 2) P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, P. Nordström, B. Johansson, and O. Eriksson: *Phys. Rev. B*, **63**, 144409 (2004).
- 3) C.-Y. Yang, D. B. Williams, and J. I. Goldstein: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 2943 (1997).
- 4) L. Néel, J. Pauleve, R. Pauthenet, J. Laugier, and D. Dautreppe: *J. Appl. Phys.*, **35**, 873 (1964).
- 5) M. Kotsugi, C. Mitsumata, H. Maruyama, T. Wakita, T. Taniuchi, K. Ono, M. Suzuki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Oshima, Y. Watanabe, and M. Taniguchi: *Appl. Phys. Express*, **3**, 013001 (2010).
- 6) L. Larsen, H. Roy-Poulsen, N. O. Roy-Poulsen, L. Vistisen, and J. M. Knudsen: *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1054 (1982).
- 7) J. F. Albertsen: *Physica Scripta*, **23**, 301 (1981).
- 8) T. Kojima, M. Mizuguchi and K. Takanashi: *Collected Abstracts of the 2010 Spring Meeting of the Jpn. Inst. Met.* (in Japanese), 214 (2010).
- 9) A. Sakuma: "Electronic Theory of Magnetism" (in Japanese), chap. 4, pp99-138 (2010, Tokyo, Kyoritsu pub.)

2010 年 9 月 17 日受理, 2011 年 1 月 15 日採録