Theoretical Verification of Magnetic Anisotropy in Tetragonal Fe-Co Alloys

Y. Kota and A. Sakuma

Department of Applied Physics, Tohoku University, Aoba 6-6-05, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

We studied magnetic anisotropy in tetragonal distorted Fe-Co alloys, which are promising as novel hard magnetic materials that are free from rare-elements, by using first-principles electronic structure calculations. Coherent potential approximation (CPA) and virtual crystal approximation (VCA) were employed to calculate the electronic structure in disordered Fe-Co alloys; CPA and VCA are the most reasonable and simplest approximations to deal with the random distribution of Fe and Co atoms. In comparing the uniaxial anisotropy constant calculated with these approximations, the values obtained from CPA were smaller than those from VCA even though the same compositions were considered. We analyzed Bloch spectral functions that reflected the electronic structure calculated with CPA and VCA to verify this inconsistency. Broadening of the spectral function due to electron scattering in disordered alloys drastically influences its magnetocrystalline anisotropy in $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ with an axial ratio of $c/a = 1.25$ where a giant magnetocrystalline anisotropy is expected. We also discuss the effect of the finite lifetime of electrons due to scattering via the analysis of energy variations within second order perturbation theory in terms of spin-orbit interactions.

Key words: magnetocrystalline anisotropy, first-principles calculation, coherent potential approximation, Fe-Co alloys, rare-elements free magnet

正方晶 Fe-Co 合金の磁気異方性に関する理論的検証

小田洋平, 佐久間昭正

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)

1 はじめに

近年の元素戦略からの要請により, 希少元素フリーを実現する新しいハード磁性材料の創出が切望されている. 既存のハード磁性材料の中では, FePt, CoPt, FePd などの $L1_0$ 型規則構造を持つ遷移金属合金, あるいは, Nd(Dy)FeB, SmCo などの希土類化合物が高磁気異方性を有する代表的な物質である. これらの物質の磁気異方性は, 結晶磁気異方性の起源となるスピン軌道相互作用の大きな重い元素を含有することに起因している. しかし, 貴金属元素 (Pd, Pt), あるいは, 希土類元素 (Nd, Sm, Dy) は典型的な希少元素に分類されるため, これらの代替材料の開発が急務となっている.

この要求に応える新規材料の一つとして, 正方晶 Fe-Co 合金が最近注目を集めている. Burkert らの第一原理計算¹⁾による

と, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 不規則合金に対して人工的に正方晶歪み (Fig. 1) を与えた場合, 一定条件の下では巨大な結晶磁気異方性が発現する可能性のあることが明らかになった. 具体的には, Co 濃度 x が 0.5–0.6, 格子歪みの程度に相当する結晶の a 軸と c 軸の軸比 c/a が 1.20–1.25 のとき, 一軸異方性定数 K_u がおよそ 100 Merg/cc になることが示された. 実験的にも正方晶 Fe-Co 合金の巨大な結晶磁気異方性を実現するための試みが数多くなされており, 上記の最適条件の下における Fe-Co 合金の薄膜試料は, 膜面垂直方向が磁化容易軸となる磁気異方性を示すことが確認された²⁻⁶⁾. ただし, その大きさに関して定量的に満足できる結果は未だ得られていない.

一方, Neise らは, Fe-Co 不規則合金の結晶磁気異方性について, スーパーセル法を用いて Fe 原子と Co 原子がユニットセル内でランダムに分布している状況を考慮した第一原理計算を行った⁷⁾. その結果, スーパーセル法により評価した Fe-Co 合金の結晶磁気異方性エネルギーは, Burkert らの計算結果と比較して半分程度の大きさとなることが分かった. Burkert らは, 不規則合金を扱う際に最も単純な近似手法である仮想結晶近似 (virtual crystal approximation, VCA) を用いており, 不規則性を扱う方法の違いにより計算結果が変わる可能性のあることが明らかとなった. 最近, 我々⁸⁾, および, Turek ら⁹⁾ も, コヒーレントポテンシャル近似 (coherent potential approximation, CPA) を用いて Fe-Co 合金の結晶磁気異方性エネルギーの評価を行った. 得られた結果は, Neise らの得た結果⁷⁾と同様に, VCA を用いて評価した値の半分以下の大きさとなった. さらに, 我々は, その主な原因は CPA と VCA とを用いて計算される電子状態が異なることにあり, 不規則性による電子の散乱の影響を

Fig. 1 Crystal lattice of body-centered (a) cubic and (b) tetragonal structure in Fe-Co alloys; a and c denote lattice constants.

十分に取り入れる必要があることを指摘した⁸⁾。Burkert らの第一原理計算¹⁾では、Fe と Co の原子番号が一つしか変わらないため、それぞれの原子のポテンシャルの差が小さいという仮定から VCA が採用されていたものと考えられる。このように、同じ物質を対象としているにも関わらず、不規則性を扱う近似手法の違いによって結晶磁気異方性エネルギーの計算結果が異なることは、今後、磁気物性の理論予測を行う上で大きな問題となると考えられる。

以上の背景から、本論文では、我々の最近の研究結果⁸⁾を基に正方晶 Fe-Co 合金の結晶磁気異方性をより詳細に分析し、不規則性を扱う近似手法の違いによって計算結果が変わる原因を明らかにすることを目的とする。特に、不規則性に起因した電子の散乱による寿命の効果が結晶磁気異方性エネルギーにどのような影響を与えるかについて検証する。第2節では、計算方法について、主に、CPA と VCA において、系の不規則性を反映したポテンシャル関数の求め方の違いについて説明する。第3.1節では、Fe-Co 合金の一軸異方性定数の組成依存性、および、価電子数依存性の計算結果を示す。第3.2節では、CPA と VCA を用いて計算した電子状態、特に、ブロッホスペクトル関数の計算結果から、近似手法の違いによって結晶磁気異方性エネルギーに差が生じる原因について議論する。最終節はまとめである。

2 計算手法

本研究では、密度汎関数法に基づく物質の電子状態の第一原理計算により、Fig. 1(b) に示すような正方晶 Fe-Co 合金の結晶磁気異方性エネルギーを評価する。計算の手順としては、まず初めに、局所スピン密度近似に基づく強結合線形マフィンティン軌道 (tight-binding linear muffin-tin orbital, TB-LMTO) 法¹⁰⁻¹²⁾により、電子状態をスカラー相対論的近似の範囲で (スピン軌道相互作用を考慮せずに) 自己無撞着に計算した。次に、得られた結果に対してスピン軌道相互作用を考慮した電子状態を計算し、力の定理^{13,14)}に基づいて結晶磁気異方性エネルギーの評価を行った。

ところで、Fe_{1-x}Co_x 合金の電子状態を計算するためには、Fe 原子と Co 原子が 1-x : x の割合でランダムに分布した不規則合金を考慮する必要がある。Fe と Co の原子配置の不規則性を扱う近似手法として、本研究では、VCA、および、CPA の二つの方法を採用した¹⁵⁾。VCA では、ランダム平均を考慮したポテンシャル関数 $\mathcal{P}$ を

$$\mathcal{P}_{VCA} = \langle P \rangle_0 = (1-x)P_{Fe} + xP_{Co} \quad (1)$$

とおき、TB-LMTO 法で用いられる Fe, Co のポテンシャル関数 P_{Fe} , P_{Co} の単純な濃度平均を Fe_{1-x}Co_x 合金のポテンシャル関数として扱う。なお、VCA は不規則合金を扱う方法として最も粗い近似である。一方、CPA における $\mathcal{P}$ は不規則性による電子の散乱を考慮した扱いになっており、CPA 条件

$$\mathcal{P}_{CPA} = \langle P \rangle_n = \langle P \rangle_0 + (P_{Fe} - \langle P \rangle_{n-1}) \langle g \rangle_{n-1}^{00} (P_{Co} - \langle P \rangle_{n-1}) \quad (2)$$

を自己無撞着に求められることで決定される。ただし、 $\langle g \rangle^{00}$ は TB-LMTO 法で用いられるコヒーレント補助グリーン関数

のサイト成分に関する対角要素である¹¹⁾。CPA はシングルサイト近似の範囲内では不規則合金の電子状態を計算する最も妥当な近似手法であると考えられている¹⁵⁾。実際に、Staunton ら¹⁶⁾、および、我々¹⁷⁾は、CPA を用いて L1₀ 型 FePt 合金の結晶磁気異方性エネルギーの規則度依存性を第一原理計算により評価し、実験結果¹⁸⁾を定量的に再現する結果を得ている。なお、本研究におけるその他の計算の詳細については Ref. 8 に記した。

3 計算結果・考察

3.1 一軸異方性定数の組成・価電子数依存性

正方晶 Fe_{1-x}Co_x 合金の一軸異方性定数 K_u の Co 濃度 x 依存性について、CPA、および、VCA を用いて計算した結果を Fig. 2 に示す。ただし、正方晶歪みの程度を表す軸比 c/a は一定の大きさ (1.25, 1.15) に固定し、規則度がゼロの完全な不規則構造を考えている。また、 K_u の符号が正 (負) のとき、磁化容易軸は c (a) 軸となる。なお、Co 濃度を固定し、 c/a を変化した場合の計算結果については Ref. 8 に示した。Figure 2 より、CPA、および、VCA を用いて得られた二つの計算結果は、Co 濃度依存性の傾向については、互いに一致していることが分かる。Fe 単体 ($x = 0.0$) から Co 濃度が増加するにつれて K_u

Fig. 2 Uniaxial anisotropy constant K_u for (a) $c/a = 1.25$ and (b) $c/a = 1.15$ as a function of Co concentration x . Open circles represent results calculated with CPA and closed squares represent those calculated with VCA.

Fig. 3 Uniaxial anisotropy constant K_u for (a) Fe ($c/a = 1.25$), (b) Co ($c/a = 1.25$), (c) $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ ($c/a = 1.25$), and (d) $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ ($c/a = 1.15$) as a function of valence electron number N_q per atom. Results in $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ calculated using the CPA (solid lines); VCA (dashed lines) are given in (c) and (d) for comparison. Vertical lines located at $N_q = 8.0, 8.5$, and 9.0 denote intrinsic electron number in each composition.

の値が増大し、 $x = 0.5$ 付近で正の極大となる。さらに Co 濃度が増加すると、 $x = 0.7$ 付近で K_u の符号は正から負に転じ、その絶対値はそのまま増大している。また、Fig. 2 の結果と先行研究である Burkert らの計算結果¹⁾とを比較した場合、一軸異方性定数の Co 濃度依存性の傾向については一致していることを確認した。

しかし、Fig. 2 において、CPA と VCA とを用いて得られた結果を比較すると、CPA を用いて得られた K_u の大きさは VCA のそれよりも全体的に小さくなっていることが分かる。したがって、VCA を用いた計算では Fe-Co 合金の一軸異方性定数を過大評価していた可能性がある。また、不規則性を扱う近似手法の違いにより一軸異方性定数の大きさが変化することは、 x を固定して c/a を変化させた場合における Neise らのスーパーセル法による計算結果⁷⁾、および、我々⁸⁾や Turek ら⁹⁾の計算結果と同様である。特に、本論文の Fig. 2(a) から分かるように、正方晶 Fe-Co 合金から巨大な結晶磁異方性が発現するための条件である $c/a = 1.25$ 、 $x = 0.5$ 近傍では、CPA を用いて得られた K_u の値は VCA のそれと比べて 3 割程度の大きさとなっている。一方、この条件から外れた領域では、両者の結果の間には、 $c/a = 1.25$ 、 $x = 0.5$ の場合ほどの大きな差は生じていない。よって、CPA と VCA とを用いて計算した結果の差異はある特定の状況下において顕著に表れるものと考え

られる。

以下では、一軸異方性定数の組成依存性についての物理的な考察を行うため、 K_u の価電子数 N_q 依存性に着目する。Figure 3 は、正方晶の Fe, Co 単体 ($c/a = 1.25$)、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金 ($c/a = 1.25, 1.15$) における K_u と N_q の関係をプロットしたものである。ただし、Fe, $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, Co の実際の価電子数はそれぞれ、8.0, 8.5, 9.0 である。一軸異方性定数の価電子数依存性は、実際の価電子数を基に得られた各組成の Fe-Co 合金固有のバンド構造を用い、そのリジッドバンド近似の枠内で求めた。価電子数依存性を調べることは、物理量の組成依存性、あるいは、電子構造との関連性を系統的に議論する場合に有用である。

軸比 $c/a = 1.25$ の場合 (Fig. 3(a)-(c)) に着目すると、Fe, $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, Co の K_u の N_q 依存性はほとんど同じ振る舞いを示していることが分かる。このことは、 K_u がほぼ価電子数のみで決定されることを示唆しており、Fig. 2 における K_u の x 依存性は Fig. 3(a)-(c) の $8.0 \leq N_q \leq 9.0$ の振る舞いから理解できる。言い換えれば、 $N_q = 8.5$ の位置に K_u ピークが生じるのは、 $c/a = 1.25$ の体心正方晶の原子の種類や組成に依存しないカノニカルバンド特有の性質であり、 $x = 0.5$ のときにその本来の価電子数とピークの位置とが丁度一致すると考えることもできる。また、Fig. 3(a)-(c) において、 K_u の全体的な振幅が Co 濃

度が増加するにつれて大きくなっているが、これは Co 原子のスピニ軌道結合定数が 5.2 mRy (72 meV) であるのに対し、Fe 原子では 4.0 mRy (54 meV) であることに起因しているものと考えられる。

一方、Fig. 3(c) の $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ ($c/a = 1.25$) において、CPA、および、VCA による結果を比較すると、共に $N_q = 8.5$ で K_u は極大となっているが、その大きさは著しく異なっている。また、Fig. 3(d) の $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ ($c/a = 1.15$) の場合、 $N_q = 8.5$ では両者の結果に若干の差はあるものの、 $c/a = 1.25$ の場合ほどの違いは認められない。以上の結果から、正方晶 Fe-Co 合金の結晶磁気異方性について、Fig. 2(a) と同様に、一軸異方性定数が最大となる $x = 0.5$, $c/a = 1.25$ のとき、CPA と VCA の結果に大きな違いが生じることが分かる。

また、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ について、Fig. 3(c) の $c/a = 1.25$ と Fig. 3(d) の $c/a = 1.15$ での K_u の振る舞いを比較すると、 $c/a = 1.15$ のとき K_u のピークの位置が $N_q = 8.3$ 付近にシフトしていることが分かる。このシフトが、Fig. 2(b) の $c/a = 1.15$ のときに K_u の極大が低 Co 濃度側にずれる挙動となって現れている。さらには、 $N_q = 4.0\text{--}8.0$ の範囲の K_u の振る舞いも異なっているが、これらの違いは格子歪みの変化による電子構造自体の変化によるものである。

3.2 結晶磁気異方性に関する検証

本節では、スピニ軌道相互作用に関する二次摂動によるエネルギー変化を見積もることにより、Fe-Co 合金の電子状態と結晶磁気異方性の関係について考察する。スピニ軌道相互作用 $\mathcal{H}_{\text{SO}}$ に関する二次摂動によるエネルギー変化 δE は、絶対零度において、多重散乱理論に基づくロイドの公式¹⁹⁾より

$$\delta E = -\frac{1}{2\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Tr} \langle \mathcal{H}_{\text{SO}} G(\epsilon) \mathcal{H}_{\text{SO}} G(\epsilon) \rangle d\epsilon \quad (3)$$

と表される²⁰⁾。ただし、不規則性による配置平均 $\langle \dots \rangle$ を考慮した。また、 $G(\epsilon)$ は非摂動状態の一電子遅延グリーン関数である。ここで、単体や規則合金など系に不規則性のない場合、非摂動状態の固有値 $\epsilon_{kn\sigma}$ と固有状態 $|kn\sigma\rangle$ を用いると、Eq. (3) から通常の二次摂動の式²¹⁾

$$\delta E = \sum_{n\sigma} \sum_{n'\sigma'}^{\text{occ}} \sum_k \frac{| \langle kn\sigma | \mathcal{H}_{\text{SO}} | kn'\sigma' \rangle |^2}{\epsilon_{kn\sigma} - \epsilon_{kn'\sigma'}} \quad (4)$$

が導かれる。ただし、 k, n, σ はそれぞれ、第一ブリルアンゾーン内の波数ベクトル、バンド指数、スピニ成分 ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) である。なお、和に対する制限は、エネルギー固有値 $\epsilon_{kn\sigma}$ がフェルミ準位 ϵ_F より下 (上) の占有 (非占有) 状態に適用される。Eq. (4) より、スピニ軌道相互作用の行列要素 $\langle kn\sigma | \mathcal{H}_{\text{SO}} | kn'\sigma' \rangle$ が有限に残るような非摂動の固有状態の組み合わせがフェルミ準位の直上と直下に存在し、かつ、それらの固有値 $\epsilon_{kn\sigma}, \epsilon_{kn'\sigma'}$ が接近している場合、エネルギー変化 δE (< 0) の絶対値が大きくなることが理解される。これは大きな結晶磁気異方性が発現するための重要な要素であり、特に、スピニ軌道相互作用の大きな重い元素を含まない物質においては必要条件である。

そこで以下では Eq. (3) の定量的な評価を行う前に、Fe-Co 合金の電子状態を詳細に調べることから始める。ここでは特に、格子歪みによって巨大な結晶磁気異方性が発現する可能性

のある $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ に着目する。立方晶の $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ は $x \approx 0.3$ で多数スピニ ($\sigma = \uparrow$) の d バンドが完全に満たされ、磁気モーメントのスレーター・ポーリング曲線は極大となる。正方晶歪みのある場合でも、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ の状態密度を調べると、軸比 c/a , あるいは、CPA と VCA の違いによらず多数スピニ状態の d バンドは十分に満たされていることを確認した。したがって、磁化の方向の変化によって系のエネルギーに影響を与えるのは少数スピニ ($\sigma = \downarrow$) 状態の d バンドと仮定することは妥当であると考えられる。

$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ ($c/a = 1.25$) の非摂動の少数スピニ状態におけるブロッホスペクトル関数について、CPA、および、VCA を用いて計算した結果を Fig. 4 に示す。ここで、ブロッホスペクトル関数は波数表示の一電子グリーン関数の虚部 $-\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle G_{kl}(\epsilon) \rangle$ で与えられ、不規則性による電子の散乱がない場合は通常のバンド分散 $\delta(\epsilon - \epsilon_{knl})$ と一致する。Figure 4 の CPA と VCA による結果を比較すると、スペクトルの分散の概形は互いによく似た格好となっている。しかし、CPA を用いて計算した Fig. 4(a) は、VCA を用いて計算した Fig. 4(b) に比べて、特にエネルギーが $\epsilon - \epsilon_F > -0.2$ Ry の領域でスペクトルが著しくばやけていることが分かる。少数スピニ状態の $\epsilon - \epsilon_F > -0.2$ Ry の領域では、 d 軌道由来のバンドが複雑に入り組んだ状態となっているため、他のエネルギー領域に比べて、Fe と Co の原子配置の不規則性により散乱された波数 k 状態にある電子が他の波数

Fig. 4 Bloch spectral functions in minority-spin states of $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ for $c/a = 1.25$ calculated with (a) CPA and (b) VCA. Note that spin-orbit interactions are not taken into account.

Fig. 5 Partial Bloch spectral functions of d_{xy} (solid lines) and $d_{x^2-y^2}$ (dashed lines) component at $k = 0$ in minority-spin states of $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ for (a) $c/a = 1.25$ calculated with CPA, (b) $c/a = 1.25$ with VCA, (c) $c/a = 1.15$ with CPA, and (d) $c/a = 1.15$ with VCA. Note that spin-orbit interactions are not taken into account.

k' 状態へ遷移する確率が高い。この遷移確率の逆数が電子の寿命に対応し、Eq. (2) のコヒーレントポテンシャル関数の虚部にその影響が反映されている。電子の寿命が有限になることにより、その大きさに応じてスペクトルにぼやけが生じ、実際の描像により近い電子状態が得られる。しかし、VCA では電子の散乱の影響が考慮されないため、ブロッホスペクトル関数は明瞭なままであり、ここに近似の粗さが現れている。

さらに、Fig. 4 において、フェルミ準位近傍のスペクトルの分散に注目すると、特に、Fig. 4(b) では Γ 点付近で二本の比較的フラットなバンドがエネルギー的に非常に接近していることが分かる。同様に Fig. 4(a) のフェルミ準位近傍においても、スペクトルのぼやけは大きいものの、有限の状態が存在している。Burkert らは、VCA 用いて計算した電子構造を分析した結果、 $x = 0.5$, $c/a = 1.20-1.25$ のとき、 Γ 点における少数スピン状態では d_{xy} 軌道を主成分とするバンドと $d_{x^2-y^2}$ 軌道を主成分とするバンドのエネルギー準位がフェルミ準位を介して接近するため、 c 軸を磁化容易軸とする巨大な結晶磁気異方性が発現すると指摘した¹⁾。なお、同じスピン状態に属する d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の状態がスピン軌道相互作用を介して混成すると、 $\mathcal{H}_{\text{SO}}$ に含まれる軌道角運動量演算子の z 成分 ℓ_z の選択則により、 c 軸が磁化容易軸となるように働く^{21,22)}。

Figure 5 は、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ の Γ 点のブロッホスペクトル関数に

ついて、少数スピン状態の d_{xy} 成分と $d_{x^2-y^2}$ 成分をプロットしたものである。ここでは、 $c/a = 1.25, 1.15$ において、CPA と VCA を用いて得られた結果をそれぞれ示す。Figure 5 から、Burkert らの分析¹⁾ の通り、フェルミ準位の上下に d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道状態が存在していることが分かる。これは、CPA を用いて計算した場合でも状況はほとんど同じであり、スピン軌道相互作用を介した少数スピンの d_{xy} 状態と $d_{x^2-y^2}$ 状態の混成が、 c 軸を磁化容易軸とする結晶磁気異方性を主に発現させているものと考えられる。特に、Fig. 5(a), (b) の $c/a = 1.25$ のとき、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道の占有状態と d_{xy} 軌道の非占有状態がフェルミ準位の直下と直上にあり、Fig. 4 の Γ 点周辺のフェルミ準位近傍で接近している二本のバンドはこれらの軌道状態を主成分としていることが確認される。

次に、 $c/a = 1.25$ におけるスペクトルの形状に着目すると、CPA による結果 (Fig. 5(a)) は、VCA による結果 (Fig. 5(b)) に比べて、不規則性による電子の散乱の影響によりスペクトルの幅が広がっていることが分かる。特に、スペクトルの広がり幅が二つのスペクトルの中心間のエネルギー差よりも大きいため、スペクトル同士の重なりが大きい。なお、我々は先の論文⁸⁾ において、この重なりが結晶磁気異方性エネルギーの評価に影響を与えている可能性があると言及した。一方、 $c/a = 1.15$ のとき、二つのスペクトルの中心間エネルギー差

Fig. 6 Diagrammatic representation of virtual transition process that provides dominant contribution of magnetocrystalline anisotropy in tetragonal Fe-Co alloys.

はそれらの幅に比べて大きく、CPA を用いて計算した場合でも $c/a = 1.25$ の場合と比較してスペクトルの重なりは小さい。また、Fig. 5 を詳細に見ると、スペクトルのピークの位置についても、それぞれの近似手法で異なる結果を与えている。これは、Eq. (2) の右辺第二項の実部を反映した結果である。

ここまでは、CPA と VCA を用いて得られる電子状態の違いが結晶磁気異方性に与える影響について定性的な考察を行ってきたが、次に、二つの近似手法を用いて得られた電子状態計算の結果を Eq. (3) に代入してスピン軌道相互作用によるエネルギー変化についての定量的な議論を行う。Figure 4 を見る限り、 Γ 点 ($k = 0$) のみではなく、その近傍の比較的広い波数領域にある電子が Fe-Co 合金の一軸異方性を担っているものと考えられるが、ここでは Γ 点の寄与のみを考慮し

$$\delta E_{k=0} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Tr}' \left[\langle d_{xy}^\downarrow | H_{SO} | d_{x^2-y^2}^\downarrow \rangle \langle G(\epsilon) \rangle_{x^2-y^2,x^2-y^2}^{k=0;\downarrow} \times \langle d_{x^2-y^2}^\downarrow | H_{SO} | d_{xy}^\downarrow \rangle \langle G(\epsilon) \rangle_{xy,xy}^{k=0;\downarrow} \right] d\epsilon \quad (5)$$

を評価する。ただし、 Tr' はサイト成分に関する対角和を表す。また、不規則性による配置平均を考える際の $G(\epsilon)$ の干渉（バーテックス補正）を無視した。なお、Eq. (5) の $[\dots]$ 中の仮想遷移の過程は、ダイアグラムを用いると模式的には Fig. 6 のように表される。さらに、スピン軌道相互作用の行列要素は結合定数 ξ の原子種依存性を無視すれば、 $\langle d_{xy}^\downarrow | H_{SO} | d_{x^2-y^2}^\downarrow \rangle = \langle d_{x^2-y^2}^\downarrow | H_{SO} | d_{xy}^\downarrow \rangle^* = -\frac{\xi}{2} \langle d_{xy}^\downarrow | l_z | d_{x^2-y^2}^\downarrow \rangle = i\xi$ である。したがって、前係数を除くと、摂動によるエネルギー変化を見積もるためには次の因子

$$I(\epsilon) = \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon} \text{Tr}' \left[\langle G(\epsilon') \rangle_{x^2-y^2,x^2-y^2}^{k=0;\downarrow} \langle G(\epsilon') \rangle_{xy,xy}^{k=0;\downarrow} \right] d\epsilon' \quad (6)$$

を評価すればよい。

Fe_{0.5}Co_{0.5} の $I(\epsilon)$ を評価した結果が Fig. 7 である。Figure 5 と同様に $c/a = 1.25, 1.15$ において CPA, および VCA を用いて得た結果をそれぞれ示すが、各場合についてフェルミ準位近傍で $I(\epsilon)$ が急峻に増大している。なお、Figure 5 のプロットはスペクトル関数は $G(\epsilon)$ の虚部をプロットしているのみであるのに対して、Eq. (6) より求めた Fig. 7 の結果には $G(\epsilon)$ の実部も反映されていることを付記しておく。 $c/a = 1.25$ のときは $c/a = 1.15$ のときに比べて極大値が大きくなっているが、これは Fig. 5 から分かる通り二成分のスペクトルの中心間のエネルギー差が小さいためである。さらには、 $c/a = 1.25$ の場合 (Fig. 7(a)), CPA を用いて得られた $I(\epsilon)$ は VCA によるそれと比較して半分程度となる。このことが、Figs. 2, 3 や Ref. 8 で示したように、二つの近似手法で一軸異方性定数の大きさが異

Fig. 7 Factor $I(\epsilon)$ given by Eq. (6) in Fe_{0.5}Co_{0.5} for (a) $c/a = 1.25$ and (b) $c/a = 1.15$. Results obtained from CPA are denoted by solid and those obtained from VCA are denoted by dashed lines.

なる結果となって現れたものと考えられる。一方、 $c/a = 1.15$ の場合 (Fig. 7(b)), $I(\epsilon)$ の大きさは近似手法が異なってもほとんど変わらない。

本節の最後に、Eq. (7) の $I(\epsilon)$ が電子の散乱による寿命にどのように依存するかについて考察を試みる。一般には、電子の寿命を τ とおくと、スペクトルの α 成分を与える遅延グリーン関数は $G_\alpha(\epsilon) = [\epsilon - \epsilon_\alpha + i\gamma]^{-1}$ と近似できる。ただし、 ϵ_α , $\gamma (= \hbar/2\tau)$ はスペクトルの中心位置とその広がり幅である。その上で、Eq. (6) の被積分関数に含まれる $G(\epsilon)$ の積の虚部を考え、占有状態の α 成分 ($\epsilon_\alpha < \epsilon_F$) と非占有状態の α' 成分 ($\epsilon_F < \epsilon_{\alpha'}$) がフェルミ準位の近傍で接近しているものとする。系が不規則合金で、特に、電子の寿命を反映した γ がこれらのスペクトル間のエネルギー差 $|\epsilon_\alpha - \epsilon_{\alpha'}|$ よりも十分大きくなるような場合、フェルミ準位近傍における $G(\epsilon)$ の積の虚部は

$$\begin{aligned} & \text{Im} (G_\alpha(\epsilon) G_{\alpha'}(\epsilon)) \Big|_{\epsilon \sim \epsilon_F} \\ &= \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon - \epsilon_\alpha + i\gamma} \cdot \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\alpha'} + i\gamma} \right) \Big|_{\epsilon \sim \epsilon_F} \\ &= \frac{(\epsilon_\alpha + \epsilon_{\alpha'} - 2\epsilon)\gamma}{[(\epsilon - \epsilon_\alpha)^2 + \gamma^2][(\epsilon - \epsilon_{\alpha'})^2 + \gamma^2]} \Big|_{\epsilon \sim \epsilon_F} \end{aligned}$$

$$\simeq \frac{\varepsilon_{\alpha} + \varepsilon_{\alpha'} - 2\varepsilon_F}{\gamma^3} \quad (7)$$

と表される。したがって、 $G(\varepsilon)$ の α 成分と α' 成分がフェルミ準位近傍で γ 程度の幅を持って分布している場合、Eq. (6) の積分の結果は近似的に $I(\varepsilon) \propto 1/\gamma^2$ となることが示される。この結果は、二つのスペクトル間のエネルギー差がそれらの幅よりも小さい場合、スペクトルの幅の大きさにエネルギー変化が依存することを意味している。

したがって、不規則性による電子の散乱を考慮した γ が $|\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\alpha'}|$ よりも大きいとき、 δE は γ に大きく影響される。Fe_{0.5}Co_{0.5} ($c/a = 1.25$) において、Fig. 5(a), (b) に示したスペクトルがこの状況に対応しており、CPA を用いて計算した場合は、VCA を用いた場合と比較して、適正な γ によってスペクトルの幅が広がることで δE 、あるいは、 K_u が小さくなる。一方、Fig. 5(c), (d) より $c/a = 1.15$ のときは、 γ と $|\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\alpha'}|$ の大きさが同程度であり、 γ が δE に与える影響は比較的小さくなっている。さらには、Fig. 3 に示した一軸異方性定数の Co 濃度依存性を見ると、高濃度領域では希薄領域に比べて二つの近似手法を用いて得られた結果の差が特に大きくなっている。これは、高濃度領域では不規則性による電子の散乱の影響が大きく、CPA によって取り入れられる本来の γ の影響が表れた結果であると考えられる。以上のような事情が、同じ物質の結晶磁気異方性を評価しているにも関わらず、不規則性を扱う近似手法の違いによって異なる結果を与えることにつながっていると考えられる。

4 まとめ

本論文では、局所スピン密度近似に基づく電子状態の第一原理計算により、正方晶 Fe-Co 合金の結晶磁気異方性エネルギーの評価を行った。この物質では、VCA を用いた第一原理計算の結果から、軸比 c/a が 1.25、Co 濃度 x が 0.5 のとき、 Γ 点周辺のフェルミ準位近傍にある少数スピン状態の d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道準位がスピン軌道相互作用を介して混成することにより巨大な結晶磁気異方性が発現する可能性があると考えられてきたが、不規則性による電子の散乱を CPA を用いて適正に考慮すると結晶磁気異方性エネルギーは小さくなることが分かった。特に、不規則性による電子の散乱の影響を反映したブロッホスペクトル関数の広がり幅が、二つのスペクトルの中心間のエネルギー差よりも大きくなる場合、その影響が大きくなり得ることを示した。つまり、正方晶 Fe-Co 合金のように、特定の占有状態と非占有状態の組み合わせがフェルミ準位を隔ててエネルギー的に接近することにより結晶磁気異方性が発現する物質系に対して、不規則性による散乱に基づく電子の寿命が考慮されない VCA ではその結晶磁気異方性エネルギーを過大評価する可能性が示唆された。すなわち、Fe-Co 合金のような原子番号の近い元素からなる不規則合金においても、結晶磁

気異方性エネルギーの定量評価に関しては、電子の寿命を考慮する CPA での扱いがより信頼性の高い結果を得るために重要であることが明らかとなった。そして、以上の点は、電子状態計算からの物性予測によって遷移金属ベースの磁石材料を設計する上で慎重に検討すべき点の一つであることを本論文の研究結果より強調したい。

謝辞 本研究は、(独) 日本学術振興会による特別研究員奨励費 (22-6092)、および、(独) 科学技術振興機構による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行われたものである。

References

- 1) T. Burkert, L. Nordström, O. Eriksson, and O. Heinonen: *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 027203 (2004).
- 2) G. Andersson, T. Burkert, P. Warnicke, M. Björck, B. Sanyal, C. Chacon, C. Zlotea, L. Nordström, P. Nordblad, and O. Eriksson: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037205 (2006).
- 3) A. Winkelmann, M. Przybylski, F. Luo, Y. Shi, and J. Barthel: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 257205 (2006).
- 4) P. Warnicke, G. Andersson, M. Björck, J. Ferreé, and P. Nordblad: *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 226218 (2007).
- 5) F. Luo, X. L. Fu, A. Winkelmann, and M. Przybylski: *Appl. Phys. Lett.* **91**, 262512 (2007).
- 6) F. Yildiz, M. Przybylski, X.-D. Ma, and J. Kirschner: *Phys. Rev. B* **80**, 064415 (2009).
- 7) C. Neise, S. Schönecker, M. Richterm K. Koepnick, and H. Eschrig: *Phys. Status Solidi B* **248**, 2398 (2011).
- 8) Y. Kota and A. Sakuma: *Appl. Phys. Express* **5**, 113002 (2012).
- 9) I. Turek, J. Kudrnovský, and K. Carva: *Phys. Rev. B* **86**, 174430 (2012).
- 10) H. L. Skriver: *The LMTO Method* (Springer, Berlin, 1984).
- 11) I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, and P. Weinberger: *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surface and Interfaces* (Kluwer, Boston, 1997).
- 12) I. Turek, V. Drchal, and J. Kudrnovský: *Philos. Mag.* **88**, 2787 (2008).
- 13) M. Weinert, R. E. Watson, and J. W. Davenport: *Phys. Rev. B* **32**, 2115 (1985).
- 14) G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans: *Phys. Rev. B* **41**, 11919 (1990).
- 15) F. Yonezawa, *Fundamentals of Modern Physics - Reprinted Edition, Vol. 6 - Condensed Matter I - (in Japanese), Appendix D*, edited by T. Matsubara (Iwanami Shoten, Tokyo, 2011).
- 16) J. B. Staunton, S. Ostanin, S. S. A. Razee, B. Györfy, L. Szunyogh, B. Ginatempo, and E. Bruno: *J. Phys. C: Condens. Matter* **16**, S5623 (2004).
- 17) Y. Kota and A. Sakuma: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 084705 (2012).
- 18) S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Miyazaki, Y. Shimada, and K. Fukamichi: *Phys. Rev. B* **66**, 024413 (2002).
- 19) P. Lloyd: *Proc. Phys. Soc. London* **90**, 207 (1967).
- 20) I. V. Solov'yev, P. H. Dederichs, and I. Mertig: *Phys. Rev. B* **52**, 13419 (1995).
- 21) P. Bruno: *Phys. Rev. B* **39**, 865 (1989).
- 22) D. Wang, R. Wu, and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B* **47**, 14932 (1993).

2012 年 10 月 22 日受理, 2012 年 12 月 22 日再受理, 2013 年 1 月 7 日採録