



XRD による磁性材料の電子軌道解明

龍 祥平, 清水 皇, 浅田 裕介, 山本 悠斗, 小山内 健太
株式会社デンソー 材料技術部

キーワード：磁性材料, XRD, リートベルト解析, 電子軌道

1. 測定実施日

2019年10月17日 BL5S2 (2シフト)

2019年10月18日 BL8S1 (2シフト)

2. 概要

磁性材料における軌道角運動量および電子スピンは磁気特性に直接結びついている。例えば d 電子を持つ Fe は大きな磁気特性をもっているが、特定の方向に束縛することは困難であり、保持力を発揮することはできない。 d 軌道が外側に存在するために周囲の原子からの影響を受け、軌道磁気モーメントを失ってしまうことが知られる。一方で、強磁性材に多用される添加元素には Nd、Sm などランタノイド原子が挙げられる。これらランタノイド原子の最外殻軌道は局在性の強い f 軌道である。一般に、磁性を担う $4f$ 固有の磁気モーメントは非常に内殻に集中し、外部からの影響を受けにくい特徴がある。従って、Nd-Fe-B 系磁石のような強固な磁気特性を得るには、Fe や Co といった構成主体金属の d 軌道による磁性発現が重要となり得る。

磁気構造解析の一つとして、軌道運動由来の磁気モーメント（電子軌道の形状）は、XRD におけるリートベルト解析と最大エントロピー法（MEM 解析）の組み合わせにより可視化される²⁾。しかし、粉末（結晶の配向をランダム化し磁性は失われる）の場合は解析可能であるが、構造材のような大きな配向性をもつ試料は、配向面の情報が大きく、他面の情報を失ってしまうことから解析には不向きである。我々は磁性材の容易磁化軸 (c 軸) とそれに垂直面 ($a(b)$ 軸) に対してリートベルト解析を実施し、磁気モーメントに付随する電子軌道の広がり、温度因子に着目して解析することによって間接的に評価し、定性的な電子軌道異方性を可視化することに成功した。

3. 背景と研究目的

CO₂ 排出規制や燃費規制の強化などの背景により、世界各国で電気自動車 (EV) など電動化が促進されている。電気自動車における動力源はモーターである。永久磁石はモーター性能を左右する主要部材であるため、その機能追究が喫緊の課題となっている。

本研究では XRD におけるリートベルト解析を駆使して、磁性材料の電子軌道を可視化する。電子軌道を実空間マップ化することで電子軌道の広がりを解析する。これにより、磁気特性の異なる各磁性材料系における軌道異方性を見極めることを目的とする。

4. 実験内容

焼結、配向磁石の結晶構造を解明するため下記に示す要領で粉末および配向焼結の構造材の分析を行った。基礎実験として、ネオジム磁石 (Nd₂Fe₁₄B) とフェライト磁石 (SrFe₁₂O₁₉) の無配向試料と配向試料について、放射光 X 線回折データに対してリートベルト解析を行い結晶構造解析と温度因子（回転楕円体型の電子軌道分布）の可視化を試みる。

- ・無配向試料（粉末；磁化なし）、直径 0.3 mm キャピラリーでの透過配置、BL5S2, $\lambda = 0.8857 \text{ \AA}$
- ・配向試料（磁化あり）、 c 軸面 反射配置 2 θ scan; BL8S1, $\lambda = 0.8625 \text{ \AA}$
- ・配向試料（磁化あり）、 $a(b)$ 軸面 反射配置 2 θ scan; BL8S1, $\lambda = 0.8625 \text{ \AA}$

得られた回折データを以下、解析条件にてリートベルト解析を行った。

- ・ ソフトウェア：PDXL、RIETAN-FP³⁾、Z-Rietveld⁴⁾⁵⁾
- ・ 空間群及び占有率：初期値に固定した。
- ・ ホウ素 B、酸素 O：電子数と組成比において、Nd や Fe に比べて圧倒的に X 線感度が低いため、全パラメータを初期値に固定した。
- ・ 温度因子 (Debye-Waller 因子 B 値)：Nd₂Fe₁₄B に関しては、Nd サイトを同一、Fe サイトを同一とした。SrFe₁₂O₁₉ に関しては、Fe サイトを同一とし、Sr サイトは温度因子の負への発散傾向が大きいため固定因子とした。どちらの試料についても、c 軸面反射と a(b) 軸面反射の両データの B 値群を求めた。

5. 結果および考察

BL5S2 にて取得した SrFe₁₂O₁₉ の粉末 XRD のフィッティング結果について記述する。

収束パラメータを表 1、フィッティング結果を図 1 に与える。僅かに配向や粗大粒を除外できていないものの信頼性因子は妥当な値と判断される。図 2 に MEM 解析結果を示す。粉末状態の電子軌道は真円形状に近く、磁性はキャンセルされていることが分かる。Nd₂Fe₁₄B でも同様の結果が得られると推測される。磁性を解析するには構造材料の状態での測定及び最適化が必要となる。

表 1. 収束パラメータ.

検体名	S	Rwp / %	Rp / %	Re / %	RB / %	RF / %
SrFe ₁₂ O ₁₉ 粉末	1.1	5.1	3.9	4.6	5.8	5.8

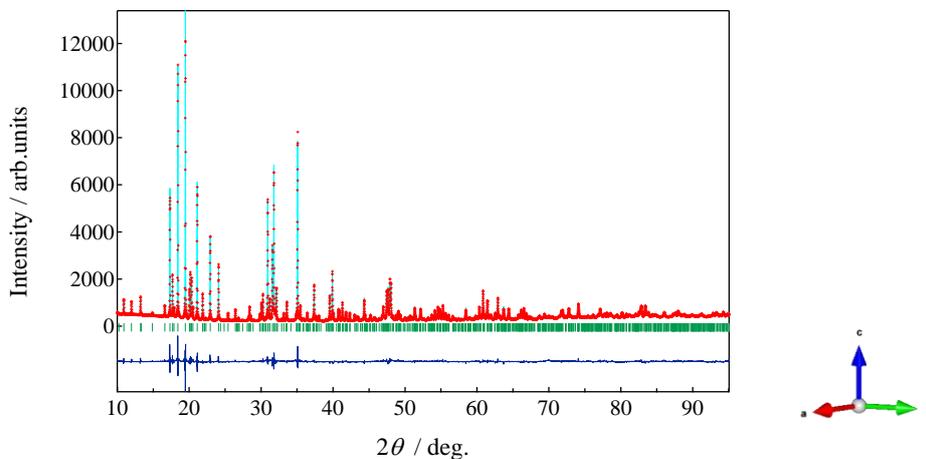


図 1. Nd₂Fe₁₄B 磁石粉末のリートベルト解析の結果.

赤いシンボルは実験データ、水色の曲線はリートベルト解析の結果。藍色は残差=観測値-計算値を表す。縦棒は、SrFe₁₂O₁₉ 相のブラッグ位置を表す。

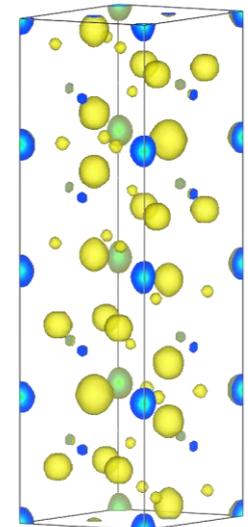


図 2. MEM 解析による電子軌道イメージ.

BL8S1 にて取得した反射 XRD の結果について記述する。

Nd₂Fe₁₄B について、選択配向や c 軸面反射では温度因子の負方向への発散傾向であったが、構造精密化は不可能なもの信頼性因子(表 2)は比較的妥当な値と判断される。また、構造パラメータは、温度因子も含め互いにおおよそ一致した。

これらのことから、適切な仮定やプロセスの下で、リートベルト解析が実施できたと判断される。また、ネオジウム磁石表面はとても酸化し易く副相として NdO が同定された。

表 2. 収束パラメータ.

検体名	相	S	$Rwp / \%$	$Rp / \%$	$Re / \%$	$RB / \%$	$RF / \%$
c 軸面	Total	5.5	17.9	13.1	3.3	—	—
	$Nd_2Fe_{14}B$	—	—	—	—	22.5	17.2
	NdO	—	—	—	—	24	12.6
$a(b)$ 軸面	Total	2.2	7.5	5.5	3.3	—	—
	$Nd_2Fe_{14}B$	—	—	—	—	8.4	5.0
	NdO	—	—	—	—	6.5	3.5

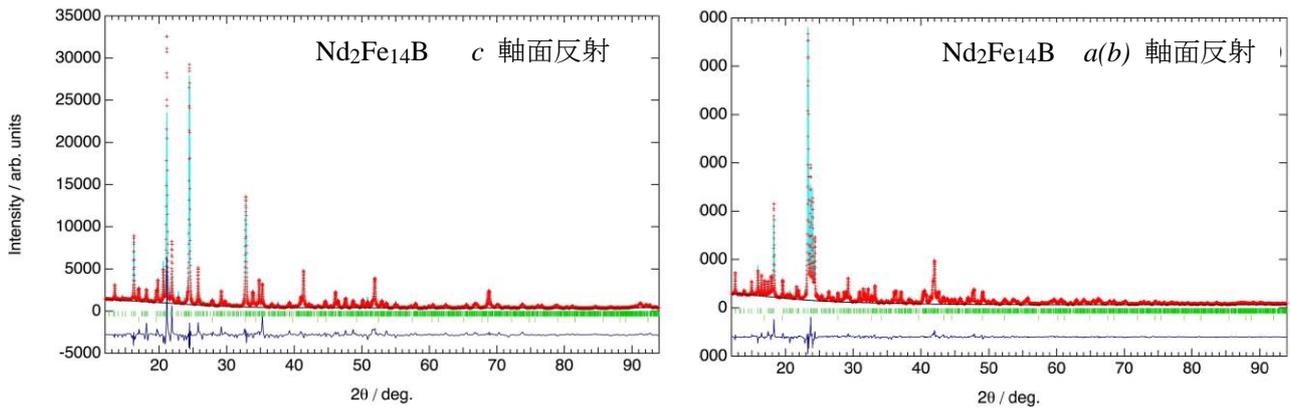


図 3. $Nd_2Fe_{14}B$ リートベルト解析の結果.

赤いシンボルは実験データ、水色の曲線はリートベルト解析の結果、藍色は残差=観測値-計算値を表す。縦棒は、上から順に $Nd_2Fe_{14}B$ 相と NdO 相のブラッグ位置を表す。

$SrFe_{12}O_{19}$ についても $Nd_2Fe_{14}B$ と同様の手順で解析したフィッティングした。収束パラメータを表 3 に与える。 $Nd_2Fe_{14}B$ と同様に、 c 軸反射の温度因子の負方向への発散傾向や著しい選択配向を考慮すると、構造精密化は不可能なものの妥当な仮定やプロセスの下で、リートベルト解析が実施できたと判断される。

表 3. 収束パラメータ.

検体名	S	$Rwp / \%$	$Rp / \%$	$Re / \%$	$RB / \%$	$RF / \%$
c 軸面	5.1	24.6	15.7	4.8	30.9	25.7
$a(b)$ 軸面	2.6	12.6	8.5	4.9	13.4	10.1

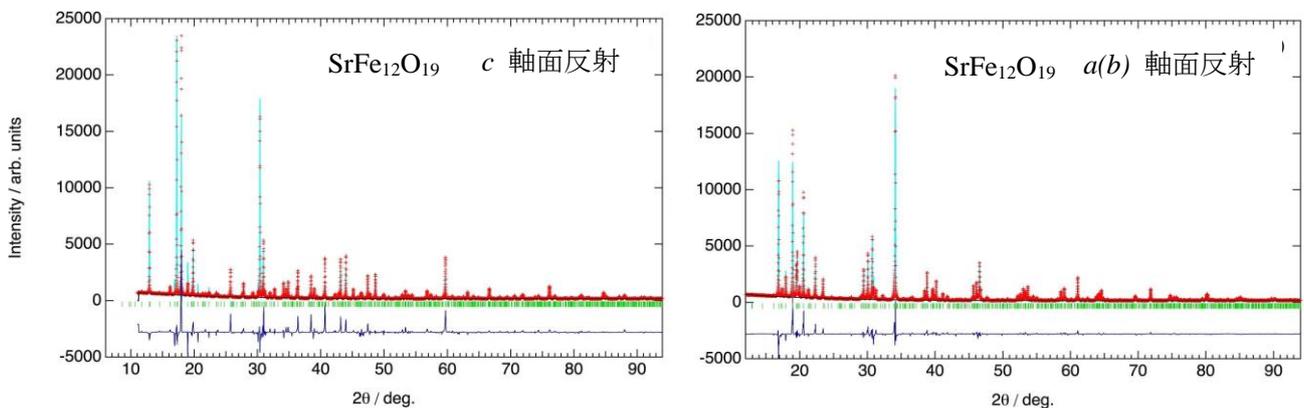


図 4. $SrFe_{12}O_{19}$ リートベルト解析の結果.

Nd₂Fe₁₄B と SrFe₁₂O₁₉ の本解析により最終的に得られた結晶構造と異方的温度因子による回転楕円体型電子軌道を可視化した結果を図 5 に示す。同室温下で測定しているにも関わらず、温度因子に差異が生じるということは、間接的に電子軌道の形状も説明している可能性があると考えられる。

この結果から、① Nd の電子軌道はほぼ等方的、② Fe の電子軌道は $a(b)$ 面に扁平、③ Nd₂Fe₁₄B の Fe 電子軌道の扁平率は SrFe₁₂O₁₉ よりも大きいと推察される。

考察として、Nd に関し、一般に、磁性を担う $4f$ 電子は非常に内殻に集中することが知られる。また、希土類元素である Nd の電子数が多いため、磁性を担う電子の異方性は薄まると考えられる。これらの事実は、①と一致する。一方、Fe に関し、磁性を担う $3d$ 電子はかなり外殻に広がる。また、Fe の電子数は Nd と比較して少ないため、磁性を担う電子の異方性は相対的に強調もされる。これらの事実は、②で顕著に異方性が観測されたことと一致する。さらに、 $a(b)$ 面に扁平であることは、 $a(b)$ 面内の円電流（軌道角運動量）由来の磁気モーメントが c 軸（容易磁化軸）方向に発生する可能性がある。また Nd 磁石は室温下では他の希土類磁石よりも大きな磁気特性を持つ磁石である。このことから③において Fe $3d$ 電子がフェライト磁石よりもネオジウム磁石の方が大きく扁平し、大きな磁気特性を発現している可能性がある。

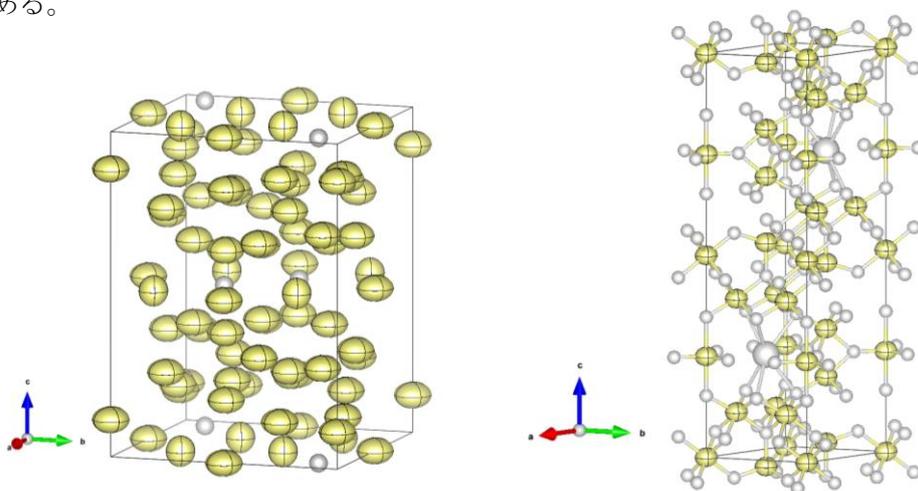


図 5. 本解析により最終的に得られた結晶構造と回転楕円体型電子軌道のイメージ。

6. 今後の課題

更なる機能性を付与するために新たに添加される元素や新たな結晶構造も創生されると予測される。そのような材料系に対して、本手法で得られた電子軌道の確からしさを他のスピン分解分析等と照らし合わせて検証すると共に、磁気特性に対する構成元素の影響や役割を明らかにし磁性制御の一助としたい。

参考文献

- 1) 加藤, 電気製鋼 73 (2002) 255.
- 2) I. A. Kibalin, *et al.*, Phys. Rev. B 96 (2017) 054426.
- 3) F. Izumi *et al.*, Solid State Phenom. 130 (2007) 15.
- 4) R. Oishi *et al.*, Nuclear Instruments and Methods A600 (2009) 94.
- 5) R. Oishi-Tomiyasu *et al.*, J. Appl. Cryst. 45 (2012) 299.

謝辞

本研究における放射光測定・高度な解析において、日産アーク 富安啓輔 様にご支援をいただき、紙面を借りて深く感謝する。