

氏名・(本籍)	やま だ もと ひこ 山 田 玄 彦
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 8 9 8 号
学位授与年月日	昭 和 63 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和27年3月 東北大学理学部卒業
学位論文題目	Nd ₂ Fe ₁₄ B 型化合物における強磁場磁化過程の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 中 川 康 昭 教 授 立 木 昌 教 授 糟 谷 忠 雄

論 文 目 次

第1章 序論

- 1-1. はじめに
- 1-2. 結晶構造と磁性の概観

第2章 強磁場実験

- 2-1. 試料と測定方法
- 2-2. 測定結果

第3章 結晶場理論による解析

- 3-1. 描像
- 3-2. 定式化
- 3-3. 定性的結果：スピン構造と異方性定数
- 3-4. 定量的結果：スピン構造と磁化過程
- 3-5. 議論
- 3-6. おわりに

論文内容要旨

1. 序論

最近、画期的な永久磁石材料として注目されている Nd-Fe-B 合金の主成分は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ という正方晶 ($4P_2/mnm$) の金属間化合物である。実用材料の組成は $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ というように上記の化合物からずれており、大きな保磁力を示すためには他の相の共存が不可欠である。しかし、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が大きい自発磁化と大きい結晶磁気異方性をもつことが最も本質的である。その Nd が他の希土類元素 (R) や Y で置換された化合物 ($\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) も存在し、大きな磁気異方性を示すものが多い。実用的には保磁力を更に高める研究と共に結晶磁気異方性についての基礎研究が重要である。

$\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の磁性については低磁場領域においてすでに多くの研究が行われてきたが、その大きい結晶磁気異方性のためその本質は十分明らかにされていない。われわれは、各種の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の単結晶について強磁場下での磁化測定を行い、その磁化過程を明らかにすると共に結晶磁気異方性の起因を結晶場理論に基づいて統一的に説明することをこころみる。

2. 強磁場実験

$\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物 (R=Y, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) の単結晶の [100], [110], [001] 方向 (結晶構造の図参照) について強磁場下での磁化測定を 4.2K から室温 (290K) までの温度で行った。150kOe までは水冷ピツター型マグネット, 270kOe まではハイブリッド・マグネットによる定常磁場が, 更に 400kOe までパルス・マグネットによるパルス磁場が用いられた。

[Y 化合物] Y は磁気モーメントをもたないので Y 化合物から Fe 副格子の磁氣的性質をすることができる。4.2K での Fe の平均磁気モーメントは $2.2\mu_B$, 異方性エネルギーは 0.86K/Fe で [001] が磁場容易方向である。

[Tb,Dy 化合物] 磁場容易方向は [001] で, 室温でも [100], [110] 方向では 150kOe まで飽和しない。

[Ho 化合物] 磁化ベクトルは 4.2K で [001] から [110] へ 23° 傾いているが, 58K で [001] を向く。4.2K では [110], [100] 曲線は 150kOe より少し先で [001] 曲線と交叉するようにみえる。室温では約 100kOe で飽和するが飽和値は容易方向の値より大きい。

[Er,Tm 化合物] 4.2K では磁化容易方向は [100] であるが夫々 323K, 315K で磁化ベクトルは [001] 方向に向きをかえる (スピン再配列)。4.2K の [001] 曲線は 160kOe 付近で [100] 曲線と交叉するようにみえる。室温では [001] 方向へは数 kOe で飽和するが飽和値は [100] 方向のそれより大きい。

[Pr 化合物] [001] が容易方向である。4.2K では [100], [110] 曲線は夫々 130kOe, 160kOe でジャンプを示す (第一次磁化過程)。室温では磁化ジャンプは現れず約 100kOe で飽和するが飽

和値は [001] 方向の値より約 4% 小さい。

[Nd 化合物] 磁化ベクトルは 4.2K では [001] から [110] 方向へ約 32° 傾いているが、135K で [001] 方向を向く、4.2K の磁化曲線は、[100] 方向で 165kOe でジャンプを示す。室温では約 90kOe で飽和し、磁化曲線に異常は現れないが飽和値は [001] 方向の値より約 3% 小さい。

[Sm 化合物] 磁化容易方向は [100] で 4.2K では (001) 面内にも大きな異方性があり、[110] 曲線は 270kOe まで飽和しない。[001] 曲線は 230kOe 付近で異常な増加を示す。室温でも [001] 曲線は 150kOe まで飽和しないが磁化曲線に異常は存在しない。

3. 結晶場理論による解析

$R_2Fe_{14}B$ のキュリー温度は Ce を除いて R の種類にあまり依存せず、この物質の強磁性は主に Fe-Fe 間の交換相互作用によるものである。Fe の磁気モーメントは Y 化合物のそれと同じである ($2.2\mu_B$) とし、R の磁気モーメントは軽 R 化合物では Fe のそれに平行、重 R 化合物では反平行に向き、その値が $g_i\mu_B$ の理論値に等しいと仮定すると実験結果をほぼ説明することができる。Fe-R 交換相互作用は弱く希土類元素は Fe 副格子にあまり影響を及ぼしていないと考えられる。Ce 化合物では事情は複雑で研究対象から除く。

われわれは、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物の示す様々な磁性を R イオンに働く結晶場と Fe 副格子から働く分子場によって説明することをこころみた。結晶構造は正方晶であるが 4 回軸がらせん軸であるため R イオンの周りの対称性、従って R イオンに働く結晶場は斜方対称であって、結晶学的に異なる 2 種の位置 f, g は夫々 c 面内の主軸が 90° 異なる 2 つの位置 f_1 と f_2 、 g_1 と g_2 に分かれる。磁氣的系として 4 つの R と 28 の Fe からなる系 ($2R_2Fe_{14}B$) をあつかわねばならない。R イオンの最低 LS 多重項は L-S 結合の結果 J 多重項に分かれる。われわれは励起 J 多重項も考慮に入れた。R イオンのハミルトニアンと系全体 ($2R_2Fe_{14}B$) のハミルトニアンを夫々次のようにとる。

$$H_R(i) = \lambda \vec{L} \vec{S} + H_{CEF}(i) + 2 \vec{S} \vec{H}_m + (\vec{L} + 2 \vec{S}) \vec{H}, \quad (\mu_B = 1)$$

$$i = 1(f_1), 2(f_2), 3(g_1), 4(g_2)$$

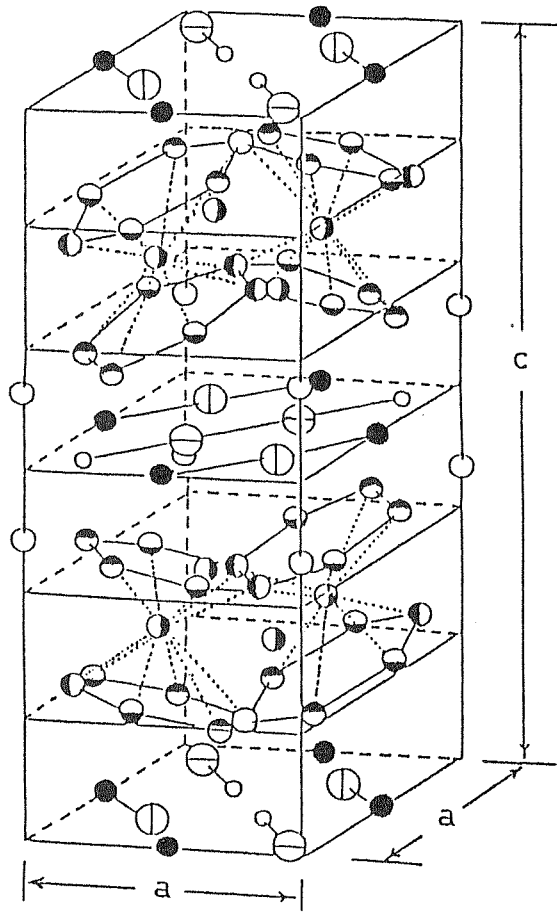
$$H = \sum_{i=1}^4 H_R(i) + 28K_0 \sin^2 \theta - 28 m_0 \vec{H}$$

ここで、 H_{CEF} は結晶場ハミルトニアンで電子座標についての球調和関数で展開され展開係数が結晶場の強さを表わす。 \vec{H}_m は分子場、 \vec{H} は外部磁場、 K_0 と m_0 は夫々の Fe の異方性定数と磁気モーメント、 θ は Fe の磁気モーメントが [001] 方向となす角である。

このハミルトニアンに基づいて結晶場の強さと H_m をパラメーターとして各種の R 化合物 (R=Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) のスピン構造と磁化曲線を任意の温度で計算した。 m_0 と K_0 の温度依存性には Y 化合物の実験結果を用いた。ハミルトニアンの (J, M) 行列要素は Racah のテンソル演算子法によって求め、ハミルトニアン行列の対角化及び磁化曲線の計算は東北大学大型計算機センターの ACOS1000 で行った。その結果、低次の結晶場パラメーター

についてはほとんど同じ値を用いて実験結果をほぼ満足に説明することができた。この化合物では結晶場と分子場の強さが同程度でその競合がスピン構造、磁化過程に反映する。結晶場が斜方対称であることがスピン構造に non-collinear な構造を生じる原因になっている。重 R 化合物に対しては基底 J 項多重項だけで充分で、Stevens の等価演算子法がつかえる。4.2K の磁化困難方向の磁化過程ではフェリ磁性スピン配列から強磁性スピン配列へ連続的に移行するため磁化曲線は容易方向のそれと交叉する。室温での飽和磁化の異方性は結晶場による磁気モーメントの減少として説明される。軽 R 化合物の Pr, Nd 化合物の第一次磁化過程及び Sm 化合物の磁化の異常増加を説明するには 6 次の結晶場が必要である。Sm 化合物では 6 次の結晶場は励起 J 多重項を通してのみ効く。Pr, Nd 化合物でも磁化のジャンプの近傍の磁場では励起 J 多重項の影響が顕著にあらわれる。われわれの見出した 6 次の結晶場は軽 R 化合物の方が重 R 化合物より大きい。又、分子場 H_m も軽 R 化合物の方が重 R 化合物より約 2 倍大きい。これは 4f 波動関数の拡がりが軽 R 化合物の方が大きく、f-d 混合が大きいことによるのであろう。

Pr, Nd 化合物の一次磁化過程では履歴現象は観測されていない。われわれの計算では磁気モーメントの一斉回転しか許されないとすると履歴現象が現れるはずである。エネルギーの損失なしに磁化ベクトルが方向を変えるための核成長のメカニズムが存在するに違いない。これは永久磁石の保磁力の問題とも関連しており重要な研究課題である。



Fe : ● 4c ○ 4e ⊙ 8j₁ ⊙ 8j₂ ⊙ 16k₁ ⊙ 16k₂
 Nd : ⊕ 4f ⊖ 4g
 B : ○

Nd₂Fe₁₄Bの結晶構造 (P4₂/mmm)

論文審査の結果の要旨

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は1984年に発表された永久磁石材料の主成分である。希土類元素と鉄族元素の組み合わせによって高い飽和磁化と保持力が得られることは古くから知られていたが、Nd と Fe の組み合わせは資源的に有利でしかも最高の特性が得られるため、この材料の発明は世界的に大きな衝撃を与えた。そして実用化の研究と並行して基本的な物性の研究が盛んに行われるようになった。本研究はそのような基礎研究の一つであり、磁化機構の解明を通じて永久磁石材料の発展に寄与することを目的としたものである。

この化合物の Nd を Y や他の希土類元素で置換した一連の強磁性体は多彩な磁化特性を示すが、その本質は次のように要約される。第一に、キュリー点が希土類元素の種類にあまり依存しないこと、すなわち強磁性の骨組みは Fe 原子の磁気モーメント及び Fe 原子間の磁氣的相互作用のみで決まること。第二に、希土類元素の磁気モーメントは軽希土類では Fe の磁気モーメントにほぼ平行、重希土類ではほぼ反平行になること。第三に、希土類元素は一般に軌道磁気モーメントに基づく著しい結晶磁気異方性を示すこと、である。結晶構造は、正方晶であり、磁化容易方向は希土類の種類に応じて c 軸に平行な場合、c 軸に垂直な場合、及びその中間の方向をとる場合がある。磁化を困難方向に飽和させるためには一般に10T以上の強磁場が必要であり、そのような強磁場領域では磁化曲線に跳びが現れることがある。

本研究では、各種の希土類元素を含む単結晶試料の磁化曲線を30Tまでの強磁場で測定し、その結果について次のような仮定の下に理論的解析を行っている。まず、強磁性の骨組みをなす Fe の振舞いは、磁気モーメントをもたない Y を含む $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の場合と同様であるとす。次に、希土類元素については、結晶場中の3価イオンの電子状態を取り扱うが、最低多重項だけでなく励起多重項も考慮する。また Fe から受ける磁氣的相互作用は分子場近似で取り扱う。実際には Fe の磁気モーメントは遍歴電子模型に基づいて論ずるべきであり、希土類イオンとの相互作用も厳密に取り扱う必要があるが、これらは将来の課題であろう。それはともかく、種々の希土類イオンを含む化合物について分子場および結晶場のパラメータを適当にとることによって実験で得られた多種多様の磁化曲線をすべて再現することに成功し、しかも異なる希土類イオンを含む場合のパラメータの値に系統的な関係があることを見出したことは高く評価される。以上のように、本論文は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型強磁性体の磁化特性を極めて詳細に追究したものであり、博士論文として十分な内容をもつと共に、その著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって山田玄彦提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。