

氏名・(本籍)	リン 林	ドン 東	ウ 禹
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	理博第1244号		
学位授与年月日	平成4年3月27日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻		
学位論文題目	Nd ₂ Fe ₁₄ B型化合物混晶の強磁場磁化過程		
論文審査委員	(主査) 教授 山口 泰男		
		教授 中川 康昭	助教 木戸 義勇

論文目次

第一章 序論

- 1-1. はじめに
- 1-2. R₂Fe₁₄B系の結晶構造および磁性の概観
 - 1-2-1. 結晶構造
 - 1-2-2. 磁性の概観
- 1-3. R₂Fe₁₄B系の強磁場磁化過程
- 1-4. R₂Fe₁₄B系における結晶場理論
 - 1-4-1. 描像
 - 1-4-2. 定式化
 - 1-4-3. 結晶場および分子場パラメーター
- 1-5. 本研究の目的と主な内容
- 1-6. 他のグループによる混晶系の研究

第二章 実験方法

2-1. 試料について

2-1-1. 単結晶試料

2-1-2. 粉末試料

2-2. 実験装置について

2-2-1. 試料振動型装置 (VSM)

2-2-2. 試料引抜き型装置 (SEM)

2-2-3. パルス強磁場中の磁化測定装置

2-2-4. 一巻きコイルパルス超強磁場中の磁化測定装置

第三章 測定結果および解析

3-1. $(\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R=Y, La) 系について

3-1-1. 実験結果

3-1-2. 解析方法とその結果

3-2. $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系について

3-2-1. 実験結果

3-2-2. 解析方法とその結果

3-3. $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系について

3-3-1. 計算結果

3-3-2. 実験による検証とその結果

3-4. $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の超強磁場磁化過程について

3-4-1. 計算結果

3-4-2. 実験による検証とその結果

第四章 総括

4-1. 希土類希釈系および混晶系について

4-2. $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ について

4-3. 今後の研究課題

APPENDIX

A-1. $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 系について

A-2. $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ 系について

参考文献

謝辞

論文内容要旨

第一章 序論

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は、1984年日本と米国でほぼ同時期に開発された超強力永久磁石（ネオジム鉄磁石）の主成分である。この物質は正方晶構造を取っており、Nd はほとんど全ての希土類元素や Y などでも置換され、一般に $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のように表記されることが多い。これまで、一連の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の強磁場における磁化過程は、東北大学金属材料研究所のグループによって実験及び理論の両面にわたって詳しく調べられており、Yamada らはその磁化過程が R イオンに働く結晶場や R-Fe 間の交換相互作用を取り入れた簡単なモデルによって統一的に説明できることを示してきた。

本研究ではそこからもう一步進んで、R を他の希土類元素 R' や Y などでも置換した混晶系について、その磁氣的振舞いを系統的に調べることによって、R 副格子での大きな結晶磁気異方性、Fe 副格子内の強い交換相互作用及び両者を結び付ける R-Fe 相互作用についての理解を深め、より高性能な永久磁石材料の設計のための基礎を与えることを目的とした。

上記の目的達成には、この系が非常に大きな結晶磁気異方性を有するため、強磁場が不可欠となり、なおかつ強磁場中でも精度よく長時間安定な磁化測定装置が必要となる。我々は今回、従来の試料振動型 (VSM) や試料引抜き型装置 (SEM) を改良し精度を向上させた上で、主に単結晶試料を用いて測定を行った。実験結果の解析には Yamada らの $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系に対する計算モデルを $(\text{R}_{1-x}\text{R}')_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系に拡張した単純混合モデルを用いた。

第二章 実験方法

まず希土類混晶系として Nd イオンを非磁性イオンで希釈した $(\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R}=\text{Y}$, La, $x=0, 0.1$) 系や、磁性イオンで置換した $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($x=0, 0.125, 0.2, 0.33, 0.47, 0.6, 1$) 系を取り上げた。これらの系の試料は全て単結晶であり、住友特殊金属(株)において浮遊帯溶融法によって育成されたものである。各々の試料は、一個の試料を用いて [001], [100] 及び [110] 方向の磁化測定が可能になるよう一辺 3 mm の立方体形のエポキシ樹脂中に埋め込んだ。

磁化測定は主に前述の VSM と今回新たに作製した SEM を、最大磁場 150 kOe までの水冷マグネットや 300 kOe までのハイブリッドマグネットに組み合わせて、4.2K から室温の範囲で行った。特に後者の SEM は、駆動部のエアピストンを非磁性のプラスチック製にして、漏洩磁場の強いハイブリッドマグネットと組み合わせることを可能にした。また一回の磁場掃引で 4 個の試料まで測定できるように設計されたため、ハイブリッドマグネットのような磁場の掃引時間が長い場合でも効率よくデータ集積ができる。さらに高い磁場での測定にはパルス強磁場や一巻きパルス超強磁場装置を用いた。

第三章 測定結果および解析

磁化測定の結果、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 及び $(\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系では自発磁化 M_0 や、[100] 方向の磁化曲線で見られる磁化の跳び (FOMP: First Order Magnetization Process) を起こす磁場 H_1 が希釈とともに減少することなどを見いだした。一方、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系では逆に H_1 が Dy の濃度 x とともに急激に増加し、 M_0 は直線的に減少すること、及び自発磁化の [001] 方向からの傾き角 θ とスピン再配列温度 T_{SR} が x とともに単調に減少することなどを見いだした。

このような実験結果を理論的に解析するために、前述したように、Yamada らが $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の計算に用いたモデルを $(\text{R}_{1-x}\text{R}'_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系に拡張した。即ち、R と R' が単純に混合されるとし、 i 番目のサイトにおける R と R' イオンのハミルトニアン及び系全体の自由エネルギーを各々次のように与える (但し $\mu_B = 1$ とおく)。

$$\begin{aligned} H_R(i) &= \lambda L \cdot S + H_{\text{CEF}}(i) + 2S \cdot H_m(i) + (L+2S) \cdot H, \\ H_{R'}(i) &= \lambda' L' \cdot S' + H_{\text{CEF}}'(i) + 2S' \cdot H_m'(i) + (L'+2S') \cdot H, \\ F &= (1-x) k_B T \sum_i \ln \sum_s \exp[-E_s(i)/k_B T] - x k_B T \sum_i \ln \sum_{s'} \exp[-E_{s'}'(i)/k_B T] + 28 [K_{\text{Fe}} \sin^2 \theta - m_{\text{Fe}} \cdot H] \end{aligned}$$

ここで H_{CEF} は結晶場ハミルトニアン、 H_m は分子場、 H は外部磁場を表す。また、自由エネルギー F における $E_s(i)$ と $E_{s'}'(i)$ は各々 $H_R(i)$ と $H_{R'}(i)$ から求められる s または s' 番目の固有値であり、 K_{Fe} と m_{Fe} は各々 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。

上記のハミルトニアンに基づいて最小の自由エネルギーを与える条件から $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の磁気構造と磁化曲線を任意の温度で計算した。計算時のパラメーターである結晶場の係数 A_n^m 、 $A_n'^m$ と分子場 H_m 、 H_m' は両端組成での値をそのまま用いることにした。但し、 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ については、従来 150 kOe の磁場までのデータについて解析が行われていたが、今回新たに行った、300 kOe までの実験結果を再現するには、従来の $H_m' = 145\text{K}$ では小さすぎることが明らかになった。再解析の結果、 $H_m' = 180\text{K}$ とすると、4.2K のみならず室温の磁化曲線まで非常によく再現できることがわかった。

図 1 に $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の 4.2K における磁化曲線の実験値と計算値を並べて示す。[100] 方向での磁化の跳びが起こる磁場 H_1 が、Dy 濃度 x の増加と共に急激に増加し、そのときの磁化の変化量は急激な減少を示すことがわかった。また $0 \leq x \leq 0.6$ の試料では、自発磁化が [001] から [110] 方向へ傾いており、その傾き角は x の増加に対して単調な減少を示している。このような特徴的な実験結果は図のように計算により非常によく再現されており、FOMP は $x \sim 0.4$ で、自発磁化の傾きは $x \sim 0.8$ でそれぞれ消失することが明らかになった。さらに室温の磁化曲線では磁化困難方向の飽和する磁場が x の増加に伴って急激に増大すること、及び飽和磁

化がほぼ直線的に減少することが見いだされたが、それらの傾向は計算によってよく再現された。また交流磁化率測定から求めた自発磁化が傾き始める温度（スピン再配列温度）は x に対して単調な減少を示したが、我々の計算はその x 依存性も忠実に再現できることがわかった。

このように、今回導入した単純混合モデルがほとんど全ての実験結果を精度よく再現したことから、任意の希土類イオン同士を混合した $(R_{1-x}R'_x)_2Fe_{14}B$ 系に対する磁氣的性質を高い精度で予知可能であることが示唆された。

そこで、その検証の一例として、2 次の Stevens 因子が正である Er イオンと、負である Tb イオン間で磁気異方性が競合する $(Er_{1-x}Tb_x)_2Fe_{14}B$ 系を取り上げ、理論計算によって磁気相図や強磁場磁化曲線などをあらかじめ求めた。さらに磁場中配向の粉末試料 ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.6$) を用いた磁化測定により、その検証を行った。その結果、図 2 に示すように計算から予想された、磁化容易方向の異なる A 相 ([001] 方向を容易方向とする相)、B 相 (容易方向が (010) 面内で傾いている相) 及び C 相 ([100] 方向が容易方向である相) からなる磁気相図が実際に観測できた。特に $x=0.15$ の試料では高温から温度を下げて行くと、 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow B$ のようにリエントラント的なスピン再配列が観測された。このような現象は、他の混晶系において理論的に予想されていたが、実験的に観測されたのは今回が初めてのことである。

一方、 $x=0.3, x=0.4$ の 0K における強磁場磁化過程の計算から、困難方向である [100] と [110] 方向の磁化が急激な跳び (FOMP) を示すことが予想された。更にこの FOMP は [100] よりも [110] 方向の方が明らかに高い磁場で現れ、跳びの磁場 H_j は x に対して急激な増加を示すこともわかった。この混晶系における FOMP は Er イオンに起因するマイナスの一軸異方性と Tb イオンに起因するプラスのそれが拮抗すると考えられる領域でのみ現れている。このような計算結果を検証するために、粉末試料の配向方向に垂直な方向と平行な方向に強磁場を加え測定を行った。その結果、 $0.3 \leq x \leq 0.45$ の組成領域の試料の困難方向で実際に FOMP が観測され、 H_j の x 依存性も計算結果と定性的によく一致した。更に $x=0.4$ の試料では困難方向の FOMP の他に容易方向においても 280 kOe で新たな磁化の跳びが観測されたが、このような跳びは反強磁性におけるスピントロップ転移に類似していること、及び更に高い磁場中においてはフェリ磁性的配列からフェロ磁性的配列への転移が期待されることが解析の結果明らかになった。

このような磁化容易方向における磁化の跳びは、単体の $R_2Fe_{14}B$ 型重希土類化合物においても起こり得るが、計算による予想から最も低い磁場で転移が期待される $Tm_2Fe_{14}B$ の単結晶を選び、その磁化容易方向である [100] 方向及び [110] 方向の磁化測定を 1 MOe までの超強磁場中で行った。その結果、[100] 方向では 490 kOe と 700 kOe での 2 段階の転移を、また [110] 方向では 600 kOe で 1 段の跳びを観測した。しかも、その跳びの現れる磁場は、我々の理論計算から求められていた値と非常によく一致することがわかった。

第四章 総括

希土類希釈・混晶系におけるほとんど全ての実験結果は、本研究で導入した単純希釈及び単純混合モデルによって精度良く再現できることが明らかになった。

なお、この一連の研究により、我々が今回確立した単純混合モデルが高い信頼性をもつことが示され、この手法を応用することによって、希土類混晶系からなる、より高性能な永久磁石の設計のための基礎を与えたと言って良いであろう。

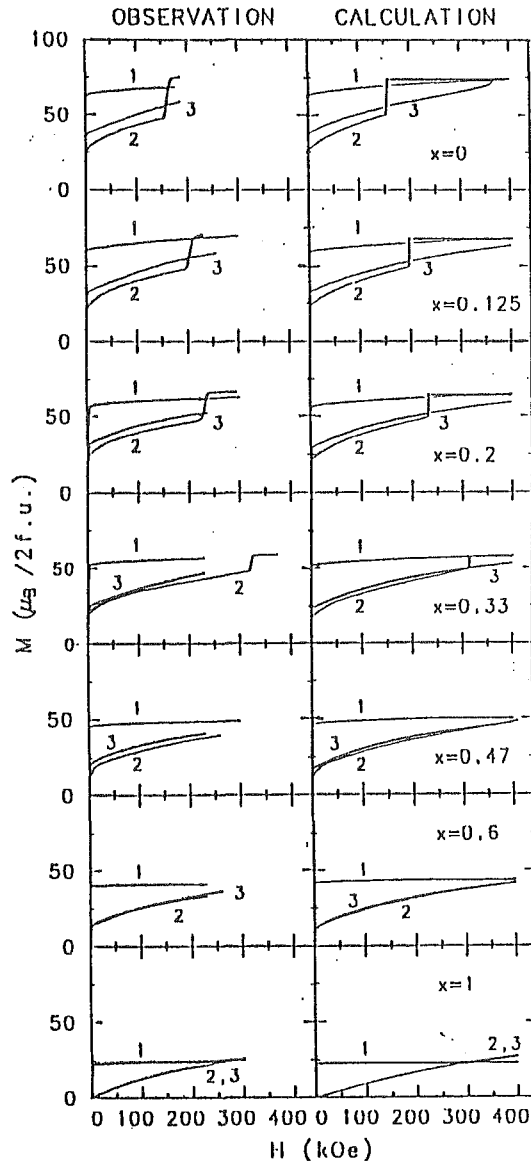


図1. $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の4.2Kにおける磁化曲線の実験値と計算値。但し、図中の1, 2, 3はそれぞれ [001], [100] 及び [110] 方向を表す。

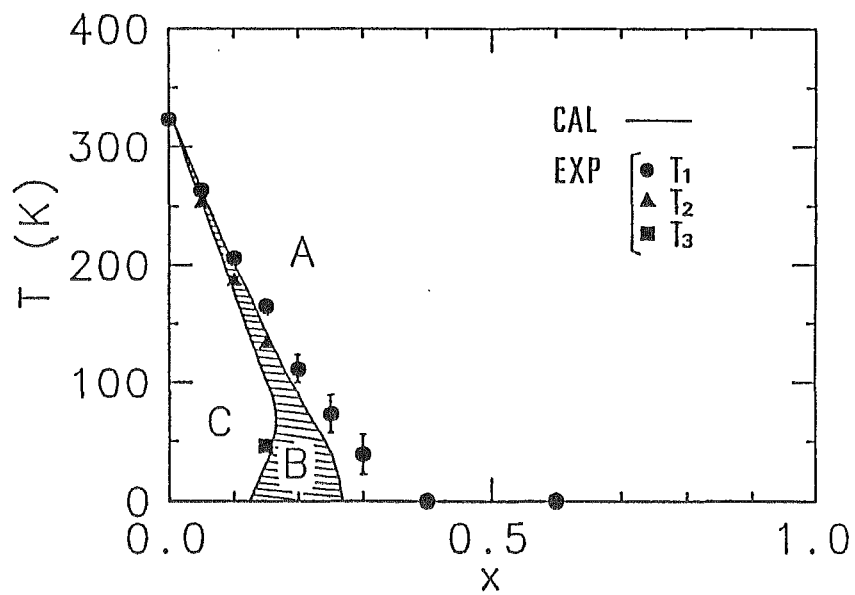


図2. $(Er_{1-x}Tb_x)_2Fe_{14}B$ の磁気相図すなわちスピン再配列温度の組成依存性(実験と計算との比較)

論文審査の結果の要旨

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は超強力永久磁石の主成分である。この物質は正方晶をとり、Nd は Y および希土類元素で置換され、この場合は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と表記される。これまで一連の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁化過程は、実験・理論両面から研究されているが、特に Yamada 等によって提出された R イオンに働く結晶場と、R-Fe 間の交換相互作用をとり入れた比較的単純なモデルは、実験をよく再現する点で優れている。しかし、このモデルには、多くのパラメーターが含まれており、その一意性が確認されたとは言い難い面がある。本研究は、R を他の R' や Y で置換していった混晶系について、その磁氣的振舞を系統的に調べることによって、これらのパラメーターの信頼性を確かめ、この種化合物の磁性の理解を完全な形にしようとしたものである。

これらの系では、非常に大きな結晶磁気異方性を有するため、強磁場中での精度のよい磁化測定が不可欠であるが、本研究では、従来の装置に改良を加え、測定精度を向上させた上に 1.5 K から室温までの広い温度範囲で 30 テスラに及ぶ定常高磁場下で磁化測定が円滑に行えるように工夫しこれを用いて実験を行った。

まず、Nd を非磁性イオンで置き換えた $(\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_{1-x})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および $(\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の単結晶試料の主要三方向について磁化過程を測定し、磁化および磁化のとびの起る磁場が希釈とともに減少することを見出した。また、軽希土類と重希土類元素の混晶である $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単結晶について困難軸方向の磁化のとびの起る磁場が Dy 組成とともに高磁場側に移ることを見出した。また磁化の大きさ、自発磁化の C 軸からの傾き角、およびスピン再配列温度が x とともに単調に減少することも見出した。このような実験事実を説明するために Yamada 等のモデルを $(\text{R}, \text{R}')_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系に拡張した。ここで R と R' は単純に混合されるとし、結晶場や分子場のパラメーターは、既に求められている両端の値を用いた。このモデルによる計算は磁化のとびを含め、全ての磁化過程を非常によく再現することを明らかにした。

この結果を踏えて、磁気異方性の競合する $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ をとり上げ理論計算で磁気相図や磁化曲線等を求めた後、磁場中配向試料によってその検証を行った。その結果、複雑な磁気相図や、磁化のとびを含む磁化曲線が計算通りに再現され結晶場の高次項の重要性が明らかになった。

以上述べたように本研究は、Yamada 等のモデルを拡張した単純混合モデルを用いて、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁性が定量的に理解できることを多岐に亘る実験によって示し、この手法を応用することによって希土類混晶系からなる高性能な永久磁石の設計のための基礎を与えたものである。これらの結果は、林 東禹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、林 東禹提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。