

論文内容要旨（和文）

氏名 佐藤 太音



論文題目

結晶場相互作用の新規解釈と高温強磁場磁化測定に基づくNd₂Fe₁₄B系結晶の再評価

重希土類元素である Dy を添加することで高保磁力化した Nd-Fe-B 系焼結磁石は、EV 等の駆動用モーターとして重要な戦略材料である。しかし、Dy がレアメタルでありその安定供給にリスクがあるため、Dy に依存しない高保磁力磁石の開発が急務となっている。Nd-Fe-B 系焼結磁石の主相である Nd₂Fe₁₄B 単位胞中の Nd には、結晶学的に異なる 2 つの位置 *f*-site と *g*-site があり、それらの磁気モーメントは共に磁化容易軸である[001]方向を向いていると信じられてきた。しかし、最近の第一原理計算の結果から、保磁力の礎となる Nd の結晶磁気異方性の起源について、Nd に隣接する Fe との交換相互作用に支配されるという理論モデルが提案されている。この新規解釈に基づくと、低温では Nd の磁気モーメント安定方向が、*g*-site では従来通り[001]であるが、*f*-site では[001]から数十度傾いた方向になることが指摘されている。このように局所磁気異方性が 2 つの site で異なるのであれば、*f*-site の Nd は磁石特性を阻害している可能性がある。つまり、*f*-site を磁気異方性の大きい元素で置換することによって磁気異方性が向上すれば、Dy に依存しないで Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力を改善できるかもしれない。このことは高保磁力磁石の開発の指針策定における重大な情報になることが期待できるため、*f*-site と *g*-site の局所磁気異方性を実験的に詳細に調べる必要がある。

そこで本研究では、R₂Fe₁₄B 単結晶において飽和磁化が容易軸と困難軸で異なる現象に着目した。この飽和磁化の差 (ΔM) は、希土類元素 R の結晶場相互作用に起因する R の磁気モーメントの収縮で生じるため、*f*-site と *g*-site で局所磁気異方性が異なればその収縮度合いにも反映されるはずである。一方、上記の新規解釈を提案する結晶場係数の第一原理計算の精度は、R₂Fe₁₄B の低温における複雑な磁化過程を定量的に再現するには至っていないが、室温以上の温度領域では定性的に正しい結果を与えているとみなせる。従って、この温度領域における ΔM の計算値と実測値を比較することで二つの site における局所磁気異方性の情報を評価できると考えた。それにより、R = Pr, Nd, Er, Tm の場合について、局所磁気異方性が *f*-site と *g*-site で異なることを実験と計算の比較から明らかにした。本論文の内容と構成は以下の通りにした。

第 1 章では、序論として永久磁石材料の歴史と開発動向を紹介し、その中でも R₂Fe₁₄B の基礎的な磁性について記述し、それらを結晶場理論に基づき解析した従来の研究を本研究の背景としてまとめた。背景を受けて、最後に本研究の目的を述べた。

第 2 章では、まず高温強磁場下における高精度の磁化測定を可能にするために新規開発した R₂Fe₁₄B 系単結晶試料の整形法や表面処理方法等について記述した。さらに、最高温度 1000 K、最大印加磁場 15 T の環境下での磁化測定装置を用いた磁気特性評価手法に加え、第一原理計算で得られた結晶場係数を用いた有効スピンモデルによる有限温度の磁化曲線や常磁性磁化率の数値計算手法について記述した。

第 3 章では、表面処理した R₂Fe₁₄B 単結晶について、室温以上の高温環境下において強磁場

氏名 佐藤 太音

磁化測定を行い、それらの高温磁気特性の評価結果をまとめ、 R 種に依存した系統的变化について述べた。その結果として、結晶場相互作用に起因して生じる飽和磁化の差 (ΔM) がキュリー温度まで存在することを見出した。さらに、キュリー温度以上での常磁性磁化率の測定から、最高温度900 Kまで磁化率に結晶方位依存性があることを、 $R = \text{Pr}$ および $R = \text{Nd}$ の場合について初めて見出した。

第4章では、第一原理計算による結晶場係数に基づく磁化曲線の数値計算を行い、第3章で示した強磁場磁化測定の実験結果と比較した。まず、計算による磁化曲線においても有限の ΔM が再現され、その温度依存性が実験結果と定性的に一致することを確認した。この結果を受けて、計算結果を詳細に解析したところ、 R の磁気モーメントが外部磁場によって困難軸方向に強制配向される際に、その大きさが著しく収縮すること、およびその収縮率が f -siteと g -siteで大きく異なることを見出した。

第5章では、第3章及び第4章の結果を総括した。特に、局所磁気異方性エネルギーの数値計算によって、 R の f -siteと g -siteの局所異方性と R モーメントの収縮率との対応関係を詳細に考察した。その結果、一軸型磁気異方性を有する、 $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ の場合においては、 f -siteの局所磁気異方性が g -siteに比べて大きく減少していることを示唆した。この結果を踏まえて、 R の選択的site置換のシミュレーション等によって、Nd-Fe-B系焼結磁石の性能向上への指針を示した。

論文内容要旨（英文）

氏名 佐藤 太音



論文題目

Reevaluation of the Nd₂Fe₁₄B system based on new interpretation of
crystalline electric field interactions and high-temperature high-field magnetization measurements

Nd-Fe-B sintered magnets have a very large energy product and are used in a wide range of fields. Current Nd-Fe-B magnets commercially available contains a huge amount of heavy rare-earth (*R*) elements such as Dy to enhance coercivity. Because of an estimated short supply of heavy *R* owing to their low natural abundance, many research projects are in progress to achieve higher coercivity magnets without using heavy *R*. Crystallographically, there are two inequivalent *R* sites, *f* and *g* in the $R_2Fe_{14}B$ structure, in which the local magnetic anisotropy (MA) at the former is reported recently to be against the latter. Now, based upon a new viewpoint of the site dependence of MA in $R_2Fe_{14}B$, it is necessary to reevaluate the intrinsic magnetic properties, in order to understand the mechanism of MA in $R_2Fe_{14}B$ and to give a new insight to a clue to further improve the coercivity in Nd-Fe-B magnets. As an approach to this problem, I pay attention to the *R* moment reduction when forced to be aligned along the hard direction by the magnetic field. A degree of the *R*-moment reduction would be different in inequivalent *R* sites reflecting the difference in the local MA. In this thesis, magnetization curves in $R_2Fe_{14}B$ single crystals were measured systematically, which were compared with the calculated magnetization based upon the crystalline-electric-field parameters determined from the first-principles calculations.

The contents and the structure of the thesis are as follows.

In section 1, as an introduction, basic magnetic properties of $R_2Fe_{14}B$ system were described in order to explain the purpose of this thesis.

In section 2, experimental procedures were described, including a newly-developed surface-coating method for the single-crystal samples.

In section 3, experimental results of high-field magnetizations were presented, showing the anisotropy in the saturation magnetization and paramagnetic susceptibility.

In section 4, results of numerical calculation for magnetization were presented, which are in good agreement with the experiments. The reduction rate of *R* moment in the *g* site was suggested to be larger than that in the *f* site in the case of *R* = Pr and Nd.

In section 5, results of previous sections were analyzed in detail. The local MA at the *f* site was suggested to be much reduced as compared with that at the *g* site.

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

令和4年 2月 9日

理 工 学 研 究 科 長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 加藤 宏朗 印
副査 中島 健介 印
副査 稲葉 信幸 印
副査 小池 邦博 印

学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	氏名 佐藤 太音		
論文題目	結晶場相互作用の新規解釈と高温強磁場磁化測定に基づく Nd ₂ Fe ₁₄ B 系結晶の再評価		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和4年1月21日～ 令和4年2月3日
論文公聴会	令和4年2月3日	場所	オンライン開催
学力確認結果	合格	学力確認年月日	令和4年2月3日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

最強の永久磁石であるネオジム磁石の唯一の弱点は、高温環境での保磁力低下によってその磁石特性が急速に劣化することである。この弱点はレアメタルであるDyを対症療法的に添加することで改善されることから、EVの駆動モーター等への応用が加速している。しかし、Dyの安定供給に関するリスク低減の観点から、省Dyで高耐熱性を有する高保磁力ネオジム磁石を開発することが急務となっている。本論文では、ネオジム磁石の主相であるNd₂Fe₁₄Bの基礎物性を改めて検証・評価することでこの問題にアプローチしている。Nd₂Fe₁₄B単位胞中のNdには、結晶学的に異なる2つのサイトfとgがあり、それらの磁気モーメントは保磁力増強に対して同様に寄与しているとするシナリオが長い間信じられてきた。しかし最近の第一原理計算から、保磁力の礎となるNdに由来する結晶磁気異方性の起源について、Ndに隣接するFeとの交換相互作用が支配するという新規解釈が提案され、上記シナリオに疑義が唱えられている。本論文では、同じ構造をとるR₂Fe₁₄B系単結晶(R:希土類元素)について、その高温強磁場磁化過程を詳細に測定し、第一原理計算で評価された結晶場係数に基づくモデル計算との比較を行うことでRの局所磁気異方性のサイト依存性を評価し、ネオジム磁石の高保磁力化への指針を得ることを目的として研究を行った。

第1章では上記背景を詳述し本研究の目的を示した。第2章では、高精度の高温強磁場磁化測定を可能にするために新規開発した実験的手法や、有効スピニモデルによる有限温度の磁化曲線の数値計算手法について記述した。第3章では、R₂Fe₁₄B単結晶の高温強磁場磁化の測定結果を示した。その結果、外部磁場によって磁化困難軸方向に強制飽和したときの磁化値が、容易軸での値に比べて3%～8%減少することを見出した。第4章では、第一原理計算で求めた結晶場係数に基づいて磁化曲線の数値計算を行い、実測磁化曲線を良く再現することを示した。この結果の解析からRの磁気モーメントが強制飽和される際の収縮率を評価し、gサイトに比べてfサイトではその収縮率が著しく小さいことを明らかにした。第5章では以上の結果を総括し、一軸型磁気異方性を有するR=Pr, Nd, Dy等では、fサイトの局所磁気異方性がgサイトに比べて大きく減少していることを示した。この結果を踏まえて、Rの選択的サイト置換のシミュレーションによって、ネオジム磁石の性能向上への指針を提案した。

本論文で得られた研究成果の主要部分は、査読付き論文2編として既に掲載されている。第5章の内容等を学術誌に発表した後に、論文内容を全文公表する。論文全体は適切に構成され、その成果は永久磁石材料開発の発展に寄与することが期待でき、当該専攻の審査基準を満たしているため、博士(工学)学位論文として合格と判定した。本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

学力確認の結果の要旨

学力確認は、学位論文の内容を中心とした60分の口頭発表、および論文内容と当該分野に関連した幅広い研究内容に関する30分の質疑応答により実施した。口頭発表では、研究背景と課題の適切な提示に続いて、本研究成果の提示と理論解析が論理的に展開された。口頭試問では、十分な専門的知識と研究遂行能力を伺うことができた。以上から、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。