

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                             |    |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----|--------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 博士（工学）                                      | 氏名 | 鈴木 啓 幸 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | ThMn <sub>12</sub> 型非平衡磁石母材の結晶構造と磁気特性に関する研究 |    |        |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>Fe 基 ThMn<sub>12</sub> 型化合物 (<math>RFe_{12}</math>) は、その Fe 含有率の高さから磁化が大きいことが期待される。それらの物質は Ti 等の構造安定化元素 <math>M</math> で Fe の一部を置換することで平衡相として得られるが、それに伴い磁化は著しく低下する。これまで薄膜法のエピタキシャル成長により <math>RFe_{12}</math> の作製は行われていたが、バルク磁石への展開が可能な作製方法での成功例はなかった。本論文は、希土類元素 <math>R</math> に Y を用いることでバルク磁石作製に応用可能な超急冷法やガスアトマイズ法で YFe<sub>12</sub> が作製できることを見出し、その構造や磁性、組成改良、結晶成長についてまとめたもので、以下の 6 章から構成される。</p> <p>1. 序章</p> <p>本章では、<math>RFe_{12}</math> が属する CaCu<sub>5</sub> 変調構造の構造と磁気特性、及び <math>RFe_{12}</math> の過去の研究結果についてまとめた。前半では、希土類元素 <math>R</math> とダンベル型の Fe 元素ペア (Fe ダンベル) を置換することで構成される結晶群の総称である CaCu<sub>5</sub> 変調構造について述べている。<math>RFe_{12}</math> は 6 つある CaCu<sub>5</sub> 変調構造の 1 つに過ぎず、これらの構造間の関係は第 3 章での結晶構造モデルを創案する際の基点となる。一方、後半では、SmFe<sub>11</sub>Ti が発見された後の 1980 年代後半から 2014 年頃までの前期研究と、2014 年以降の少 <math>M</math> 元素組成の後期研究に着目し、磁気物性、構造安定化元素の種類やその置換範囲などについてまとめている。</p> <p>2. 非平衡磁石母相 YFe<sub>12</sub> の創製</p> <p>本章の前半では、YFe<sub>12</sub> を創製し、その作製条件や磁気物性を調査した。冷却速度が大きいと TbCu<sub>7</sub> 構造で生成するが、熱処理することで ThMn<sub>12</sub> 構造に向かって連続的に構造が変化することが示される。900℃の熱処理で最終的に辿り着く YFe<sub>12</sub> の構造は、空間群 <math>I4/mmm</math> で近似でき、室温の格子定数は <math>a = 0.8440</math> nm, <math>c = 0.4795</math> nm で、メスバウア分光から液体窒素温度で 1.66T の大きな体積磁化を有することが示される。一方、前半の超急冷法による物理的に速い抜熱と異なり、後半では過冷却状態からの均一核生成するガスアトマイズ法で非平衡相 <math>RFe_{12}</math> が生成し得るか調査した。粒径が 20 <math>\mu</math> m 未満の磁粉では非平衡相が大量に含まれ、超急冷法と同様に 900℃の熱処理で ThMn<sub>12</sub> 構造になることが示される。</p> <p>3. 非平衡磁石母相への構造安定化元素の置換</p> <p>本章の前半では、第 2 章で創製した YFe<sub>12</sub> に対して、典型的な <math>M</math> 元素として Si, Ti, V, Cr, Mo, W を加えたものを作製し、粉末 X 線リートベルト解析による詳細な構造解析とメスバウア分光による磁性解析を行い、それらの特徴をまとめた。いずれの <math>M</math> 元素でも従来知られている置換量より少ない量で、Y(Fe, <math>M</math>)<sub>12</sub> が安定化されることなどが示される。また、最大エントロピー (MEM) 法による電子密度分布から、Fe 格子の結合について議論し各 Fe サ</p> |                                             |    |        |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |        |    |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----|------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 博士（工学） | 氏名 | 鈴木啓幸 |
| <p>イトの特徴を抽出した。Fe ダンベルは周りの Fe 原子より強く結合することが示される。</p> <p>一方、後半では、電子状態計算から示唆されていた Ti の磁気モーメントについて調査した。X 線磁気円二色性 (XMCD) と粉末中性子回折から、室温で Ti には Fe 格子と反強磁性的に結合する <math>1\mu_B</math> 程度の磁気モーメントが存在することが明らかにされる。その主な機構は、フリーデルの仮想束縛状態 (VBS) で理解できる。</p> <p>4. 非平衡磁石母相の結晶構造変化</p> <p>本章では、熱処理による <math>TbCu_7</math> 構造から <math>ThMn_{12}</math> 構造への連続的な構造変化を扱える回転対称性を除いた結晶構造モデルを創案し、構造解析に適用した。結晶構造の変化の過程は合金組成に応じて 4 つに大別でき、その中のタイプ I とタイプ II に着目した。構造変化に伴う各 Fe サイトの変化を調査した。また、Co 置換によるキュリー温度上昇と体積磁化の増加が示され、<math>Y(Fe_{1-y}Co_y)_{12}</math> では <math>0.13 \leq y \leq 0.25</math> の範囲で室温での体積磁化が最大となり、およそ <math>1.60\text{ T}</math> の値をとる。さらに Sm で Y を部分置換することで磁気異方性磁場が増大することも示される。最後に、六方晶から正方晶への構造変化をほかの周辺の化合物も含めて軸比の変化として整理できることを示した。</p> <p>5. 非平衡磁石母相の結晶成長</p> <p>本章では、マイクロオーダーサイズでの結晶生成について検討した。前半では温度勾配と <math>M</math> 元素の濃度勾配を結晶成長の駆動力として、微小な液滴を降下する実験についてまとめた。温度勾配により一方向凝固でマイクロオーダーサイズでの結晶成長が可能であり、基板の温度がある程度高いこと、1-3 組成付近の基板上では <math>M</math> 元素の濃度勾配は必要ないことが明らかにされる。これから、基板の温度や基板との濡れ性により、適切な冷却速度が満たされることでマイクロオーダーの結晶成長が可能なが提案される。そして、前半の結果を受けて後半では、基板温度と濡れ性を変えて適切な冷却速度に調節することで、2 元 Y-Fe や 4 元 Y-Sm-Fe-Co や Ti を部分置換した 5 元 Y-Sm-Fe-Co-Ti で一方向凝固した <math>10\text{-}20\mu\text{m}</math> 程度の結晶成長に成功した。また、<math>RFe_{12}</math> は <math>c</math> 軸方向に結晶成長しやすいことも明らかにされる。</p> <p>6. 総括</p> <p>各章の結論をまとめた。本研究の目的と結果を整理し、本研究の意義を示した。</p> |        |    |      |