

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13525

研究課題名(和文) 永久磁石材料における重希土類代替元素としてのCeの価数制御法の探索

研究課題名(英文) Quest for valence-controlled Ce toward heavy-rare-earth-free permanent magnets

研究代表者

松本 宗久 (Matsumoto, Munehisa)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号：30374888

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：価数揺動Ceが価数転移点近傍において巨大な磁気異方性を寄与することを見出した。当初の方針は価数を3価に固定したCeをめざすことだったが、副産物的な発見が結果的に最も有望である。以下の三方向から探索を進め、結論に至った。1) CeCo<sub>5</sub>の磁気異方性を第一原理から精査しなおし、価数揺動Ceから相当量の異方性が出ていることを確認 2) Ce(Co,Cu)<sub>5</sub>合金(Cu30%)とCeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>の磁化曲線を室温から極低温まで測定し、磁気異方性の強い耐熱性を観測 3) Ce(Co,Cu)<sub>5</sub>合金におけるCeの微視的価数状態を軟X線吸収分光により組成と温度の関数として網羅的に測定、Ce価数状態の傾向を観測。

研究成果の概要(英文)：We have found that valence-fluctuating Ce contributes huge magnetic anisotropy in the proximity to the valence transition. The finding is most promising even though obtained as a byproduct from the original line of attack where we sought for a valence-controlled Ce. The following three lines of attack lead us to the conclusion: 1) ab initio re-inspection of magnetic anisotropy in CeCo<sub>5</sub> to find a significant contribution from valence-fluctuating Ce and 2) bulk measurement of magnetic curves of Ce(Co,Cu)<sub>5</sub> (Cu 30%) alloy and CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub> spanning the temperature range from room temperature down to low temperatures to observe strong temperature resistance in the magnetic anisotropy and 3) microscopic measurement of the valence state of Ce in Ce(Co,Cu) alloy probed by soft-X-ray absorption spectroscopy over the whole range of composition and temperature to observe the trend in the valence state therein.

研究分野：磁性

キーワード： 価数揺動 高温磁気異方性 重い電子系 金属間化合物試料合成 磁化・比熱・電気伝導等バルク物性測定 X線吸収スペクトル測定 モンテカルロシミュレーション 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 当初の社会情勢と主流磁石材料の特性  
電気自動車の駆動部や発電機において使われる希土類永久磁石は希土類元素と鉄属元素の金属間化合物である。産業の根幹部を支えることになってきた希土類元素であるが、その供給安定性をいかに確保するかという問題が、政治経済的背景もあり近年クローズアップされてきた。ネオジム最強磁石 Nd-Fe-B 系の主相をなす化合物  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の一つの弱点はキュリー温度が低いことであり、実用温度の上限 (摂氏 200 度近傍) における保磁力を出すためには重希土類ジスプロシウム(Dy)の添加が不可欠だった。重希土類は希土類の中でも特に資源産出地に偏りがあり、埋蔵地が比較的地球全体に広がっている軽希土類ネオジム(Nd)、プラセオジム(Pr)、セリウム(Ce)のみをフル活用して実用に耐える磁石を作ることはできないかという要請がある。材料科学的観点から Nd/Pr ベースの磁石材料における微細構造制御の技術開発が進められる一方で、我々は固体電子物性制御の観点から Ce の 4f 電子状態の活用法の開発を進めるアプローチを着想した。

(2) 我々の研究開発戦略は以下のような固体電子論と物性基礎論の背景に基づく。希土類永久磁石では鉄(Fe)やコバルト(Co)の 3d 電子から発現する強磁性と希土類の 4f 電子から発現する強い一軸磁気異方性が結合することでイジング対称性を持つ強磁性体を実現させている。イジング模型の温度・磁場相図中で、キュリー温度以下では外部磁場中による磁化反転は一次転移となり、自発磁化の準安定状態が人間の時間スケールで見て半永久的になりうることを永久磁石では活用している。4f 電子がよく局在している Pr, Nd, Dy においては希土類元素起源の 1 イオン異方性が 3d 電子の磁化に間接的な交換結合を経由して結合し、バルクの一軸異方性が発現している。一方で磁化を持つ 3d バンド中に置かれた Ce では価数揺動が強く、異方性の源となるべき 4f 電子が希土類原子サイトから流失するため 1 イオン異方性が全く出ないばかりか、流出した 4f 電子は 3d バンドの磁化と反強磁性的に結合して磁化もキュリー温度も下げることが知られてきた。このため永久磁石の文脈で Ce に興味を持たれたことはほとんどなかったが、一方で重い電子系化合物と呼ばれる Ce 化合物群においては極低温で興味深い物性が見られ、少なくとも基底状態近辺においては強い磁気異方性も見られる。また  $\text{CeRh}_3\text{B}_2$  という異常にキュリー温度の高い強磁性化合物 (キュリー温度 125K、Ce ベースの 4f 電子のみの磁性体としては磁気転移温度が通常より一桁大きい) も知られており、f 電子状態の制御の工夫次第で、重い電子系化合物的な物性を実用温度領域まで引き上げ永久磁石用途に資することができる可能性が示唆される。

## 2. 研究の目的

## (1) 安価で強力な磁石材料に向けて

今日の主流である磁石材料は Nd と Fe、様々な添加元素からなる合金である。産業応用の現場において高温磁気異方性を補うために Dy が用いられているが、Dy を Ce で代用する可能性を追求する。着想の源は Ce ベース重い電子系関連化合物の特異な低温磁気物性および異常に高いキュリー温度を持つ化合物  $\text{CeRh}_3\text{B}_2$  であり、Ce が高温でどこまで磁気特性を発現するか、特に Ce と Fe あるいは Co の合金においてどこまで有用な磁気特性を取り出せるかを検証する。Ce から磁気異方性が発現するためにはその価数が 3 価に安定化されていなければならないと考えられるが、希土類永久磁石化合物における Ce の価数制御がどの程度まで可能か、特に Ce 起源の磁気異方性がどのような元素組成においてどのような温度領域において発現しうるかを探索する。なお後述するように、高温磁気特性における Ce の価数制御あるいは価数転移の活用法は、上記のような当初の構想を超えた展開により解決を見ることとなる。

特に Ce は軽希土類の中でも資源産出地の偏在性が弱く最も安価な希土類元素の一つである。Ce と Fe ベースの実用磁石材料が実現する場合には、磁石材料の費用対性能比が著しく改善されることその他、産業基盤としての希土類原材料供給の複線化から見込まれる市場価格の安定化など恩恵は計り知れない。

## (2) 応用に題材を得た新しい基礎研究

永久磁石材料の応用の現場からの要請に固体電子論と量子多体問題の観点から応じる我々の研究実施環境において可能となった着想であるが、産業基盤技術を基礎物性から構築するとともに、f 電子の価数揺動の物理を高温物性の観点からあらためて掘り下げるという新たな基礎研究の突破口をも開くことをもめざす。

## 3. 研究の方法

## (1) 対象化合物の選定と試料合成・測定・理論計算の連携体制

1970 年代の最強磁石材料 Sm-Co 磁石中のセル境界相に含まれている化合物  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  は、今日に至る代表的な希土類永久磁石化合物  $\text{RFe}_{12}$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (R=希土類元素) 全てに共通な結晶構造を持ち、希土類永久磁石化合物に典型的な電子状態の雛形を与えると考えられる。そこで  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  を対象として Ce の価数状態と磁気特性を温度の関数として精密に調べ、理論計算とつぎあわせて高温磁気特性の限界を調べる。我々のアプローチの特色は実験と理論の緊密な連携にある。第一原理からの物性予測・試料合成・実験測定を一つの流れ作業として何巡か行うことから、求める物性の最大化点を探索する。

## (2) 理論計算 (第一原理からの物性予測)

Ce の 4f 電子の価数揺動に伴う量子多体問題に対して第一原理から構築した周期アンダーソン模型・近藤格子模型を動的平均場理論の範囲で連続時間量子モンテカルロ法により解き、組成パラメータ  $x$  (対象化合物の組成式  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$  により定義される) の関数として有限温度磁気特性とその微視的メカニズム、Ce の価数状態の傾向がわかる。Cu と Co の置換サイトが単位格子内に 5 個あることから、主な計算では  $0 \leq x \leq 1$  の範囲を 0.2 刻みで離散的に内挿した。またコヒーレントポテンシャル近似を第一原理計算と組み合わせる計算により  $0 \leq x \leq 1$  の範囲を連続的に内挿する計算からキュリー温度の傾向を調べる。(担当: 代表者 松本宗久)

## (3) 化合物試料合成とバルク磁気物性測定

$\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$  の試料を  $0 \leq x \leq 0.8$  の範囲において 0.1 刻みで合成した。Ce (Co-Cu) 系熱力学相図の状況から、Cu リッチ側において  $\text{CeCu}_5$  を合成するには非常に長い熱処理時間を要する。今回の研究課題の限られた実施期間では現実的ではないこと、また Cu 70% - 80% の組成において興味深い新奇物性が十分に観測されることから、 $x=1$  にまで至る合成と測定は今後の課題とした。試料それぞれについて温度の関数として磁化曲線の測定を実施し高温磁気異方性の限界を探索する。(担当: 分担者 宍戸寛明)

## (4) 微視的価数状態測定

(3) で合成された試料について高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーおよび広島大学放射光科学研究センターにおける軟 X 線吸収スペクトル測定から Ce の価数状態を温度  $T$  と組成パラメータ  $x$  の関数として傾向を調べる。吸収スペクトルには Ce の 3 価状態と 4 価状態それぞれからのピークが現れ、4 価状態の相対的な強度比の傾向を  $(T, x)$  面上で追跡することから Ce の価数が 3 価によく固定される組成・温度領域がわかり 3 価 Ce から高温磁気特性を取り出すための物質設計指針を得ることができる。(担当: 分担者 上野哲朗・斉藤耕太郎、測定補助 松本宗久)

## (5) 物性計算・化合物試料合成・測定の統合をめざして

分担者間の連携により理論と実験の緊密なつきあわせ作業を実施するが、手順を一旦確立すれば、自動高速化できる部分を機械化し高効率な物質設計システムの設計へ向けた今後の連携のあり方を模索すべきである。実験担当者間でも計算資源を共有するとともに、理論計算担当も試料合成・実験測定現場に出て議論を進めた。実施期間中に日米希少金属会合でふれる機会のあった合金三次元プリンタによる高効率物性測定にヒントを得た新たな次元の方法論開発の試みである。

## 4. 研究成果

当初の戦略は重い電子系関連化合物において低温磁気異方性を出す 3 価 Ce と類似の電子状態を希土類永久磁石の中において実現させ磁気特性を取り出すことであり、Ce の価数をできるだけ 3 価に固定することを目指して  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  合金の Cu リッチ組成近傍の物性を精査した。初年度の終わりまでには 3 価 Ce 由来の容易面異方性と Co 由来の容易軸異方性の競合によると考えられるスピン再配列転移を実験と理論計算の両面から低温において観測するに至った。二年目 (最終年度) において、 $\text{CeCo}_5$  の磁気異方性を第一原理から再考する過程で価数揺動 Ce から異方性が一定強度の寄与を出していることに気が付き、また  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  系の温度・組成面上の網羅的な実験測定とバルク物性の両面から、価数転移点近傍における Ce が巨大な磁気異方性を出しこれが高温まで生き残ることを見出した。研究実施環境周辺の方々との様々な議論に助けられた部分も多い。以下、当初の狙いに基づく研究成果と、予想外の展開から得られた最終的な問題解決策の順に述べる。

### (1) Cu リッチ組成における量子臨界性

$\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  系の Cu 極限における Ce の 3 価状態から出発し、Co を順次混ぜていった場合の 4f-3d 混成電子状態の傾向を第一原理から構築した近藤格子模型の動的平均場近似による計算をもとに追跡した。 $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$  の組成パラメータ  $x$  軸上において  $\text{CeCu}_4\text{Co}$  と  $\text{CeCu}_3\text{Co}_2$  の間  $0.6 < x < 1$  において 4f 電子の磁性に関する磁気量子臨界点が存在し、代表的な重い電子系化合物として知られてきた  $\text{CeCu}_6$  と類似の電子状態が実現する可能性が高いことがわかった。近藤格子模型による記述からは、3d 電子による強磁性が現れる寸前の伝導バンドにおける状態密度の増強が近藤効果を助けて Ce の 4f 電子特有の特異な電子状態が実現することがわかるが、Co と Cu の配合比を調整する際に Co 起源の強磁性ゆらぎをもとに電子状態がチューニングされている。重い電子系の電子状態が対象であるが、強磁性ゆらぎを電子状態制御のハンドルとした新たな物質設計指針を得たと考えている。

### (2) $\text{CeCo}_5$ の極低温における新たな相転移

$\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$  系の結晶構造において Ce が 3 価となれば  $\text{NdCo}_5$  や  $\text{PrCo}_5$  の延長線上としてのスピン再配列転移が起きることが期待される。Cu リッチ組成において Ce は 3 価であるが Co リッチ側では 4 価状態の寄与も相当に混ざっていると当初考えられたため、Ce の価数が十分に 3 価に近く、なおかつ Co 起源の強磁性が Cu によって過度に希釈されない組成の中央  $x=0.5$  近辺におけるスピン再配列転移を予想し、第一原理から構築した  $\text{RCO}_5$  のスピン模型 ( $R=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce}$ ) からの外挿とバルク試料合成・物性測定から温度依存性を追跡し

た。実際に  $x=0.5$  と  $x=0.6$  の試料における低温の相転移を観測した。実施期間初年度終了時点までの展開である。実施期間二年目に継続して物性測定を進めた結果、予想に反して極低温の相転移点はほぼ  $x$  に依存せず、 $x=0$  に至るまで起きていたことがわかった。このことから  $\text{CeCo}_5$  の磁気異方性の微視的な再考、Co リッチ組成  $x=0.3$  から  $x=0.4$  における巨大磁気異方性の測定と計算、スピン・軌道結合系における空間異方的な価数転移の計算に至る。

(3) 参照化合物  $\text{CeRh}_3\text{B}_2$  の高温磁気異方性例外的に高いキュリー温度を持つ Ce 化合物として知られる  $\text{CeRh}_3\text{B}_2$  の磁化曲線測定を希土類永久磁石関連研究において議論をかわしていた平山悠介氏の協力を得て実施し、キュリー温度近辺に至るまでほとんど温度に依存しない異常に耐熱性の強い磁気異方性が示唆された。希土類から高温磁気異方性を取り出すためには希土類と鉄の磁氣的結合を強くすることが重要であることがわかっていて、Ce が 3 価状態になるとともに 4f 電子と d バンドとの結合も強いという一般には相反しかねない電子状態が  $\text{CeRh}_3\text{B}_2$  において実現していると考えられる。格子定数の比  $c/a$  が異なるのみで  $\text{CeRh}_3\text{B}_2$  と  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  の結晶構造は同じものであるため、Rh における強磁性寸前の d バンドとホウ素 B の活用法として化合物設計の指針に参考になるデータを得た。

(4) Co リッチ組成における巨大高温保磁力  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$  の磁化曲線を温度  $T$ 、組成  $x$  の関数として測定した結果、 $x=0.3$  と  $x=0.4$  近辺において特異的にヒステリシスループの幅の耐熱性が良くなることがわかった。特別な材料加工を施すことなく磁石材料として活用できる可能性が示唆されており、電子状態に直接起因する保磁力として興味深い。

(5) 価数状態  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$  の X 線吸収スペクトルから Ce の価数状態を  $(T, x)$  面上で網羅し、Cu リッチ組成  $x=0.7$  と  $x=0.8$  の室温近辺  $T=300\text{K}$  から  $T=200\text{K}$  においてよい 3 価状態が実現するとともに、 $T=100\text{K}$  以下の低温側に至るにしたがって近藤効果に起因すると考えられる 4 価ピークの成長が見られる様子を観測した。Co リッチ組成では対照的に温度がさがるにしたがって 4 価ピークは小さくなる傾向を示す。価数転移が  $x=0.4$  から  $x=0.6$  の間において起きることがわかる。なお本研究の実施期間を通じて希土類永久磁石における Ce の活用なる話題が一定の大きな流れとなってきたようであるが、昨今の文献中のかなりの部分では Ce の価数制御と称して mixed valence 状態近辺を小刻みに行き来しているに過ぎない議論が横行している。本当に Ce を 3 価に固定するためには X 線吸収スペクトルにおける 4

価由来のサテライトピークが完全に消失するところまで組成を振らなければならない、また以下でわかるように高温での Ce からの磁気異方性を取り出すには Ce が 3 価になる寸前の価数転移点近傍の試料を活用しなければならない。我々の研究成果は物理量の温度依存性の精密な議論と微視的な電子状態の測定と計算にもとづき、この数年ににわかに隆盛を見せはじめた希土類永久磁石材料における Ce の活用関連研究の一步先を行くものである。日本の産業基盤整備に一刻も早く還元されることが望まれる。

#### (6) スピン・軌道結合系における異方的価数転移

数々の予想外の実験結果を受け、高エネルギー加速器研究機構の先生方との議論も受けて、 $\text{CeCo}_5$  における磁気異方性を第一原理から再考した。電子状態計算において Ce の価数状態をモデルパラメータにより制御しながら磁気異方性の傾向を数値的に観測した結果、スピン・軌道相互作用により磁化の向きに依存した価数転移が起きることがわかった。中間組成  $x=0.3$  と  $x=0.4$  において実験的に観測される巨大ヒステリシスループあるいは巨大磁気異方性の電子状態的な起源は、こうした価数転移点近傍における空間的な異方性であると考えられる。局在しきつた 4f 電子に依存する磁気異方性と異なり、4f 電子と伝導バンドとの混成により現象でもあるため、優れた耐熱性も期待できることになる。

#### (7) まとめと展望

当初めざした 3 価 Ce における局在 4f 電子状態は Cu リッチ組成の高温側あるいは全組成の極低温領域において見られることとなったが、副産物として価数揺動 Ce における 4f 電子の遍歴性が高温においても有用な磁気異方性に寄与することが見出された。価数揺動をいかに抑制するかという当初の戦略は、価数揺動をいかに積極的に活用するかという物質設計指針に修正され、本研究の主要な成果を構成することとなる。

#### (8) 謝辞

価数揺動を積極的に活用する物質設計指針は高エネルギー加速器研究機構の倉本義夫先生の示唆によるものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 件)

[学会発表] (計 6 件)

1. 松本宗久、「Valence control of Ce toward a free-rare-earth permanent magnet」、第三回日米希少金属会合、2015年10月27日、NEDO 分室大同生命霞が関ビル(東京都千代田区)
2. 宍戸寛明、松本宗久、斉藤耕太郎、上野哲朗、「Ce(Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>5</sub>における有限温度磁気異方性とスピン再配列転移」、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月21日、東北学院大学泉キャンパス(宮城県仙台市泉区)
3. 宍戸寛明、篁雅人、松本宗久、上野哲朗、斉藤耕太郎、「Ce(Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>5</sub>における強磁性近傍の重い電子状態」、日本物理学会2016年秋季大会、2016年9月14日、金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市)
4. 松本宗久、「Realistic models for the intrinsic magnetism of 4f-3d intermetallics」、動的平均場近似に関する情報交流会(ワークショップ)、2017年2月17日、東京大学本郷キャンパス(東京都文京区)
5. 篁雅人、宍戸寛明、松本宗久、上野哲朗、斉藤耕太郎、石田武和、「Ce(Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>5</sub>における強磁性近傍の重い電子状態 II」、日本物理学会第72回年次大会、2017年3月18日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)
6. 松本宗久、土居抄太郎、上野哲朗、斉藤耕太郎、「Ce(Co, Cu)<sub>5</sub>合金における高温磁気異方性と保磁力」、日本物理学会第72回年次大会、2017年3月19日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本宗久 (MATSUMOTO, Munehisa)  
東京大学物性研究所・特任研究員  
研究者番号：30374888

(2) 研究分担者

斉藤耕太郎 (SAITO, Kotaro)  
大学共同利用機関法人・高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任助教  
研究者番号：10712622

上野哲朗 (UENO, Tetsuro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・元素戦略磁性材料研究拠点・NIMS ポスドク研究員(研究実施時)  
研究者番号：20609747

宍戸寛明 (SHISHIDO, Hiroaki)

大阪府立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：80549585

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

( )