

学位論文

Tsai 型近似結晶・準結晶の
磁性に関する研究

2024 年 3 月

石川 明日香

目次

目次	2
1. 序論	5
1.1. 本研究の目的及び本論文の構成	5
1.2. 準結晶の定義と概念	8
1.3. 準格子	11
1.3.1. 準格子の定義	11
1.3.2. 2次元準格子(2次元ペンローズ格子)	11
1.3.3. 3次元準格子(3次元ペンローズ格子)	15
1.3.4. 高次元法による準格子	16
1.4. 準結晶のクラスター構造	21
1.5. 近似結晶	23
1.5.1. 近似結晶の定義	23
1.5.2. Tsai型近似結晶の構造	25
1.6. 希土類間に働く磁気相互作用とマクロ磁性	27
1.7. 準結晶・近似結晶におけるこれまでの磁性研究	31
1.8. 参考文献	39
2. Au-Al-Gd系 Tsai型 1/1 近似結晶の作製と磁性	43
2.1. 緒言	43
2.2. 実験方法	43
2.3. 実験結果及び考察	44
2.3.1. 粉末 X線回折測定による相評価	44
2.3.2. 単結晶構造解析	48
2.3.3. Au-Al-Gd系 Tsai型 1/1 近似結晶の磁性	51
(1)帯磁率の温度依存性	51
(2) $Au_xAl_{86-x}Gd_{14}$ ($x=49, 51, 53, 55$)の磁性	53
(3) $Au_xAl_{86-x}Gd_{14}$ ($x=58, 64, 70$)の磁性	57
(4) $Au_xAl_{86-x}Gd_{14}$ ($x=73$)の磁性	59
(5)常磁性キュリー温度とマクロ磁性	62
2.4. 結言	65
2.5. 参考文献	65
3. Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)系 Tsai型 1/1 近似結晶の作製と磁性	66
3.1. 緒言	66
3.2. 実験方法	66
3.3. 実験結果及び考察	67

3.3.1.	粉末 X 線回折測定による相評価	67
3.3.2.	Au-Al-Tb 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性	75
	(1)逆帯磁率の温度依存性	75
	(2)Au _x Al _{86-x} Tb ₁₄ (x=51, 53) の磁性	76
	(3)Au _x Al _{86-x} Tb ₁₄ (x=58, 61, 65, 68) の磁性	77
	(4)Au _x Al _{86-x} Tb ₁₄ (x=69, 70, 72) の磁性	79
3.3.3.	Au-Ga-Gd 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性	84
	(1)逆帯磁率の温度依存性	84
	(2) Au _x Ga _{86-x} Gd ₁₄ (x=42, 45, 53) の磁性	86
	(3) Au _x Ga _{86-x} Gd ₁₄ (x=57, 65, 70) の磁性	86
3.3.4.	Au-Ga-Tb 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性	89
	(1)逆帯磁率の温度依存性	89
	(2) Au _x Ga _{86-x} Tb ₁₄ (x=41, 45, 50) の磁性	90
	(3) Au _x Ga _{86-x} Tb ₁₄ (x=58, 60, 62) の磁性	91
	(4) Au _x Ga _{86-x} Tb ₁₄ (x=65, 68) の磁性	93
3.3.5.	Au-In-RE(RE=Gd, Tb) 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性	95
3.3.6.	Tsai 型 1/1 近似結晶及び準結晶の磁性の統一的解釈	98
3.4.	結言	102
3.5.	参考文献	102
4.	Au-Cu-Al-In-RE (RE=Gd, Tb)系 Tsai 型 2/1 近似結晶の作製と磁性	103
4.1.	緒言	103
4.2.	実験方法	104
4.3.	実験結果および考察	104
	4.3.1. 粉末 X 線回折測定による相評価	104
	4.3.2. 磁化測定結果	109
	4.3.3. 結言	114
4.4.	参考文献	114
5.	Au-Ga-RE (RE=Gd, Tb)系 Tsai 型準結晶の作製と磁性	115
5.1.	緒言	115
5.2.	実験方法	115
5.3.	実験結果及び考察	117
	5.3.1. 粉末 X 線回折測定及び TEM 観察による相評価	117
	5.3.2. 磁化及び比熱測定	118
	5.3.3. Au ₆₅ Ga ₂₀ Tb ₁₅ の中性子回折測定	122
	5.3.4. Au ₆₅ Ga ₂₀ Gd ₁₅ の中性子回折測定	125

5.4. 結言	128
5.5. 参考文献.....	128
6. 総括.....	129

1. 序論

1.1. 本研究の目的及び本論文の構成

1984年、ShechtmanはAl-Mn急冷合金の電子回折実験により、正20面体の対称性を持つ従来の結晶の概念では説明できない金属相を発見した^[1]。

図1.1-1にAl-Mn急冷合金の回折パターン^[1]と正20面体が有する対称軸を示す。正20面体は15本の2回対称軸、10本の3回対称軸、そして7本の5回対称軸をもち、周期的な並進秩序と両立しない。この従来の結晶学では存在し得ない物質は、後にLevineとSteinhardtにより「準結晶」という概念が提唱された^[2]ことで6次元周期構造の3次元超平面による断面構造として記述できることが示され、固体物理学の教科書を書き換えを迫る大きな転換点となった。最初の発見こそ準安定の合金であったが、その後安定に存在する準結晶も次々と発見され^[3-5]、今日では1000を超える物質系でその存在が確認されている。中には金属のみならず、高分子準結晶^[6,7]や酸化物準結晶^[8]、また、隕石^[9-11]や天然鉱物中^[12]に含まれる天然の準結晶も存在しており、準結晶は特殊な固体状態ではなく、普遍的な物質状態として確固たる地位を確立したといえる。

準結晶発見から約40年が立った今、実験・理論を両輪とした精力的な研究により準結晶の物質としての理解は進みつつある。特に、原子配列や成長機構といった構造に関する研究の発展は目覚ましく、正20面体準結晶の原子構造を精密に解析する手法も開発されている^[13,14]。一方、電子・磁気物性などの物性という観点からは、未だ多くの謎が残されている。近年の相次ぐ新規準結晶の発見と実験技術の発展により、周期性を持たない準周期構造上でも超伝導が実現しうることが明らかになったが^[15]、未だ強磁性や、反強磁性といった長距離磁気秩序の報告は一つも存在せず、準周期配列した局在スピンの長距離磁気秩序を示すのかという問いは未だに固体物理学における重要な未解決問題の一つとなっている。準結晶において長距離磁気秩序が得られるならば応用の観点からも意義深い。特に今回対象とし

て選んだ Tsai 型正 20 面体準結晶はスピンの正 20 面体を構成するという幾何学的に興味深い特徴を有しており、通常の結晶では実現し得ない正 20 面体対称性という高対称性に起因した高軟磁気特性、幾何学的フラストレーションに起因した巨大熱量効果^[16]の発現等が予想されており、機能性材料への展開が期待される。

このような背景のもと、本研究では長距離磁気秩序を有する準結晶を実現することによりこの未解決問題を解決することを主たる目的とした。準結晶において長距離磁気秩序をいかに実現するかに関しては準結晶と同じ局所構造を持つ近似結晶が鍵を握るものと考えた。近似結晶の詳細については 1.5 項で後述するが、近似結晶は準結晶と全く同じ 6 次元周期構造の断面をとる際、3 次元超平面の傾きを黄金比 τ から有理数に変化させた構造として記述することができ、いわば準結晶の兄弟物質ともいえる結晶である。傾きをどの有理数でとるかによって無数の近似結晶が定義でき、1/0 近似結晶、1/1 近似結晶、2/1 近似結晶と高次になるにつれて準結晶に漸近する。先述の通り、準結晶については未だ長距離磁気秩序の報告は存在しないが、近年 1/1 近似結晶について反強磁性相^[17]や強磁性相^[18,19]の報告がなされ、正 20 面体の特異な幾何学を反映して多様なスピン配列を取りうることが明らかとなりつつあり、正 20 面体上で実現しうるスピン構造の解明、そして高次の近似結晶や準結晶における長距離磁気秩序の実現について期待が高まっている。しかし本研究に着手した時点において、1/1 近似結晶における多様な磁性を決定づける因子が何なのか分かっておらず、準結晶における長距離磁気秩序の探索指針が存在しなかった。そこで本研究では、新規磁性近似結晶の探索から研究を開始し、その過程で見つかった Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶に着目した。この近似結晶は従来の 1/1 近似結晶と異なり広い組成自由度を有することが特徴であり、組成による磁性の変化を調査する上で格好の系であるためである。以上の背景のもと、本研究では広範な組成制御が可能な Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶の磁性の詳細な調査を通して、近似結晶および準結晶における長距離磁気秩序の探索指針を得ること、また、準結晶において長距離磁気秩序を実現することを目的とした。

本論文は6章からなる。1章では序論として準結晶及び近似結晶の定義とその構造について述べた後、準結晶発見以降の磁性研究を総括する。2章から5章は本研究の成果により構成されており、2章では新たに発見した Au-Al-Gd (RE = Gd)系 Tsai 型 1/1 近似結晶の作製と磁性について、3章では2章の結果を踏まえて Tsai 型準結晶・近似結晶一般の磁性を平均価電子数というパラメータで統一的に説明できることを示す。4章では3章で得られた近似結晶における長距離磁気秩序の探索指針を用い、準結晶を含む高次の強磁性近似結晶の探索の結果を、そして5章では強磁性準結晶の発見について述べる。

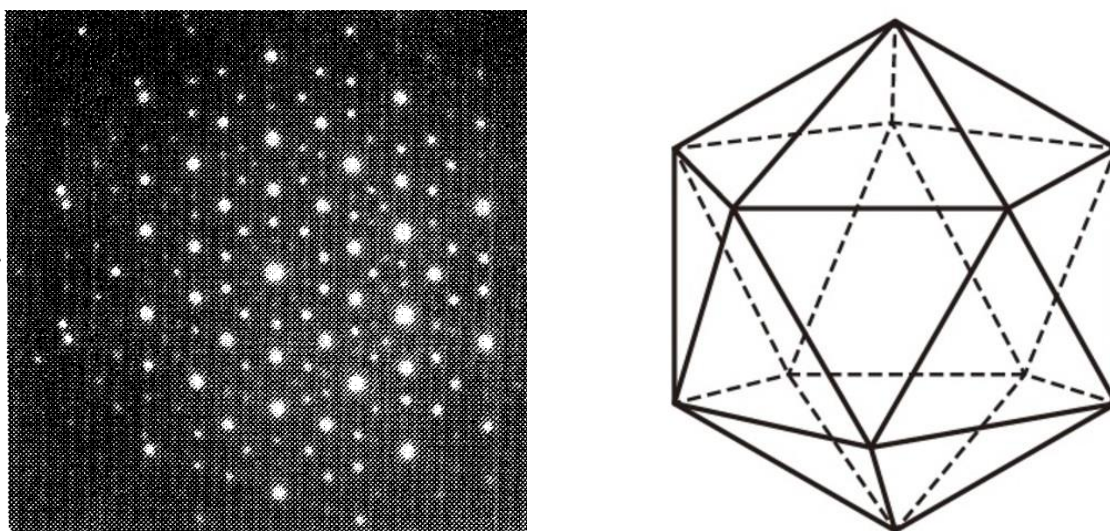


図 1.1-1 右) Al-Mn 正 20 面体相の 10 回対称回折パターン^[1]と左) 正 20 面体の回転対称軸

1.2. 準結晶の定義と概念

準結晶の定義や概念は Shechtman ら^[1]による Al-Mn 準結晶の発見直後に Steinhardt ら^[20]によって確立された。彼らの定義をベースとした固体の分類を図 1.2-1 に示す。本節では固体の回折現象をもとに準結晶の定義を説明する。固体の回折現象における回折強度は以下の式で表される。

$$F(S) = \int \rho(r) \exp(-2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.2-1)$$

$$I(S) = |F(S)|^2 \quad (1.2-2)$$

\mathbf{r} は実空間における位置ベクトル、 \mathbf{S} は散乱ベクトル、 $\rho(r)$ は電荷密度である。Steinhardt らによる固体の分類はこの回折強度の性質に基づいており、対象となる固体が図 1.2-1 のどれに該当するかは実験的に決定することが可能である。図 1.2-1 のフローチャートの順に、広義の結晶と非晶質、狭義の結晶と非周期結晶、非整合結晶と準結晶の区別について述べる。

(1) 広義の結晶と非晶質

回折強度が δ 関数(ブラッグピーク)の集合で表される構造は広義の結晶と定義される。これは以下の式で表される。

$$I(\mathbf{S}) = \sum_i |A_i|^2 \delta(\mathbf{S} - \mathbf{G}_i) \quad (1.2-3)$$

$\delta(\mathbf{x})$ は $\int \delta(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1$ かつ $\mathbf{x} \neq \mathbf{0}$ に対して $\delta(\mathbf{x}) = 0$ を満たす δ 関数である。 δ 関数の位置の集合 $\{\mathbf{G}_i\}$ を逆格子と呼ぶ。この定義に従うと並進対称性や回転対称性を含む、長距離秩序を有するすべての構造が広義の結晶に含まれることになる。一方、この定義を満たさない固体は非晶質に分類され実際の回折実験ではハローパターンが観測される。

(2) 狭義の結晶と非周期結晶

逆格子を張るために必要な最小のベクトルの組を、逆格子基本ベクトルの組と呼ぶ。このとき、空間次元の数 d と逆格子基本ベクトルの本数 N が $N=d$ となるとき、そのような構造を狭義の結晶と呼び、 $N>d$ のとき、そのような結晶を非周期結晶と呼ぶ。狭義の結晶とは言い換えれば実空間において空間次元の周期性を持つものであり、これは一般的な結晶のことを指す。なお、1992年に国際結晶学連合により結晶の定義が(1.2-3)を満たすものに変更されたため準結晶を含む非周期結晶もすべて結晶に含まれることになるが、本論文においては一般に用いられる結晶の定義に合わせ、単に結晶と呼称する際には狭義の結晶のことを指すこととする。非周期結晶において観測される回折スペクトルは結晶のように周期を持たないが全くランダムでもない秩序性を有しており、この秩序性を準周期性と呼ぶ。

(3) 非整合結晶と準結晶

非周期結晶のうち、結晶学的に許された 2, 3, 4, 6 回の回転対称性を持つ場合、そのような構造は非整合結晶と定義される。非整合結晶とは準結晶発見以前から知られていた物質で、基本となる結晶構造が原子変位や空間的な濃度変化によって変調し、基本となる周期の無理数倍の周期を持つ部分が共存した構造(非整合変調構造)や互いに無理数比の周期の周期構造が入り組んだ構造(非整合複合結晶)の 2 種類が存在する。ここで重要なのは、非整合結晶はあくまで結晶の周期配列がベースとなった構造をもつことである。一方、この非整合結晶とは異なり、結晶学的に許されない回転対称性を持つ場合は準結晶と定義される。

上記をまとめると準結晶とは「結晶には許されない回転対称性および準周期性を有する物質で、回折スペクトルが空間的に不連続なブラッグピークの集合として記述される物質」と定義される。

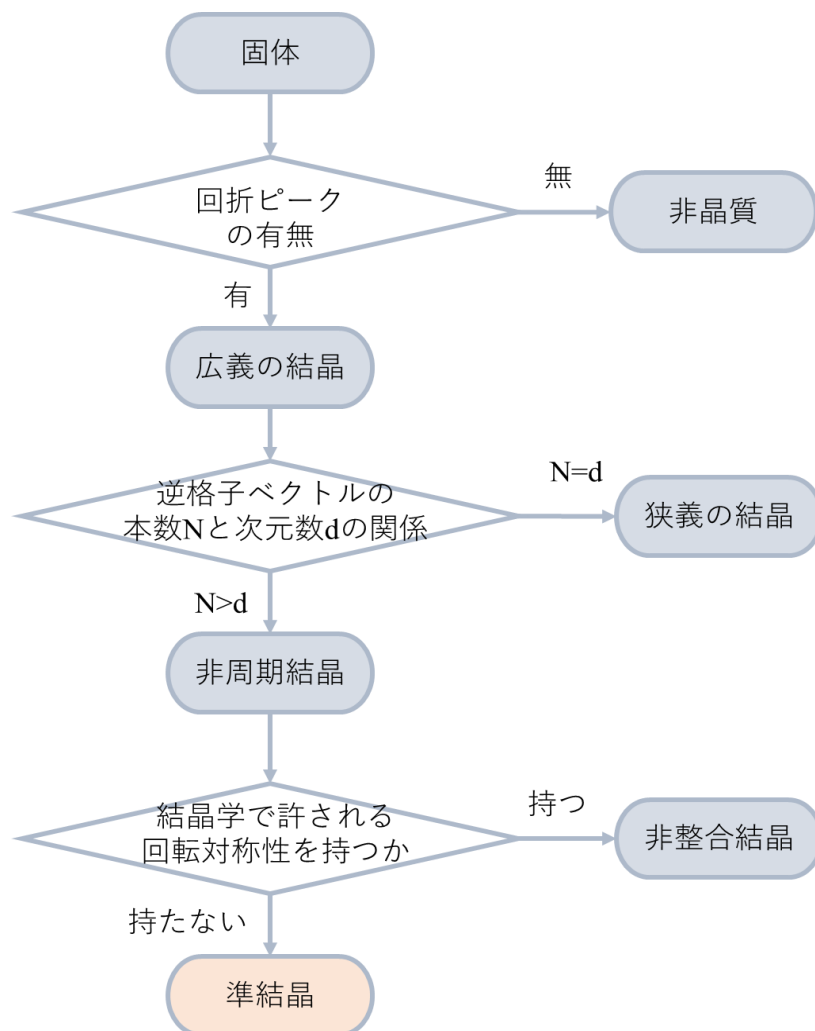


図 1.2-1 Steinhardt らの提唱に基づく固体の分類

1.3. 準格子

1.3.1. 準格子の定義

結晶の構造は同一の単位構造を格子の格子点に配置したものとして記述できるが準結晶においても結晶の格子にあたる概念が存在し、これを準格子と呼ぶ。本節では本論文で扱う正 20 面体準結晶の準格子について述べるにあたり、まず準格子の定義について述べ、代表的な準格子であり構造の理解が容易な 2 次元ペンローズ格子を用いて準格子構造を説明した後、その拡張として本論文で扱う正 20 面体準結晶の準格子である 3 次元ペンローズ格子について記述する。

Steinhardt ら^[20]は有限種類の単位胞の充填構造により準結晶の構造を記述できるとき、この単位胞による枠組みを準格子と定義した。2 次元準結晶格子の具体例^[21]を図 1.3-1 に示す。正 8 角形タイリングは 3 つの単位胞、正 12 角形タイリングは 5 つの単位胞、ペンローズタイリングは 2 つの単位法の充填構造として表され、いずれも実在の準結晶の準格子になっている。次の項目 1.3.2 ではこのうち代表的な 2 次元準結晶である、正 10 角形準結晶の準格子ペンローズタイリングの作成方法について述べる。

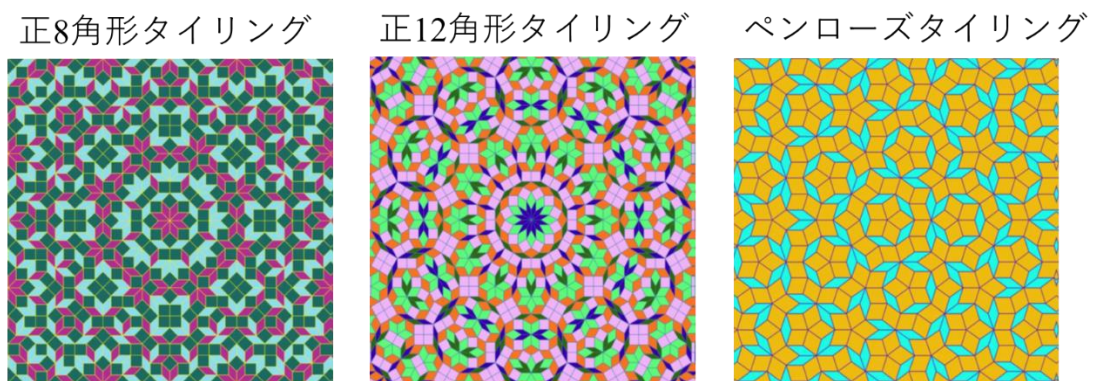


図 1.3-1 2 次元準結晶格子の例^[21]

1.3.2. 2 次元準格子(2 次元ペンローズ格子)

2 次元ペンローズ格子は Penrose^[22]によって示された 5 回対称性を有したタイル構造であり、実際の正 10 角形準結晶の準格子になっている。この構造は 2 つのタイルの張り合わ

せとして記述できる。図 1.3-2 に 2 つのタイルの作成方法を示す。正 5 角形における重心から各頂点方向を向いた並進ベクトルを定義し、その並進ベクトルから形成される 2 種類の単位胞(鋭角菱形、鈍角菱形)が 2 次元ペンローズ格子を構成するタイルとなる。このタイルを用いて 5 回回転対称性を満たすように空間を埋めるには自己相似変換法という方法を用いる。図 1.3-3 にペンローズ変換の方法を示す。まず上記で定義された 2 つのタイルに図 1.3-3 (a) のような模様をつける。これに対し、図 1.3-3 (b) のように τ^{-1} 倍スケールの菱形を生成し、これを(c)のように τ 倍する。各辺の矢印が一致するようにこのような変換を無限回繰り返すと(d)のようなタイリングが得られこれが 2 次元ペンローズ格子となる。

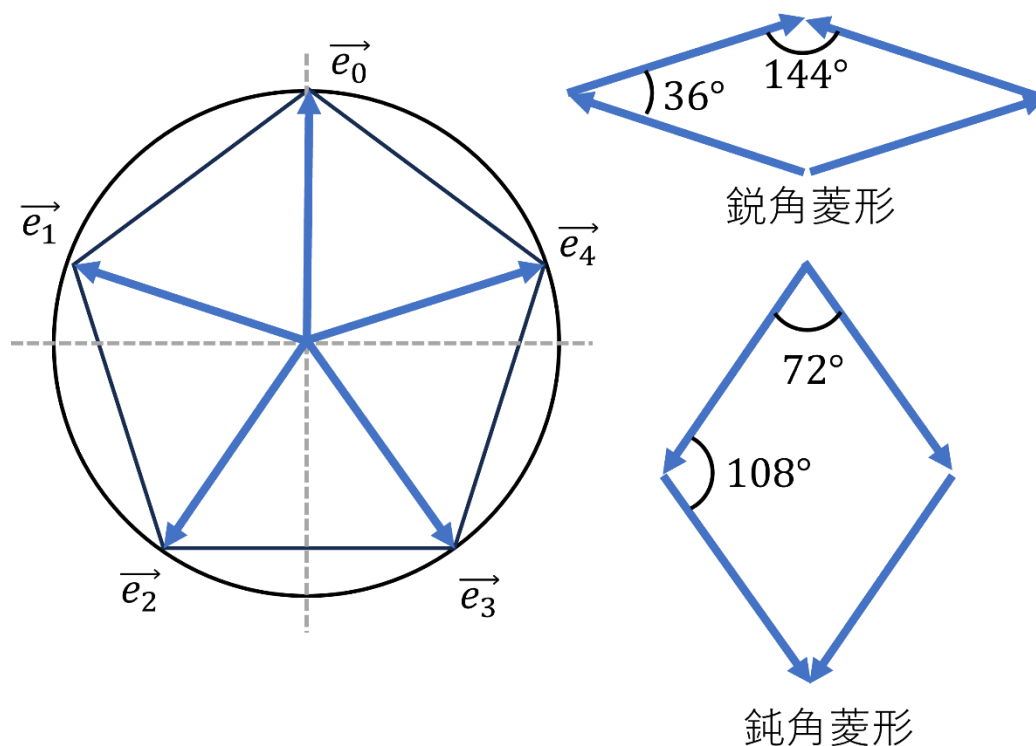


図 1.3-2 2 次元ペンローズ格子を構成する 2 つのタイリング

正 5 角形における重心から各頂点方向を向いた並進ベクトルを定義し、その並進ベクトルから形成される 2 種類の単位胞(鋭角菱形、鈍角菱形)が 2 次元ペンローズ格子を構成するタイルとなる

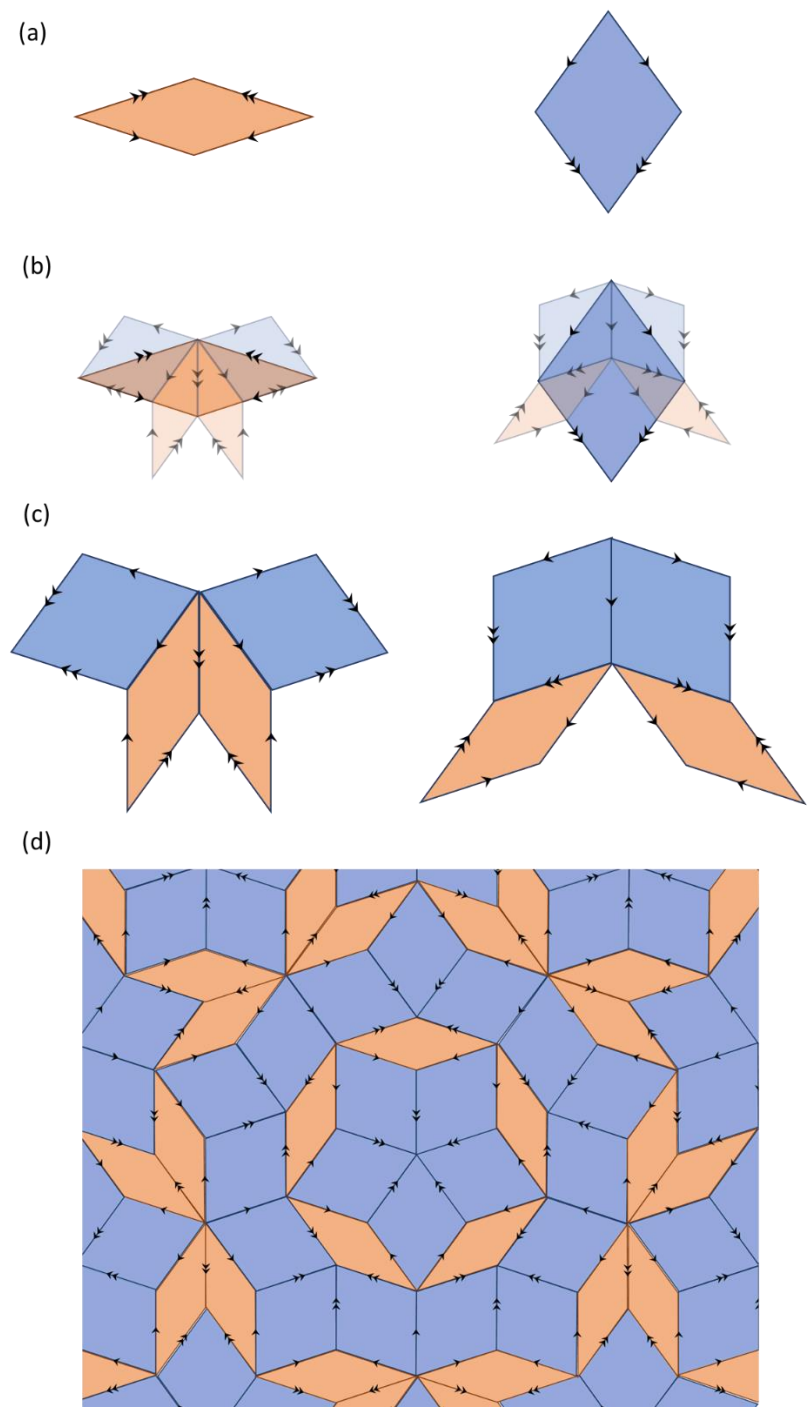


図 1.3-3 自己相似変換法と作成されるペンローズタイリング

ここで自己相似変換法によって作成されたペンローズタイリングに着目すると図 1-7 のような直線を引くことができ、直線間の間隔の長い方を L 、短い方を S とするとこの長

さの比は黄金比 τ になっており，またこの L と S の配列はフィボナッチ配列になっている．
 フィボナッチ配列は， $L \rightarrow LS$ ， $S \rightarrow L$ という収縮変換を考え，この変換を無限に繰り返したときに現れる周期性を持たない配列のことである．単位胞が定義できないため，厳密な準格子の定義からは外れるが，代表的な 1 次元準格子の一つとして扱われる．フィボナッチ数列は 3 次元ペンローズタイリングの配列にも出現し，このフィボナッチ数列の概念は，準結晶と同じ局所構造を持つ兄弟物質，近似結晶を考える上でも重要である．近似結晶の詳細については 1.5 項で述べる．

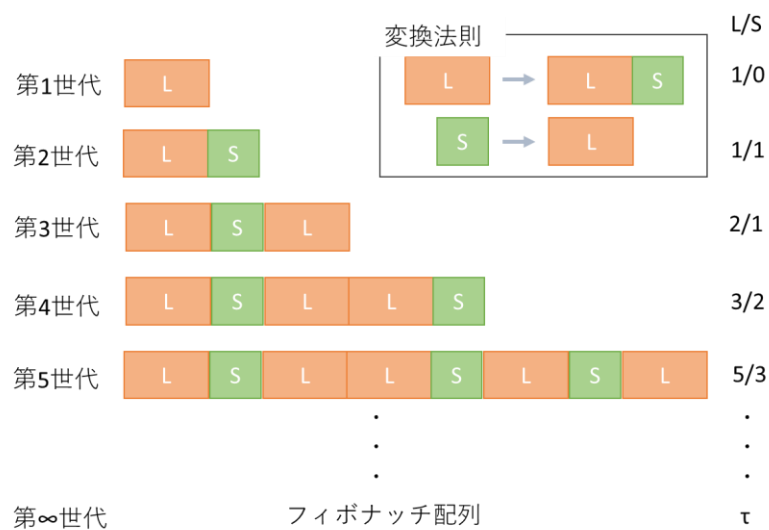
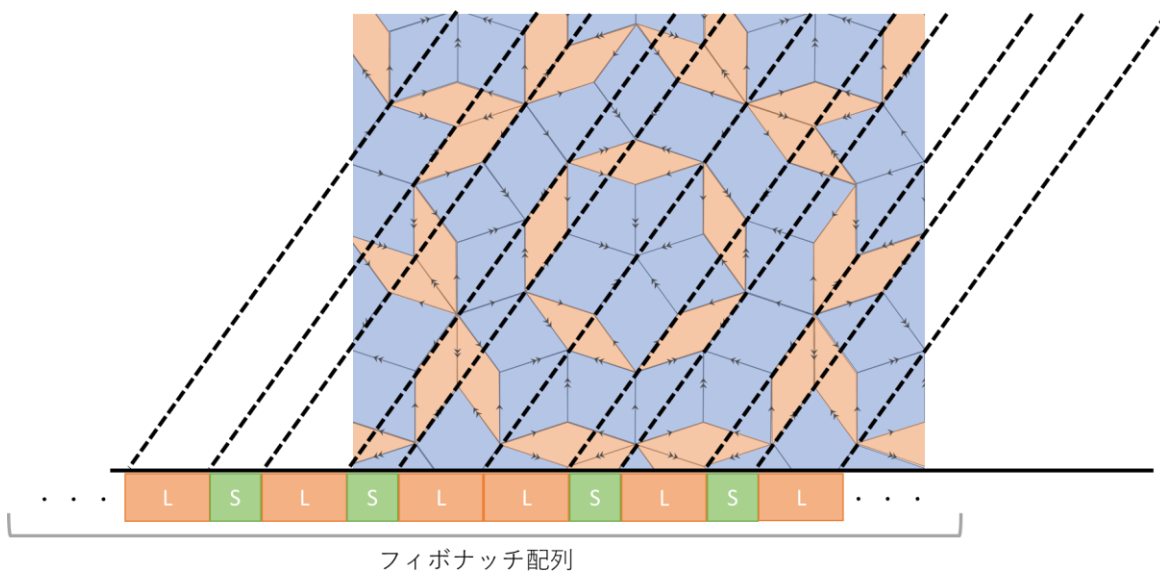


図 1.3-4 ペンローズタイリングとフィボナッチ数列の関係

1.3.3. 3次元準格子(3次元ペンローズ格子)

3次元ペンローズ格子は本研究が対象とする正20面体準結晶の準格子であり、前述した2次元ペンローズ格子の自己相似変換法を3次元に拡張したものとして考えられる。図1.3-5にタイリングの作成方法を示す。正20面体における重心から各頂点方向を向いた並進ベクトルを定義し、その並進ベクトルの中の3本からなる2種類の単位胞(偏長菱面体、偏平菱面体)が3次元ペンローズ格子を構成するタイルとなる。このタイルを小川ら^[23]によって提唱された変換則に従い空間充填すると、3次元のペンローズタイリングが得られる。

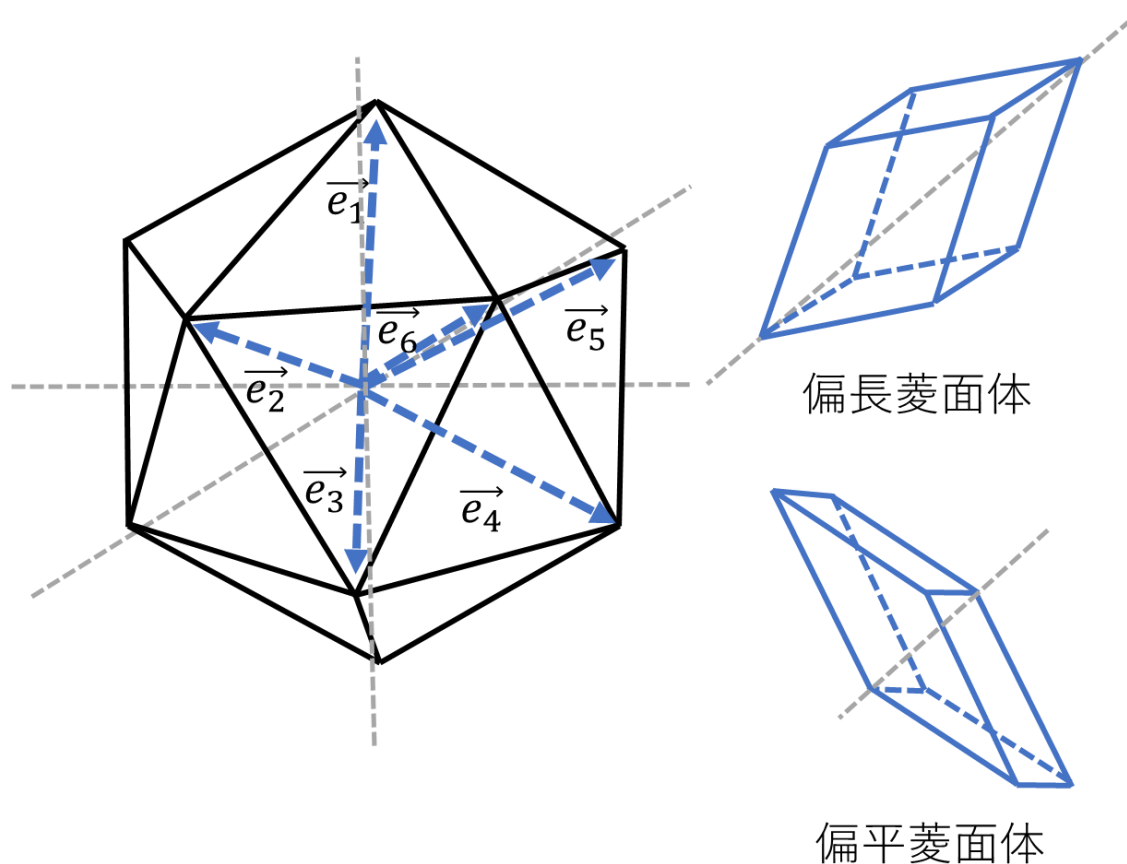


図 1.3-5 3次元ペンローズ格子を構成する2つのタイリング

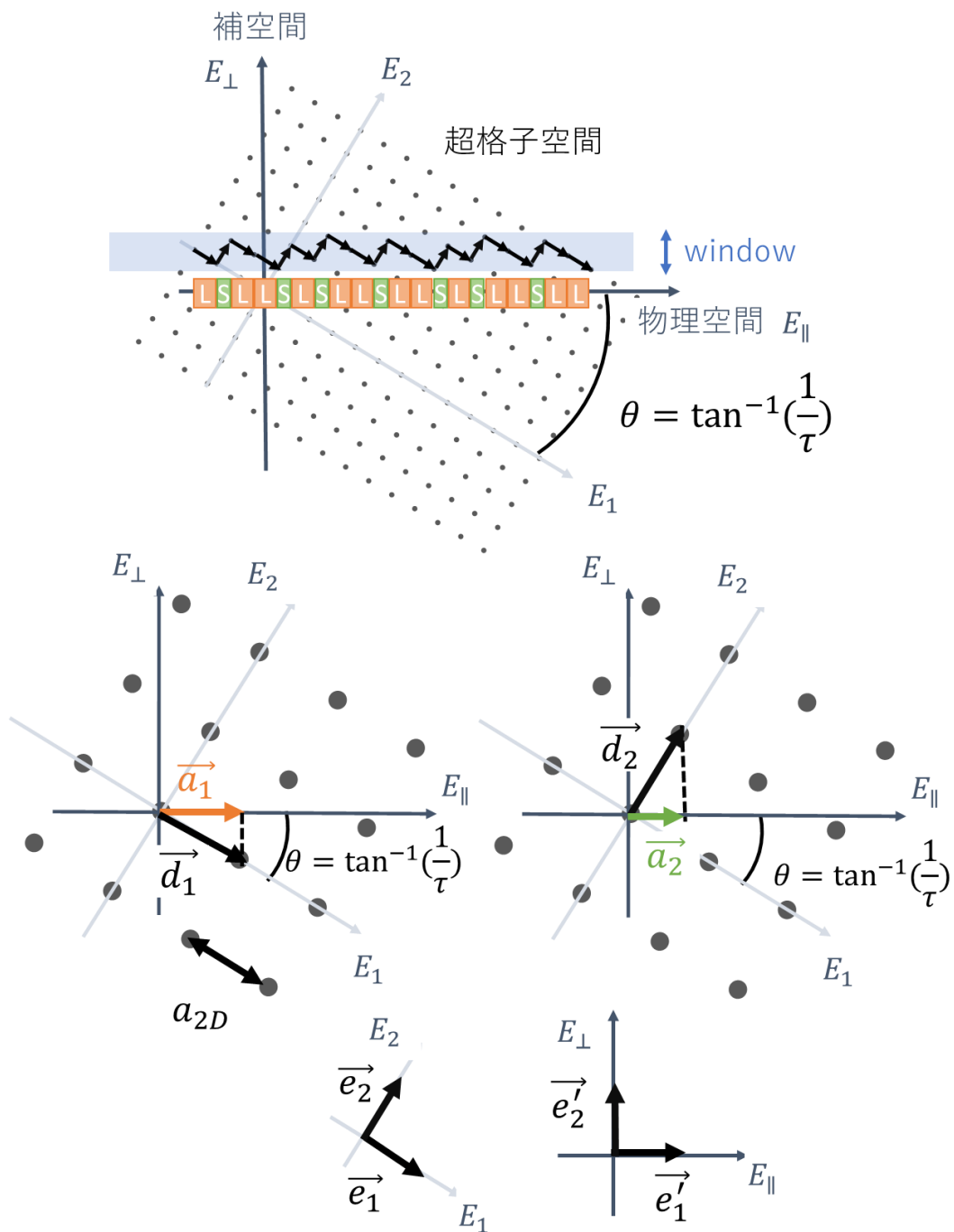
正20面体における重心から各頂点方向を向いた並進ベクトルを定義し、その並進ベクトルから形成される2種類の単位胞(偏長菱面体、偏平菱面体)が3次元ペンローズ格子を構成するタイルとなる

1.3.4. 高次元法による準格子

1.3.2 及び 1.3.3 項ではではタイルの配列によって準格子配列が記述できることを示したが、この準格子配列は高次元空間における周期構造の低次元超平面による断面図として解釈できる。高次元を用いた準結晶の記述方法にはいくつかの方法があるが、よく用いられるのは高次元射影法^[24-26]とその後に提案された高次元切断法^[27]である。後者の方法では準格子の作製のみならず、準結晶の原子修飾についても記述が可能となる。この高次元法の概念は準結晶の構造解析だけでなく、1.5 項で述べる近似結晶を定式化できるという点でも重要な概念である。高次元射影法と高次元切断法に関しては準格子の記述という点では両者の間に本質的な差はないため、本論文においては図示が容易な高次元射影法を用いた準格子の生成法について述べる。

まず、1次元の準格子であるフィボナッチ配列を高次元射影法によって記述する。図 1.3-6 に高次元射影法を用いたフィボナッチ配列の作成方法を示す。まず2次元の正方格子を生成する。この2次元の正方格子は仮想的な高次元空間(超格子空間)に存在し、直接観測できない格子である。次にこの2次元正方格子に対してある角度だけ回転させた座標軸を考え、それぞれ物理空間 E_{\parallel} 、補空間 E_{\perp} と定義する。この物理空間 E_{\parallel} が実際に観測できる空間となる。今回はフィボナッチ格子を作成するために傾きが $1/\tau$ となるように座標軸をとる。次に物理空間 E_{\parallel} に2次元正方格子の格子点を射影する。図に示すように2次元正方格子の基本並進ベクトル \vec{d}_1, \vec{d}_2 は2次元正方格子の基本ベクトル \vec{e}_1, \vec{e}_2 、2次元正方格子の格子定数 a_{2D} を用いて $\vec{d}_1 = a_{2D}\vec{e}_1, \vec{d}_2 = a_{2D}\vec{e}_2$ と表せる。この基本並進ベクトルを物理空間 E_{\parallel} に射影すると $\vec{a}_1^{\parallel}, \vec{a}_2^{\parallel}$ という2つの基本並進ベクトルが物理空間 E_{\parallel} に定義できる。2次元正方格子の格子点を射影した点はこの2つの基本並進ベクトルの線形結合として表現できるが、今回、2次元正方格子の傾きを無理数 $1/\tau$ でとっているため、すべての格子点を物理空間に射影すると実空間上を点が密に埋めてしまう。そこで2次元正方格子点の数を制限するために window(窓)を定義し射影する原子の数を補空間方向で制限し射影を行う。この時 window

の幅を2次元正方格子の単位胞が内接する幅 $a_{2D}(\sin \theta + \cos \theta)$ でとると、図に示すようなフィボナッチ格子が得られる。



$$|\vec{a}_1| = |\vec{d}_1| \cos \theta = |a_{2D} \vec{e}_1| \cos \theta = L$$

$$|\vec{a}_2| = |\vec{d}_2| \sin \theta = |a_{2D} \vec{e}_2| \sin \theta = S$$

図 1.3-6 高次元射影法による準周期配列の作成方法

この2次元正方格子から、射影によって準格子を生成する方法は2次元正方格子の座標軸から物理空間と補空間の座標軸に基底変換する形で定式化できる。物理空間と補空間の座標軸は正方格子の座標軸 E_1, E_2 を θ 回転させることにより得られたので、物理空間及び補空間方向の基本ベクトルをそれぞれ \vec{e}'_1, \vec{e}'_2 とすると $\{\vec{d}_1, \vec{d}_2\}$ から $\{\vec{e}'_1, \vec{e}'_2\}$ への基底変換は次のように表される。

$$\begin{aligned}\vec{d}_i &= \sum_{j=1}^2 M_{ij} \vec{e}'_j \\ M_{ij} &= a_{2D} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (1.3-1)$$

したがって2次元正方格子の格子点を表す格子ベクトル \vec{r}_n を基底変換すると

$$\begin{aligned}\vec{r}_n &= n_1 \vec{d}_1 + n_2 \vec{d}_2 \quad (n_1, n_2) \text{は整数} \\ &= \begin{pmatrix} \vec{d}_1 & \vec{d}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} \\ &= M_{ij}^{-1} \begin{pmatrix} \vec{e}'_1 & \vec{e}'_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \vec{e}'_1 & \vec{e}'_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 a_{2D} \cos \theta + n_2 a_{2D} \sin \theta \\ -n_1 a_{2D} \sin \theta + n_2 a_{2D} \cos \theta \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (1.3-2)$$

となり、補空間方向 \vec{e}'_2 の成分が window に入る格子ベクトルについて物理空間方向 \vec{e}'_1 の成分をプロットすることでフィボナッチ格子を得ることができる。

上記の議論を拡張して3次元ペンローズ格子を記述する。3次元空間で正20面体の対称性を記述するには1.3.3項で示したような6本の基本並進ベクトルが必要であるため6次元の高次元超立方格子からの射影を考える。6次元座標系を元の座標系に対してある角度だけ回転させ、新しい座標系を設定する。新たな座標系のうち、3つの直行する座標軸からなる3次元空間を物理空間、残りの3つを補空間とすると基底変換は次のように表される。

$$\vec{d}_i = \sum_{j=1}^6 M_{ij} \vec{e}'_j$$

$$M = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2\tau^2 + 2}} \begin{pmatrix} 0 & \tau & 1 & -1 & -\tau & 0 \\ 1 & 0 & \tau & \tau & 0 & -1 \\ \tau & 1 & 0 & 0 & 1 & \tau \\ 1 & -\tau & 0 & 0 & -\tau & 1 \\ -\tau & 0 & 1 & 1 & 0 & \tau \\ 0 & 1 & -\tau & \tau & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.3-3)$$

ここで τ は黄金比($= (1+\sqrt{5})/2$)である. window を

$$\Omega = \left\{ \sum_{i=1}^6 r_i \vec{d}_i \mid 0 \leq r_i < 1 \right\} \quad (1.3-4)$$

として補空間上に取り, 6次元格子ベクトル

$$\vec{r} = \sum_{j=1}^6 n_j \vec{d}_j \quad (1.3-5)$$

を基底変換して補空間成分が window 内に入る 6次元格子ベクトルについて物理空間成分をプロットすると 3次元ペンローズタイリングが生成できる.

逆格子ベクトルについても同様に基底変換を行う, 6次元超立方格子の逆格子並進ベクトルを \vec{d}_i^* とすると基底変換は

$$\vec{d}_i^* = \sum_{j=1}^6 {}^t M_{ij}^{-1} \vec{e}'_j$$

$$M = \frac{2\pi}{a_{6D}\sqrt{2\tau^2 + 2}} \begin{pmatrix} 0 & \tau & 1 & -1 & -\tau & 0 \\ 1 & 0 & \tau & \tau & 0 & -1 \\ \tau & 1 & 0 & 0 & 1 & \tau \\ 1 & -\tau & 0 & 0 & -\tau & 1 \\ -\tau & 0 & 1 & 1 & 0 & \tau \\ 0 & 1 & -\tau & \tau & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.3-6)$$

と表せる. この時 ${}^t M_{ij}^{-1}$ は M_{ij} の転置行列の逆行列である. したがって基底変換後の逆格子基本ベクトルは

$$\begin{aligned}
\vec{d}_1^* &= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2\tau^2 + 2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \tau \\ 1 \\ \tau \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{d}_2^* = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2\tau^2 + 2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \tau \\ -1 \\ 0 \\ \tau \end{pmatrix}, \quad \vec{d}_3^* = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2\tau^2 + 2}} \begin{pmatrix} \tau \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \tau \\ -1 \end{pmatrix}, \\
\vec{d}_4^* &= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2\tau^2 + 2}} \begin{pmatrix} -\tau \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \tau \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{d}_5^* = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2\tau^2 + 2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ \tau \\ -1 \\ 0 \\ -\tau \end{pmatrix}, \quad \vec{d}_6^* = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2\tau^2 + 2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\tau \\ 1 \\ \tau \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{1.3-7}$$

となる． \vec{d}_n^* の成分のうち上の3つが実空間成分，下の3つの成分が補空間成分である．正20面体準結晶の回折線はこの逆格子基本ベクトルの実空間成分のベクトルの線形結合で表すことができ，その整数係数が回折線の指数となる．これは Elser により提唱された正20面体準結晶において最も一般的に用いられる指数付けであり^[28]，本論文においてもこれに準拠する．

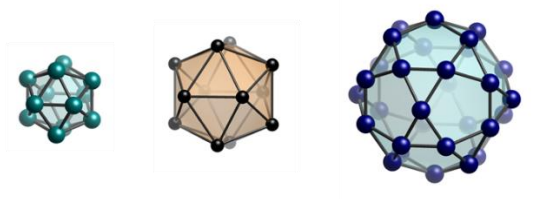
1.4. 準結晶のクラスター構造

1.3 項で述べた準格子に原子を修飾すると実際の準結晶構造を記述できるが、本研究で扱う正 20 面体準結晶については、この格子点を修飾する原子がクラスターを形成しており、そのクラスターの違いから 3 つのタイプに分類される。図 1.4-1 に原子クラスターを示す。図に示す多面体が入れ子になってクラスターを形成する。(a)が Mackay タイプであり、Mackay によって提案された^[29]正 20 面体シェル構造である。最初に発見された Al-Mn 準結晶^[1]などがこれにあたる。(b)が Bergman タイプであり、最初に発見された安定準結晶 Al-Li-Cu-Mg^[3]や Zn-Mg-RE が代表例である。(c)が Tsai 型タイプであり、本論文において研究対象としているタイプのクラスターである。Tsai 型には 2 つのタイプがあり、中心位置を正 4 面体が占める場合と希土類原子 1 原子が占める場合がある。中心に 4 面体がある場合、この 4 面体は数 ps のタイムスケールで動的に回転しており、温度を下げるにしたがってその運動は徐々に凍結してランダム配向する^[30]。このため 4 面体が存在する場合も正 20 面体の対称性は保たれる。磁性研究において Tsai 型クラスターの最大の特徴は希土類元素からなる正 20 面体クラスターを有する点にあるが、この詳細については 1.52 項で述べる。

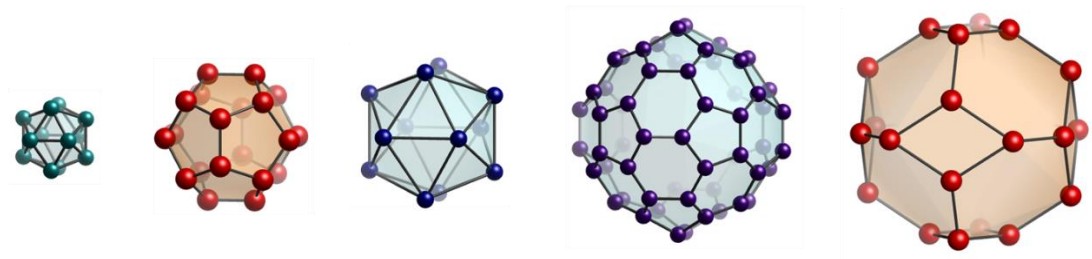
なお、実際の準結晶構造はこのクラスターが多様な結合様式で連結した構造になっており、個々の原子位置まで精密に構造解析されている準結晶はそう多くない。最初に構造解析がなされた Tsai 型の Cd-Yb 準結晶を始めとして^[31]、ScZn_{7.33}^[32]、RE-Cd (RE = Gd, Tb, Dy)^[33]、Cd-Mg-Yb^[34]、加えて Bergman の Zn-Mg-Tm^[35]といった数える程度の例しかない。

実際に構造解析がなされている準結晶が少ないにも関わらず準結晶の構造をクラスターで分類することが可能なのは、準結晶の組成近傍に準結晶と同じ 6 次元超立方格子からの射影によってその結晶構造を記述できる、準結晶と同じ局所構造を持った近似結晶が存在するためである。次の 1.5 項ではこの近似結晶の定義と本論文が対象とする Tsai 型近似結晶の構造について述べる。

(a) Mackay型



(a) Bergman型



(c) Tsai型

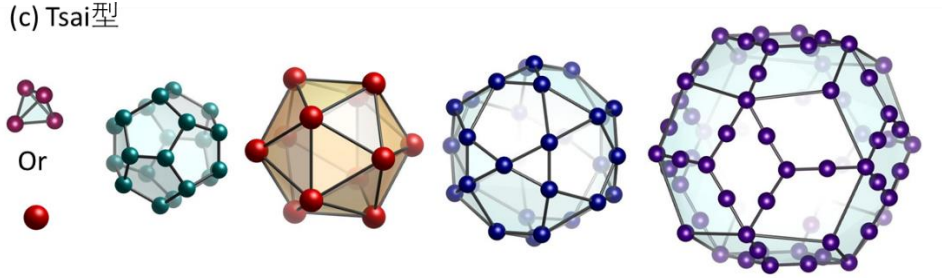


図 1.4-1 正 20 面体クラスターの構造. 図に示す多面体が入れ子になってクラスターを形成する.

1.5. 近似結晶

1.5.1. 近似結晶の定義

近似結晶とは準結晶にリニアフェイズン歪と呼ばれる歪を導入することによって生じる周期結晶のことである。フェイズン歪とは物理空間の位置は変化させずに、高次元格子を補空間方向に変位させる歪のことであり、リニアフェイズン歪は高次元射影法の枠組みで記述すると窓の傾きを変えることに相当する。図 1.5-1 に高次元射影法を用いて生成した 1 次元の準結晶(フィボナッチ数列)と近似結晶の構造を示す。図 1.5-1(a)が準結晶の配列、図 1.5-2(b)が近似結晶の配列となる。リニアフェイズン導入前と導入後を比較すると、高次元射影法によって作られる物理空間 E_{\parallel} の基本並進ベクトルの大きさは変化しないが、その配列がフィボナッチ数列から周期配列に変化していることが分かる。これは準結晶と近似結晶が同じ構成要素を有し、局所構造だけに着目すると準結晶と近似結晶を区別できないことを示している。なお、実際の計算においては窓の傾きを変化させることは数学的に扱いにくいいため、図 1.5-2(c)のように物理空間と window の傾きを有理数に変化させ物理空間の変位(リニアフォノン)を補正する方法がとられる。この時、傾き θ を $1/\tau$ から図 1.3-4 で示した第 n 世代のフィボナッチ数列の要素の比 $L/S(1/0, 1/1, 2/1, 3/2 \dots)$ で置き換えると、近似結晶の配列を作成できる。この近似結晶は L/S 近似結晶と呼ばれ、 $1/0$ 近似結晶、 $1/1$ 近似結晶、 $2/1$ 近似結晶 \dots と高次に近づくにつれて準結晶の構造に漸近する。なお 3 次元準結晶の場合は 3 方向の傾きが定義できるため $(L/S-L/S-L/S)$ 近似結晶となるが L/S の値が 3 軸すべて等しい場合には L/S 近似結晶と呼ばれることが一般的であるため、本論文においてもこのような略称で呼称する。

また、リニアフォノンの補正を行うと近似結晶の格子定数は 6 次元格子定数 a_{6D} を用いて次式で与えられる。

$$a_{\frac{L}{S} \frac{L}{S} \frac{L}{S}} = \frac{\sqrt{2}a_{6D}(L\tau + S)}{\sqrt{1 + \tau^2}} \quad (1.5-1)$$

なお、本論文が対象とする Tsai 型準結晶の場合は $1/1$, $2/1$ 近似結晶が実際に発見されている。それぞれの構造については次項で述べる。

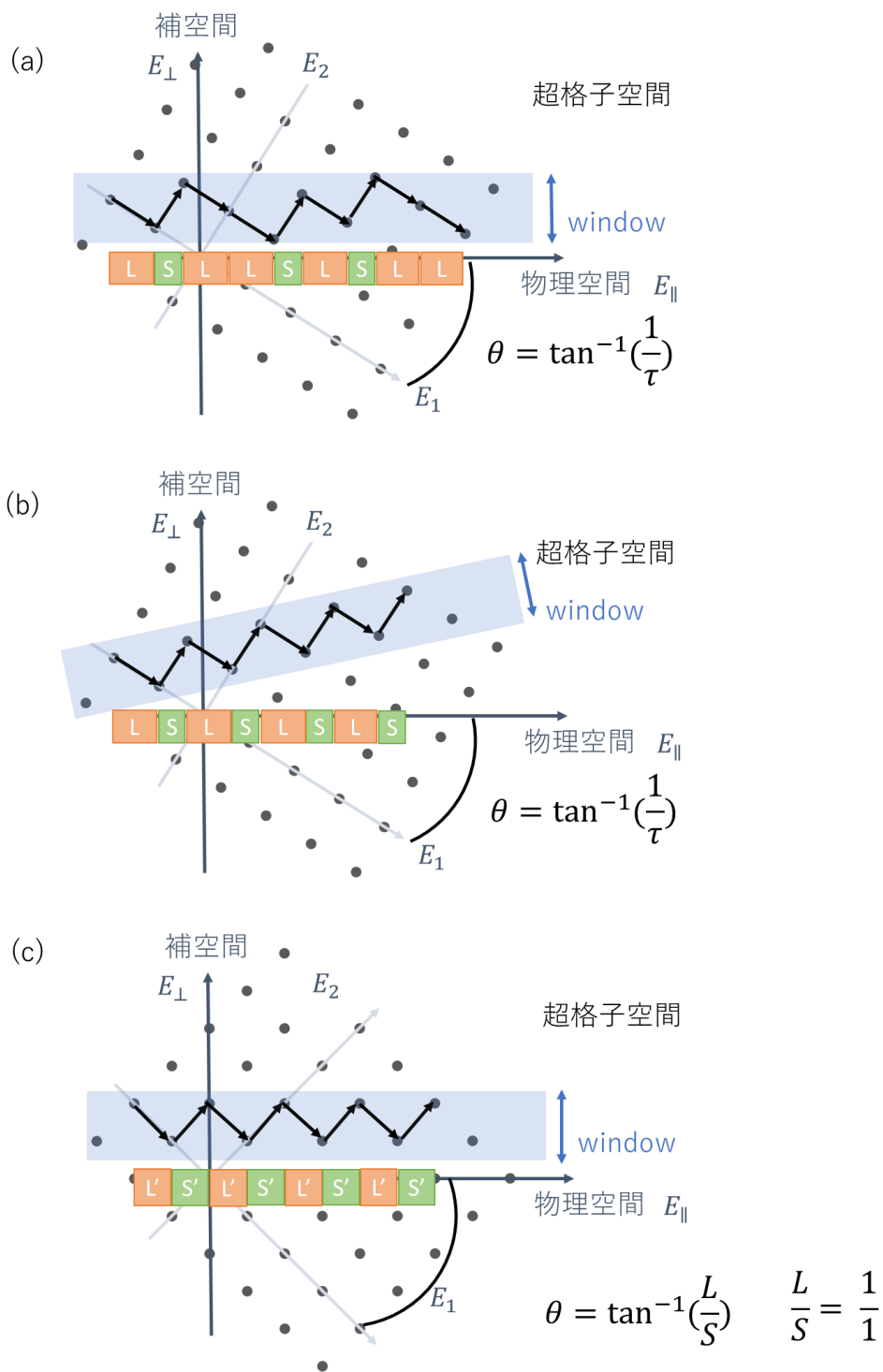


図 1.5-1 高次元射影法による準結晶(a)と近似結晶(b)配列の作成方法。(c)はリニアフェイズン歪に加え物理空間方向への変位(リニアフォノン)も導入されている。

1.5.2. Tsai 型近似結晶の構造

図 1.5-2 に Tsai 型 1/1 近似結晶, 2/1 近似結晶及び準結晶の構造を示す. 1.4 項で述べた菱形 30 面体(rhombic triacontahedron; RTH)クラスターが周期配列した構造となっており, 1/1 近似結晶の場合は $Im\bar{3}$, 2/1 近似結晶の場合は $Pa\bar{3}$ の対称性を持つ. この結晶の対称性を反映して近似結晶においてはクラスターが正 20 面体からわずかに歪んだ形となっている. また 2/1 近似結晶より高次の近似結晶及び準結晶ではこの RTH クラスターのほかに鋭角菱面体(acute rhombohedron; AR)が存在し, この AR サイト中にも 2 つの希土類原子が含まれる. (図 1.5-2 においては視認性を考慮して準結晶における AR サイトは省略している).

磁性研究の観点において Tsai 型クラスターが持つ興味深い特徴の 1 つは磁性元素からなる正 20 面体クラスターを有する点にある. ここで正 20 面体の頂点に Ising スピンを置き, 隣り合うスピ間に反強磁性相互作用が働く場合を考える. すると図 1.5-2 に示すようにスピンの向きが一意に定まらない. これは幾何学的フラストレーションと呼ばれスピンは強い揺らぎの中に置かれることになる. このような幾何学的フラストレーションを持つ系としては 2 次元では三角格子やカゴメ格子, 3 次元では正 3 角形 4 枚からなるパイロクロア格子が知られており, このような物質においては絶対零度付近まで巨視的に縮退した基底状態を持つスピアイス^[36]や極低温まで冷やしても量子力学的なゼロ点振動の効果でスピが揺らぐ量子スピ液体^[37]といった新奇な物理現象や非自明な磁気構造が発現しうることが知られている. 実際に正 20 面体クラスターを持つ分子磁性体の理論研究においては多段のメタ磁性転移^[38]や巨大磁気熱量効果^[16]を示すことが報告されており, 磁気冷凍材料, スピントロニクス材料としての応用も期待され, 正 20 面体クラスターは三角格子やパイロクロア格子に次ぐ新たなフラストレート系としての可能性を秘めているといえる.

これまでの磁性研究で明らかとなった Tsai 型準結晶・近似結晶の磁性については本章の末項(1.7 項)で述べる. 次項では Tsai 型準結晶・近似結晶の磁性を考える上で重要な希土類間に働く相互作用とマクロ磁性について述べる.

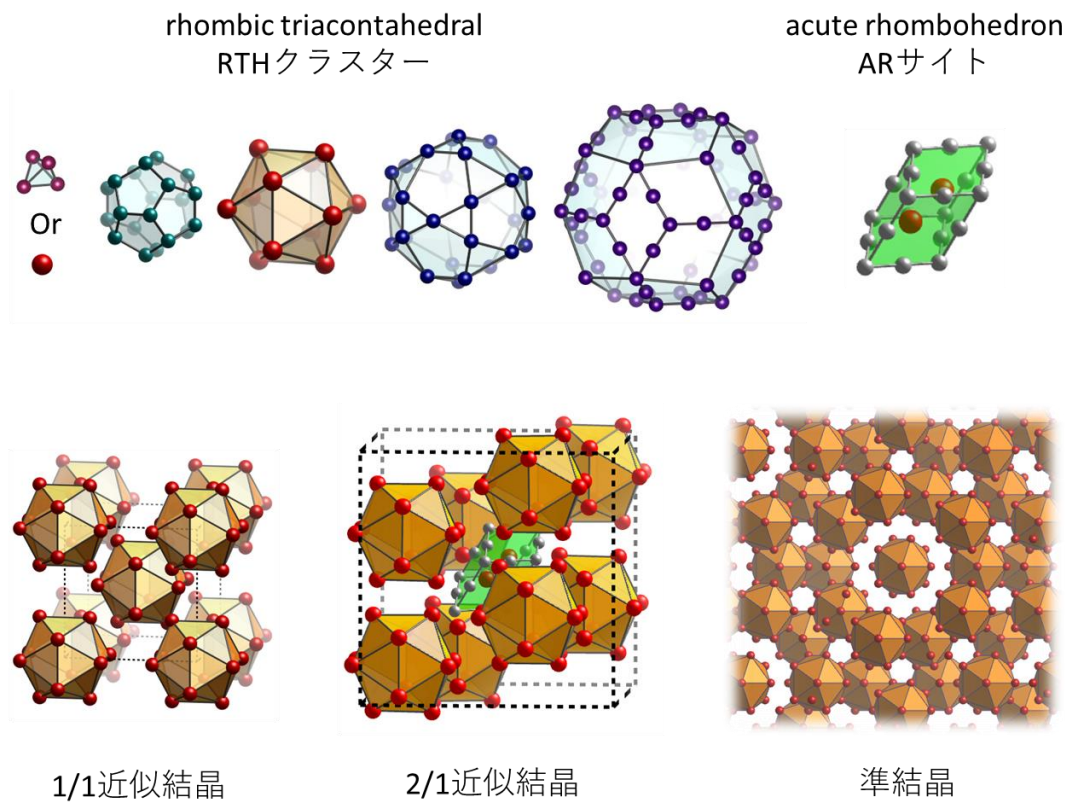


図 1.5-2 Tsai 型近似結晶・準結晶を構成するクラスター(上段)と、1/1 近似結晶、2/1 近似結晶及び準結晶におけるクラスターの配列様式(下段)。クラスターの配列様式については正 20 面体クラスターのみを抜粋。

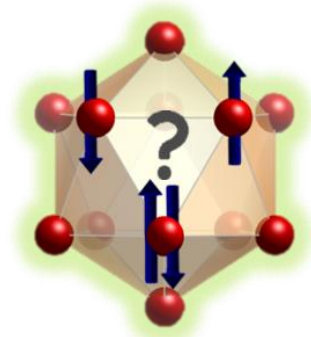


図 1.5-3 スピン正 20 面体とフラストレーション

1.6. 希土類間に働く磁気相互作用とマクロ磁性

希土類間に働く磁氣的相互作用とそれによって発現しうるマクロ磁性を述べるにあたり、初めに希土類原子が持つ磁気モーメントについて記述する。希土類原子は不完全 4f 殻を有することで磁気モーメントを持つが、4f 軌道の電子は原子核に近い位置に存在し、かつその外側に $5S^25p^6$ の閉殻構造による遮蔽の効果も加わることで結晶電場の影響を受けにくい。このため特別な状況でない限り局在した $4f^n$ の電子配置を有しておりその軌道角運動量は残存する。希土類原子の場合、スピン-軌道相互作用の寄与よりスピン-スピン軌道相互作用及び、軌道-軌道相互作用の寄与の方が大きいいため全角運動量 \vec{J} は Russell-Saunders 結合 (LS 結合) により、合成スピン角運動量 \vec{S} と合成軌道角運動量 \vec{L} のベクトル和で与えられ、希土類 1 原子あたりの磁気モーメント \vec{M} は

$$\vec{M} = -g_J \vec{J} \mu_B \quad (1.6-1)$$

と表せる。ここで比例係数 g_J はランダウの g 因子と呼ばれ、次式で与えられる。

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.6-2)$$

磁気モーメントの大きさ M と磁気モーメント \vec{M} の J 軸に平行な成分 M_Z (飽和磁化) は以下の通りである。

$$M = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B, \quad M_Z = g_J J \mu_B \quad (1.6-3)$$

次にこの磁気モーメント間に働く相互作用について記述する。希土類原子を含む化合物を仮定して磁気モーメント間の相互作用を考えると 4f 軌道の電子は原子核近くに存在しているため、その波動関数は隣の原子の f 電子とは重ならない。そのため直接の交換相互作用は働かず、伝導電子を媒介とした長距離の相互作用 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-

Yoshida)相互作用^[39]が支配的となる。m番目とn番目の局在スピン \vec{S}_m, \vec{S}_n (RKKY相互作用に軌道角運動量は無関係なので \vec{j} ではなく \vec{S} となる)の間に働く相互作用 H_{RKKY} は以下の式で表される。

$$H_{RKKY} = -9\pi \left(\frac{N}{V}\right)^2 \frac{j_0^2}{\varepsilon_F} G(2k_F R_{nm}) \vec{S}_m \cdot \vec{S}_n \quad (1.6-4)$$

$$G(y) = \frac{y \cos y - \sin y}{y^4} \quad (y = 2k_F R_{m,n})$$

ここで $\left(\frac{N}{V}\right)$ は単位体積あたりの伝導電子数、 j_0 は伝導電子とf電子の交換相互作用エネルギー、 ε_F はFermiエネルギー、 k_F はFermi波数、 R_{nm} はm番目とn番目のスピン間距離を示す。 $G(2k_F R_{m,n})$ は、 $k_F R_{m,n}$ によって正負に減衰振動する関数であるためスピン間に働く相互作用 H_{RKKY} はスピン間距離に依存して強磁性・反強磁性的に振動する。この振動する相互作用が長距離に伝搬することによって、希土類間には様々な相互作用が働き、この相互作用が拮抗する場合にはらせん磁性といった非自明な磁気構造が発現する場合もある。

次にこのRKKY相互作用が働く希土類化合物・合金中で発現する磁性について記述する。温度が高く、磁気モーメント間の相互作用が熱エネルギー $k_B T$ より十分小さい場合は、磁気モーメントは空間的、時間的にばらばらとなり自発磁化を持たない。このような状態においては分子場近似が良く成り立ち、磁化率 $\chi = M/H$ はキュリーワイスの法則によく従う。

$$\chi(T) = \frac{N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B (T - \Theta_p)} \quad (1.6-5)$$

ここで N_A はアボガドロ定数、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数、 μ_{eff} は有効磁気モーメント、 Θ_p は常磁性キュリー温度である。有効磁気モーメント μ_{eff} は $\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$ で定義される値であり、式(1.6.3)との対応が示すように磁気モーメントの大きさを示す値であ

る。常磁性キュリー温度 Θ_p は磁気モーメント間に働く平均的な磁氣的相互作用の大きさを示す値であり、値が正であれば磁気モーメント間には強磁性的、負であれば反強磁性的な相互作用が働くことを示している。(2.3-1)式の逆数を取ると、

$$\chi^{-1}(T) = \frac{3k_B(T - \Theta_p)}{N_A\mu_{eff}^2\mu_B^2} = \frac{T - \Theta_p}{C} \quad (1.6-6)$$

となり、 C はキュリー一定数と呼ばれる値である。(1.6-6)式より χ^{-1} の T に対する直線の傾きを取ることで、磁気モーメントの大きさ μ_{eff} と磁気モーメント間の平均的な相互作用の大きさ Θ_p を実験的に求めることが可能である。

また、(1.6-4)式に示したようにスピン間の相互作用の大きさは合成スピン角運動量 \vec{S} によって決まるので常磁性キュリー温度 Θ_p は量子化軸 \vec{J} 方向の合成スピン角運動量 \vec{S} 成分(de Gennes 因子)でスケールされる。de Gennes 因子を以下に示す。

$$dG = (g_J - 1)^2 J(J + 1) \quad (1.6-7)$$

温度を下げて磁気モーメント間の磁氣的相互作用が顕在化してくると、相互作用に応じて磁気モーメントが秩序化する。代表的な例としては磁気モーメントの向きが1方向にそろった強磁性体、互い違いに整列した反強磁性体が挙げられるが、磁気モーメントの配列方向に異方性がある場合や磁気モーメント間の相互作用にフラストレーションが存在する場合は非自明な磁気構造が発現したり、秩序化自体が阻害される場合もある。まず前者の磁気異方性について述べる。

希土類原子を含む化合物・合金においては磁気異方性が発現することが知られているがその起源は4f軌道の異方的な形状と軌道角運動量の残存にある。これにより4f電子の存在確率は異方的な空間分布を持ち、この異方的な電子雲が周囲の原子の電荷によるポテンシャル(結晶場)と相互作用することで1イオン異方性が発現する。詳細は後述するが実際に

Tsai 型 1/1 近似結晶においてはこの 1 イオン異方性により Au-Si-RE(RE=Tb, Dy, Ho)^[18]においてスピンのキャントした傾角強磁性が発現している。なお、Gd の場合は例外で 7 つの 4f 軌道が 7 つの電子で満たされるため軌道角運動量が存在せず、4f 電子の存在確率は球形分布を持つことから磁気異方性を示さない。

次に磁気モーメント間にフラストレーションが存在する場合について述べる。1.5.2 項ではフラストレーションが存在する場合にスピニアイスや量子スピン液体といった新奇な物性や非自明な磁気構造が発現しうることを述べたが、スピン間の相互作用の乱れが大きい場合にはスピンのランダムな方向を向いて凍結したスピングラス^[40,41]となる場合がある。スピンの凍結する温度はガラス転移温度 T_f と定義され、実験においては磁化率の温度依存性のピークとして観測されるが、 T_f において比熱には異常が見られず通常の磁気秩序相への相転移の際に見られるような比熱の飛びを示さない。スピングラス相では他に以下のような性質を示すことが知られている。①交流磁化率に周波数依存性がある。② T_f 以上の温度で磁場をかけたまま冷却して磁化測定した場合(磁場中冷却; FC)とゼロ磁場で T_f 以下に冷却した後、磁場を印加して測定した場合(ゼロ磁場冷却; ZFC)で磁化率の温度変化の挙動に明瞭な差がみられる。③中性子回折実験 T_f 以下で磁気ブラッグ反射は観測されず、長距離の磁気秩序を持たない。したがって上記の実験によって系が長距離の磁気秩序を持つ磁気秩序相なのか、スピングラス相であるのかが判断できる。なお、Tsai 型準結晶・近似結晶の場合、この乱れを与える要因としてはミックスサイトの存在による chemical disorder やクラスター内部にある正 4 面体の位置的乱れが考えられる。

このようなフラストレーションが働く物質の磁性を考える上ではフラストレーションの大きさを定量化できると都合が良い。Ramirez は磁気モーメント間のフラストレーションの強さを表すフラストレーションパラメータ $f = \theta_p/T_0$ を定義した^[42]。ここで T_0 は磁気転移温度であり、 f が 10 のオーダーを超えると、強い幾何学的フラストレーションが存在すると見做される。

以上をまとめると Tsai 型準結晶・近似結晶においては①正 20 面体に由来する幾何学的なフラストレーション②長距離に伝搬する、距離に応じて振動する RKKY 相互作用③希土類原子の有する磁気異方性④Tsai 型クラスター構造が内包する乱れの程度、これらの影響が複合し、多様な磁性が発現しうることが期待される。次項ではこれまでに行われてきた準結晶全般の磁性研究を概括したのち、Tsai 型準結晶・近似結晶の磁性研究を総括して本章の結びとする。

1.7. 準結晶・近似結晶におけるこれまでの磁性研究

1984 年に発見された最初の準結晶、Al-Mn 正 20 面体準結晶は磁性元素 Mn を含むため、準結晶発見初期から理論、実験両面から精力的な磁性研究が行われてきた。2次元準結晶についても Al-Co-Ni^[43]、Al-Co-Cu^[43]、Al-Pd-Mn^[44]準結晶等の発見を契機に、様々な磁性研究が行われてきたが、反磁性^[45-47]や、スピランダムに凍結したスピングラス^[48]が発現し、長距離の磁気秩序は報告されていない。以降本項目では、本研究に着手した 2016 年までの間に行われてきた正 20 面体準結晶・近似結晶の磁性研究について概括する。

前述したように最初に発見された Al-Mn 準結晶は磁性元素 Mn を含むため、その発見直後から精力的に磁性研究が行われてきた^[49-51]。しかしながら発現する磁性はスピランダムに凍結したスピングラスであり、長距離磁気秩序や準周期性に由来すると思われる磁気特性は報告されていない。これは遍歴性を持つ 3d 電子に由来する Mn の磁気モーメントが局所環境に大きく依存し、実際には数パーセント程度の Mn イオンだけがモーメントを持つ状態になっていることに由来すると考えられている^[48]。一般に Cu や Au のような貴金属に数%程度まで磁性元素を固溶させた場合にはスピン間の正負の相互作用が競合してスピングラスが発現することが知られており、Al-Mn 準結晶の場合も同様の現象でスピングラスが発現していると思われる。その後 Al-Cu-Fe^[5]、Al-Pd-Mn^[52]正 20 面体準結晶といった、Fe や Mn を含む Mackay 型の Al 基準結晶が次々と発見され、Al-Ge-Mn^[53]、Al-Cu-Ge-Mn^[53]、Al-

Mn-Si^[54], Al-Pd-Mn-B^[55]急冷試料で強磁性準結晶の報告があったものの、その後実験で微量な強磁性不純物や磁気クラスターから生じるものと結論づけられている^[56,57]。Al-Cu-Fe^[58], Al-Mn-Si^[50,59], Al-Mn-Fe-Si^[60], Al-Cu-Mn^[61,62], Al-Pd-Mn^[49,61-63]準結晶・近似結晶についてはそれぞれスピングラスもしくは非磁性が報告され、今日に至るまで Mackay 型準結晶・近似結晶での長距離磁気秩序は実現していない。

1993 年になると Zn をベースにした Bergman 型 Zn-Mg-RE^[64-67]準結晶が新たに発見された。Zn-Mg-RE 系は遍歴性のある 3d 原子由来のモーメントを持つ Al 基準結晶とは異なり、希土類元素 RE の 4f 電子による局在したモーメントを有するという特徴を持っており、準周期格子内の局在スピンのような秩序を持つかが注目された。この Zn-Mg-RE 系はスピン配列という観点でも興味深く、Zn-Mg-Ho の構造解析の結果^[68,69]、図 1.6-1 に示すような正 12 面体位置に存在する RE が辺を共有してネットワークを形成する^[70]という特異な幾何学構造を有していることが判明しており、正 12 面体という通常の結晶が持ち得ない高対称性に由来した磁気秩序の発現も期待されている。しかしながら今日までの研究で正 20 面体対称性を持った短距離の磁気秩序の存在は明らかになっているものの^[71]、マクロ磁性としてはいずれにおいてもスピングラスが報告されている^[66,72-74]。1997 年には低温の粉末中性子実験により Zn-Mg-RE (RE = Tb, Dy, Ho, Er) は 20 K 以下で反強磁性を示すという報告もなされたが^[75]、磁化測定や比熱測定では異常は見られず^[76,77]、純良な単結晶サンプルを使った粉末中性子回折測定の結果、反強磁性不純物によるものと結論付けられている^[71,78]。

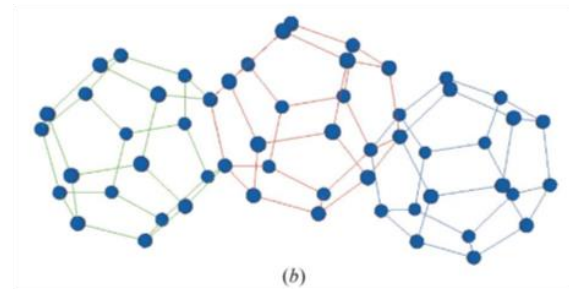
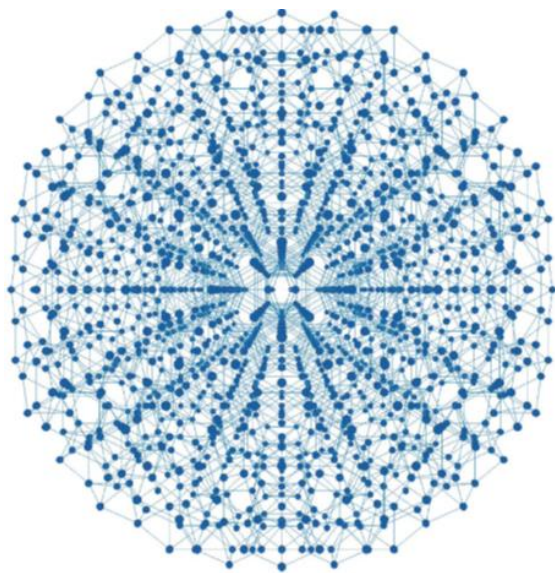


図 1.7-1 Zn-Mg-RE 正 20 面体準結晶の構造. RE サイトのみを抜粋^[70]

上記のように準結晶の発見以来、長きに渡って準結晶のみならず近似結晶においても長距離磁気秩序は実現しなかったが、Tsai 型準結晶 $\text{Cd}_{5.7}\text{Yb}$ ^[79,80] 及び $\text{Cd}_{5.7}\text{Ca}$ ^[80] 準結晶の発見を契機に準結晶の磁性研究は大きな進展を迎えた。この Tsai 型準結晶の組成近傍には Cd_6Yb ^[79,81]、 Cd_6Ca ^[81] 1/1 近似結晶及び $\text{Cd}_7\text{Yb}_{13}$ ^[82]、 $\text{Cd}_7\text{Ca}_{13}$ ^[82] 2/1 近似結晶が存在することが相次いで判明し、2010 年に RE を Tb に変えた Cd_6Tb 1/1 近似結晶で反強磁性の発現が確認された^[17]。図 1.6-2 に Cd_6Tb 1/1 近似結晶の磁化率の温度依存性と比熱の温度依存性を示す。 $T_N=24\text{ K}$ で磁化率に鋭いカスプが観測され、また比熱にも同じ温度で飛びがみられることから反強磁性転移を起こすことが分かる。また同様の異常は $T_N=19, 2.4\text{ K}$ にも見られ、逐次転移を示すことが判明している。正 20 面体上で実現する反強磁性とはどのような構造であるのかという点には大きな関心を持たれているが、Cd が中性子の良い吸収体であり、中性子を用いた磁気構造解析が難しいこと、 Cd-Tb 1/1 近似結晶は温度を下げた際に内部の 4 面体が規則的に整列する相転移を示し、この相転移に伴い複雑なドメイン構造を形成する^[83]といった事情から未だにこの構造は解かれていない。

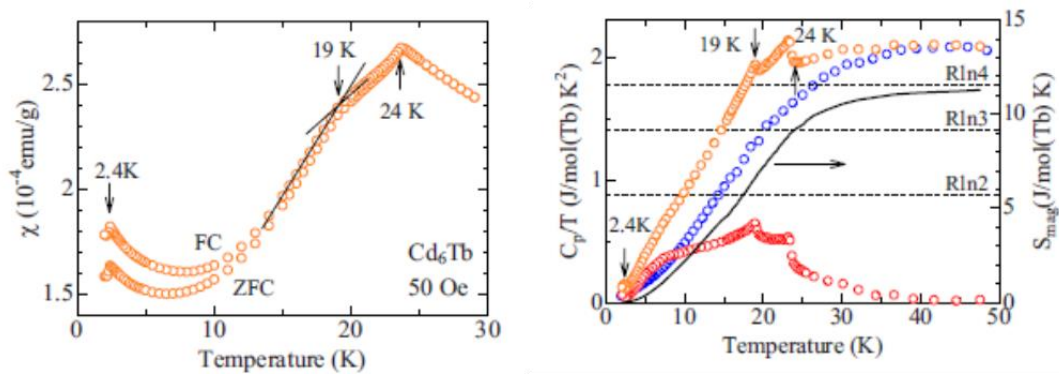


図 1.7-2 Cd_6Tb 1/1 近似結晶の磁化率の温度依存性(左)と比熱の温度依存性(右)^[17]

この発見を皮切りに Tsai 型近似結晶・準結晶の探索や磁性研究が精力的に行われ、2013 年には Au-SM-Gd (SM=Si, Ge;)で強磁性^[19]の報告が、2014 年には Au-SM-RE (SM=Si, Ge, Sn; RE=Tb, Dy, Ho)系で傾角強磁性^[18]の報告がなされた。図 1-16 に Au-SM-Gd (SM=Si, Ge)の磁化率の温度依存性と比熱の温度依存性を示す。Au-Si-Gd 系は 22.5 K で帯磁率と比熱に明瞭なとびがみられ、22.5 K で強磁性転移を示すことが分かる。また Au-Ge-Gd 系は 13 K で磁化率のとびを示した後冷却過程(FC:磁場中冷却, ZFC:ゼロ磁場冷却)に応じた磁化率の分岐が見られる。この分岐は交流磁化測定、磁気緩和測定の結果からスピングラス転移によるものであることが判明しており、Au-Ge-Gd 系は強磁性転移を示した後、低温でスピングラス転移を起こすリエントラントスピングラスであると報告されている。図 1.6-4 に Au-Si-RE(RE=Gd, Tb, Dy, Ho)における磁化率の温度依存性を示す。Au-Si-RE(RE=Tb, Dy, Ho)はそれぞれ $T_c = 8.4$ K(Au-Si-Tb), 5.4 K(Au-Si-Dy), 3.8 K(Au-Si-Ho)で強磁性転移を示すが、Au-Si-Gd とは異なり FC, ZFC には転移点以下で分岐がみられる。この分岐の起源は磁壁のピニングにより強磁性ドメインの分率が冷却過程によって異なるためだと考えられている^[18]。図 1.6-5 に Au-Si-RE(RE=Gd, Tb, Dy, Ho)における磁化の磁場依存性を示す。Au-Si-Gd が 1 T 以下の弱い磁場で速やかに飽和する強磁性体なのに対し、Au-Si-RE(RE=Tb, Dy, Ho)は 7 T の磁場をかけても予想される飽和磁化の 2/3 程度の値しか示さない。これは磁気異方性が強いこと

を示しており、スピンのキャントした傾角強磁性が実現していることを示唆している。

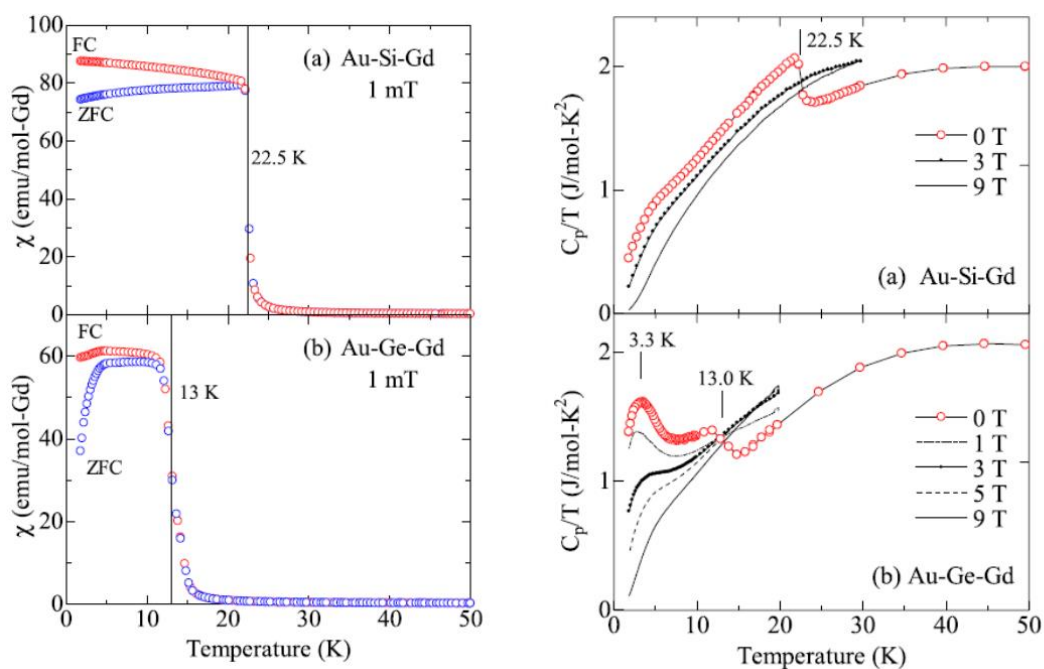


図 1.7-3 Au-SM-Gd (SM=Si, Ge)における磁化率の温度依存性と比熱の温度依存性^[19]

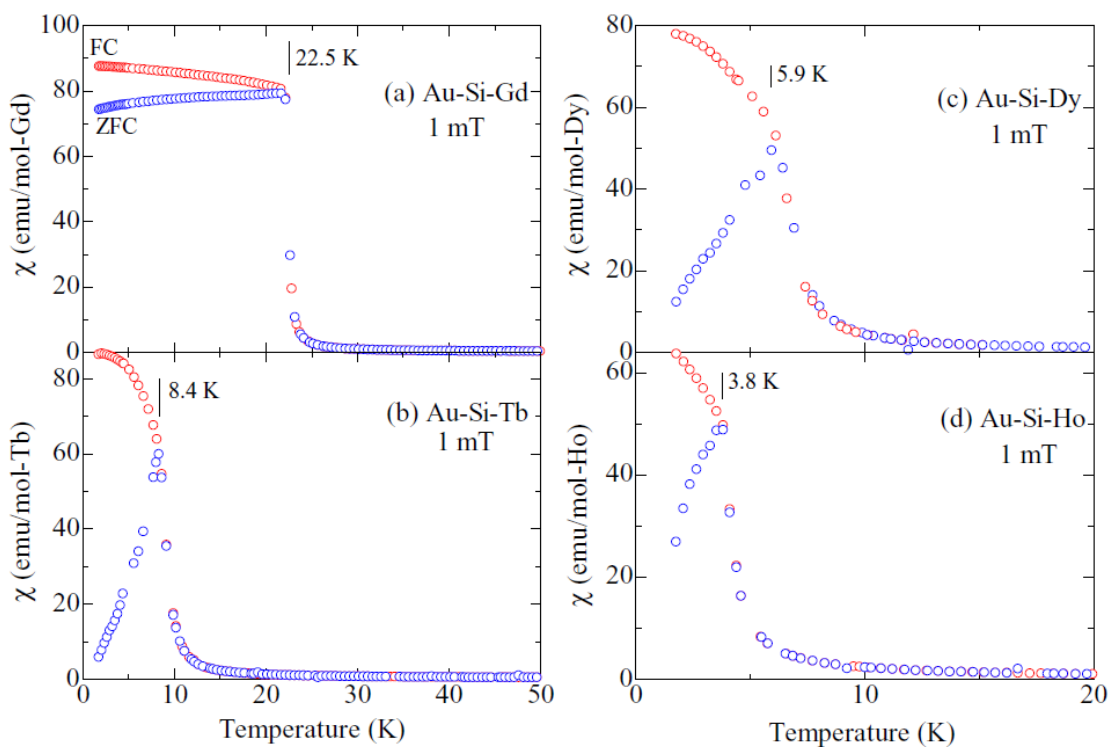


図 1.7-4 Au-Si-RE(Gd, Tb, Dy, Ho)における磁化率の温度依存性^[18]

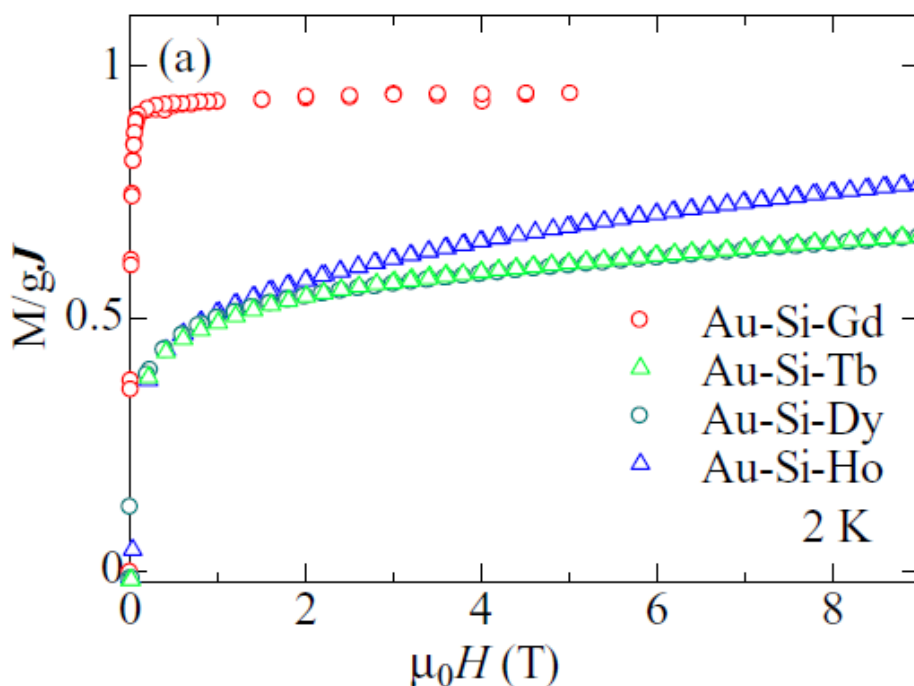


図 1.7-5 Au-Si-RE(Gd, Tb, Dy, Ho)における磁化の磁場依存性

本研究を開始した 2016 年時点で報告されている Tsai 型準結晶・近似結晶の磁性を表 1.7-1 にまとめて示す。Cd-RE 系では反強磁性を示す Cd_6Tb 1/1 近似結晶の発見以降、RE を Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm に変えた場合にも反強磁性を示すことが報告されている^[84]。一方、1/1 近似結晶の組成近傍で見つかった Cd-RE 系準結晶についてはいずれもスピングラスが報告されている^[85,86]。なぜ準結晶の場合には磁気秩序化が起こらないのかについては現在もよく分かっていないが、Cd-Gd 系のフラストレーションパラメータを計算すると 1/1 近似結晶の場合は $f=1.7$ であるのに対し、準結晶の場合は $f=8.9$ となっている。これは強い幾何学的フラストレーションが存在していることを示しており、この強いフラストレーションが秩序化を妨げていると考えられる。Cd-RE の Cd を Mg で置換した Cd-Mg-RE 系でも準結晶となることが知られているが^[87,88]、こちらもスピングラスが報告されている^[89,90]。

Cd-RE を出発物質として 2 価の Cd を 1 価の Ag と 3 価の In で置換した Ag-In-RE についても近似結晶や準結晶が作製できることが判明しているが^[91-93]、こちらもすべてスピングラスが報告されている^[94-96]。Au-SM-RE の場合は SM として In, Si, Ge, Sn を入れた場合に

1/1 近似結晶が見つかっており^[18,19,91,97-99]磁化測定の結果、スピングラス^[100]の他、上述した強磁性^[19]、傾角強磁性^[18]、リエントラントスピングラス^[19]といった様々な磁性が報告されている。しかしながら 1/1 近似結晶が長距離の磁気秩序を示す系において高次の近似結晶や準結晶は発見されていない。

以上が 2016 年までに判明している Tsai 型準結晶・近似結晶の磁性である。1/1 近似結晶において多様な長距離磁気秩序の存在が明らかになりつつあり、正 20 面体クラスター上でどのような磁気秩序が存在しうるのか、そして準結晶において長距離磁気秩序が実現しうるのかという問題に大きな関心が寄せられている。しかしながら、Tsai 型 1/1 近似結晶が示す多様な磁性について判明していることはそう多くない。実験結果と整合する磁気構造解析結果は存在せず、正 20 面体上でどのようなスピン配列が実現しているのかはわかっていない。また似通った結晶構造を有するこれらの Tsai 型 1/1 近似結晶においてどの因子が作用してスピングラス、リエントラントスピングラス、強磁性、反強磁性といった多様な磁性の発現に至っているのかも不明であり、長距離磁気秩序を示す Tsai 型 1/1 近似結晶・準結晶の探索指針も存在しない。特にこの探索指針の欠落は Tsai 型 1/1 近似結晶・準結晶の磁性研究を進める上で大きな妨げとなっており、発現する磁性を決定づける主因子を探り、探索指針を得ることは正 20 面体上のスピんで実現する磁気秩序の解明、そして準結晶における長距離磁気秩序の実現において必要不可欠な課題であるといえる。

以上の背景のもと、本研究では Tsai 型近似結晶および準結晶における長距離磁気秩序の探索指針を得ること、そして準結晶における長距離磁気秩序の実現を目的とした。

表 1.7-1 Tsai 型準結晶・近似結晶の磁性.

T_f はスピングラス転移温度, T_c は強磁性転移温度, T_N は反強磁性転移温度を示す.

composition	structure	T_f (K)	T_c (K)	T_{N1} (K)	T_{N2} (K)	T_{N3} (K)	θ_p (K)	μ_{eff} (μ_B)	Magnetism	Ref.
Cd-RE										
Cd ₆ Pr	1/1			0.13			-11.33	3.65	AFM	[84]
Cd ₆ Nd	1/1			4.8			-5.75	3.55	AFM	[84]
Cd ₆ Sm	1/1			12.2	9.0	5.7			AFM	[84]
Cd ₆ Gd	1/1			18.9			-32	7.94	AFM	[84]
Cd _{7.88} Gd ^a	QC	4.6					-41		SG	[86]
Cd ₆ Tb	1/1			24	19	2.4	-17		AFM	[17]
Cd ₆ Tb	1/1			22.4	17.6		-18	9.3	AFM	[84]
Cd _{7.69} Tb ^a	QC	5.3					-21		SG	[86]
Cd ₆ Dy	1/1			17.8			-5.1	10.9	AFM	[84]
Cd _{7.69} Dy ^a	QC	3					-11		SG	[86]
Cd ₆ Ho	1/1			8.4			-1.0	10.5	AFM	[84]
Cd _{7.6} Ho ^a	QC	1.76					-6			[86]
Cd ₆ Er	1/1			2.8			-0.9	9.1	AFM	[84]
Cd _{7.34} Er ^a	QC	1.11					-4			[86]
Cd ₆ Tm	1/1			2.2			-3.1	7.4	AFM	[84]
Cd _{7.28} Tm ^a	QC	0.63					-2			[86]
Cd-Mg-RE										
Cd ₆₅ Mg ₂₀ Gd ₁₅	QC	13.0	4.8				-37	7.90	SG	[87]
Cd-Mg-Gd	QC		4.3				-37.8	7.24	SG	[88]
Cd ₆₅ Mg ₂₀ Tb ₁₅	QC	12.5	5.6				-23	10.03	SG	[87]
Cd-Mg-Tb	QC		5.9				-24.5	9.74	SG	[88]
Cd ₆₅ Mg ₂₀ Dy ₁₅	QC	7.4	3.8				-14	10.67	SG	[87]
Cd-Mg-Dy	QC		3.2				-18.4	10.59	SG	[88]
Cd ₆₅ Mg ₂₀ Ho ₁₅	QC	12.5	5				-7	10.42	SG	[87]
Cd ₆₅ Mg ₂₀ Er ₁₅	QC	4.4					-6	9.71	SG	[87]
Cd ₆₅ Mg ₂₀ Tm ₁₅	QC						-2	7.08		[87]
Ag-In-RE										
Ag _{46.9} In _{38.7} Nd _{14.4}	1/1						-23.23	4.543		[95]
Ag _{46.7} In _{39.2} Gd _{14.1}	1/1	3.3					-55.5	8.89	SG	[95]
Ag ₅₀ In ₃₆ Gd ₁₄	1/1	3.7	2.4				-55.9	7.64	SG	[94]
Ag ₅₀ In ₃₆ Gd ₁₄	QC [*]	4.3	2.4				-37.1	8.15	SG	[94]
Ag _{46.4} In _{39.7} Tb _{13.9}	1/1	3.7					-34.13	10.77	SG	[95]
Ag _{47.2} In _{38.2} Dy _{14.5}	1/1	2.5					-17.69	11.262	SG	[95]
Ag _{43.0} In ₄₁ Ho ₁₆	1/1						-12.09	11.6		[95]
Ag _{45.0} In _{40.0} Er ₁₅	1/1						-5.58	9.746		[95]
Ag _{42.2} In _{42.6} Tm _{15.2}	1/1						-3.96	8.49		[95]
Au-SM-RE										
Au _{69.9} Si _{15.9} Gd _{14.2} ^a	1/1			22.5(5)			22.7	7.91(2)	FM	[19]
Au _{70.0} Si ₁₆ Tb ₁₄	1/1			8.3(3)			9.57(18)	9.86(2)	FM	[18]
Au _{69.9} Si _{15.7} Dy _{14.4}	1/1			5.9(4)			5.19(10)	10.9(1)	FM	[18]
Au _{69.9} Si _{15.7} Ho _{14.4}	1/1			3.8(3)			2.54(3)	10.4(1)	FM	[18]
Au _{67.2} Ge _{18.5} Gd _{14.3} ^a	1/1	4.5(5)		13(1)			12.2	8.00(2)	re-entrant SG	[19]
Au ₆₅ Sn ₂₀ Gd ₁₅	1/1	3.7(5)		9(2)			1.66	7.94(1)	re-entrant SG	[18]
Au _{63.1} Sn _{22.7} Gd _{14.2} ^a	1/1	2.8					-20		SG	[100]

*Metastable phase

^aFrom Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) or Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy (WDS) measurements.

1.8. 参考文献

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys Rev Lett* **53**, 1951 (1984).
- [2] D. Levine and P. J. Steinhardt, *Phys Rev Lett* **53**, 2477 (1984).
- [3] M. D. Ball and D. J. Lloyd, *Scripta Metall Mater* **19**, 1065 (1985).
- [4] W. Ohashi and F. Spaepen, *Nature* **330**, 555 (1987).
- [5] A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Jpn J Appl Phys* **26**, L1505 (1987).
- [6] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. C. Ye, J. Chen, and C. B. Murray, *Nature* **461**, 964 (2009).
- [7] K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, and Y. Matsushita, *Phys Rev Lett* **98** (2007).
- [8] S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, M. Trautmann, and W. Widdra, *Nature* **502**, 215 (2013).
- [9] L. Bindi, C. Lin, C. Ma, and P. J. Steinhardt, *Sci Rep-Uk* **6** (2016).
- [10] L. Bindi, P. J. Steinhardt, N. Yao, and P. J. Lu, *Science* **324**, 1306 (2009).
- [11] L. Bindi *et al.*, *Sci Rep-Uk* **5** (2015).
- [12] L. Bindi, M. A. Pasek, C. Ma, J. P. Hu, G. M. Cheng, N. Yao, P. D. Asimow, and P. J. Steinhardt, *P Natl Acad Sci USA* **120** (2023).
- [13] A. Yamamoto, *Acta Crystallogr A* **52**, 509 (1996).
- [14] T. Janssen, *Acta Crystallogr A* **42**, 261 (1986).
- [15] K. Kamiya, T. Takeuchi, N. Kabeya, N. Wada, T. Ishimasa, A. Ochiai, K. Deguchi, K. Imura, and N. K. Sato, *Nat Commun* **9** (2018).
- [16] J. Schnack, R. Schmid, and J. Richter, *Phys Rev B* **76** (2007).
- [17] R. Tamura, Y. Muro, T. Hiroto, K. Nishimoto, and T. Takabatake, *Phys Rev B* **82** (2010).
- [18] T. Hiroto, K. Tokiwa, and R. Tamura, *J Phys-Condens Mat* **26** (2014).
- [19] T. Hiroto, G. H. Gebresenbut, C. P. Gómez, Y. Muro, M. Isobe, Y. Ueda, K. Tokiwa, and R. Tamura, *J Phys-Condens Mat* **25** (2013).
- [20] P. J. Steinhardt and S. Ostlund, *The physics of quasicrystals* (World Scientific, 1987).
- [21] W. Steurer, *Z Kristallogr* **219**, 391 (2004).
- [22] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **10**, 266 (1974).
- [23] T. Ogawa, *J Phys Soc Jpn* **54**, 3205 (1985).
- [24] J. E. S. Socolar and P. J. Steinhardt, *Phys Rev B* **34**, 617 (1986).
- [25] V. Elser and C. L. Henley, *Phys Rev Lett* **55**, 2883 (1985).
- [26] R. K. P. Zia and W. J. Dallas, *J Phys a-Math Gen* **18**, L341 (1985).
- [27] P. Bak, *Phys Rev Lett* **56**, 861 (1986).
- [28] V. Elser, *Phys Rev B* **32**, 4892 (1985).
- [29] A. L. Mackay, *Acta Crystallogr* **15**, 916 (1962).
- [30] H. Euchner, T. Yamada, S. Rols, T. Ishimasa, Y. Kaneko, J. Ollivier, H. Schober, M. Mihalkovic, and M. de Boissieu, *J Phys-Condens Mat* **25** (2013).
- [31] H. Takakura, C. P. Gómez, A. Yamamoto, M. De Boissieu, and A. P. Tsai, *Nat Mater* **6**, 58 (2007).
- [32] T. Yamada, H. Takakura, H. Euchner, C. P. Gómez, A. Bosak, P. Fertey, and M. de Boissieu, *Iucrj* **3**, 247 (2016).
- [33] T. Yamada *et al.*, *Phys Rev B* **94** (2016).
- [34] T. Yamada, H. Takakura, M. de Boissieu, and A. P. Tsai, *Acta Crystallogr B* **73**, 1125 (2017).
- [35] I. Buganski, J. Wolny, and H. Takakura, *Acta Crystallographica a-Foundation and*

Advances **76**, 180 (2020).

- [36] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry, *Nature* **399**, 333 (1999).
- [37] L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).
- [38] J. Schnack, H. J. Schmidt, J. Richter, and J. Schulenburg, *Eur Phys J B* **24**, 475 (2001).
- [39] K. Yosida, *Phys Rev* **106**, 893 (1957).
- [40] S. F. Edwards and P. W. Anderson, *Journal of Physics F: Metal Physics* **5**, 965 (1975).
- [41] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys Rev Lett* **35**, 1792 (1975).
- [42] A. P. Ramirez, *Annu Rev Mater Sci* **24**, 453 (1994).
- [43] A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater T Jim* **30**, 463 (1989).
- [44] C. Beeli, H. U. Nissen, and J. Robadey, *Phil Mag Lett* **63**, 87 (1991).
- [45] Y. Yamada, Y. Yokoyama, K. Matono, K. Fukaura, and H. Sunada, *Jpn J Appl Phys* **1** **38**, 52 (1999).
- [46] M. Bobnar *et al.*, *Phys Rev B* **85** (2012).
- [47] R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko, F. C. Laabs, M. J. Kramer, and P. C. Canfield, *Philos Mag* **84**, 1291 (2004).
- [48] D. Rau, J. L. Gavilano, S. Mushkolaj, C. Beeli, M. A. Chernikov, and H. R. Ott, *Phys Rev B* **68** (2003).
- [49] K. Fukamichi, T. Masumoto, M. Oguchi, A. Inoue, T. Goto, T. Sakakibara, and S. Todo, *J Phys F Met Phys* **16**, 1059 (1986).
- [50] J. J. Hauser, H. S. Chen, and J. V. Waszczak, *Phys Rev B* **33**, 3577 (1986).
- [51] W. W. Warren, H. S. Chen, and G. P. Espinosa, *Phys Rev B* **34**, 4902 (1986).
- [52] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama, and T. Masumoto, *Mater T Jim* **31**, 98 (1990).
- [53] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, and N. Kataoka, *Jpn J Appl Phys* **2** **27**, L2252 (1988).
- [54] R. A. Dunlap, M. E. Mchenry, V. Srinivas, D. Bahadur, and R. C. Ohandley, *Phys Rev B* **39**, 4808 (1989).
- [55] Y. Yokoyama, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mat Sci Eng a-Struct* **181**, 734 (1994).
- [56] Z. M. Stadnik and G. Stroink, *Phys Rev B* **43**, 894 (1991).
- [57] S. Nasu, M. Miglierini, and T. Kuwano, *Phys Rev B* **45**, 12778 (1992).
- [58] M. Miglierini and S. Nasu, *Mater T Jim* **34**, 178 (1993).
- [59] C. Berger, J. C. Lasjaunias, J. L. Tholence, D. Pavuna, and P. Germi, *Phys Rev B* **37**, 6525 (1988).
- [60] M. Eibschutz, M. E. Lines, H. S. Chen, J. V. Waszczak, G. Papaefthymiou, and R. B. Frankel, *Phys Rev Lett* **59**, 2443 (1987).
- [61] K. Fukamichi and T. Goto, *Sci Rep Res Tohoku A* **36**, 143 (1991).
- [62] K. Fukamichi, Y. Hattori, H. Nakane, and T. Goto, *Mater T Jim* **34**, 122 (1993).
- [63] S. Matsuo, H. Nakano, T. Ishimasa, and M. Mori, *J Phys Soc Jpn* **62**, 4044 (1993).
- [64] Z. Luo, S. Zhang, Y. Tang, and D. Zhao, *Scripta metallurgica et materialia* **28**, 1513 (1993).
- [65] A. Niikura, A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Jpn J Appl Phys* **2** **33**, L1538 (1994).
- [66] A. Niikura, A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Phil Mag Lett* **69**, 351 (1994).
- [67] A. P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Nishida, K. Tsuda, and M. Tanaka, *Phil Mag Lett* **70**, 169 (1994).

- [68] H. Takakura, M. Shiono, T. J. Sato, A. Yamamoto, and A. P. Tsai, *Phys Rev Lett* **86**, 236 (2001).
- [69] T. Ishimasa, K. Oyamada, Y. Arichika, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and K. Kato, *J Non-Cryst Solids* **334**, 167 (2004).
- [70] T. J. Sato, *Acta Crystallographica a-Foundation and Advances* **61**, 39 (2005).
- [71] T. J. Sato, H. Takakura, A. P. Tsai, and K. Shibata, *Phys Rev Lett* **81**, 2364 (1998).
- [72] S. Kashimoto, S. Matsuo, H. Nakano, T. Shimizu, and T. Ishimasa, *Solid State Commun* **109**, 63 (1999).
- [73] J. Dolinsek, Z. Jaglicic, M. A. Chernikov, I. R. Fisher, and P. C. Canfield, *Phys Rev B* **64** (2001).
- [74] I. R. Fisher, K. O. Cheon, A. F. Panchula, P. C. Canfield, M. Chernikov, H. R. Ott, and K. Dennis, *Phys Rev B* **59**, 308 (1999).
- [75] B. Charrier, B. Ouladdiaf, and D. Schmitt, *Phys Rev Lett* **78**, 4637 (1997).
- [76] Y. Hattori, K. Fukamichi, K. Suzuki, A. Niikura, A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *J Phys-Condens Mat* **7**, 4183 (1995).
- [77] Y. Hattori, A. Niikura, A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, K. Fukamichi, H. Arugakatori, and T. Goto, *J Phys-Condens Mat* **7**, 2313 (1995).
- [78] T. J. Sato, H. Takakura, A. P. Tsai, K. Ohoyama, K. Shibata, and K. H. Andersen, *Mat Sci Eng a-Struct* **294**, 481 (2000).
- [79] A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura, and T. J. Sato, *Nature* **408**, 537 (2000).
- [80] J. Q. Guo, E. Abe, and A. P. Tsai, *Phys Rev B* **62**, 14605 (2000).
- [81] C. P. Gómez and S. Lidin, *Phys Rev B* **68** (2003).
- [82] C. P. Gómez and S. Lidin, *Angew Chem Int Edit* **40**, 4037 (2001).
- [83] R. Tamura, Y. Murao, S. Takeuchi, M. Ichihara, M. Isobe, and Y. Ueda, *Jpn J Appl Phys* **2** **41**, L524 (2002).
- [84] A. Mori *et al.*, *J Phys Soc Jpn* **81** (2012).
- [85] A. I. Goldman, T. Kong, A. Kreyssig, A. Jesche, M. Ramazanoglu, K. W. Dennis, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Nat Mater* **12**, 714 (2013).
- [86] T. Kong, S. L. Budko, A. Jesche, J. McArthur, A. Kreyssig, A. I. Goldman, and P. C. Canfield, *Phys Rev B* **90** (2014).
- [87] J. Guo, E. Abe, and A. P. Tsai, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **39**, L770 (2000).
- [88] J. Q. Guo, E. Abe, and A. P. Tsai, *Phil Mag Lett* **81**, 17 (2001).
- [89] T. J. Sato, J. Q. Guo, and A. P. Tsai, *J Phys-Condens Mat* **13**, L105 (2001).
- [90] S. E. Sebastian, T. Huie, I. R. Fisher, K. W. Dennis, and M. J. Kramer, *Philos Mag* **84**, 1029 (2004).
- [91] Y. Morita and A. P. Tsai, *Jpn J Appl Phys* **47**, 7975 (2008).
- [92] J. Q. Guo and A. P. Tsai, *Phil Mag Lett* **82**, 349 (2002).
- [93] S. Iwano, K. Nishimoto, R. Tamura, and S. Takeuchi, *Philos Mag* **86**, 435 (2006).
- [94] P. Wang, Z. M. Stadnik, K. Al-Qadi, and J. Przewoznik, *J Phys-Condens Mat* **21** (2009).
- [95] S. Ibuka, K. Iida, and T. J. Sato, *J Phys-Condens Mat* **23** (2011).
- [96] Z. M. Stadnik, K. Al-Qadi, and P. Wang, *J Phys-Condens Mat* **19** (2007).
- [97] G. H. Gebresenbut, R. Tamura, D. Eklöf, and C. P. Gómez, *J Phys-Condens Mat* **25** (2013).
- [98] P. Boulet, D. Mazzone, H. Noël, P. Rogl, and R. Ferro, *J Alloy Compd* **317**, 350 (2001).

- [99] S. Kenzari, V. Demange, P. Boulet, M. C. de Weerd, J. Ledieu, J. M. Dubois, and V. Fournée, *J Phys-Condens Mat* **20** (2008).
- [100] P. Kozelj *et al.*, *Phys Rev B* **88** (2013).

2. Au-Al-Gd 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の

作製と磁性

2.1. 緒言

序論で述べたように、長距離磁気秩序を示す Tsai 型 1/1 近似結晶・準結晶の探索指針が存在せず、また、発見されている Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性はすべて調査済みであるため、新規 Tsai 型 1/1 近似結晶の探索から研究を開始した。この際、希土類元素には Gd を選択した。これは Gd には磁気異方性が存在しないため磁性の解釈が比較的容易であり、また量子化軸 \vec{j} 方向の合成スピン角運動量 \vec{S} 成分(de Gennes 因子)が希土類原子の中で最も大きいいため、磁気転移点が高く他の希土類原子と比較して測定が容易だと予想されるためである。強磁性の発現が報告された Au-SM-Gd(SM=Si, Ge, Sn)系に着目し、SM を他の元素に置換して探索したところ Au-Al-Gd 系 Tsai 型 1/1 近似結晶という新たな Tsai 型 1/1 近似結晶を発見した。詳細については結果に示すが、本系は従来の 1/1 近似結晶と異なり広い組成領域を有し、組成に伴う磁性の変化を連続的に調査することが可能であるため、Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性を系統的に調査するには格好の系である。

そこで本章ではこの Au-Al-Gd 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性の詳細な調査を通して、近似結晶及び準結晶における長距離磁気秩序の探索指針を得ることを目的とした。

2.2. 実験方法

高純度原料 Au(4N), Al(4N), Gd(3N)を秤量し、 3.0×10^{-3} Pa まで真空引きした後、Ar 雰囲気下でアーク溶解し母合金を作製した。作製した試料については構造均質化のため Ar 雰囲気下で石英管に封入し、電気炉で 1023 K, 50 h の熱処理の後、氷水中に水焼き入れを行った。

試料の相評価には粉末 X 線回折法(XRD; Rigaku MiniFlex600)及び走査型電子顕微鏡エ

エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDS; JEOL JSM-IT100)を用いた。XRD においては作製した試料の一部をアセトン中で湿式粉碎したのち、Cu K α 線源で回折パターンを取得した。

Au₇₃Al₁₃Gd₁₄の組成の試料については単結晶 X 線構造解析を行った。アーク溶解後熱処理した母合金から単結晶を取り出したのち、単結晶 X 線回折装置(SC-XRD; Rigaku VariMax DW with Saturn)を用いて、Cu K α 線源で回折パターンを取得した。回折強度データ処理には CRYSTALCLEAR プログラムの D*TREK を使用した。初期構造の決定には SHELXT^[1]を用い、WinGX プログラムの SHELXL^[2]を用いて完全行列最小二乗法で構造精密化を行った。

磁化の温度・磁場依存性の評価にあたっては試料振動型磁力計(VSM; Quantum Desing PPMS)及び超電導量子干渉磁束計(SQUID 磁束計; Quantum Desing MPMS3, MPMS-XL)を用い 2.2 K から 300 K の温度範囲、最大磁場 7 T で測定を行った。なお磁化の温度依存性の測定においては最低温度まで冷却したのち、10 mT もしくは 100 mT を印加し、昇温中の磁化を測定するゼロ磁場冷却法(ZFC)と磁場を印加した状態で最低温度まで冷却し、昇温中の磁化を測定する磁場中冷却法(FC)の 2 つの測定を行った。交流磁化測定については MPMS を用いて磁場 0.4 mT、周波数 0.1 Hz から 1000 Hz の範囲で測定を行った。比熱測定については PPMS を用い、熱緩和法で 0.5 K から 50 K の温度範囲、最大磁場 9 T の条件で測定を行った。

2.3. 実験結果及び考察

2.3.1. 粉末 X 線回折測定による相評価

図 2.3-1 に粉末 X 線回折測定の結果を示す。赤線は Tsai 型 1/1 近似結晶 Au-Si-Gd^[3]の構造を用いて計算した回折パターンである。Au_xAl_{86-x}Gd₁₄ (x=49-73) の組成範囲においてすべての回折ピークが $Im\bar{3}$ で指数付けでき、強度分布が Tsai 型 1/1 近似結晶との報告のある Au-Si-Gd と酷似していることから Au-Al-Gd 系は Au_xAl_{86-x}Gd₁₄ (x=49-73) という広い組成範囲で 1/1 近似結晶単相をとることが明らかとなった。格子定数の変化を図 2.3-1 に示す。Au 濃度の増加に伴い、格子定数が $a = 14.63 \text{ \AA}$ から 14.80 \AA まで増大することが分かった。これは

Au の原子半径(1.442 Å)^[4]が Al の原子半径(1.432 Å)^[4]より大きいことに起因すると考えられる。また, Au 濃度が 51 at. %, 53 at. %, 58 at. %, 65 at. % の点で格子定数の増加率が変化しており, 通常の固溶体を示すベガード則からは外れた挙動を示す。これは Au 濃度を上昇させた際, Al が占めるサイトに Au がランダムに置換するのではなく結晶学サイトごとに置換のしやすさが異なるためだと考えられる。この詳細については次項 2.3.2.単結晶構造解析にて言及する。

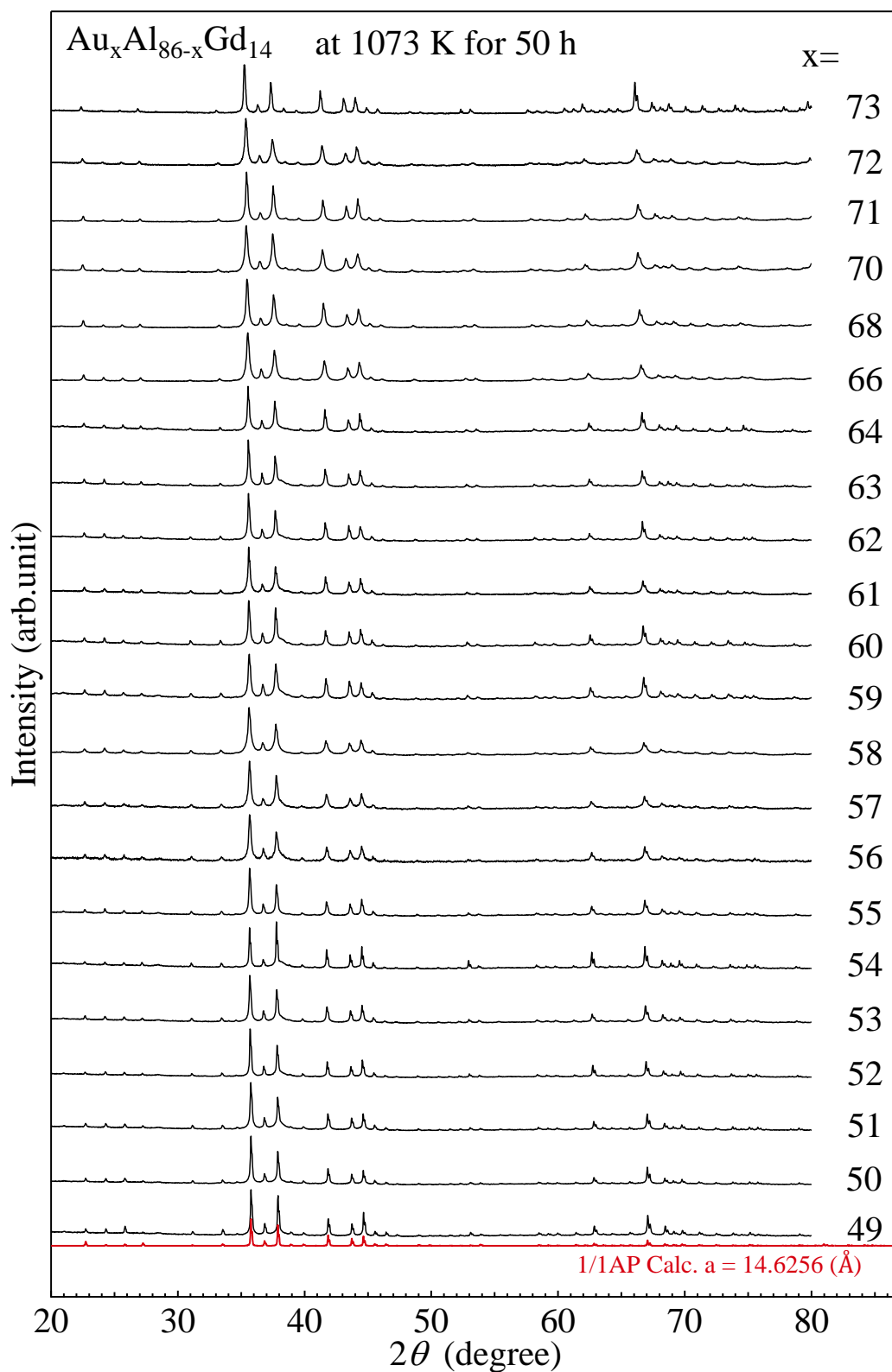


図 2.3-1 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49-73$) の粉末 X 線回折図形. 赤線は Tsai 型 1/1 近似結晶の計算値

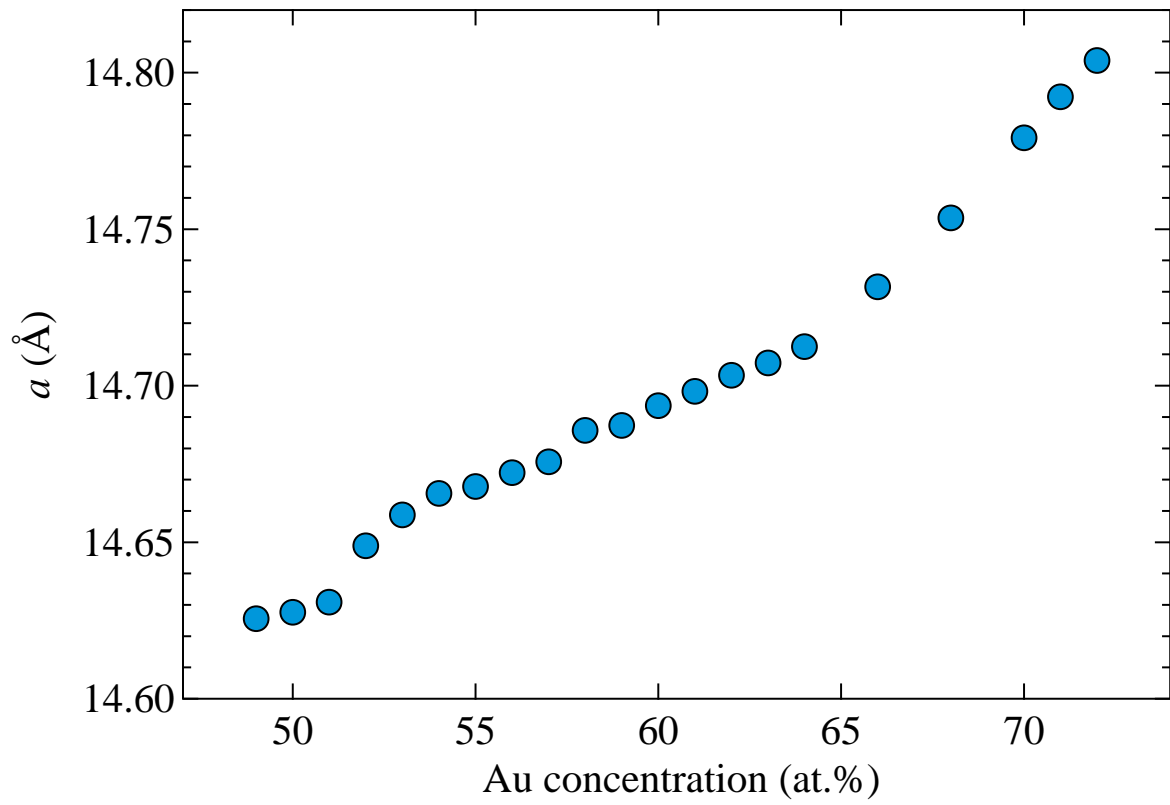


図 2.3-2 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49-73$) における Au 濃度に対する格子定数の変化

2.3.2. 単結晶構造解析

作製した試料のうち $\text{Au}_{73}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ の組成について単結晶構造解析を行った。精密化後の結晶構造データを表 2.3-1, 精密化後の構造パラメータを表 2.3-2 に示す。異方性温度因子については表 2.3-3 に示す。最終的な信頼度因子は $R1 = 2.91\%$, $wR2 = 5.99\%$, $S = 1.216$ となり、解析結果の組成は $\text{Au}_{73.3}\text{Al}_{13.5}\text{Gd}_{13.6}$ と仕込み組成とほぼ同じ結果を示している。

VESTA^[5]を用いて描画した $\text{Au}_{73}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ の結晶構造を図 2.3-3 に示す。内側から順に、正 4 面体(構造については後述), 正 12 面体, 正 20 面体, 20・12 面体, 菱形 30 面体のクラスター構造が確認でき, 典型的な Tsai 型 1/1 近似結晶の構造を有していることが判明した。なお, Tsai 型クラスターには正 4 面体の代わりに中心に 1 つの RE が存在するパターンも報告されているが $\text{Au}_{73}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ の構造においてはクラスター中心に RE は存在せず, 中心サイトは Au と Al からなる 4 面体のみで構成され, RE は正 20 面体の頂点位置のみに存在する。また, 構造解析結果ではクラスター中心の 4 面体は 3 つのサイトからなる複雑な形状を有しているが, これは正 4 面体が様々な方向を向いた平均を反映しており^[6], 正 4 面体の positional disorder が存在する Tsai 型近似結晶に見られる典型的な特徴である。

ここで Au と Al の原子位置に着目する。Au と Al の占有率はサイトによって大きく異なっており, 最外殻の菱形 30 面体の頂点位置である Au5/Al5 サイトやキュービックスイトと呼ばれる Al8 サイトのようにほとんど Al のみが占めるようなサイトもあれば Au1, Au3, Au4 サイトのように Al が入らず Au のみが占有しているサイトも存在する。したがって Au-Al-Gd 系においては Au と Al を置換した際にはサイト選択的に置換が起こることが予想され, このことが格子定数の増加率がベガード則から外れ, キンクを持つことの要因であると考えられる。

表 2.3-1 精密化後の結晶構造データ

Crystallographic data	
Nominal composition	Au ₇₃ Al ₁₃ Gd ₁₄
Refined composition	Au _{73.3} Al _{13.05} Gd _{13.6}
Molar mass (g/mol)	14904.08
Space group	Im-3 (#204)
Z	2
Unit cell <i>a</i> (Å)	14.8072(8)
Volume (Å ³)	3246.5(5)
Calculated density (Mg/m ³)	15.246
Temperature of measurement (K)	293(2)
Crystal size (mm ³)	0.108 × 0.097 × 0.012
<i>F</i> ₀₀₀	12028
Data collection	
Radiation type	Mo <i>K</i> _α
Diffractometer	Rigaku Saturn CCD
Range of θ (°)	2.751 - 30.302
Total collected reflections	15948
Independent reflections	889
Observed reflections, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	889
abs. coeff. (mm ⁻¹)	157.276
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.0536 / 0.3366
Refinement	
<i>R</i> _{int}	0.0573
No. of parameters	61
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0291
<i>wR</i> 2 (All data)	0.0599
<i>S</i>	1.216
ρ_{\max} / ρ_{\min} (Å ⁻³)	4.545 / -1.927

表 2.3-2 Au₇₃Al₁₃Gd₁₄ の結晶構造

Au ₇₃ Al ₁₃ Gd ₁₄ (Im-3, $a = 14.8072(8)$ Å, $RI = 2.91$ %)						
Site	Wyckoff position	Occ.	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Au1	48h	1	0.15447(3)	0.60826(3)	0.70082(3)	0.01777(12)
Au2/Al2	24g	0.940(4)/0.060(4)	0.26133(5)	0.5	0.59049(4)	0.0224(2)
Au3	24g	1	0	0.34892(4)	0.59468(4)	0.01724(14)
Au4	16f	1	0.34713(3)	0.65287(3)	0.65287(3)	0.02477(18)
Au5/Al5	12e	0.184(5)/0.816(5)	0	0.5	0.68888(19)	0.0161(9)
Au6	12d	1	0.09295(6)	0.5	0.5	0.0264(2)
Al8	8c	1	0.25	0.75	0.75	0.0236(17)
Au7A/Al7A	16f	0.0914(8)/0.0801(7)	0.4450(3)	0.4450(3)	0.5550(3)	0.048(3)
Au7B/Al7B	24g	0.0784(6)/0.0687(5)	0.4122(7)	0.5	0.4576(10)	0.053(3)
Au7C/Al7C	24g	0.0383(6)/0.0335(5)	0.4380(15)	0.5	0.5955(16)	0.043(5)
Gd1	24g	1	0.19739(5)	0.68493(5)	0.5	0.01430(15)

表 2.3-3 Au₇₃Al₁₃Gd₁₄ の異方性温度因子

Au ₇₃ Al ₁₃ Gd ₁₄ (Im-3, $a = 14.8072(8)$ Å, $RI = 2.91$ %)						
Site	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au1	0.01539(19)	0.01952(19)	0.01838(19)	0.00304(14)	-0.00070(13)	0.00012(14)
Au2/Al2	0.0319(4)	0.0164(3)	0.0190(3)	0	-0.0017(2)	0
Au3	0.0160(2)	0.0195(3)	0.0162(3)	0.00163(19)	0	0
Au4	0.02477(18)	0.02477(18)	0.02477(18)	0.00398(17)	-0.00398(17)	-0.00398(17)
Au5/Al5	0.0150(14)	0.0132(13)	0.0201(15)	0	0	0
Au6	0.0140(4)	0.0165(4)	0.0487(6)	0	0	0
Al8	0.0236(17)	0.0236(17)	0.0236(17)	0.006(2)	-0.006(2)	-0.006(2)
Au7A/Al7A	0.048(3)	0.048(3)	0.048(3)	0.021(2)	0.021(2)	-0.021(2)
Au7B/Al7B	0.026(5)	0.077(10)	0.057(7)	0	-0.009(5)	0
Au7C/Al7C	0.041(12)	0.041(11)	0.048(13)	0	-0.026(10)	0
Gd1	0.0144(3)	0.0145(3)	0.0139(3)	0	0	-0.0008(2)

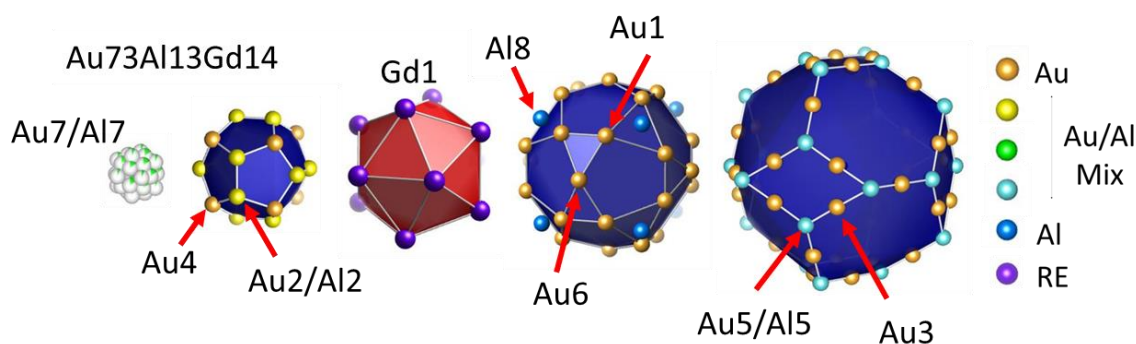


図 2.3-3 Au₇₃Al₁₃Gd₁₄ の結晶構造

2.3.3. Au-Al-Gd 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性

(1) 帯磁率の温度依存性

Tsai 型 1/1 近似結晶の単相領域とその構造が判明したため、作製した試料の磁化測定を行った。図 2.3-4 に逆帯磁率の温度依存性を示す。磁化測定を行った $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49-73$) のいずれの組成においても 50 K 以上の高温側では直線性が成り立ち、キュリーワイスの法則に良く従う。(1.6-6 式)より有効磁気モーメント μ_{eff} と常磁性キュリー温度を求めた結果を表に示す。有効磁気モーメント μ_{eff} の値は $7.80\sim 8.17 \mu_B$ の範囲に収まっており、 Gd^{3+} の基底状態 ($^8S_{7/2}$) $7.94 \mu_B$ とよく一致する。このことからいずれの組成においても Gd^{3+} のスピンは正 20 面体の頂点位置に局在していることが分かる。図 2.3-5 に常磁性キュリー温度 θ_p の Au 濃度依存性を示す。Au 濃度の増加に伴い常磁性キュリー温度が負から正に転じ、Au64.at%付近で極大を伴ってその後 0 に向かって減少するという Au 濃度によって振動する振る舞いが観測された。常磁性キュリー温度 θ_p はスピン間の平均的な相互作用を表す値であり、値が正であればスピン間には強磁性的、負であれば反強磁性的な相互作用が働くことを示している。したがってこの結果は Au 濃度の増加に伴い、スピン間の平均的な相互作用が反強磁性的から強磁性的に連続的に変化することを示している。この常磁性キュリー温度 θ_p が正負に振動する振る舞いの観測は Tsai 型 1/1 近似結晶のスピン間に働く相互作用が RKKY 相互作用であることの直接的な証明であり、組成制御によりスピン間の平均的な相互作用を負から正まで連続的に変化させることが可能であることを示している。

次の項目 2.3.3 (2)~(4)ではスピン間の相互作用と磁気基底状態の関係を磁化測定、比熱測定により調査した結果を示す。

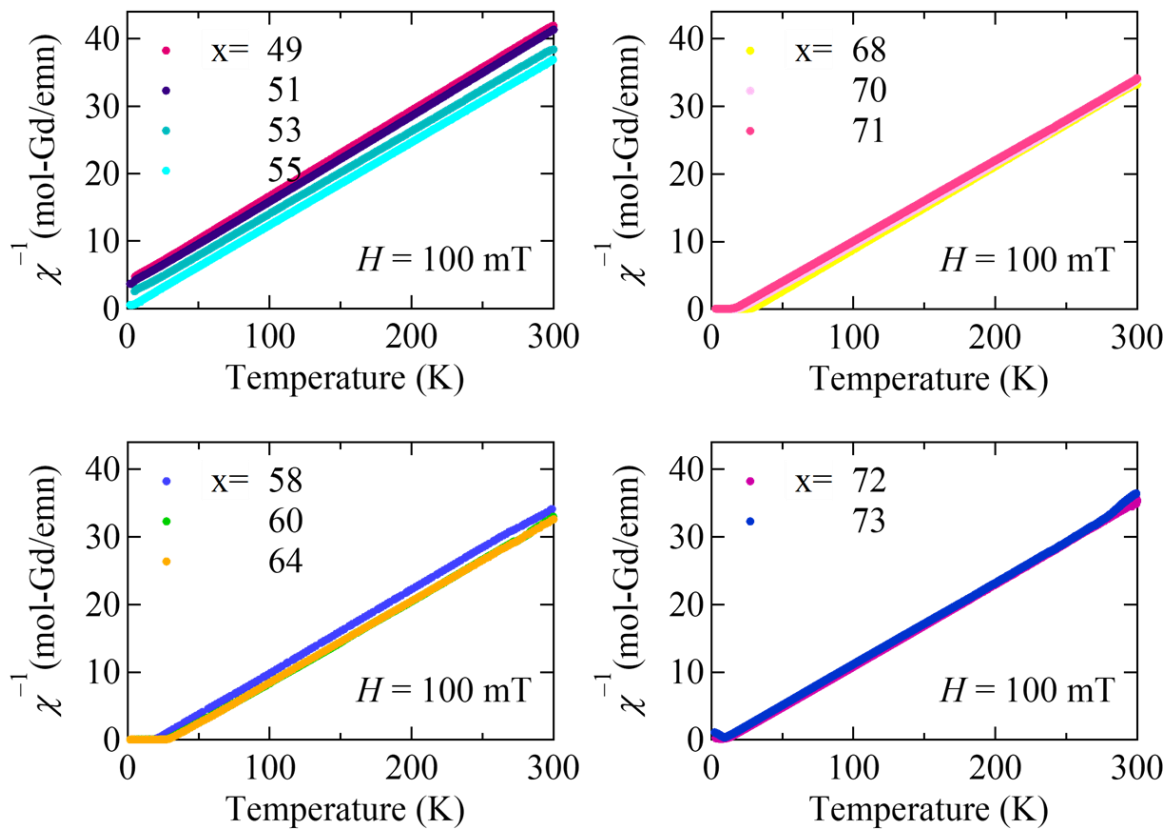


図 2.3-4 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49-73$) の逆帯磁率の温度依存性

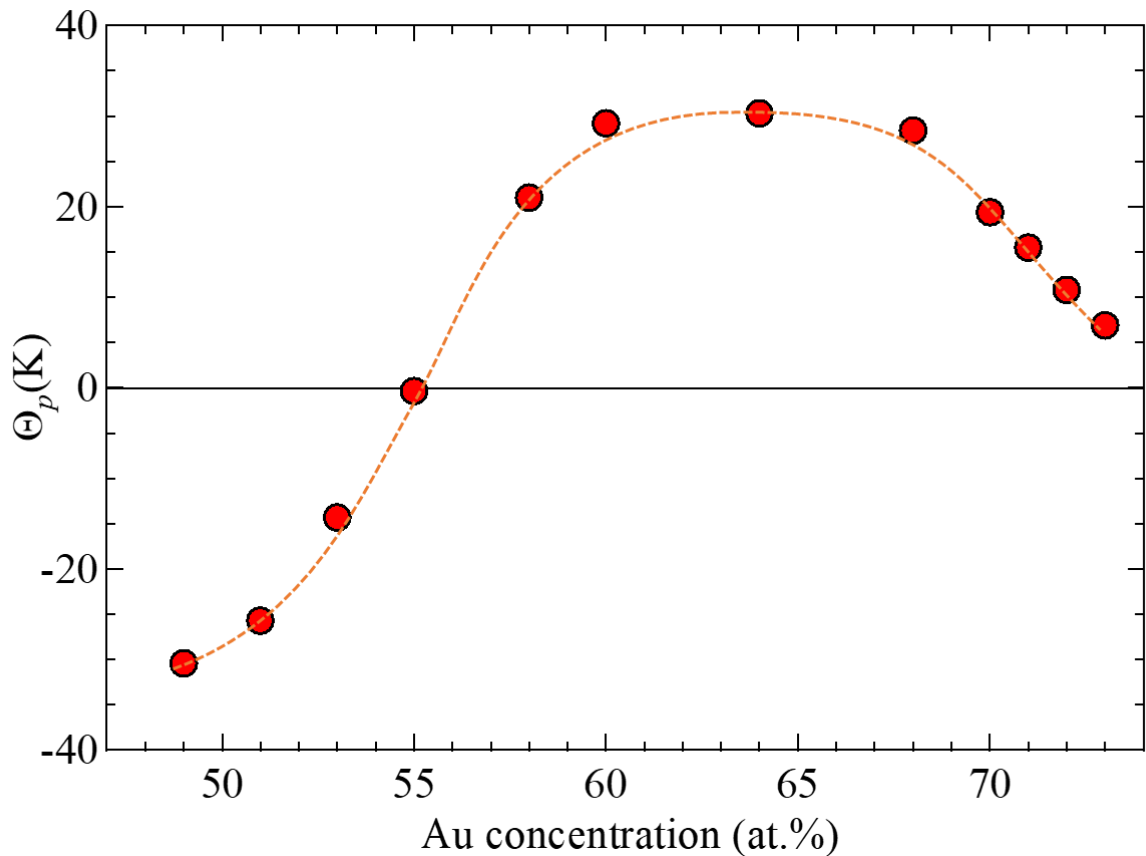


図 2.3-5 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49-73$) における常磁性キュリー温度の Au 濃度依存性

(2) $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49, 51, 53, 55$) の磁性

本項目では常磁性キュリー温度が負からゼロの値を示す、 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49, 51, 53, 55$) の磁気基底状態を調査した結果について述べる。初めに $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49, 51$) について帯磁率の温度依存性及び比熱の温度依存性(内挿図)を測定した結果を図 2.3-6 に示す。 $x=49, 51$ の組成ではそれぞれ 2.6 K, 3.0 K で冷却過程(FC:磁場中冷却, ZFC:ゼロ磁場冷却)に応じた磁化率の分岐が見られることが分かった。図 2.3-6 の挿入図に示す比熱測定の結果を見ると磁化率の分岐点で比熱のとびは見られない。この結果は磁化率に見られるカスプが磁気相転移ではないことを示している。図 2.3-7 に交流磁化率の温度依存性を示す。交流磁化測定の結果、周波数の増大に伴い、磁化率のカスプが高温側にシフトする様子がとらえられた。これらの特徴はスピングラスの特徴と一致しており、 $x=49, 51$ で発現する磁性はス

ピングラスであることが明らかとなった。AuxAl_{86-x}Gd₁₄ (x=53, 55)について帯磁率の温度依存性を測定した結果を図 2.3-8 に示す。x=3.5 K, 3.6 K で磁化率の分岐がみられ、AuxAl_{86-x}Gd₁₄ (x=49, 51)同様にスピングラスに特徴的な磁化挙動を示す。したがって、AuxAl_{86-x}Gd₁₄ (x=49-55)の磁気基底状態はいずれも長距離の磁気オーダーを示さず、スピングラスであることが明らかとなった。スピングラスの発現の原因となる乱れの起源としては Au と Al のミックスサイトによる chemical disorder, もしくは中心の四面体サイトの positional disorder の寄与が考えられるがどの disorder の影響が強く働いているかについては今後の研究課題である。

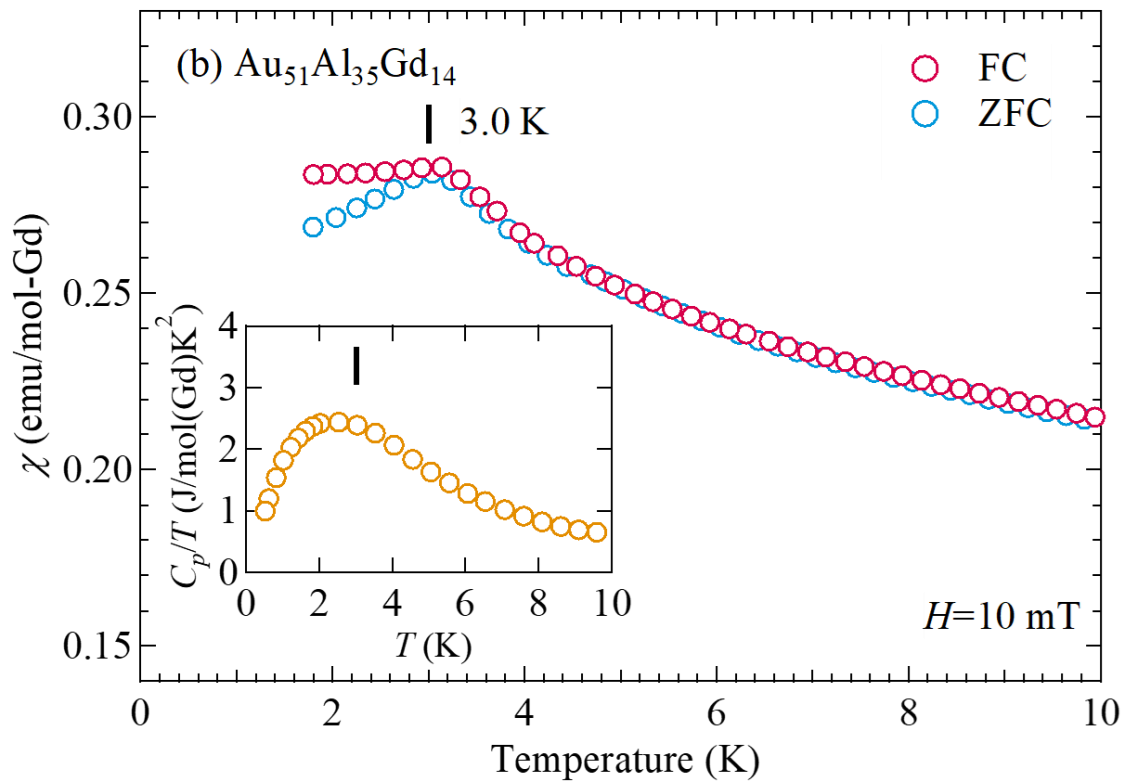
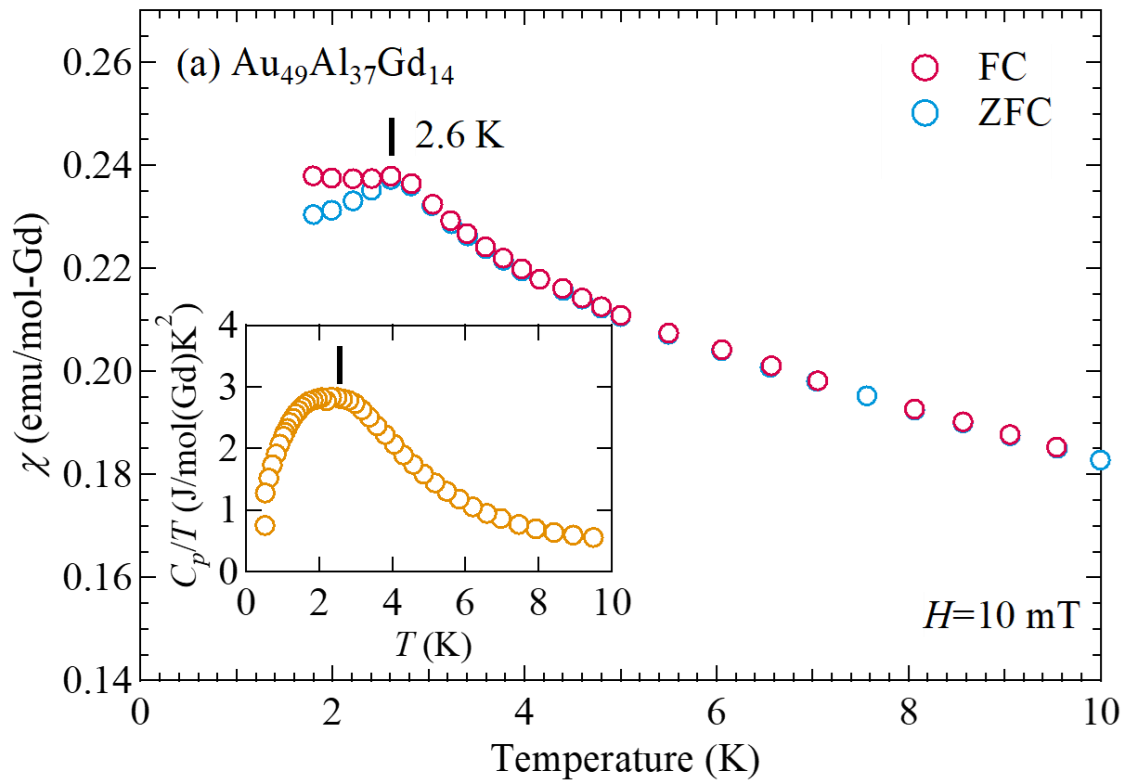


図 2.3-6 磁化率の温度依存性(a) $\text{Au}_{49}\text{Al}_{37}\text{Gd}_{14}$ (b) $\text{Au}_{51}\text{Al}_{35}\text{Gd}_{14}$ と比熱の温度依存性(挿入図)
 FC は磁場中冷却, ZFC はゼロ磁場冷却を示す.

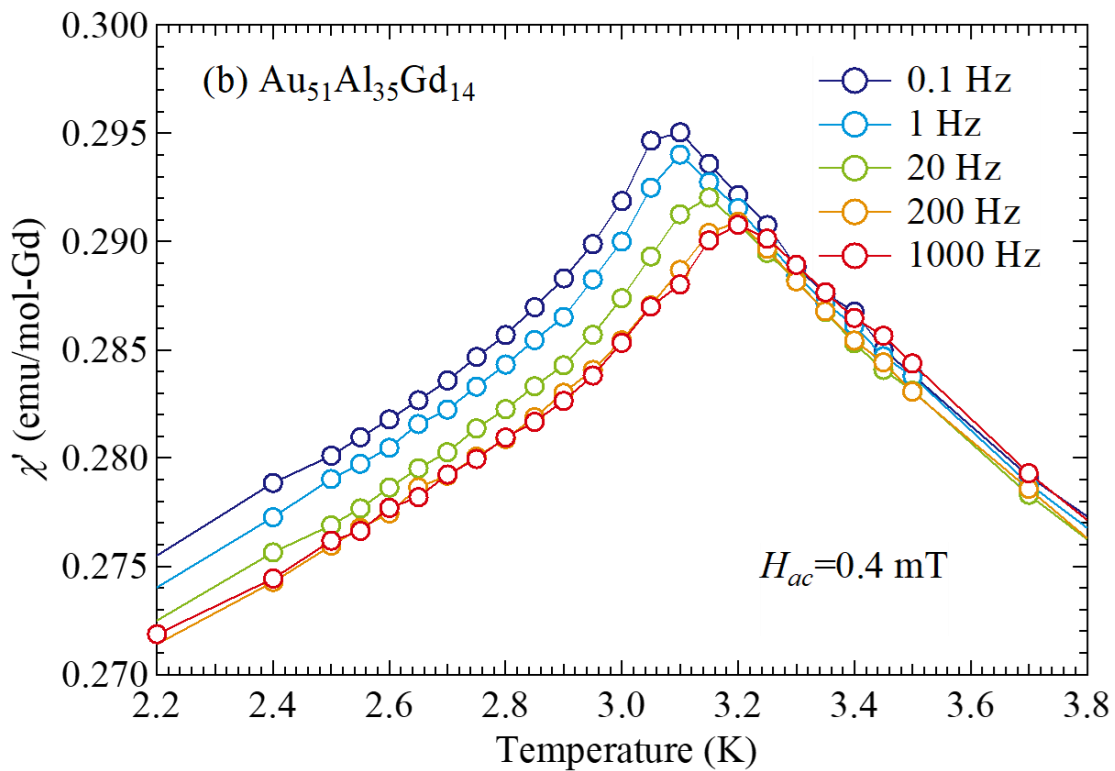
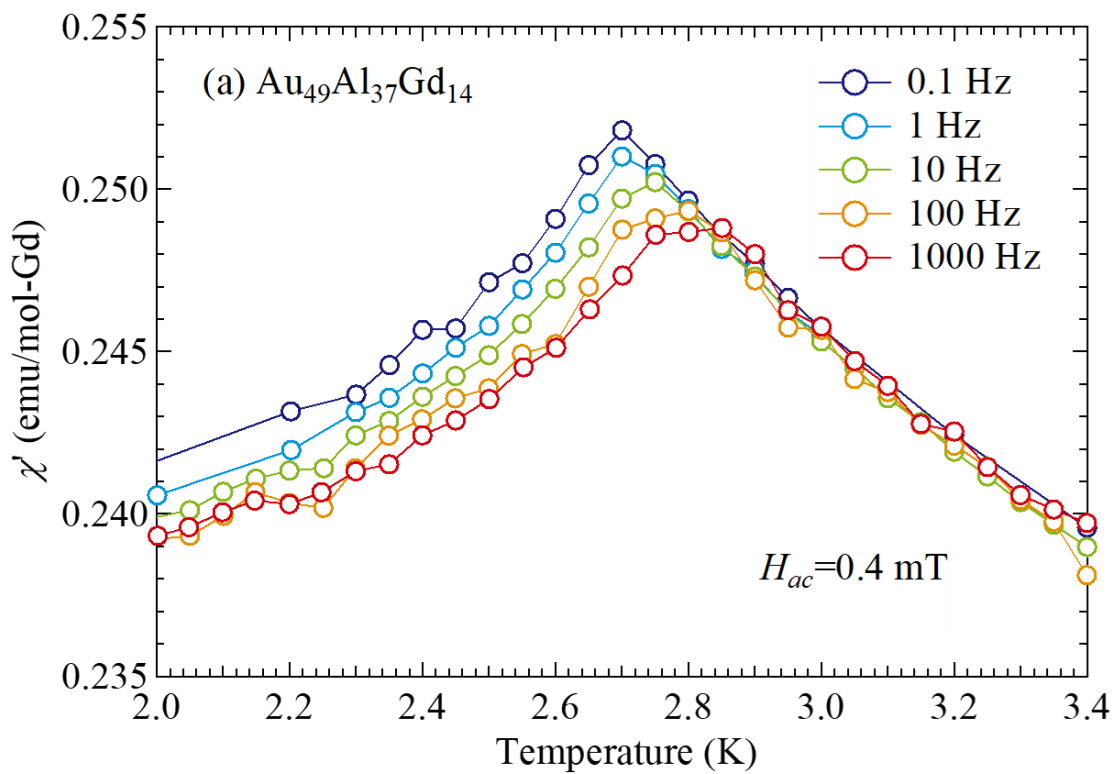


図 2.3-7 交流磁化率の温度依存性(a) $\text{Au}_{49}\text{Al}_{37}\text{Gd}_{14}$ (b) $\text{Au}_{51}\text{Al}_{35}\text{Gd}_{14}$

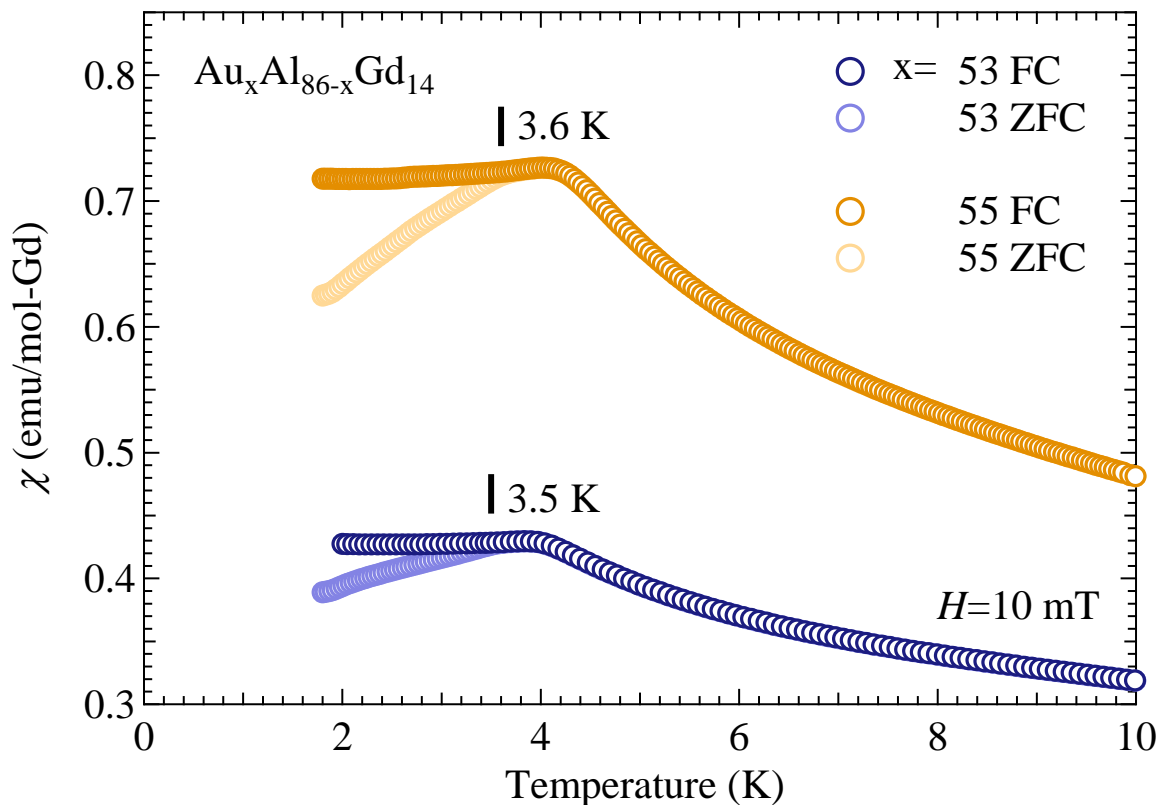


図 2.3-8 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=53, 55$) における磁化率の温度依存性

(3) $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=58, 64, 70$) の磁性

次に常磁性キュリー温度が正の値となる, $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=58, 64, 70$) の磁気基底状態を調査した結果を示す. 初めに $\text{Au}_{64}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ の帯磁率の温度依存性および 2 K における磁化の磁場依存性(内挿図)を図 2.3-9 に示す. 帯磁率には 27.6 K で磁化率に明瞭なとびがみられ, 2 K における測定では磁場の印加によって磁化の値が速やかに飽和する振る舞いが観測された, Gd 1 mol あたりの飽和磁化の値は $7\mu_B$ となり, この値は Hund の法則から導かれる Gd^{3+} の理論値 $7\mu_B$ と一致することから, $\text{Au}_{64}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ の組成では強磁性が発現することが明らかとなった. $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=58, 70$) における磁化率の温度依存性を図 2.3-10 に示す. $\text{Au}_{64}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ 同様にそれぞれ 17.1 K, 10.8 K で磁化率に明瞭なとびがみられ, こちらも強磁性が発現していることが分かった. 上記より, $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=58, 64, 70$) においては強磁性が発現することが明らかとなった.

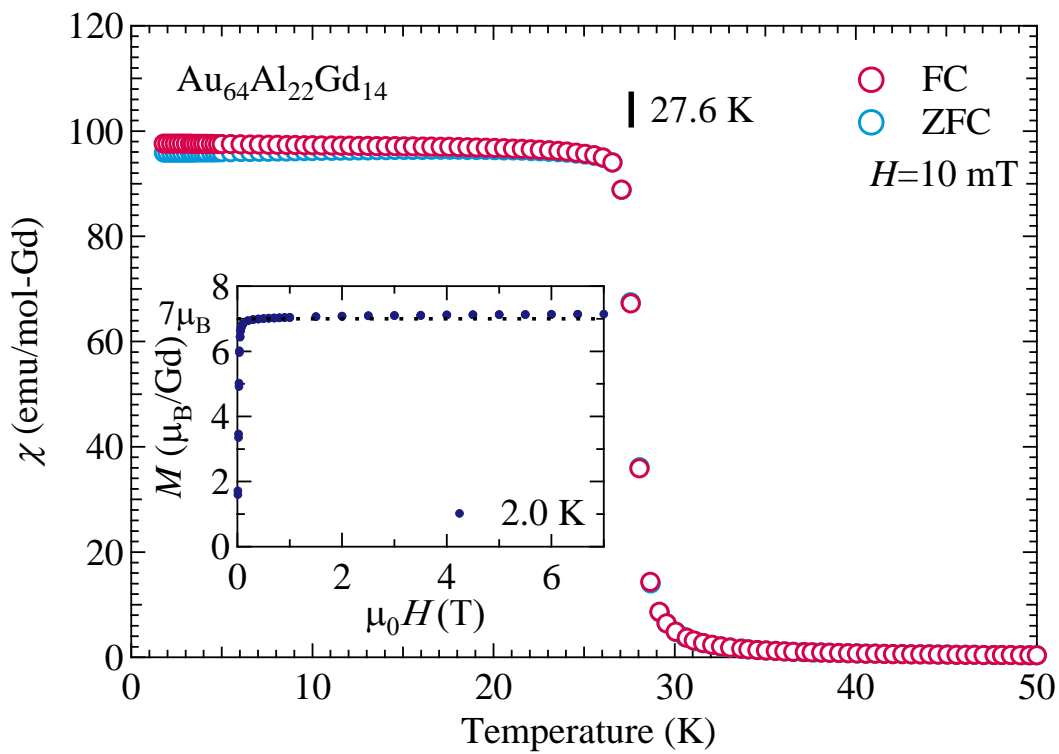


図 2.3-9 $\text{Au}_{64}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ における磁化率の温度依存性
 挿入図は 2.0 K での磁化の磁場依存性

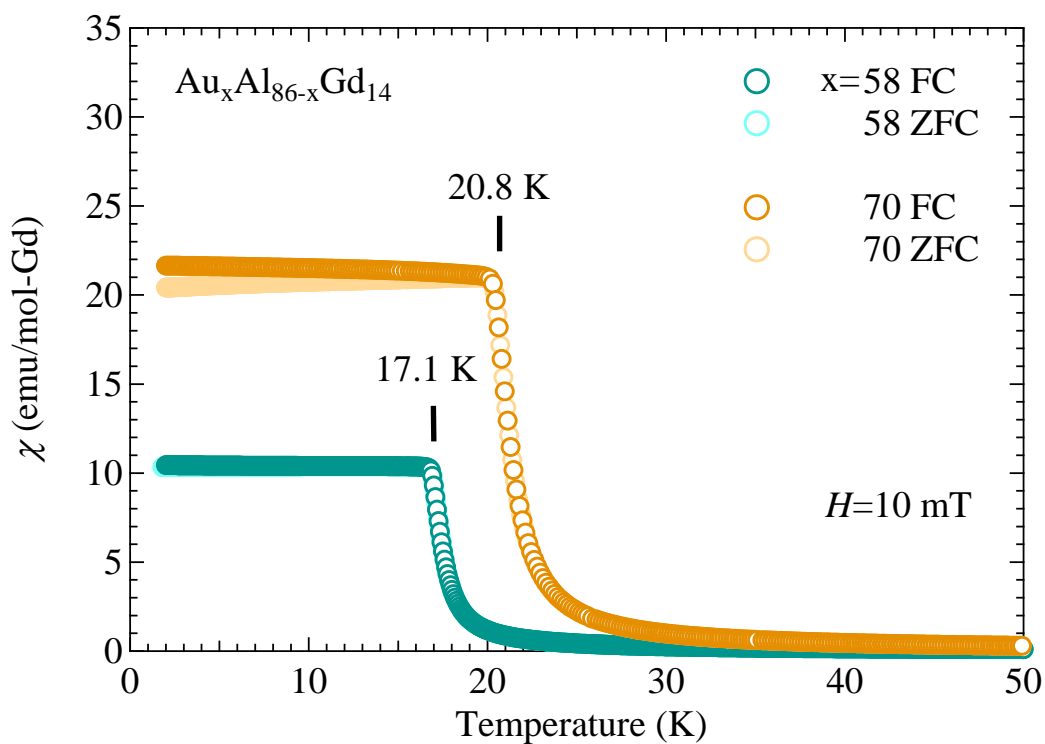


図 2.3-10 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=58, 70$) における磁化率の温度依存性

(4) $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=73$)の磁性

最後に単相領域の端(Au rich 側)の組成, $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=73$)における帯磁率の温度依存性を図 2.3-11 に示す. $x=73$ の組成では ZFC, FC ともに 9.4 K で明瞭なカスプを示すことが判明した. ZFC と FC の磁化挙動は一致しており, スピングラスのような振る舞いは見られない. 図 2.3-12 に比熱の温度依存性を示す. 比熱に 9.4 K で明瞭なとびがみられ, この温度は磁化率のカスプがみられた温度と一致する. この結果は 9.4K の磁化率のカスプが磁気相転移であることを示している.

磁化率の磁場依存性を図 2.3-13 に示す. 転移点 9.4 K 以下の温度である 2.5 K, 5 K, 8 K の磁化過程において明瞭なフロップが確認された. このフロップは 2.5 K, 5 K, 8 K と温度が上がるにつれて 0.57 T, 0.47 T, 0.30 T と低磁場側にシフトしており, 以上の実験事実 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=73$) では反強磁性が発現することを示している. この反強磁性は, 最初に発見された Cd-RE 系の近似結晶や通常の反強磁性とは異なり, 常磁性キュリー温度は 6.9 K と正の値を示しており, スピンのネットの相互作用は強磁性的であるにも関わらず反強磁性が実現しているという特徴がある. これは強磁性的な相互作用と反強磁性的な相互作用が共存していることを示しており, どのような磁気構造が実現しているかに興味もたれるが, Gd が中性子の良い吸収体であり, 中性子磁気構造解析が困難であることから, どのように磁気構造を決定するかは今後の研究課題である.

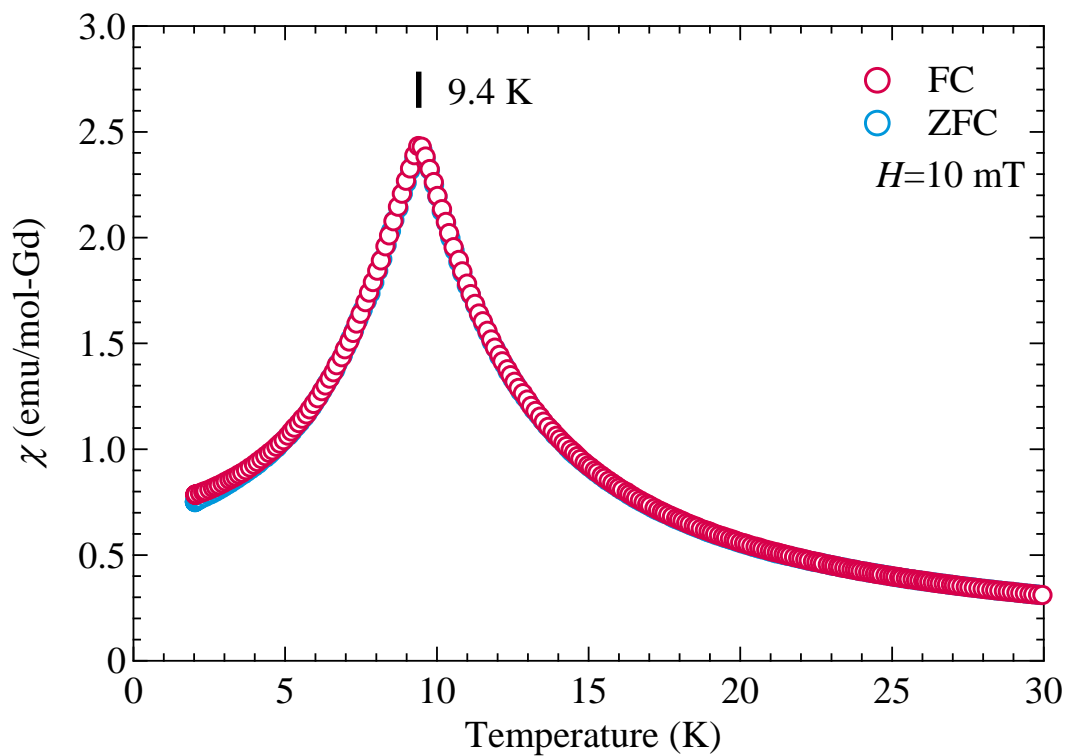


図 2.3-11 $\text{Au}_{73}\text{Al}_{13}\text{Gd}_{14}$ における磁化率の温度依存性

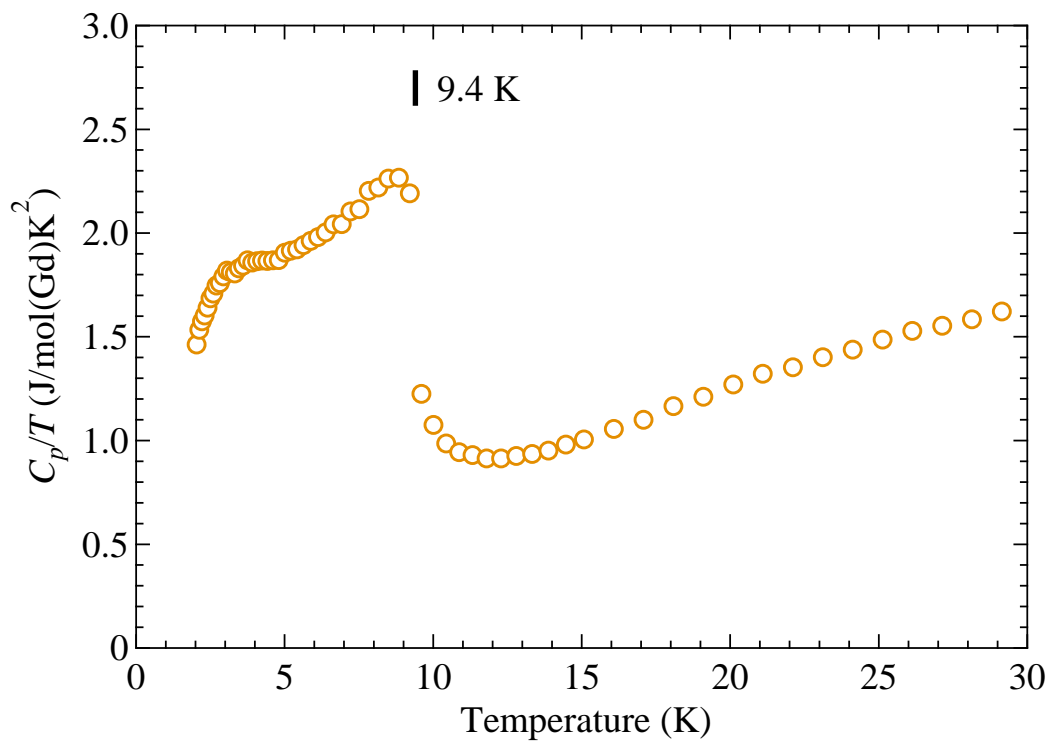


図 2.3-12 $\text{Au}_{73}\text{Al}_{13}\text{Gd}_{14}$ における比熱の温度依存性

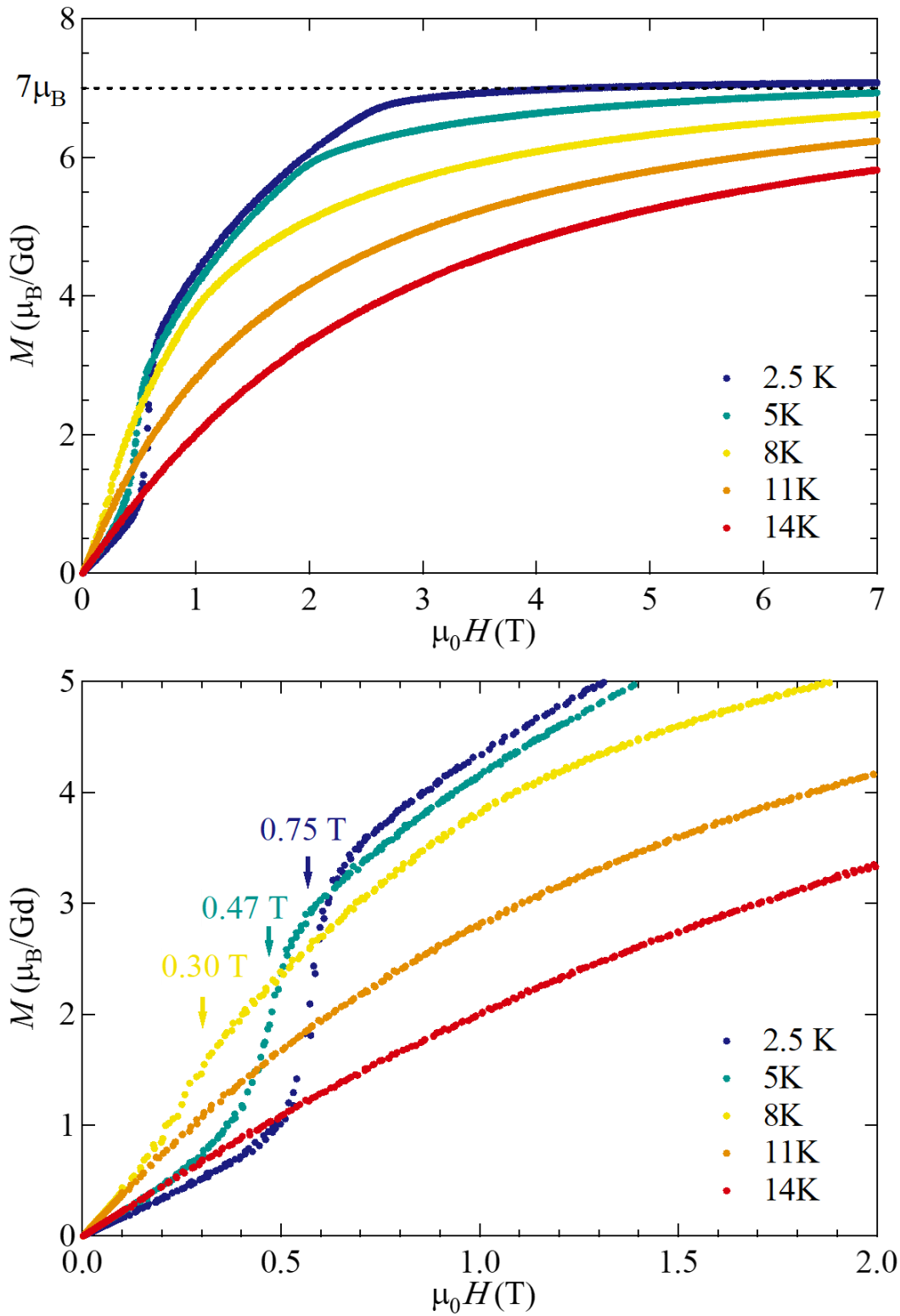


図 2.3-13 $\text{Au}_{73}\text{Al}_{13}\text{Gd}_{14}$ の磁化率の磁場依存性
下段は低磁場側の拡大図

(5)常磁性キュリー温度とマクロ磁性

上述の磁気基底状態の調査結果を Au 濃度依存性として図示したものを図 2.3-14 に示す。Au 濃度の増加に従い、常磁性キュリー温度 θ_p が負の領域ではスピングラス、負から正に転じると強磁性、そして Au64.at%付近で極大を伴ってその後 0 に向かって減少し、単相領域の端で反強磁性が発現することが明らかとなった。

この Au 濃度に伴う常磁性キュリー温度 θ_p の振動の要因について考察する。RKKY 相互作用は、序章(1.6-4)式が示すように Fermi 波数 k_F とスピン間距離に依存して強磁性・反強磁性に振動する関数で表される。Au 濃度の変化が Fermi 準位近傍のバンド構造や結晶構造に大きな変化をもたらさないと仮定すると、Au 濃度の増加は 3 価の Al を 1 価の Au で置換することに対応するので平均価電子数 e/a は減少し、フェルミ波数 k_F は小さくなる。また同時に Au 濃度の増加によって格子定数が増大するのでスピン間距離は増大する。したがって実験で観測された Au 濃度の変化に伴う常磁性キュリー温度の振動は Fermi 波数 k_F もしくは希土類の原子間距離の変化に伴うスピン間相互作用の振動を見ているものと考えられる。

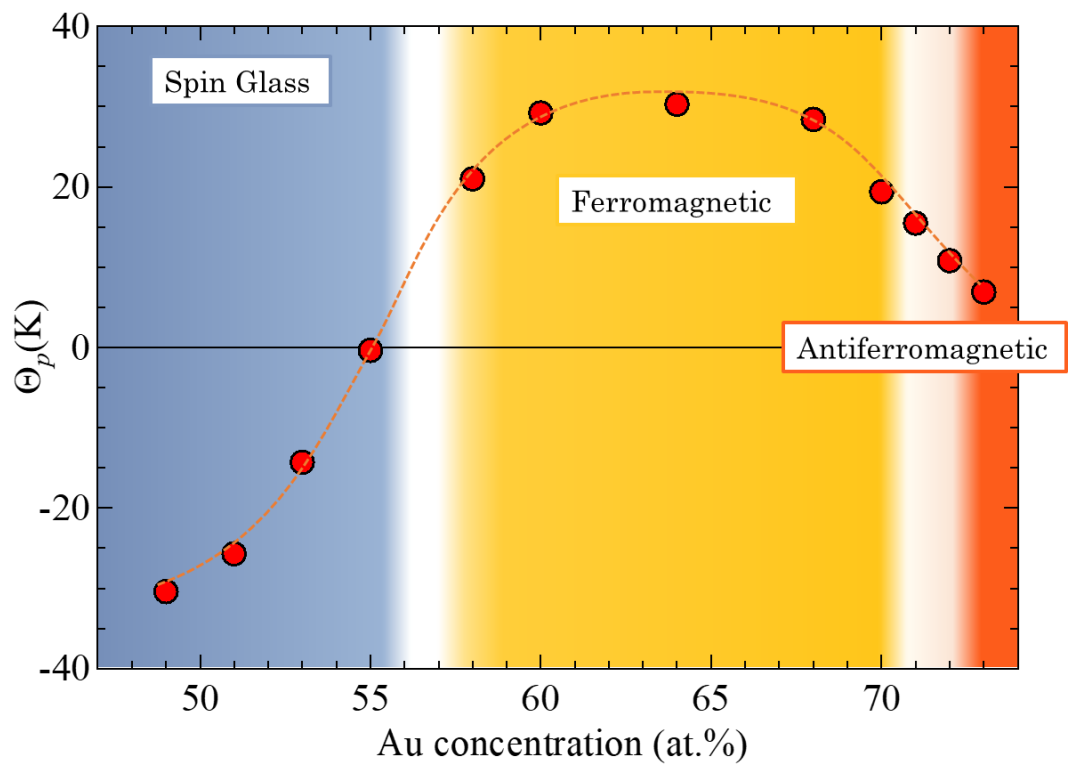


図 2.3-14 Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶における常磁性キュリー温度 Θ_p 及び磁気基底状態の Au 濃度依存性

表 2.3-4 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=49-73$)における格子定数 a ,常磁性キュリー温度 Θ_p ,スピン凍結温度 T_f ,キュリー温度 T_c ,ネール温度 T_N ,有効磁気モーメント μ_{eff}

Au concentration (at.%)	Lattice constant a (Å)	Θ_p (K)	T_f (K)	T_c (K)	T_N (K)	μ_{eff} (μ_B)
49	14.6256(2)	-30.4	2.61	-	-	7.91
50	14.6276(1)	-	-	-	-	-
51	14.6309(2)	-25.7	3.04	-	-	7.94
52	14.6489(2)	-	-	-	-	-
53	14.6587(2)	-14.3	-	-	-	8.08
54	14.6656(2)	-	-	-	-	-
55	14.6678(2)	-0.35	-	-	-	8.06
56	14.6722(4)	-	-	-	-	-
57	14.6757(3)	-	-	-	-	-
58	14.6857(3)	21.0	-	19.3	-	7.97
59	14.6873(3)	-	-	-	-	-
60	14.6936(2)	29.2	-	27.5	-	7.80
61	14.6982(3)	-	-	-	-	-
62	14.7033(2)	-	-	-	-	-
63	14.7073(2)	-	-	-	-	-
64	14.7125(2)	30.3	-	27.6	-	8.12
66	14.7316(3)	-	-	-	-	-
68	14.7536(4)	28.4	-	27.0	-	8.06
70	14.7792(4)	19.4	-	19.6	-	-
71	14.7923(3)	15.5	-	15.8	-	-
72	14.8039(4)	10.8	-	10.0	-	8.14
73	14.8244(2)	6.9	-	-	9.2	8.14

2.4. 結言

Au-Al-Gd 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の単相域を調査した結果, $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($X=49-73$) の広い Au 濃度範囲で 1/1 近似結晶単相が得られることを突き止めた. Au の価電子数は 1 価, Al の価電子数は 3 価であることから, このことは本近似結晶が広い平均価電子数(e/a)にわたって安定に存在していることを示している. 次に磁化率の温度依存性を測定し, キュリー・ワイス則より常磁性キュリー温度 θ_p を求めたところ, Au 濃度の増加に伴いスピン間の平均的な相互作用が負から正に振動する様子を明らかにした. これは 1/1 近似結晶において RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)振動の様子をとらえた初の結果でもあり, 組成制御によりスピン間の平均的な相互作用を負から正まで大きく変化させることが可能であることを示している. さらに, 直流・交流磁化測定および比熱測定を行った結果, Au 濃度の増加に伴い, 系の磁気基底状態がスピングラス相-強磁性相-反強磁性相と多様な変化を示すことを突き止めた. これは 1/1 近似結晶において, スピン間の相互作用の変動に伴う磁性の変化を連続的にとらえた初の結果であり, 非磁性元素の組成を調整することによって磁性を精密に制御できることを示す結果である.

2.5. 参考文献

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica a-Foundation and Advances* **71**, 3 (2015).
- [2] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica a-Foundation and Advances* **71**, S9 (2015).
- [3] G. H. Gebresenbut, R. Tamura, D. Eklöf, and C. P. Gómez, *J Phys-Condens Mat* **25** (2013).
- [4] W. B. Pearson, *Wiley-Inter-science* **135** (1972).
- [5] K. Momma and F. Izumi, *J Appl Crystallogr* **44**, 1272 (2011).
- [6] C. P. Gómez and S. Lidin, *Phys Rev B* **68** (2003).

3. Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)系 Tsai 型 1/1 近似結晶の作製と磁性

3.1. 緒言

前章では, Au-Al-Gd 系 Tsai 型 1/1 近似結晶において Au 濃度の増加に伴う磁気モーメント間の相互作用と磁気基底状態の変化をとらえることに成功した. そこで本章では半金属元素 SM を Al から同族の Ga, In に置換した Au-SM-Gd(SM=Ga,In)系及び, RE を Gd から Tb に変えた Au-SM-Tb(SM=Al, Ga, In)系の探索を行い, その磁性を評価することで Tsai 型準結晶・近似結晶一般における磁性の統一的解釈を試みることを目的とした.

3.2. 実験方法

高純度原料 Au(4N), Al(4N), Ga(6N), In(3N), Gd(3N), Tb(3N)を所定の割合で秤量し, 3.0×10^{-3} Pa まで真空引きした後, Ar 雰囲気下でアーク溶解し母合金を作製した. 作製した試料については構造均質化のため Ar 雰囲気下で石英管に封入し, 電気炉で熱処理の後, 氷水中に水焼き入れを行った. 熱処理条件については表 3.2-1 に記載した.

試料の相評価には粉末 X 線回折法(XRD; Rigaku MiniFlex600)及び走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDS; JEOL JSM-IT100)を用いた. XRD 測定においては作製した試料の一部をアセトン中で湿式粉碎したのち, $\text{CuK}\alpha$ 線源で回折パターンを取得した.

磁化の温度・磁場依存性の評価にあたっては試料振動型磁力計(VSM; Quantum Desing PPMS)及び超電導量子干渉磁束計(SQUID 磁束計; Quantum Desing MPMS3, MPMS-XL)を用い 1.8 K から 300 K の温度範囲, 最大磁場 7 T で測定を行った. なお磁化の温度依存性の測定においては最低温度まで冷却したのち, 10 mT もしくは 100 mT を印加し, ゼロ磁場冷却法(ZFC)と磁場中冷却法(FC)の 2 つの測定を行った. 比熱測定については PPMS を用い, 熱緩和法で 0.5 K から 50 K の温度範囲で測定を行った.

表 3.2-1 Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)の熱処理条件

sample	Heat Treatment Condition
Au-Al-Tb	1073 K, 50 h
Au-Ga-Gd	973 K, 50 h
Au-Ga-Tb	973 K, 50 h
Au-In-Gd	823 K, 72 h
Au-In-Tb	823 K, 72 h

3.3. 実験結果及び考察

3.3.1. 粉末 X 線回折測定による相評価

図 3-1 に $Au_xAl_{86-x}Tb_{14}$ ($x=49-72$)の粉末 X 線回折図形を示す。赤線は第 2 章で構造解析を行った $Au_{73}Al_{16}Gd_{14}$ Tsai 型 1/1 近似結晶の構造から計算した回折ピークである。Au-Al-Tb 系における Tsai 型 1/1 近似結晶の単相領域は Au-Al-Gd 系とほぼ同程度であり、広い単相領域を持つことが明らかとなった。図 3-2 に $Au_xGa_{86-x}Gd_{14}$ ($x=42-70$)、図 3-4 に $Au_xGa_{86-x}Tb_{14}$ ($x=41-69$)の粉末 X 線回折図形を示す。Au-Ga-RE (RE=Gd,Tb)系は Au-Al-RE (RE=Gd,Tb)系より Au-pour 側にさらに広い単相領域を持ち、Au と Ga は 30 at%近く置換が可能である。一方、半金族 SM に In を選択した Au-In-RE (RE=Gd,Tb)系の場合、 $Au_{47}In_{38}RE_{14}$ (RE=Gd,Tb)の組成でのみ 1/1 近似結晶の単相が得られ、Au-SM-RE (SM=Al,Ga ;RE=Gd,Tb)のような広い単相領域をもたないことが明らかとなった。これについては Au と In の原子サイズの違いが要因の一つと考えられる。近似結晶・準結晶が生成するためには正 20 面体クラスターを形成する幾何学条件を満たす必要があり、構成元素間の原子半径比が準結晶形成に寄与すると考えられている^[1]。実際に、原子サイズ因子を $\delta_{A/B} = (r_A - r_B)/r_A$ として、Cd-Yb Tsai 型準結晶の Cd に対して Mg を置換した Cd-Mg-Yb の実験^[2]と Zn-Sc Tsai 型 1/1 近似結晶の Zn に対して Mg を置換した Zn-Mg-Sc の実験^[3]を比較すると、 $\delta_{Mg/Cd} = 2\%$ の Cd-Mg-Yb では Cd に対して Mg が 60%固溶するのに対し、 $\delta_{Mg/Zn} = 13\%$ の Zn-Mg-Sc では Mg は 5%しか置換しない。今回の実験において広い単相領域を得られた Au-Al-RE(RE=Gd,Tb)と Au-Ga-

RE(RE=Gd,Tb)については $\delta_{Al/Au}$, $\delta_{Ga/Au}$ はいずれも 1%以下であるのに対し, Au-In-RE (RE =Gd,Tb) の場合は $\delta_{Au/In}$ は 13%と Zn-Mg-Sc 並みの違いとなっており, この原子サイズの差が単相領域の広さの違いに寄与していると思われる.

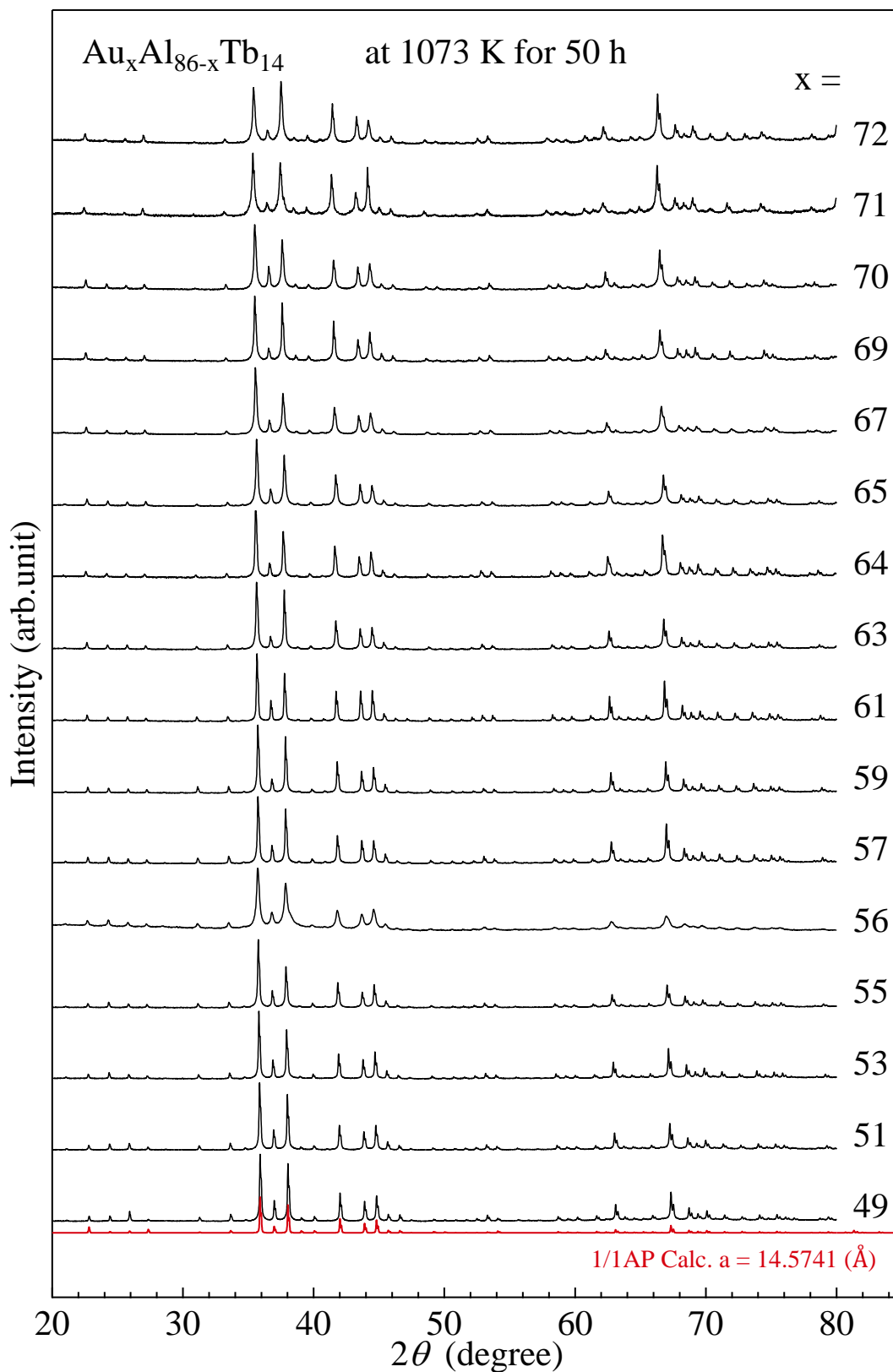


図 3.3-1 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($X=49-72$) の粉末 X 線回折図形

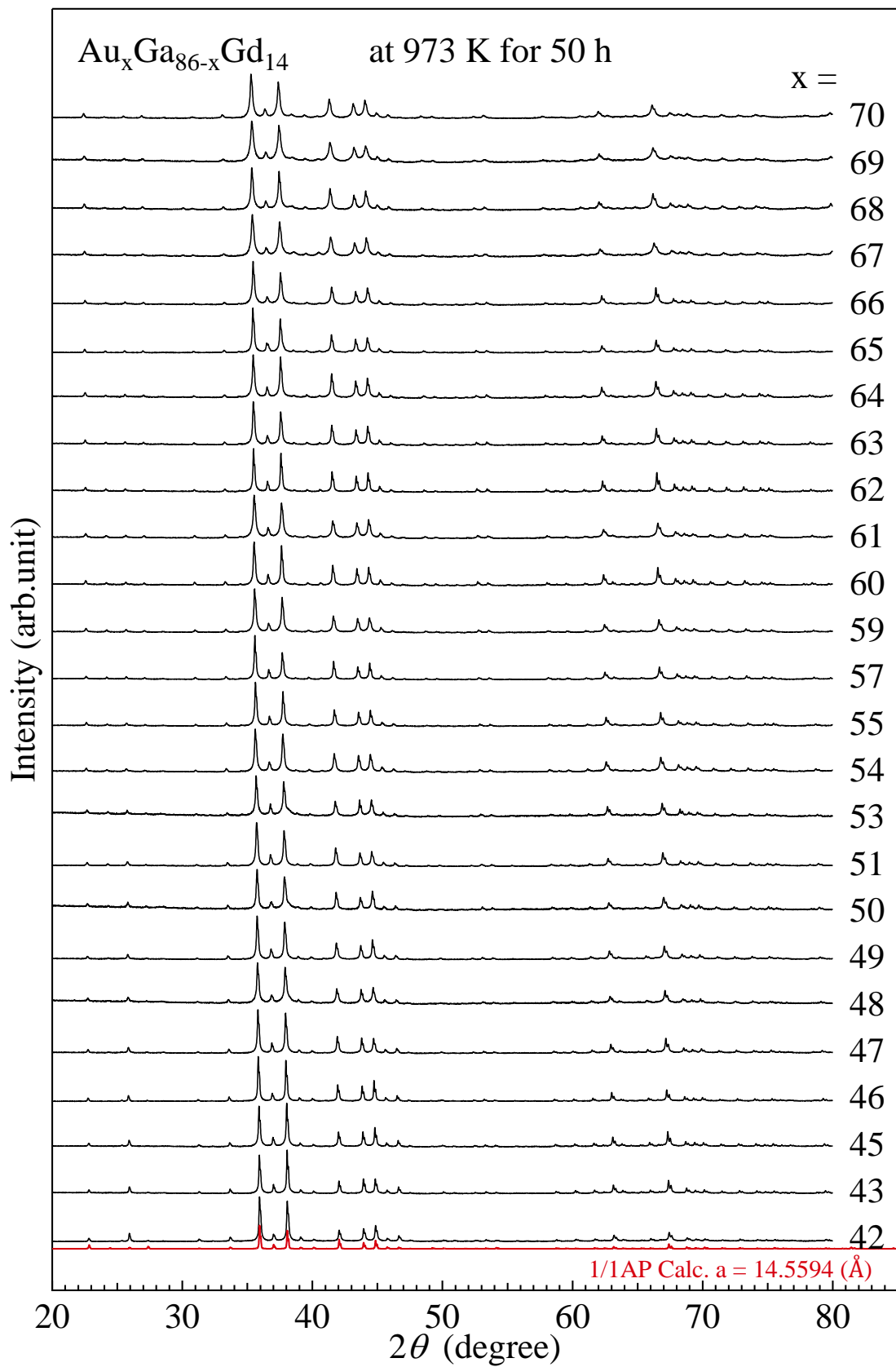


図 3.3-2 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=42-70$) の粉末 X 線回折図形

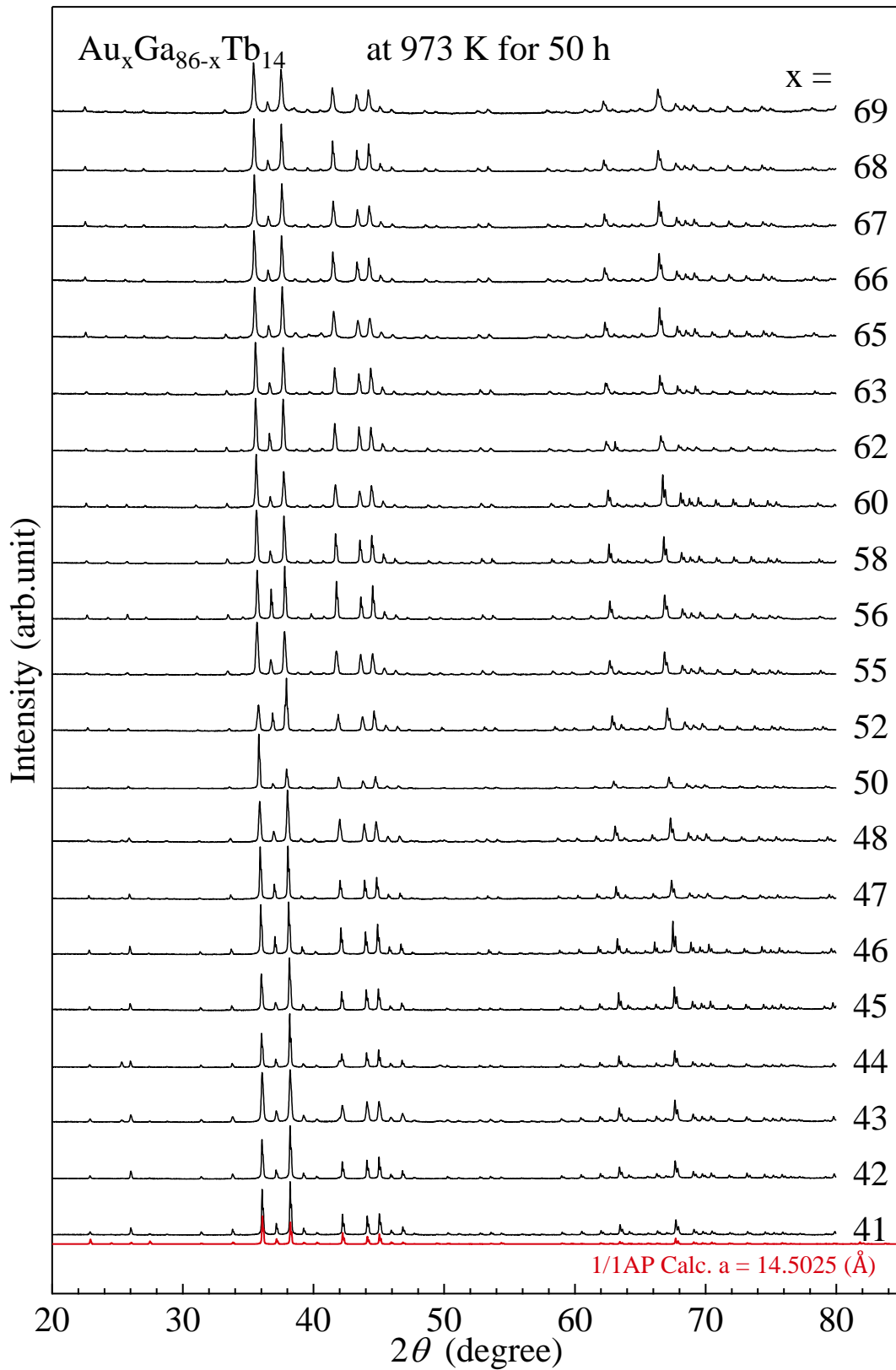


図 3.3-3 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ (x=41-69) の粉末 X 線回折図形

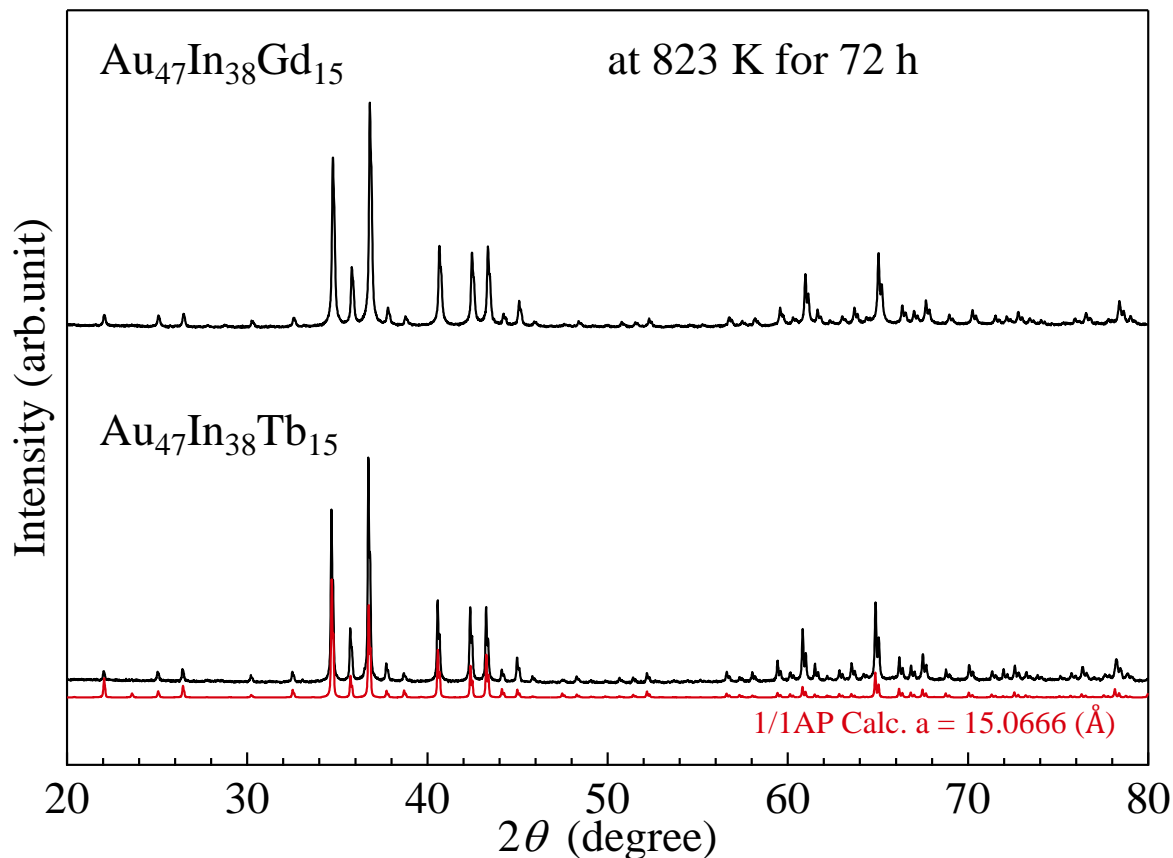


図 3.3-4 $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ 及び $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Tb}_{14}$ の粉末 X 線回折図形

これらの粉末 X 線回折測定の結果から格子定数を計算した結果を表 3.3-1 に、格子定数の Au 濃度依存性をプロットしたものを図 3.3-5 に示す。比較のために第 2 章で述べた Au-Al-Gd 系の結果も図にのせてある。Au-SM-RE (SM=Al, Ga; RE=Tb) 系については Au-Al-Gd 系同様、Au 濃度の増加に伴い格子定数が増加する傾向が見て取れる。これは Au の原子半径(1.442 Å)^[4]が Al の原子半径(1.432 Å)^[4]および Ga の原子半径(1.411 Å)^[4]より大きいことと整合する。また、Au-In-RE (RE=Gd, Tb) 系については Au-SM-RE (SM=Al, Ga; RE=Tb) 系と比べて格子定数が顕著に大きな値を示すが、これも In の原子半径(1.663 Å)が Al や Ga に比べて顕著に大きいことと整合する。

次の 3.3-2 項～3.3-5 項では磁化測定の結果を系ごとに述べる。

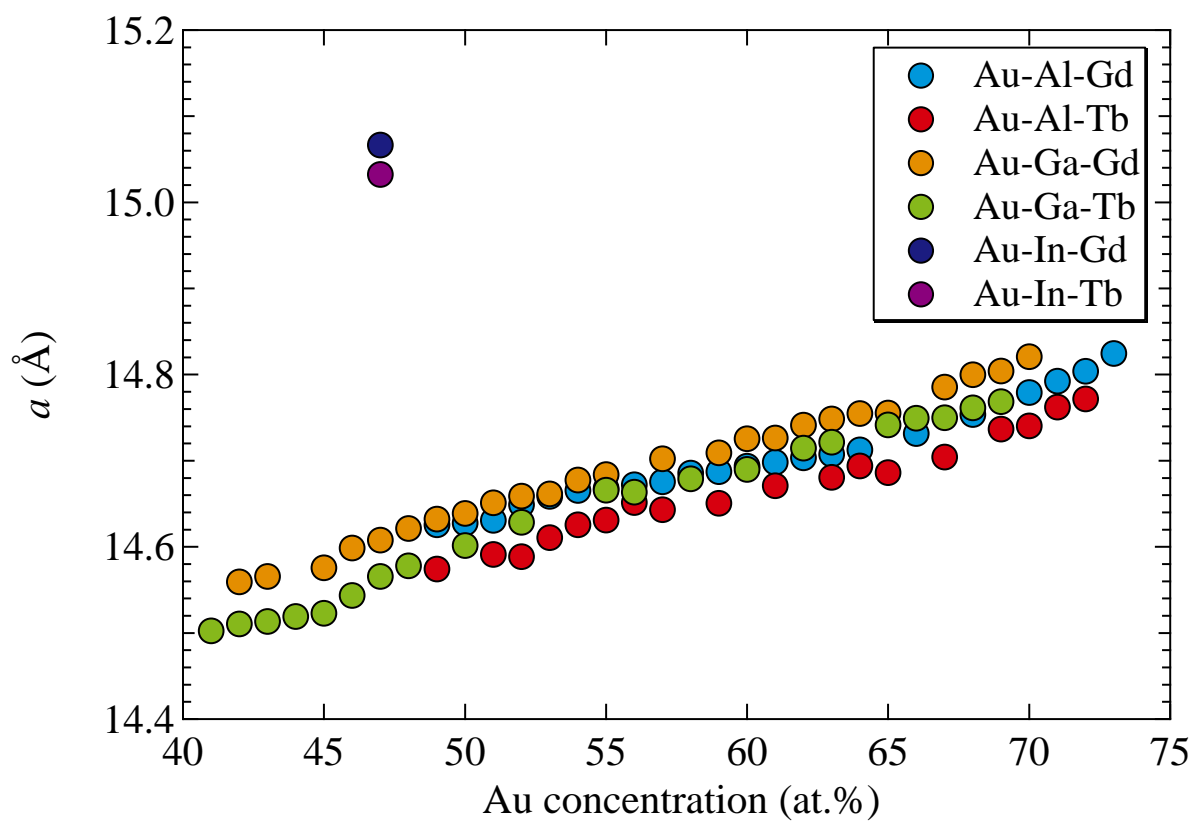


図 3.3-5 Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)における格子定数の Au 濃度依存性

表 3.3-1 Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)の格子定数

composition	Lattice constant a (Å)	composition	Lattice constant a (Å)	composition	Lattice constant a (Å)
Au ₄₉ Al ₃₇ Tb ₁₄	14.5741(2)	Au ₄₂ Ga ₄₄ Gd ₁₄	14.5594(4)	Au ₄₁ Ga ₄₅ Tb ₁₄	14.5025(1)
Au ₅₁ Al ₃₅ Tb ₁₄	14.5912(2)	Au ₄₃ Ga ₄₃ Gd ₁₄	14.56556(3)	Au ₄₂ Ga ₄₄ Tb ₁₄	14.5104(1)
Au ₅₂ Al ₃₄ Tb ₁₄	14.5887	Au ₄₅ Ga ₄₁ Gd ₁₄	14.57569(3)	Au ₄₃ Ga ₄₃ Tb ₁₄	14.5133(1)
Au ₅₃ Al ₃₃ Tb ₁₄	14.6108(1)	Au ₄₆ Ga ₄₀ Gd ₁₄	14.5987(3)	Au ₄₄ Ga ₄₂ Tb ₁₄	14.5191(2)
Au ₅₄ Al ₃₂ Tb ₁₄	14.6255	Au ₄₇ Ga ₃₉ Gd ₁₄	14.6077(3)	Au ₄₅ Ga ₄₁ Tb ₁₄	14.5228(2)
Au ₅₅ Al ₃₁ Tb ₁₄	14.6312(2)	Au ₄₈ Ga ₃₈ Gd ₁₄	14.6214(4)	Au ₄₆ Ga ₄₀ Tb ₁₄	14.5434(1)
Au ₅₆ Al ₃₀ Tb ₁₄	14.6514	Au ₄₉ Ga ₃₇ Gd ₁₄	14.6322(3)	Au ₄₇ Ga ₃₉ Tb ₁₄	14.56550(1)
Au ₅₇ Al ₂₉ Tb ₁₄	14.6431(2)	Au ₅₀ Ga ₃₆ Gd ₁₄	14.6388(5)	Au ₄₈ Ga ₃₈ Tb ₁₄	14.5781(2)
Au ₅₉ Al ₂₇ Tb ₁₄	14.6507(2)	Au ₅₁ Ga ₃₅ Gd ₁₄	14.6511(3)	Au ₅₀ Ga ₃₆ Tb ₁₄	14.6014(2)
Au ₆₁ Al ₂₅ Tb ₁₄	14.6710(2)	Au ₅₂ Ga ₃₄ Gd ₁₄	14.6588(3)	Au ₅₂ Ga ₃₄ Tb ₁₄	14.6286(2)
Au ₆₃ Al ₂₃ Tb ₁₄	14.6807(2)	Au ₅₃ Ga ₃₃ Gd ₁₄	14.6616(5)	Au ₅₅ Ga ₃₁ Tb ₁₄	14.6657(2)
Au ₆₄ Al ₂₂ Tb ₁₄	14.6939	Au ₅₄ Ga ₃₂ Gd ₁₄	14.6775(5)	Au ₅₆ Ga ₃₀ Tb ₁₄	14.6634(2)
Au ₆₅ Al ₂₁ Tb ₁₄	14.6862(2)	Au ₅₅ Ga ₃₁ Gd ₁₄	14.6838(3)	Au ₅₈ Ga ₂₈ Tb ₁₄	14.6790(2)
Au ₆₇ Al ₁₉ Tb ₁₄	14.7044(2)	Au ₅₇ Ga ₂₉ Gd ₁₄	14.7023(3)	Au ₆₀ Ga ₂₆ Tb ₁₄	14.6900(2)
Au ₆₉ Al ₁₇ Tb ₁₄	14.7367(2)	Au ₅₉ Ga ₂₇ Gd ₁₄	14.7091(4)	Au ₆₂ Ga ₂₄ Tb ₁₄	14.7147(2)
Au ₇₀ Al ₁₆ Tb ₁₄	14.7403(2)	Au ₆₀ Ga ₂₆ Gd ₁₄	14.7255(3)	Au ₆₃ Ga ₂₃ Tb ₁₄	14.7214(2)
Au ₇₁ Al ₁₅ Tb ₁₄	14.7623(2)	Au ₆₁ Ga ₂₅ Gd ₁₄	14.7264(5)	Au ₆₅ Ga ₂₁ Tb ₁₄	14.74150(2)
Au ₇₂ Al ₁₄ Tb ₁₄	14.7716(3)	Au ₆₂ Ga ₂₄ Gd ₁₄	14.7414(3)	Au ₆₆ Ga ₂₀ Tb ₁₄	14.7492(2)
Au ₄₇ In ₃₈ Gd ₁₅	15.0666(2)	Au ₆₃ Ga ₂₃ Gd ₁₄	14.7485(4)	Au ₆₇ Ga ₁₉ Tb ₁₄	14.7499(2)
Au ₄₇ In ₃₈ Tb ₁₅	15.0325(2)	Au ₆₄ Ga ₂₂ Gd ₁₄	14.7549(4)	Au ₆₈ Ga ₁₈ Tb ₁₄	14.7615(2)
		Au ₆₅ Ga ₂₁ Gd ₁₄	14.7554(5)	Au ₆₉ Ga ₁₇ Tb ₁₄	14.7685(3)
		Au ₆₇ Ga ₁₉ Gd ₁₄	14.7856(7)		
		Au ₆₈ Ga ₁₈ Gd ₁₄	14.7998(6)		
		Au ₆₉ Ga ₁₇ Gd ₁₄	14.8043(8)		
		Au ₇₀ Ga ₁₆ Gd ₁₄	14.8209(6)		

3.3.2. Au-Al-Tb 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性

(1) 逆帯磁率の温度依存性

図 3.3-6 に逆帯磁率の温度依存性を示す。磁化測定を行った $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=51-72$) のいずれの組成においても 50 K 以上の高温側では直線性が成り立ち、キュリーワイスの法則によく従う。求めた有効磁気モーメント μ_B 、常磁性キュリー温度 θ_p の値については表 3.3-2 として 3.3.2 項の末尾に示す。いずれの組成においても有効磁気モーメント μ_{eff} の値は $9.8\sim 10.8 \mu_B$ の範囲に収まっており、 Tb^{3+} の基底状態 (7F_6) $9.72 \mu_B$ とよく一致する。図 3.3-7 に常磁性キュリー温度 θ_p の Au 濃度依存性を示す。Au 濃度の増加に伴い常磁性キュリー温度が負から正に転じ、Au64.at%付近で極大を伴ってその後 0 に向かって減少するという、Au-Al-Gd 系とよく似た傾向を示すことが明らかとなった。

次の項目では磁化測定、比熱測定により各組成の磁気基底状態を調査した結果を順に示す。

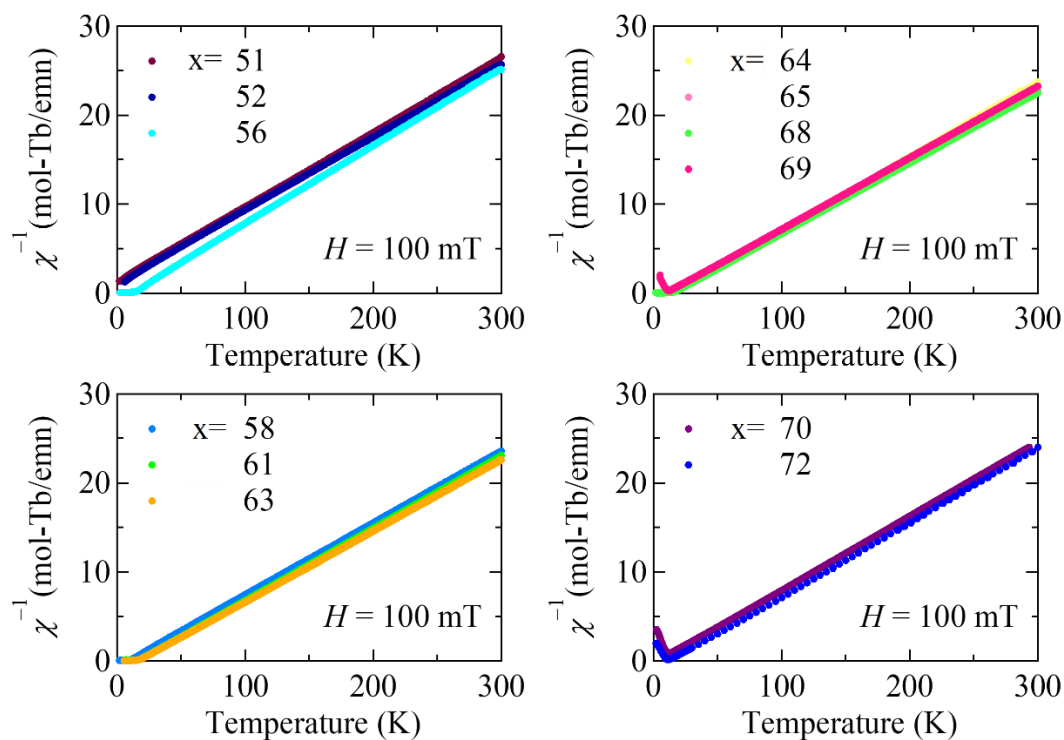


図 3.3-6 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=51-72$) の逆帯磁率の温度依存性

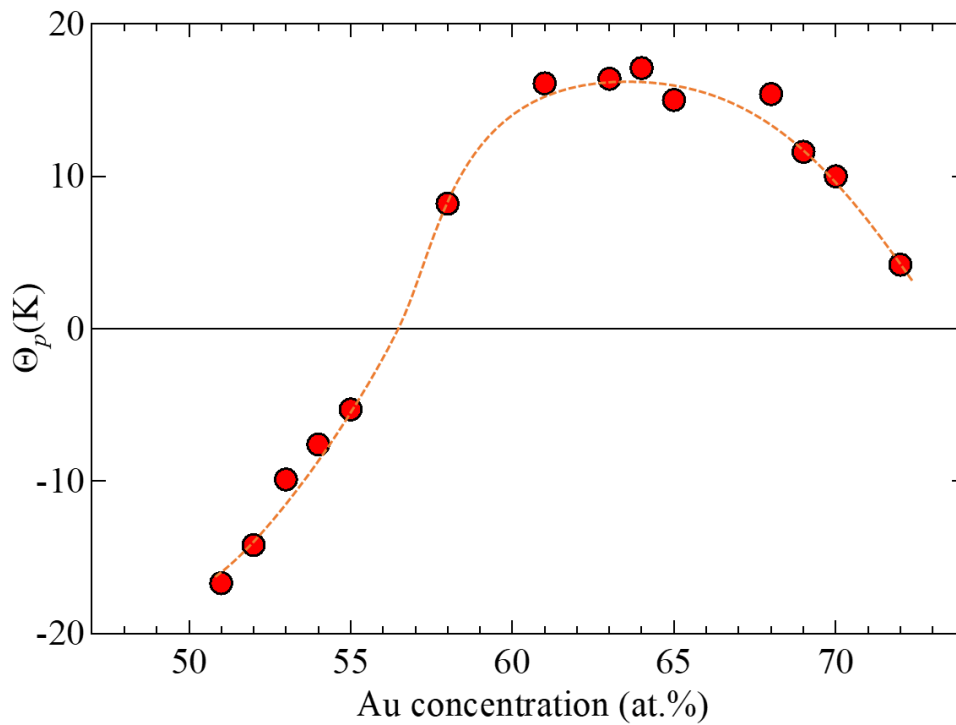


図 3.3-7 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=51-72$) における常磁性キュリー温度の Au 濃度依存性
(2) $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=51, 53$) の磁性

図 3.3-8 に $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=51, 53$) における磁化率の温度依存性を示す. $x=51, 53$ の組成ではそれぞれ 2.7 K, 3.0 K で冷却過程(FC:磁場中冷却, ZFC:ゼロ磁場冷却)に応じた磁化率の分岐が見られ, スピングラス的な振る舞いを示している.

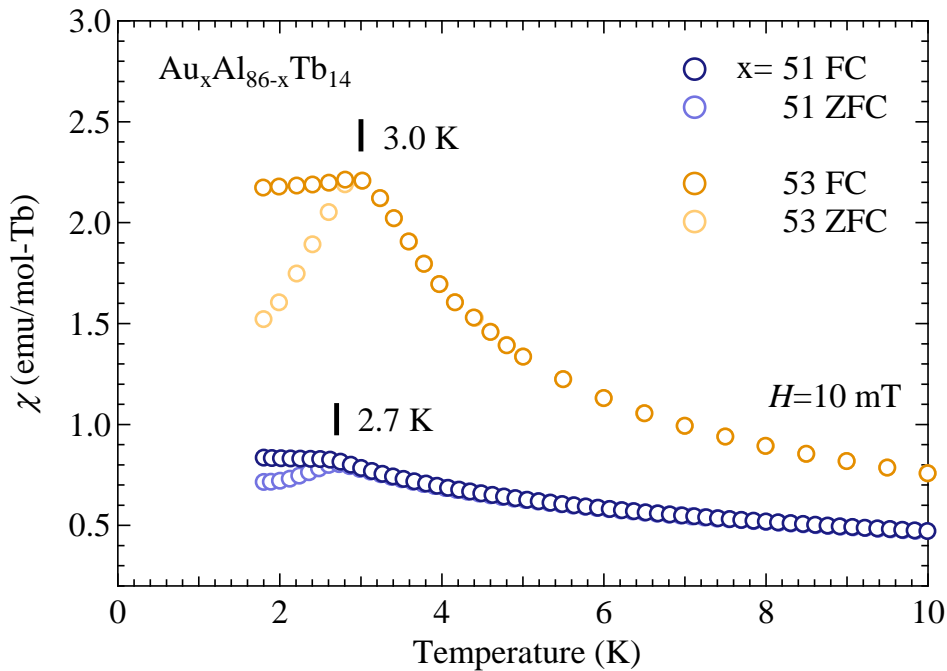


図 3.3-8 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=51, 53$) における磁化率の温度依存性

(3) $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=58, 61, 65, 68$) の磁性

図 3.3-9 に $\text{Au}_{65}\text{Al}_{25}\text{Tb}_{14}$ における磁化率の温度依存性を示す。13.4 K で磁化率に飛びが見られ強磁性的な振る舞いを示すが、低温においては FC, ZFC に分岐がみられ、2 章で述べた Au-Al-Gd 系の強磁性とは異なる振る舞いを示す。図 3.3-10 に磁化の磁場依存性を示す。磁場の印加に伴う急激な磁化の立ち上がりは、自発磁化を持つ強磁性的な振る舞いを示すが、9 T という磁場下においても磁化は飽和せず、その値は Hund の法則から導かれる Tb^{3+} の理論値 $9\mu_B$ に比べて $2/3$ ほどの値となっている。この転移点以下の磁化の分岐と、飽和過程の挙動は傾角強磁性を示す Au-Si-RE(RE=Tb,Dy,Ho)系とよく一致しており^[5]、 $\text{Au}_{65}\text{Al}_{25}\text{Tb}_{14}$ は Au-Si-RE(RE=Tb,Dy,Ho)系同様の傾角強磁性を示すものと考えられる。 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=58, 61, 68$) における磁化率の温度依存性を図 3.3-11 に示す。それぞれ 10.3 K, 16.5 K で磁化率に飛びが見られ、強磁性転移を示すことが分かる。転移点以下の磁化の分岐は $\text{Au}_{65}\text{Al}_{25}\text{Tb}_{14}$ とよく似た振る舞いを示しており、 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=58, 61$) においても傾角強磁性が発現していることが示唆される。

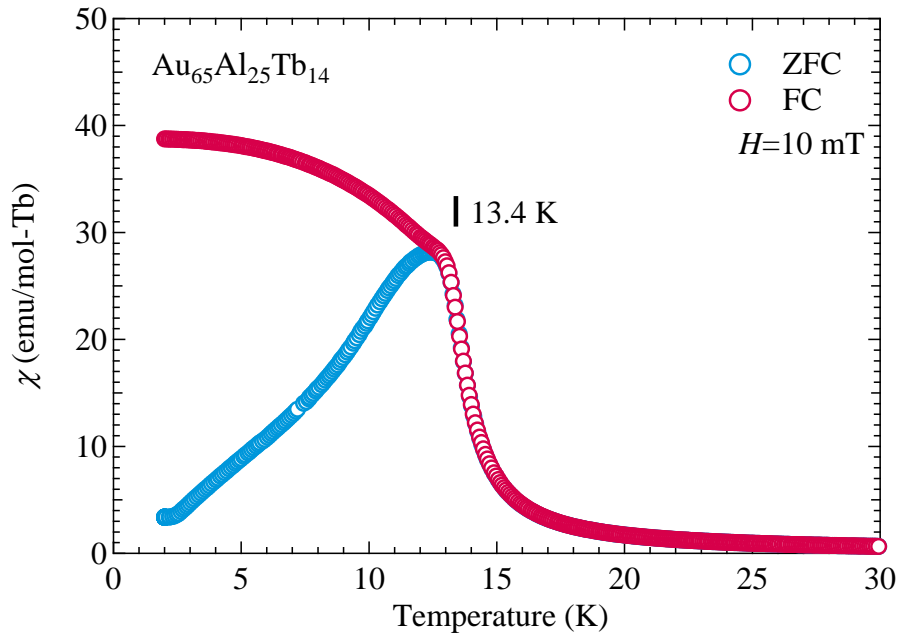


図 3.3-9 $\text{Au}_{65}\text{Al}_{25}\text{Tb}_{14}$ の組成における磁化率の温度依存性

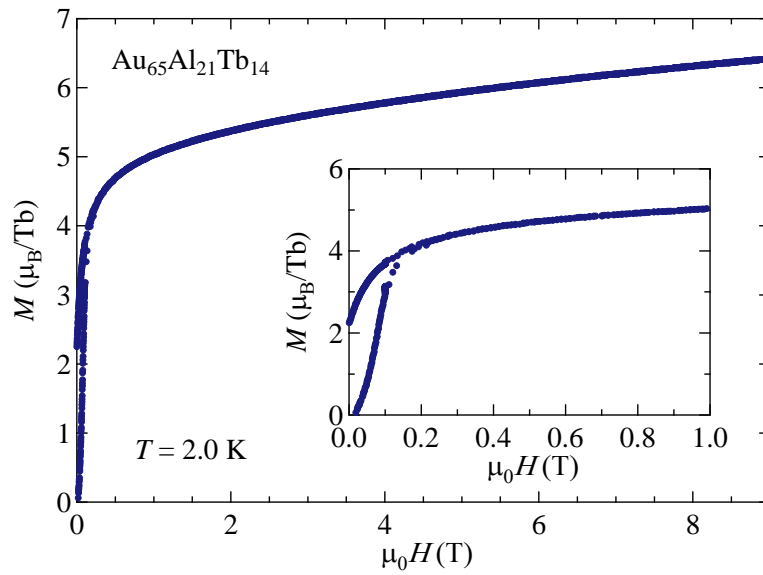


図 3.3-9 $\text{Au}_{65}\text{Al}_{25}\text{Tb}_{14}$ の組成における磁化の磁場依存性

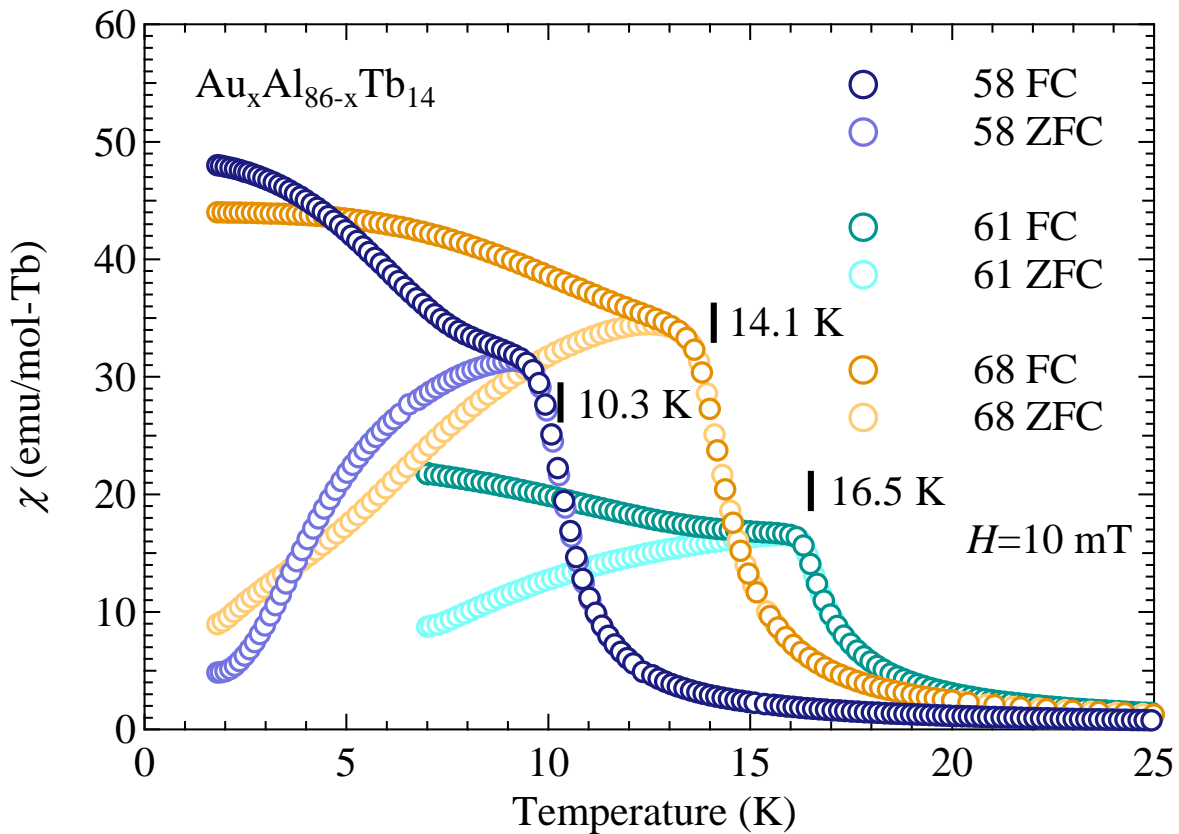


図 3.3-10 $Au_xAl_{86-x}Tb_{14}$ ($x=58, 61, 68$) における磁化率の温度依存性

(4) $Au_xAl_{86-x}Tb_{14}$ ($x=69, 70, 72$) の磁性

$Au_{72}Al_{14}Tb_{14}$ における帯磁率の温度依存性の結果を図 3.3-12 に示す。FC, ZFC ともに 11.8 K で明瞭なカuspが観測された。FC と ZFC の磁化挙動は一致しており、スピングラスに見られるような磁化の分岐は見られない。図 3.3-13 に比熱の温度依存性を示す。磁化率にカuspが生じる温度で明瞭な比熱の飛びが観測され、11.8 K で反強磁性転移を示すことが明らかとなった。磁化率の磁場依存性を図 3.3-14 に示す。転移点 11.8 K 以下の温度である 2.5 K, 5 K, 8 K, 11 K の磁化過程において明瞭なフロップが確認された。このフロップは 2.5 K, 5 K, 8 K と温度が上がるにつれて 1.36 T, 1.32 T, 1.13 T, 0.54 T と低磁場側にシフトしている。以上の実験事実は $Au_xAl_{86-x}Tb_{14}$ ($x=72$) では反強磁性が発現することを示している。

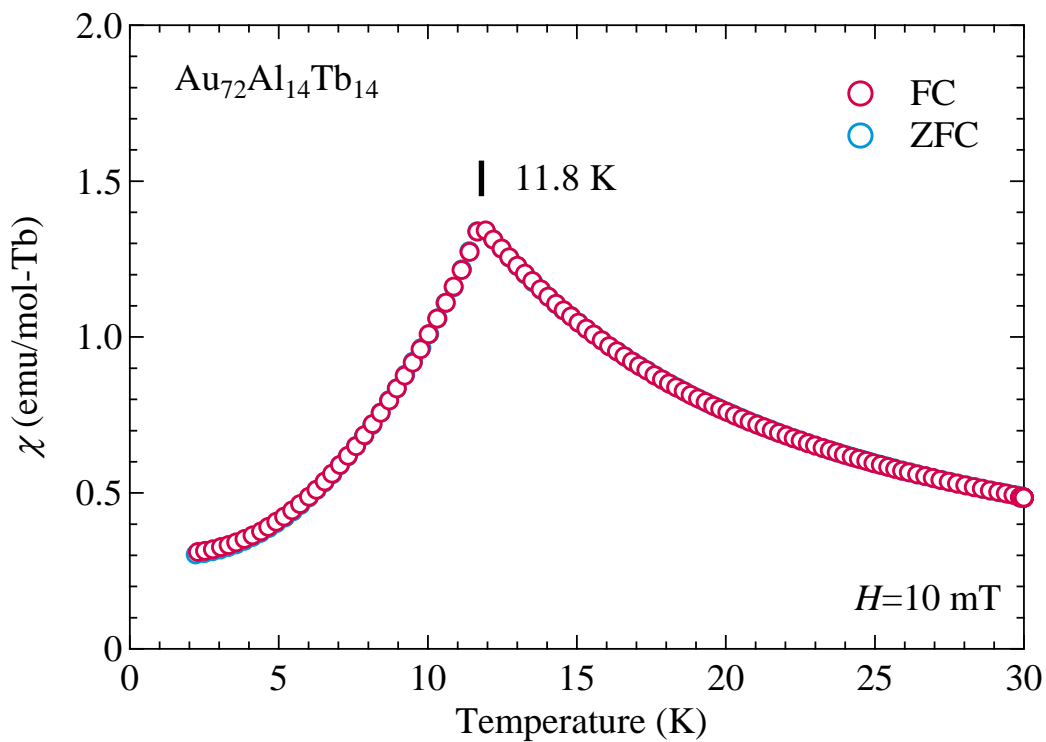


図 3.3-11 $\text{Au}_{65}\text{Al}_{25}\text{Tb}_{14}$ の組成における磁化率の温度依存性

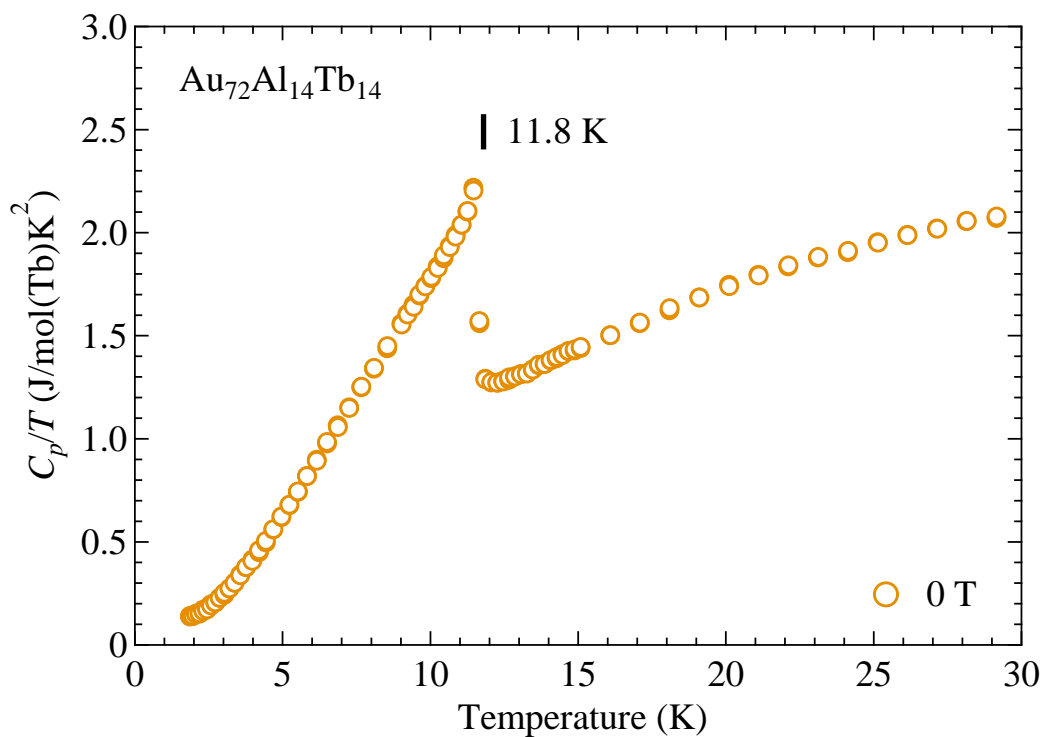


図 3.3-12 $\text{Au}_{65}\text{Al}_{25}\text{Tb}_{14}$ の組成における比熱の温度依存性

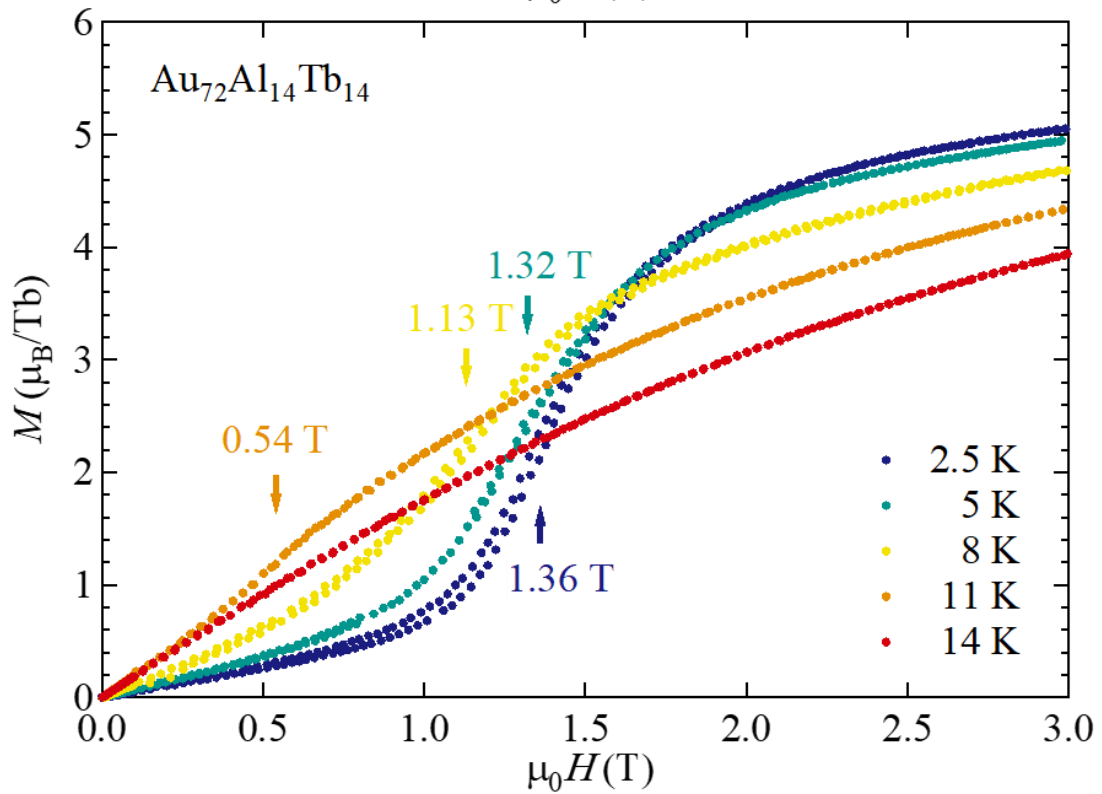
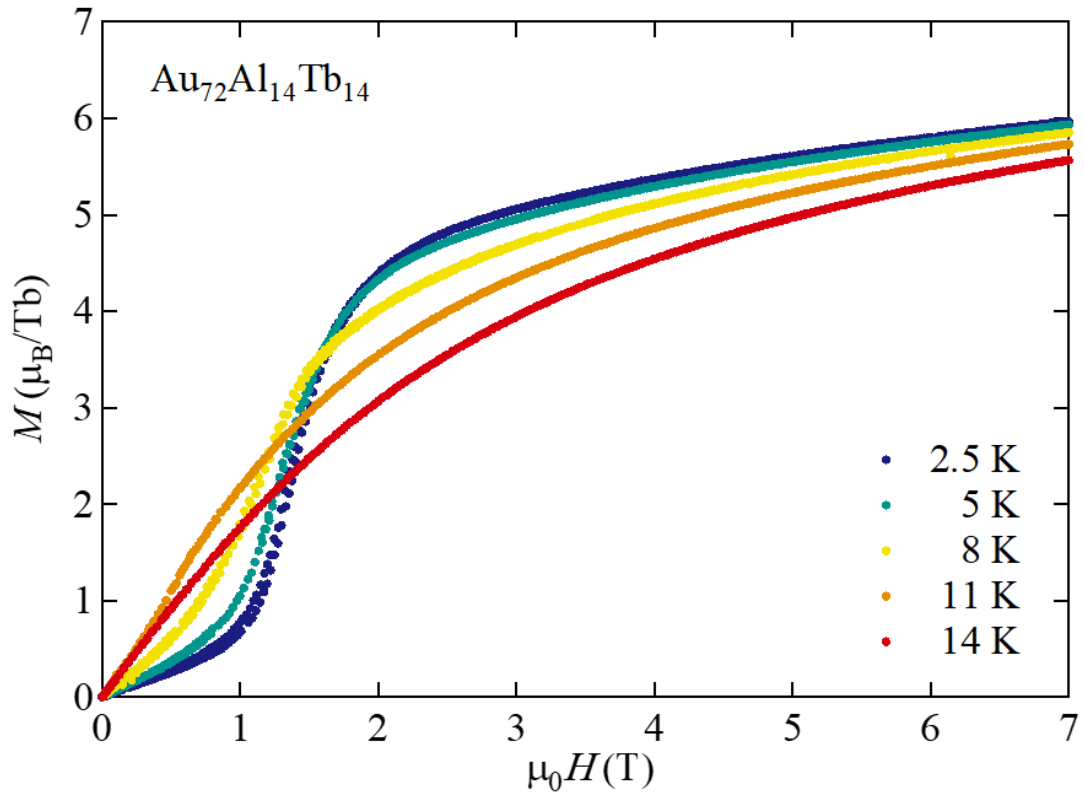


図 3.3-13 $\text{Au}_{72}\text{Al}_{14}\text{Tb}_{14}$ の磁化率の磁場依存性
 下段は低磁場側の拡大図

次に $\text{Au}_{69}\text{Al}_{17}\text{Tb}_{14}$ における磁化率の温度依存性及び磁化の磁場依存性(内挿図)を図 3.3-14 に示す. 11.6 K においてカuspが観測され、2 K における磁化の飽和過程には 0.50 T で明瞭なスピントロップが確認できることから 11.6 K で反強磁性転移を示すことが分かる. 同様に $\text{Au}_{70}\text{Al}_{16}\text{Tb}_{14}$ における磁化率の温度依存性及び磁化の磁場依存性(内挿図)を図 3.3-14 に示す. 11.8 K でカuspが観測され、0.71 T でスピントロップが確認できることからこちらも 11.8 K で反強磁性転移を示すことが分かる.

上記の Au-Al-Tb 系における磁化測定結果は表 3.3-2 にまとめてある.

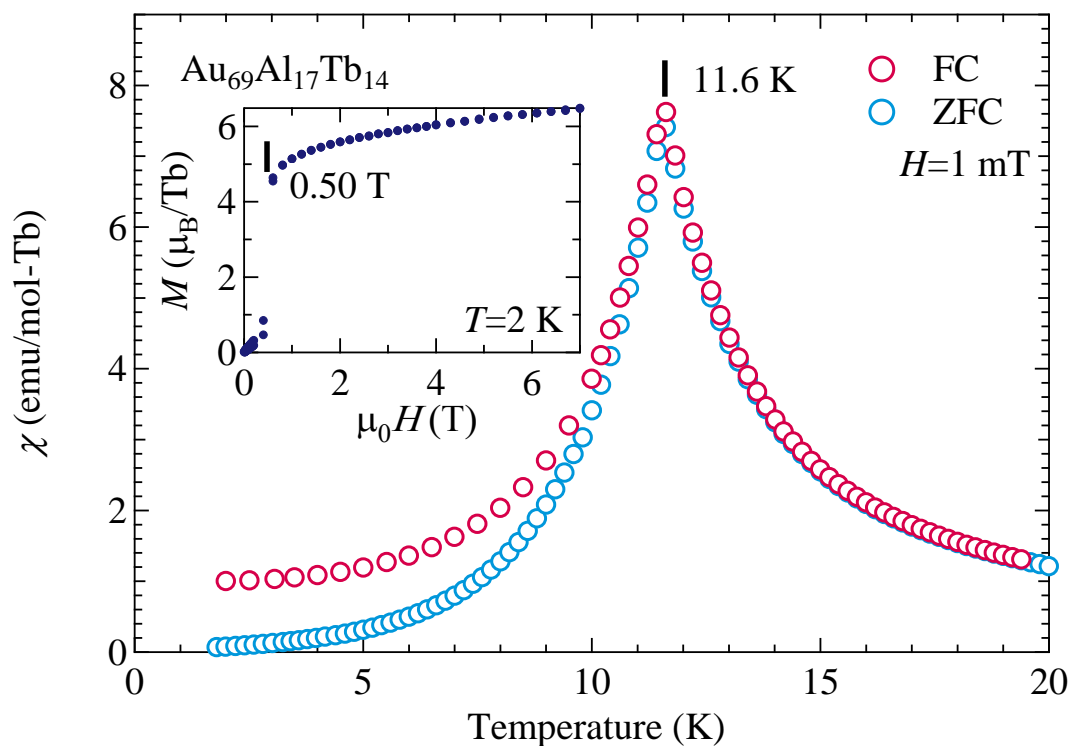


図 3.3-14 $\text{Au}_{69}\text{Al}_{17}\text{Tb}_{14}$ の組成における磁化率の温度依存性
挿入図は 2 K での磁化の磁場依存性

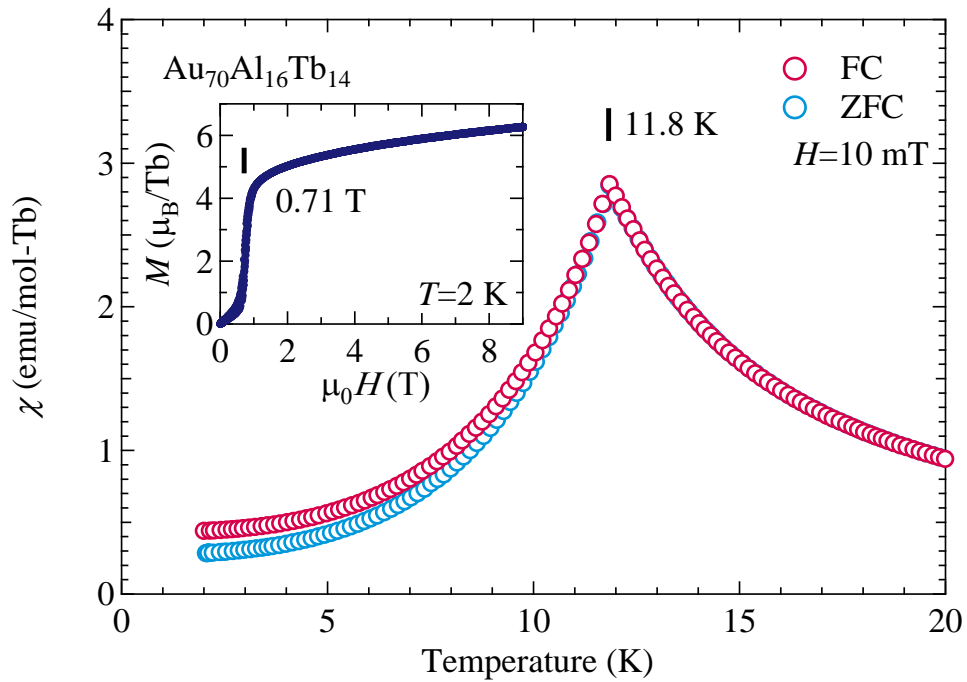


図 3.3-15 $\text{Au}_{70}\text{Al}_{16}\text{Tb}_{14}$ の組成における磁化率の温度依存性
挿入図は 2 K での磁化の磁場依存性

表 3.3-2 Au-Al-Tb 系の磁化測定結果

composition	T_f (K)	T_c (K)	T_N (K)	θ_p (K)	μ_{eff} (μ_B)	Magnetism
$\text{Au}_{51}\text{Al}_{35}\text{Tb}_{14}$	2.7			-16.7	9.80	spin-glass
$\text{Au}_{52}\text{Al}_{34}\text{Tb}_{14}$				-14.2	9.89	
$\text{Au}_{53}\text{Al}_{33}\text{Tb}_{14}$	3.0			-9.9	10.41	spin-glass
$\text{Au}_{54}\text{Al}_{32}\text{Tb}_{14}$				-7.6	10.20	
$\text{Au}_{55}\text{Al}_{31}\text{Tb}_{14}$				-5.3	9.75	
$\text{Au}_{58}\text{Al}_{28}\text{Tb}_{14}$		10.3		8.2	9.93	ferromagnetic
$\text{Au}_{61}\text{Al}_{25}\text{Tb}_{14}$		16.5		16.1	10.08	ferromagnetic
$\text{Au}_{63}\text{Al}_{23}\text{Tb}_{14}$				16.4	9.80	
$\text{Au}_{64}\text{Al}_{22}\text{Tb}_{14}$				17.1	9.80	
$\text{Au}_{65}\text{Al}_{21}\text{Tb}_{14}$		13.4		15.0	9.85	ferromagnetic
$\text{Au}_{68}\text{Al}_{18}\text{Tb}_{14}$				15.4	10.00	ferromagnetic
$\text{Au}_{69}\text{Al}_{17}\text{Tb}_{14}$			11.6	11.6	10.04	antiferromagnetic
$\text{Au}_{70}\text{Al}_{16}\text{Tb}_{14}$			11.8	10.0	9.85	antiferromagnetic
$\text{Au}_{72}\text{Al}_{14}\text{Tb}_{14}$			11.8	4.2	10.80	antiferromagnetic

3.3.3. Au-Ga-Gd 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性

(1) 逆帯磁率の温度依存性

図 3.3-17 に帯磁率の温度依存性を示す。50 K 以上の高温側では直線性が成り立ち、キュリーワイスの法則に良く従う。有効磁気モーメント μ_{eff} 、常磁性キュリー温度 θ_p の値については表 3.3-3 として 3.3.3 項の末尾に示す。有効磁気モーメント μ_{eff} の値は $7.88 \sim 8.81 \mu_B$ の範囲に収まっており、 Gd^{3+} の基底状態 ($^8S_{7/2}$) $7.94 \mu_B$ とよく一致する。図 3.3-7 に常磁性キュリー温度 θ_p の Au 濃度依存性を示す。SM を変えた Au-Ga-Gd 系においても Au 濃度の増加に伴い常磁性キュリー温度が負から正に転じ、極大を伴ってその後 0 に向かって減少するという、Au-Al-Gd 系とよく似た傾向を示すことが明らかとなった。

次の項目では磁化測定により各組成の磁気基底状態を調査した結果を順に示す。

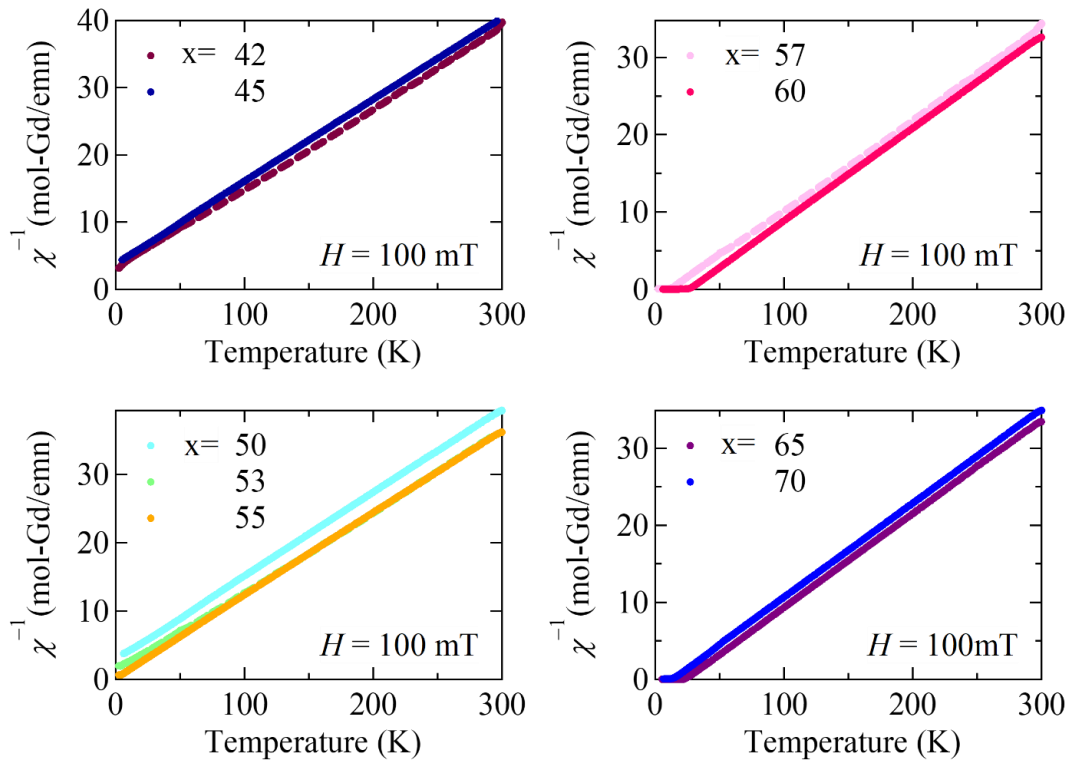


図 3.3-16 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=42-70$) の逆帯磁率の温度依存性

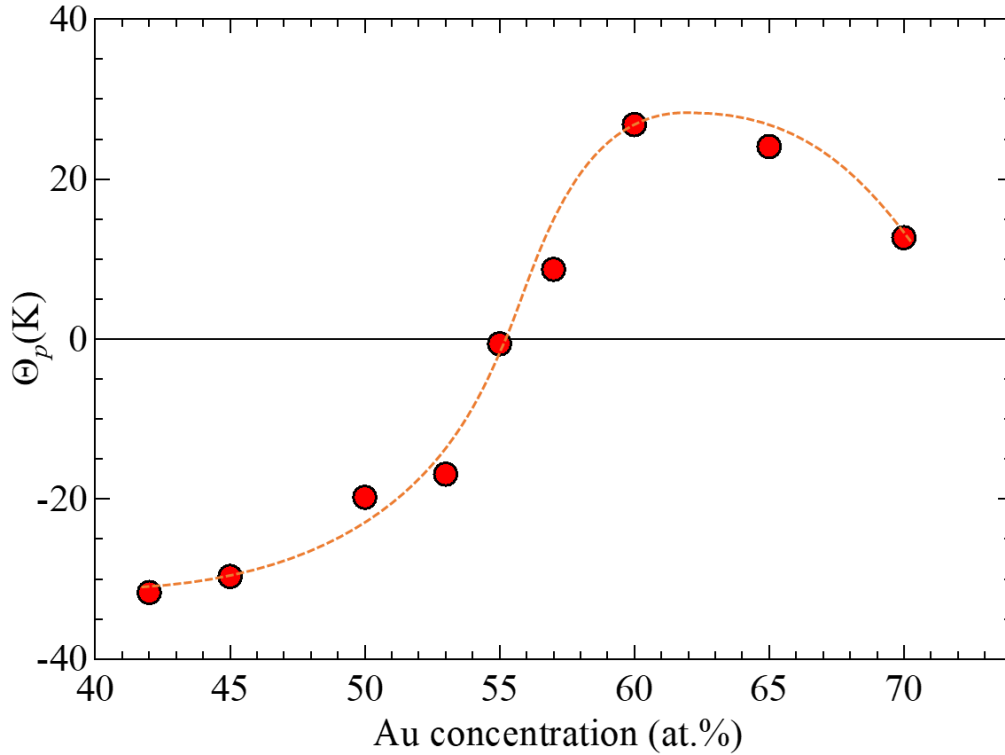


図 3.3-17 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=42-70$) における常磁性キュリー温度の Au 濃度依存性

(2) $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=42, 45, 53$) の磁性

図 3.3-18 に $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=42, 51, 53$) における磁化率の温度依存性を示す。 $x=42, 45, 53$ の組成ではそれぞれ 2.3 K, 2.7 K, 3.6 K で冷却過程(FC:磁場中冷却, ZFC:ゼロ磁場冷却)に応じた磁化率の分岐が見られ, スピングラス的な振る舞いを示している。

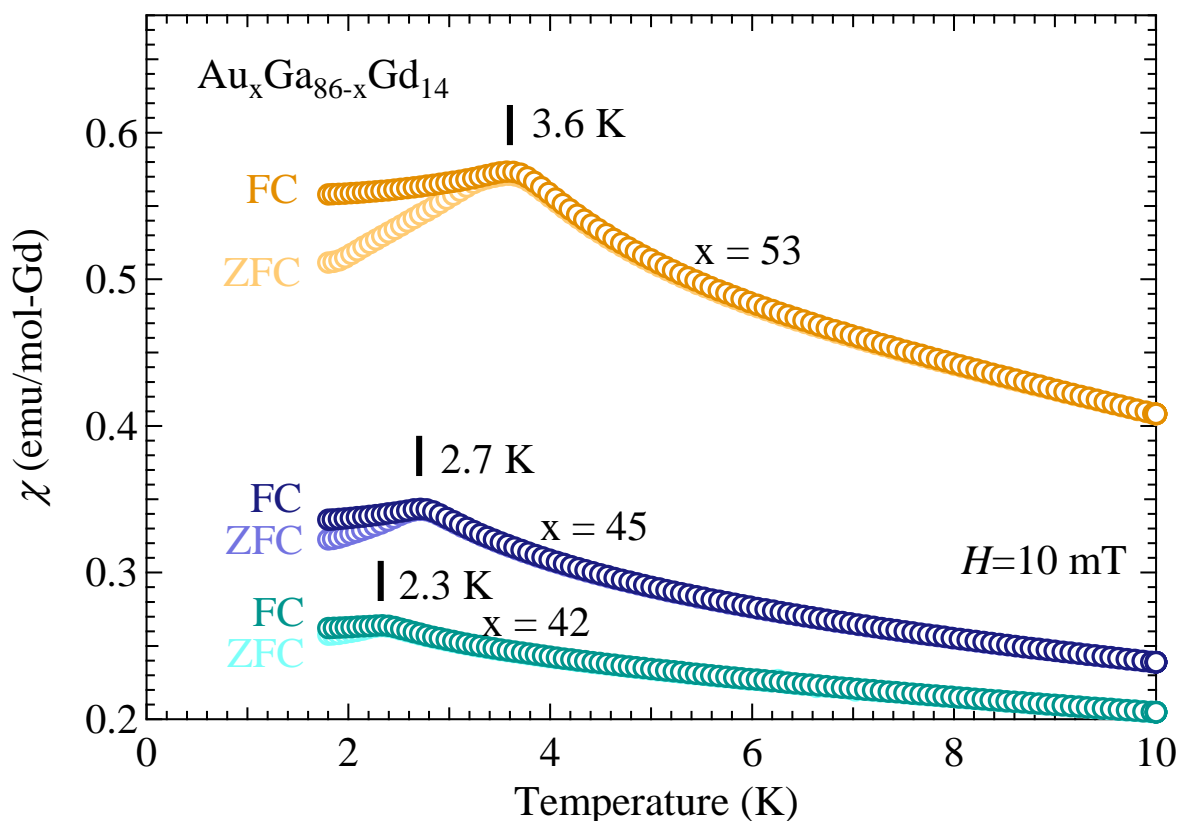


図 3.3-18 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=42, 45, 50, 53$) における磁化率の温度依存性

(3) $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=57, 65, 70$) の磁性

$\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=57, 65$) における磁化率の温度依存性を図 3.3-19 に示す。それぞれ 13.1 K, 22.5 K で明瞭なとびがみられ強磁性転移を示すことが分かる。 $\text{Au}_{70}\text{Al}_{16}\text{Gd}_{14}$ における磁化率の温度依存性及び磁化の磁場依存性(内挿図)を図 3.3-20 に示す。 13.1 K で強磁性転移が観測されたが, 10 K 以下の温度では冷却過程に応じた磁化率の分岐が確認できる。 内挿図に示す 1.8 K における磁化過程には磁場の印加に伴い磁化の値が速やかに飽和する振る舞い

いが確認でき、磁化率の分岐がみられる 1.8 K においても強磁性が発現していることが示唆されるが、この分岐の原因が部分的なスピンの凍結にあるのか、磁壁のピニングによる強磁性ドメインの分率の違いにあるのか詳細については今後の研究課題である。

上記の Au-Ga-Gd 系における磁化測定結果は表 3.3-3 にまとめてある。

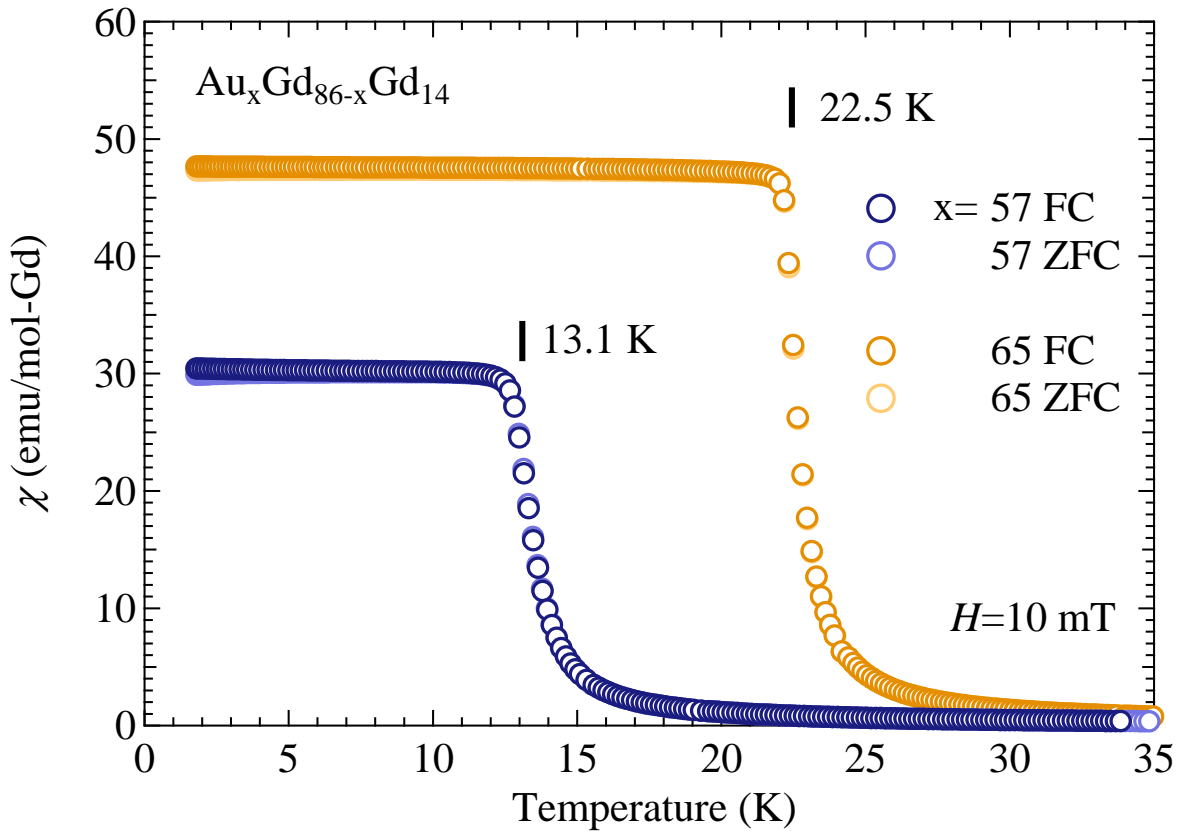


図 3.3-19 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Gd}_{14}$ ($x=57, 65$) における磁化率の温度依存性

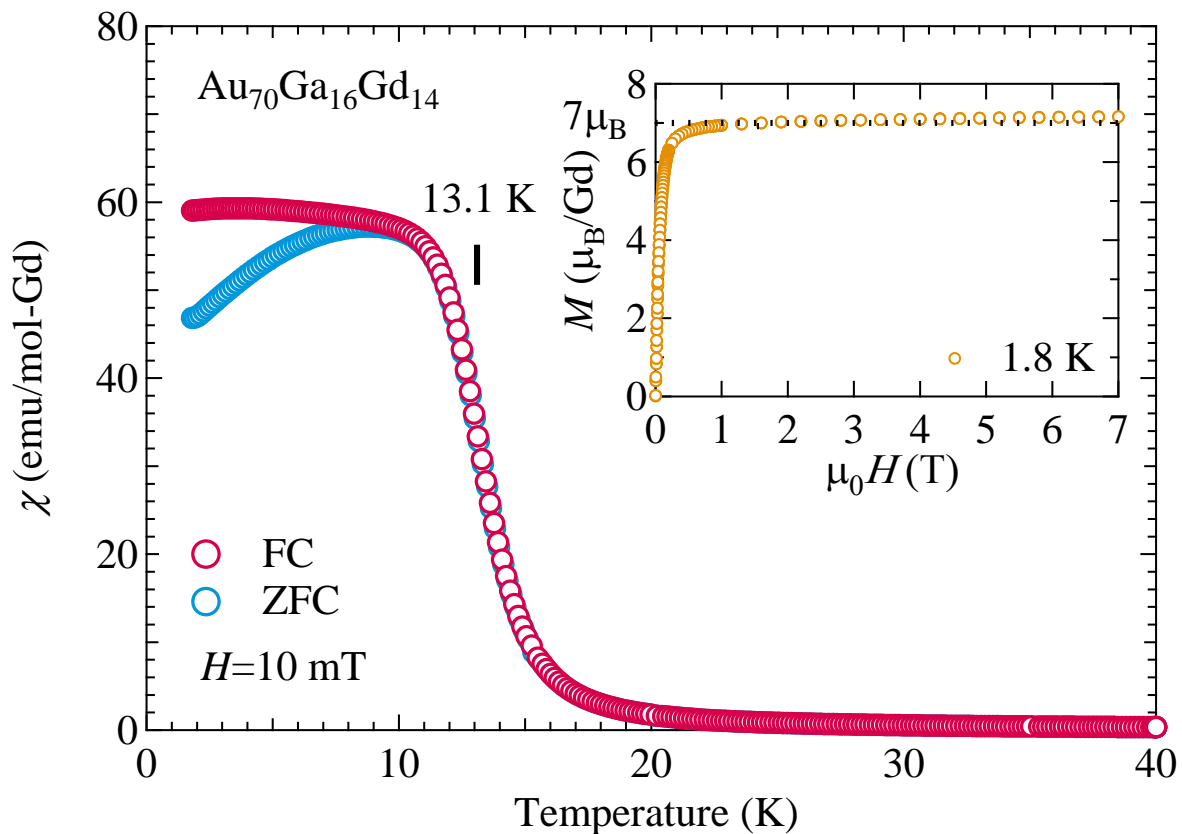


図 3.3-20 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=57, 60, 70$) における磁化率の温度依存性

表 3.3-3 Au-Ga-Gd 系の磁化測定結果

composition	T_f (K)	T_c (K)	θ_p (K)	μ_{eff} (μ_B)	Magnetism
$\text{Au}_{42}\text{Ga}_{44}\text{Gd}_{14}$	2.3		-31.7	8.6	spin-glass
$\text{Au}_{45}\text{Ga}_{41}\text{Gd}_{14}$	2.7		-29.7	7.99	spin-glass
$\text{Au}_{50}\text{Ga}_{36}\text{Gd}_{14}$			-19.8	7.88	
$\text{Au}_{53}\text{Ga}_{33}\text{Gd}_{14}$	3.6		-16.9	8.81	spin-glass
$\text{Au}_{55}\text{Ga}_{31}\text{Gd}_{14}$			-0.6	8.02	
$\text{Au}_{57}\text{Ga}_{29}\text{Gd}_{14}$		13.1	8.7	8.61	ferromagnetic
$\text{Au}_{60}\text{Ga}_{26}\text{Gd}_{14}$			26.82	8.1	
$\text{Au}_{65}\text{Ga}_{21}\text{Gd}_{14}$		22.5	24.07	8.05	ferromagnetic
$\text{Au}_{70}\text{Ga}_{16}\text{Gd}_{14}$		13.1	12.67	8.08	ferromagnetic

3.3.4. Au-Ga-Tb 系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性

(1) 逆帯磁率の温度依存性

図 3.3-21 に逆帯磁率の温度依存性を示す。いずれの組成においても 50 K 以上の高温側では直線性が成り立ち、キュリーワイスの法則に良く従う。求めた有効磁気モーメント、常磁性キュリー温度の値については表として 3.3.4 項の末尾に示す。いずれの組成においても有効磁気モーメント μ_{eff} の値は $9.8 \sim 10.8 \mu_B$ の範囲に収まっており、 Tb^{3+} の基底状態 (7F_6) $9.72 \mu_B$ とよく一致する。図 3.3-7 に常磁性キュリー温度 θ_p の Au 濃度依存性を示す。Au-Ga-Tb 系においてもこれまでに述べた他の系と同様の傾向を示し、Au 濃度の増加に伴い常磁性キュリー温度が負から正に転じ、極大を伴ってその後 0 に向かって減少する。

次の項目では磁化測定、比熱測定により各組成の磁気基底状態を調査した結果を順に示す。

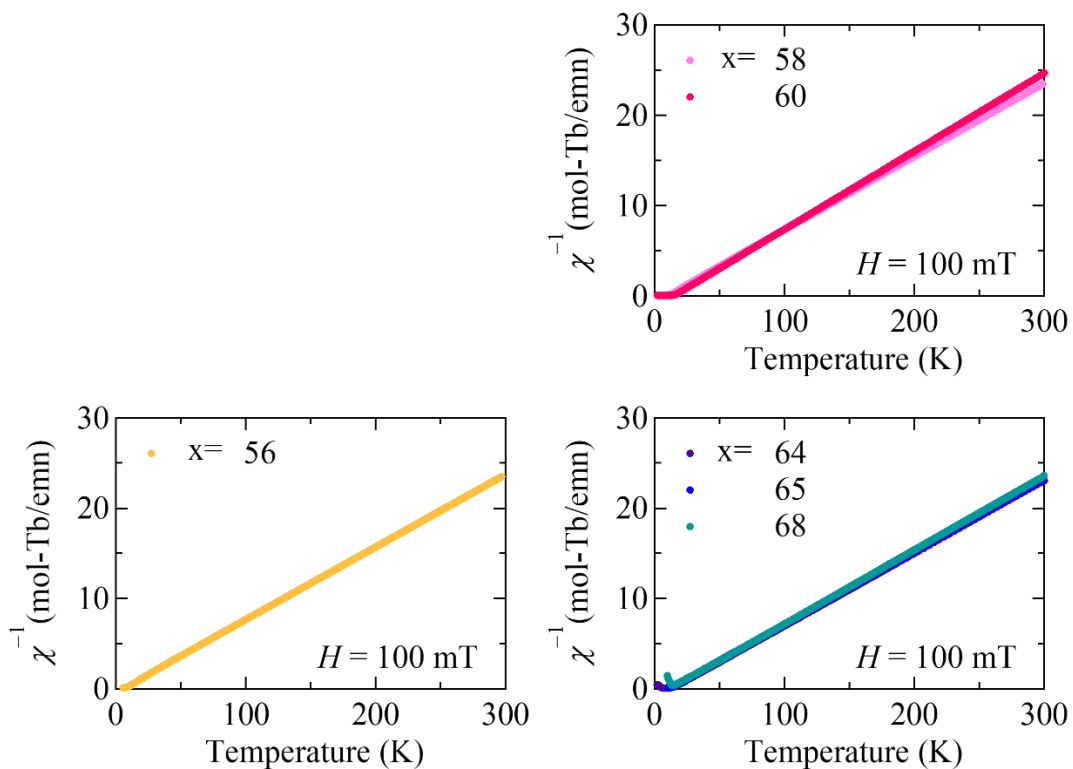


図 3.3-21 $Au_xGa_{86-x}Tb_{14}$ ($x=41-69$) の逆帯磁率の温度依存性

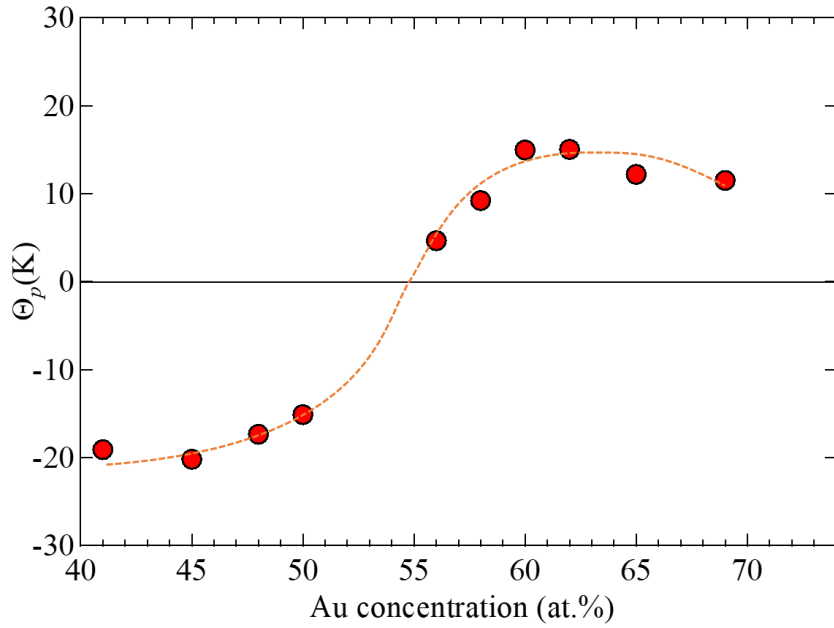


図 3.3-22 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=41-69$) における常磁性キュリー温度の Au 濃度依存性

(2) $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=41, 45, 50$) の磁性

図 3.3-20 に $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=41, 45, 50$) における磁化率の温度依存性を示す。

$x=41, 45$ の組成では 2.4 K で冷却過程(FC:磁場中冷却, ZFC:ゼロ磁場冷却)に応じた磁化率の分岐が見られ, スピングラス的な振る舞いを示している。

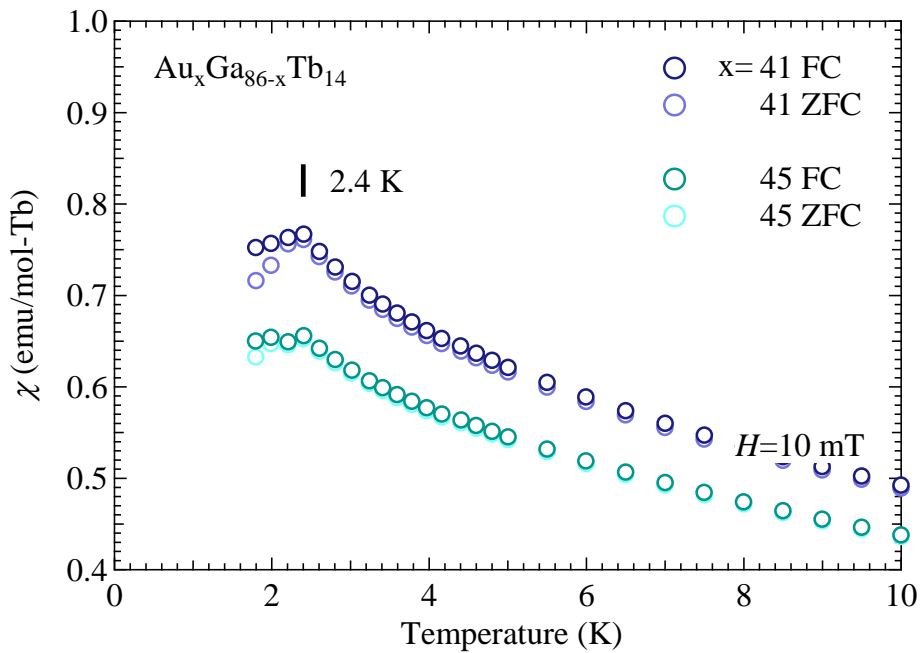


図 3.3-23 $\text{Au}_x\text{Al}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=41, 45, 50$) における磁化率の温度依存性

(3) $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=58, 60, 62$) の磁性

図 3.3-24 に $\text{Au}_{58}\text{Ga}_{28}\text{Tb}_{14}$ における磁化率の温度依存性を示す。内挿図には比熱の温度依存性を示す。11.3 K で磁化率と比熱にとびが見られ、強磁性転移を示していることが分かる。図 3.3-25 に磁化の磁場依存性を示す。9 T の磁場下においても磁化は飽和せず、その値は Hund の法則から導かれる Tb^{3+} の理論値 $9\mu_B$ に比べて $2/3$ ほどの値となっている。転移点以下の磁化の分岐と、飽和過程の挙動は Au-Al-Tb 系や Au-Si-RE (RE=Tb, Dy, Ho) 系の傾角強磁性の振る舞い^[5]とよく一致している。

$\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=60, 62$) における磁化率の温度依存性を図 3.3-23 に示す。それぞれ 13.6 K, 15.0 K で磁化率の飛びを示しており強磁性転移が確認できる。また転移点以下の磁化の振る舞いも $\text{Au}_{58}\text{Ga}_{28}\text{Tb}_{14}$ とよく似た振る舞いを示す。

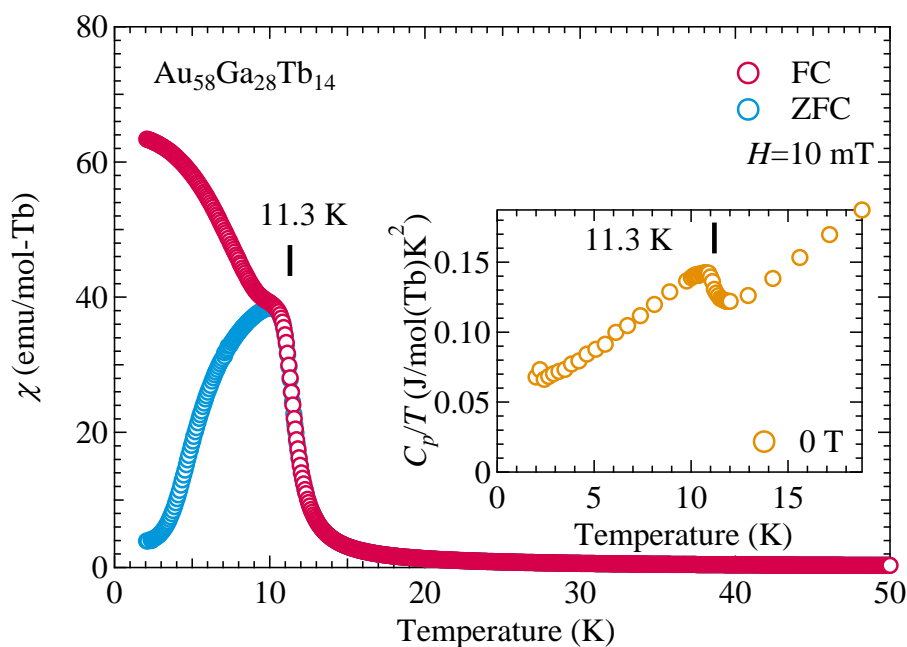


図 3.3-24 $\text{Au}_{58}\text{Ga}_{28}\text{Tb}_{14}$ における磁化率の温度依存性。
内挿図は比熱の温度依存性

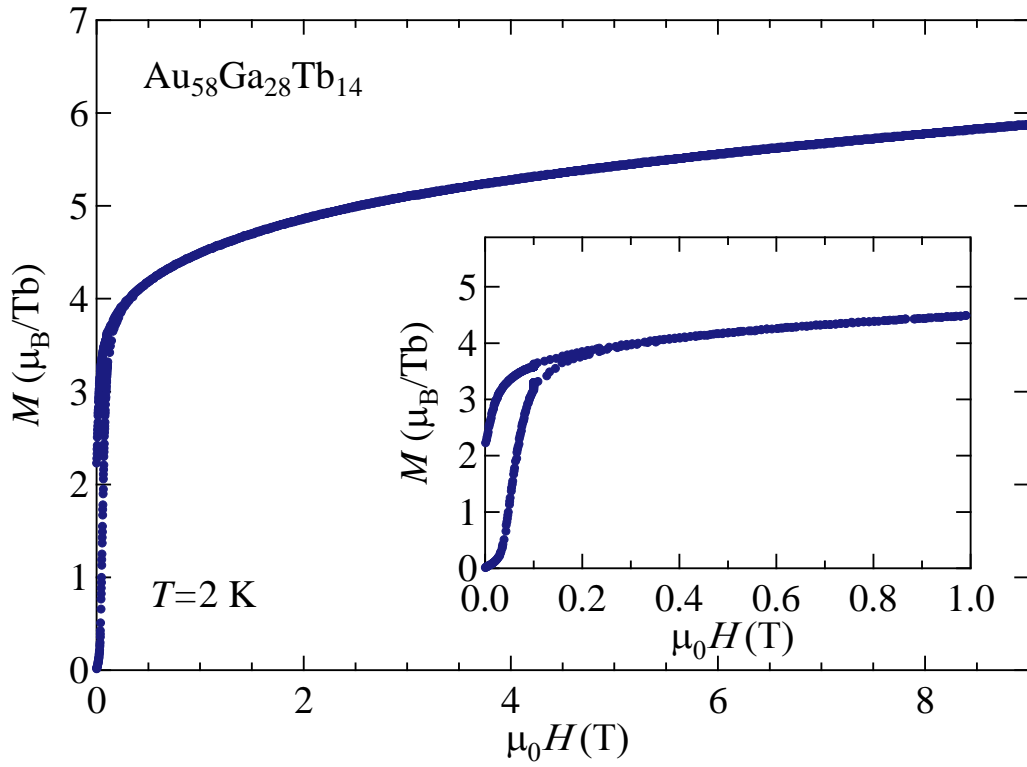


図 3.3-25 $\text{Au}_{58}\text{Ga}_{28}\text{Tb}_{14}$ における磁化の磁場依存性

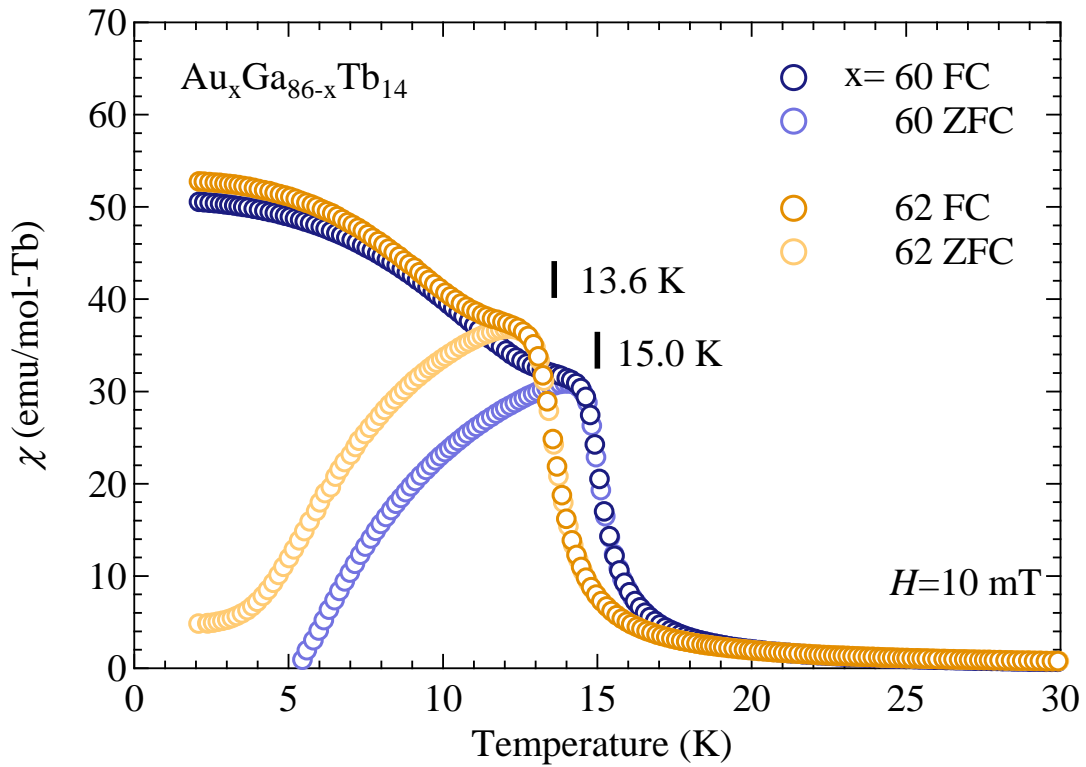


図 3.3-26 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=60, 62$) における磁化率の温度依存性

(4) $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=65, 68$) の磁性

$\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=65, 68$) における磁化率の温度依存性を図 3.3-24 に示す。それぞれ 13.1 K, 13.8 K においてカuspが観測された。 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{21}\text{Tb}_{14}$ における磁化の磁場依存性を図 3.3-25 に示す。 0.7 T において明瞭なフロップが確認され、 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=65, 68$) では反強磁性が発現していると考えられる。

上記の Au-Ga-Tb 系における磁化測定結果は表 3.3-4 にまとめてある。

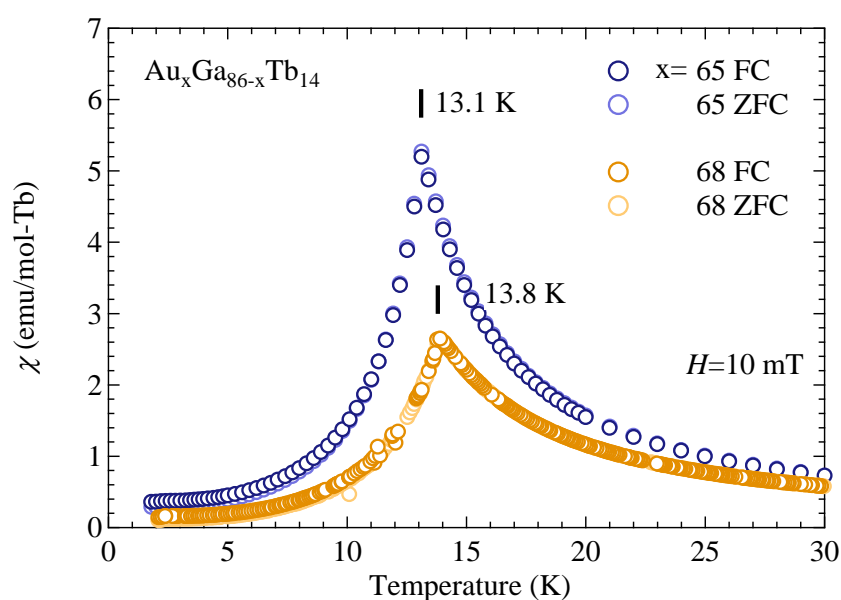


図 3.3-27 $\text{Au}_x\text{Ga}_{86-x}\text{Tb}_{14}$ ($x=65, 68$) における磁化率の温度依存性

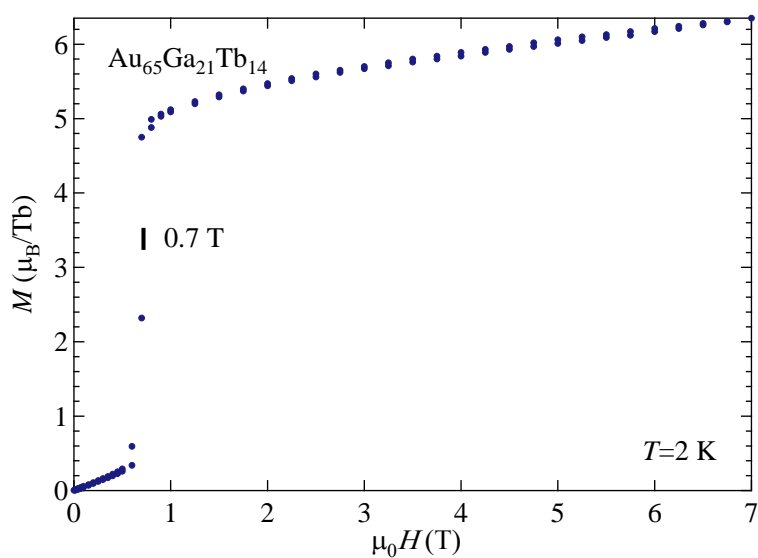


図 3.3-28 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{21}\text{Tb}_{14}$ における磁化の磁場依存性

表 3.3-4 Au-Ga-Tb 系の磁化測定結果

composition	T_f (K)	T_c (K)	T_N (K)	θ_p (K)	μ_{eff} (μ_B)	Magnetism
Au ₄₁ Ga ₄₅ Tb ₁₄	2.4			-19.08	10.70	spin-glass
Au ₄₅ Ga ₄₁ Tb ₁₄	2.4			-20.19	10.02	spin-glass
Au ₄₈ Ga ₃₈ Tb ₁₄				-17.35	9.89	
Au ₅₀ Ga ₃₆ Tb ₁₄				-15.11	10.05	
Au ₅₆ Ga ₃₀ Tb ₁₄				4.66	9.77	
Au ₅₈ Ga ₂₈ Tb ₁₄		11.3		9.22	9.94	ferromagnetic
Au ₆₀ Ga ₂₆ Tb ₁₄		15.0		14.97	9.94	ferromagnetic
Au ₆₂ Ga ₂₄ Tb ₁₄		13.6		15.04	10.08	ferromagnetic
Au ₆₅ Ga ₂₁ Tb ₁₄			13.1	12.19	10.39	antiferromagnetic
Au ₆₉ Ga ₁₇ Tb ₁₄			13.8	11.51	9.96	antiferromagnetic

3.3.5. Au-In-RE(RE=Gd, Tb)系 Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性

図 3.3-19 に $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ 及び $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Tb}_{14}$ の逆帯磁率の温度依存性を示す。キュリーワイスフィッティングの結果、有効磁気モーメント μ_{eff} と常磁性キュリー温度 θ_p の値は、 $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ では $\mu_{eff} = 8.13 \mu_B$, $\theta_p = -30.7 \text{ K}$, $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Tb}_{14}$ では $\mu_{eff} = 9.34 \mu_B$, $\theta_p = -16.4 \text{ K}$ となった。有効磁気モーメント μ_{eff} の値は RE^{3+} (RE=Gd, Tb) の理論値 $7.94 \mu_B$ 及び $9.72 \mu_B$ とよく一致し、常磁性キュリー温度 θ_p はいずれも負の値を示すことからスピンの平均的な相互作用は反強磁性的である。

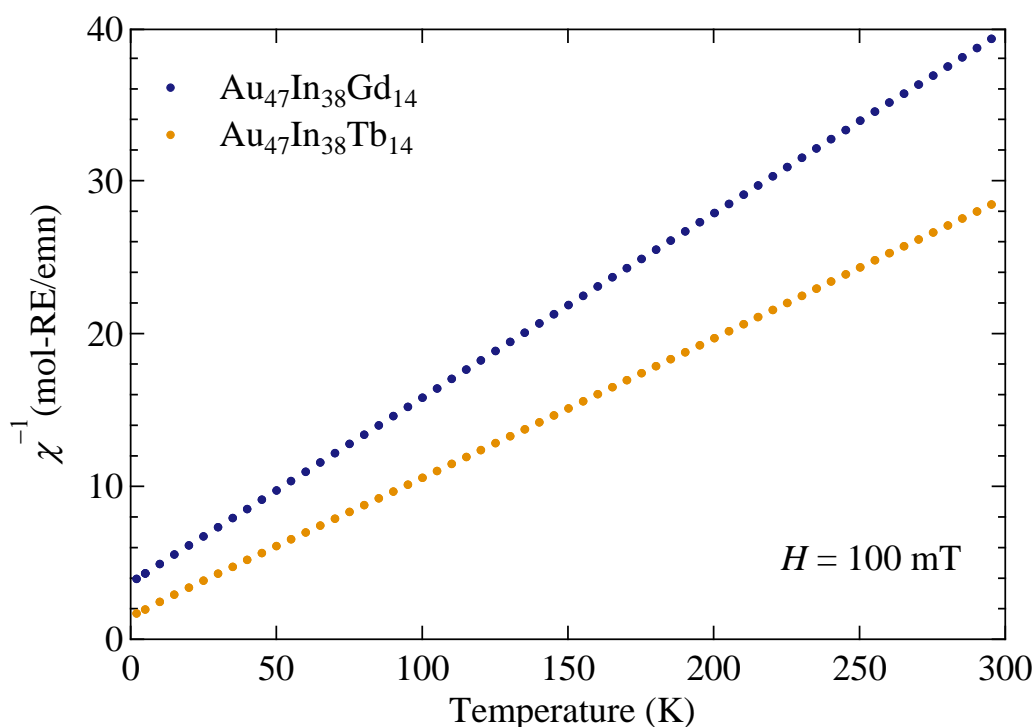


図 3.3-29 $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ 及び $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Tb}_{14}$ における逆帯磁率の温度依存性

$\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ における磁化率の温度依存性及び磁化の磁場依存性(内挿図)を図 3.3-27 に示す。2.4 K で冷却過程に応じた磁化率の分岐が見られ、2 K における磁化の飽和過程には磁場の印加に対して急激な磁化の増加は見られず、自発磁化を持たないことからスピングラスが発現していると考えられる。また、磁化率の温度依存性には 2.4 K のスピングラス転移点より高温側の 13.1 K においてもわずかな分岐が確認できる。このような挙動は Cd-Mg-

RE^[6]準結晶や Cd-RE 準結晶^[7]においても確認されているがこの起源についてはよく分かっていない。ただし、スピングラス転移を示す Ag-In-Tb 1/1 近似結晶の中性子散乱実験^[8]においては非弾性散乱シグナルがスピングラス転移温度($T_f = 3.7$ K)より高温から($T = 60$ K)確認されており、この磁気非弾性ピークの振る舞いはスピン間の反強磁性相関の発達を仮定したモデルでよく再現する^[8,9]ことから、13.1 Kでの異常は短距離の反強磁性相互作用の発達に伴う部分的な磁化の凍結を観測している可能性も考えられる。他の Au-SM-RE 系のスピングラスにおいては高温側での磁化の分岐が観測されていないことも含めて詳細については今後の研究課題である。

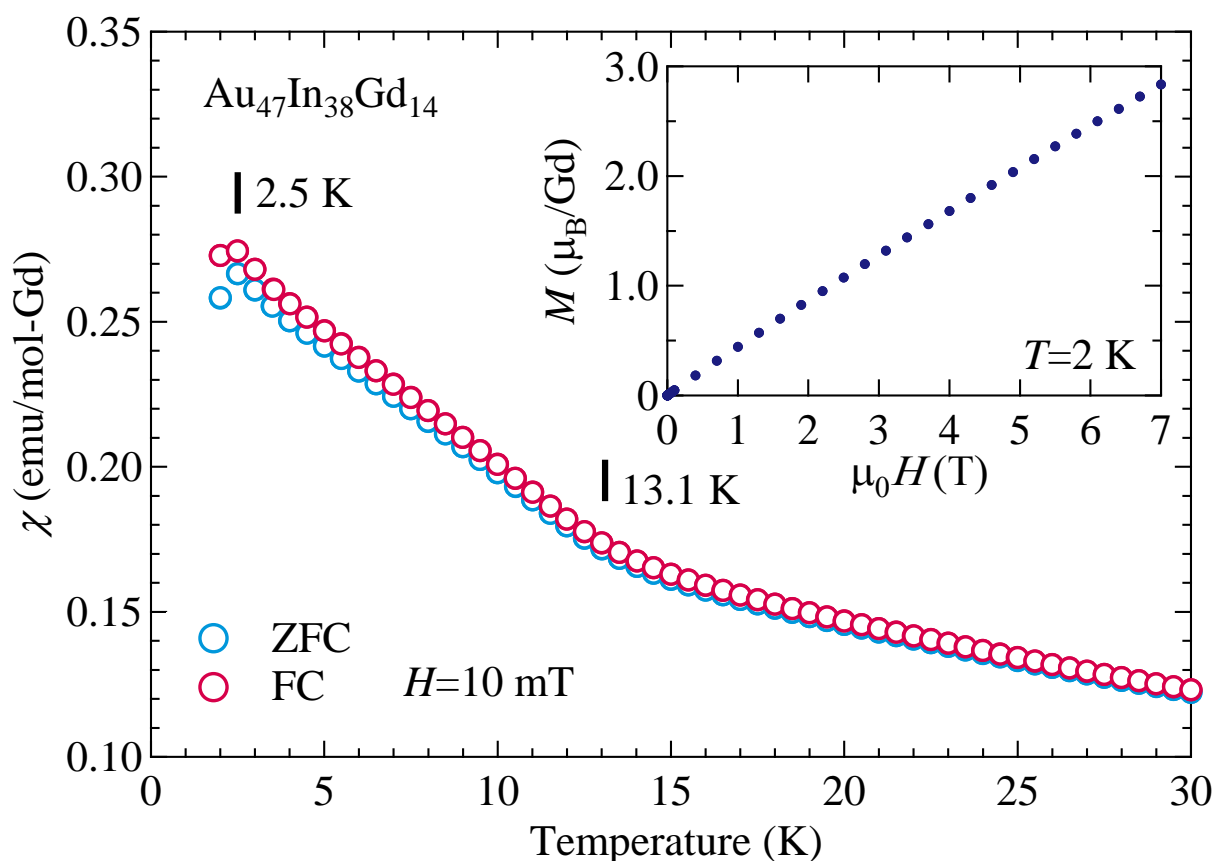


図 3.3-30 $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ における磁化率の温度依存性
挿入図は 2 K での磁化の磁場依存性

$\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Tb}_{14}$ における磁化率の温度依存性及び磁化の磁場依存性(内挿図)を図 3.3-27 に示す. 2.5 K で冷却過程に応じた磁化率の分岐が見られ, また自発磁化を示さないことからスピングラスが発現していると考えられる. なお, $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Tb}_{14}$ においては $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ で見られたような高温側での磁化の分岐は確認されていない.

上記の Au-In-RE (RE=Gd,Tb)系における磁化測定結果は表 3.3-5 にまとめてある.

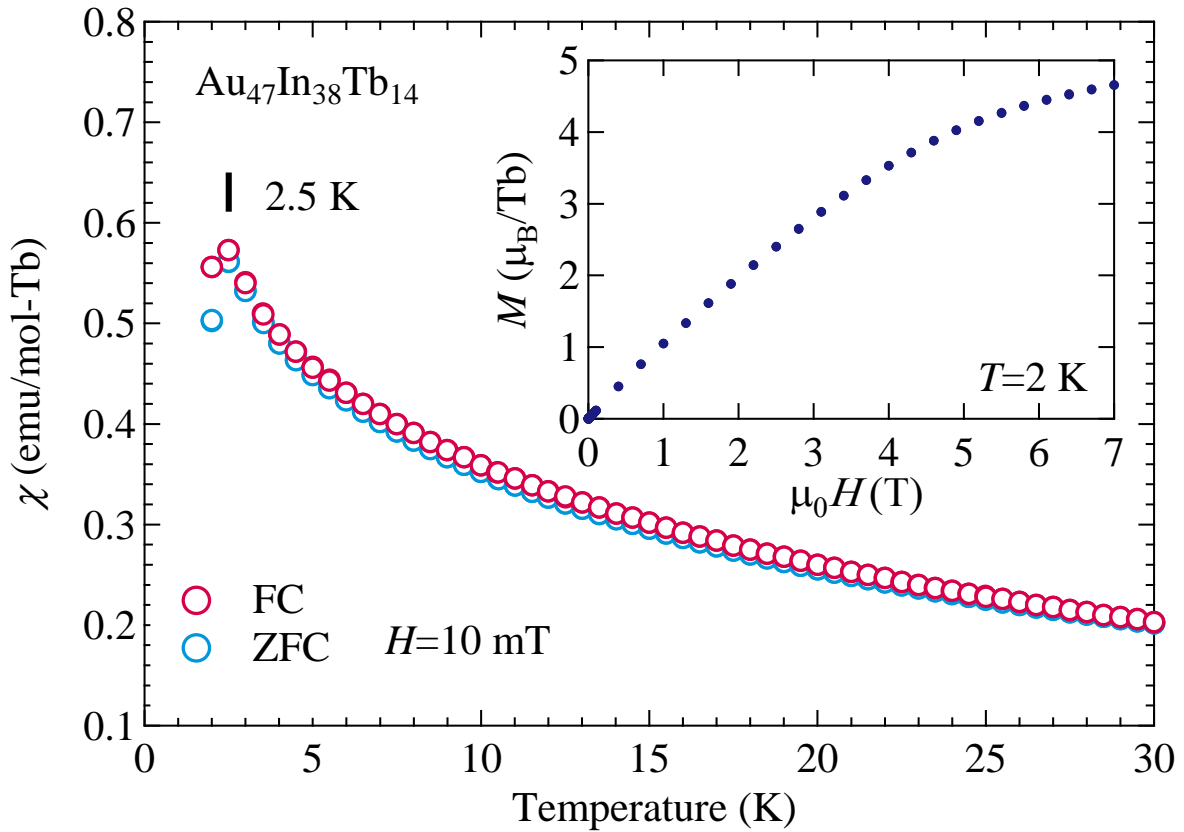


図 3.3-31 $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ の組成における磁化率の温度依存性
挿入図は 2 K での磁化の磁場依存性

表 3.3-5 表 3.3-6 Au-Ga-Gd 系の磁化測定結果

composition	T_f (K)	θ_p (K)	μ_{eff} (μ_B)	Magnetism
$\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{15}$	2.5	-30.7	8.13	spin-glass
$\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Tb}_{15}$	2.5	-16.4	9.34	spin-glass

3.3.6. Tsai 型 1/1 近似結晶及び準結晶の磁性の統一的解釈

上記実験により明らかとなった Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)の磁性を足掛かりに Tsai 型 1/1 近似結晶及び、準結晶の磁性の統一的解釈を試みる。Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)系 1/1 近似結晶における常磁性キュリー温度の平均価電子数 e/a 依存性を図 3.3-32 に、格子定数の平均的価電子数 e/a 依存性を図 3.3-33 に示す。図 3.3-32 の縦軸は常磁性キュリー温度を de Gennes 因子で規格化した値である。SM や RE の違いにかかわらず、常磁性キュリー温度の値が平均価電子数 e/a に対してユニバーサルな曲線を描いて正負に振動することが明らかとなった。2 章でも述べたように、RKKY 相互作用は Fermi 波数 k_F とスピン間距離に依存して強磁性・反強磁性的に振動する関数で表される。同じ平均価電子数 e/a で整理した際に格子定数(スピン間距離)に有意な差があるにも関わらず Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)の常磁性キュリー温度 θ_p が平均価電子数 e/a に対してユニバーサルな曲線上に乗るという事実は、このスピン間の相互作用の振動をもたらす主因子が Fermi 波数 k_F の変化であることを示唆している。

この結果を踏まえ、これまでに発見された Tsai 型近似結晶・準結晶の磁気基底状態を平均価電子数 e/a で整理した結果を図 3.3-33 に示す。本研究で対象とした Au-SM-RE(SM=Al, Ga, In)系及び、緒言で触れた Cd-RE 系^[10,11], Cd-Mg-RE 系^[6], Ag-In-Gd^[8,12]系, Au-SM-RE(SM=Si, Ge, Sn)^[5,13]系, 上記に加え、近年新たに報告された Ga-Pd-Tb 系^[14], Ga-Pt-RE 系^[15]の結果をプロットした。上段が Gd 系, 下段が Tb 系の結果である。両者に共通する特徴として、合金系や 1/1 近似結晶・準結晶の違いにかかわらず、常磁性キュリー温度 θ_p が平均価電子数 e/a に対してユニバーサルな曲線上に乗り、平均価電子数 e/a の上昇に伴い系の磁性が反強磁性、強磁性、スピングラスと変化する振る舞いが見て取れる。基本的にほぼすべての系がこの傾向に従うが、常磁性キュリー温度が負の領域ではスピングラスではなく、反強磁性が発現する系が存在し、Cd-RE 系 1/1 近似結晶及び Ga-Pd-Tb 系 2/1 近似結晶がそれにあたる。スピングラスの発現はスピン間の相互作用に乱れが存在していることを示し

ているため、反強磁性が発現した上記の系は他の系に比べて構造上の乱れが少ないことが予想される。実際に構造解析の結果を比較してみると Cd-RE 系は 2 元型でミックスサイトが存在せず、また、低温においてクラスターセンターの正 4 面体が規則化を起こすので disorder が存在しない。Ga-Pd-Tb 2/1 近似結晶においては低温におけるクラスターセンターの振る舞いは明らかとなっていないが、Ga と Pd の原子位置は比較的オーダーしており、他の 3 元型と比べてミックスサイトの割合が少ないことが判明している。構造中の disorder が発現する磁性にどの程度の影響を与えているかは今後の研究課題であるが、Tsai 型近似結晶・準結晶においては、常磁性キュリー温度が負の領域では基本的にはスピングラスが発現するが、disorder が少ない場合には規則化も起きうる傾向があることが示唆される。

次に Au-SM-Gd(SM=Ge, Sn)系で観測されたリエントラントスピングラスに着目する。この 2 つの組成においては 10 K 付近で強磁性転移を示したのち、5 K 付近でスピングラス転移を示すことが報告されているが^[13]、 e/a で整理するとこの 2 つの組成はスピングラスの領域と強磁性の領域のちょうど狭間にプロットされる。リエントラントスピングラスの発現は強磁性とスピングラスのエネルギースケールが拮抗していることを示しているため、この 2 つの組成でリエントラントスピングラスが起きうることは e/a で整理した Tsai 型準結晶・近似結晶の磁気相図の傾向とよく整合する。

最後に Gd 系と Tb 系の磁気相図を比較する。反強磁性の領域に着目すると Tb 系では Gd 系と比べ反強磁性を示す領域が広く、広い e/a に渡って反強磁性が安定する傾向があることが判明した。Tb 系は Gd 系と異なり、局在スピンの異方性が存在しているため、この結果は局在スピンの異方性がある場合には反強磁性が安定化することを示している。

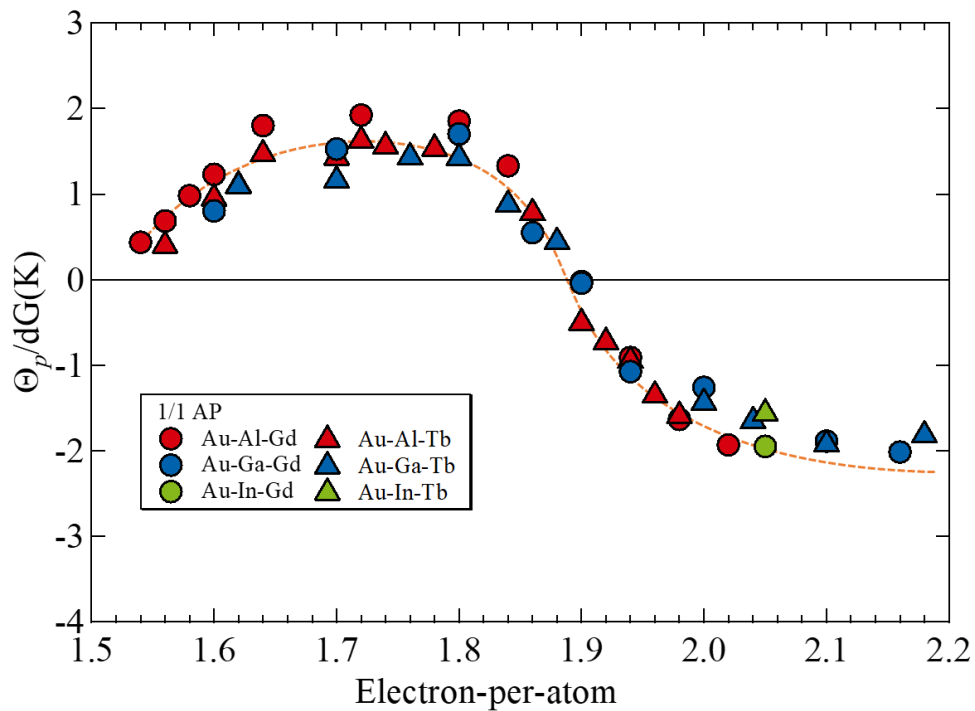


図 3.3-32 Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)系 1/1 近似結晶における Θ_p/dG の平均価電子数 e/a 依存性

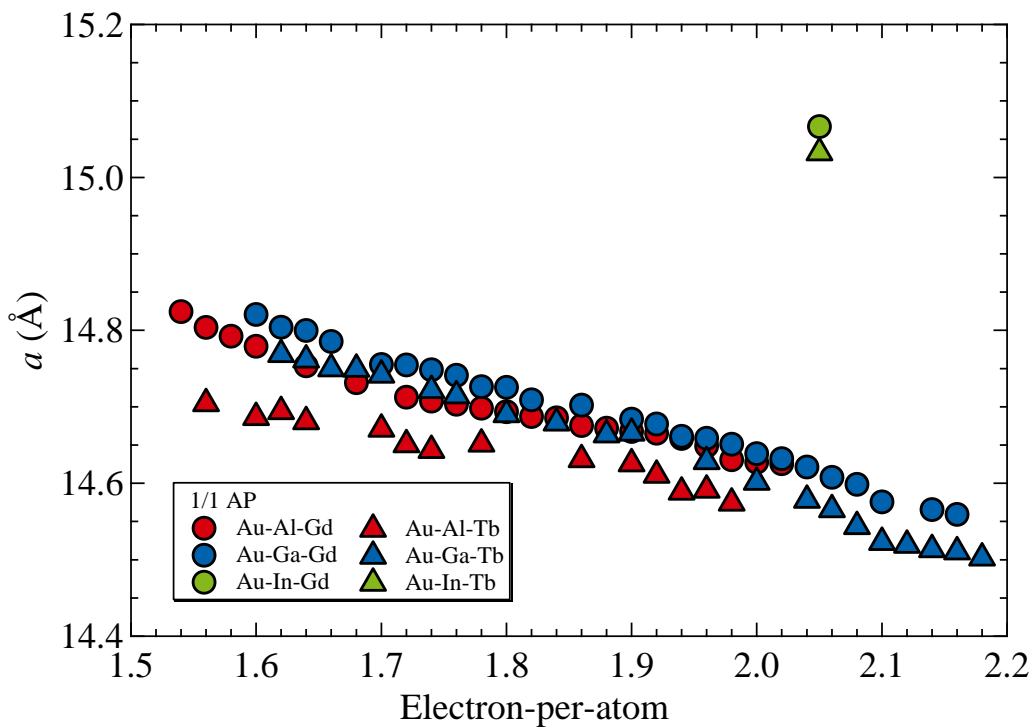


図 3.3-33 Au-SM-RE (SM=Al, Ga, In RE=Gd, Tb)系 1/1 近似結晶における 格子定数 a の平均価電子数 e/a 依存性

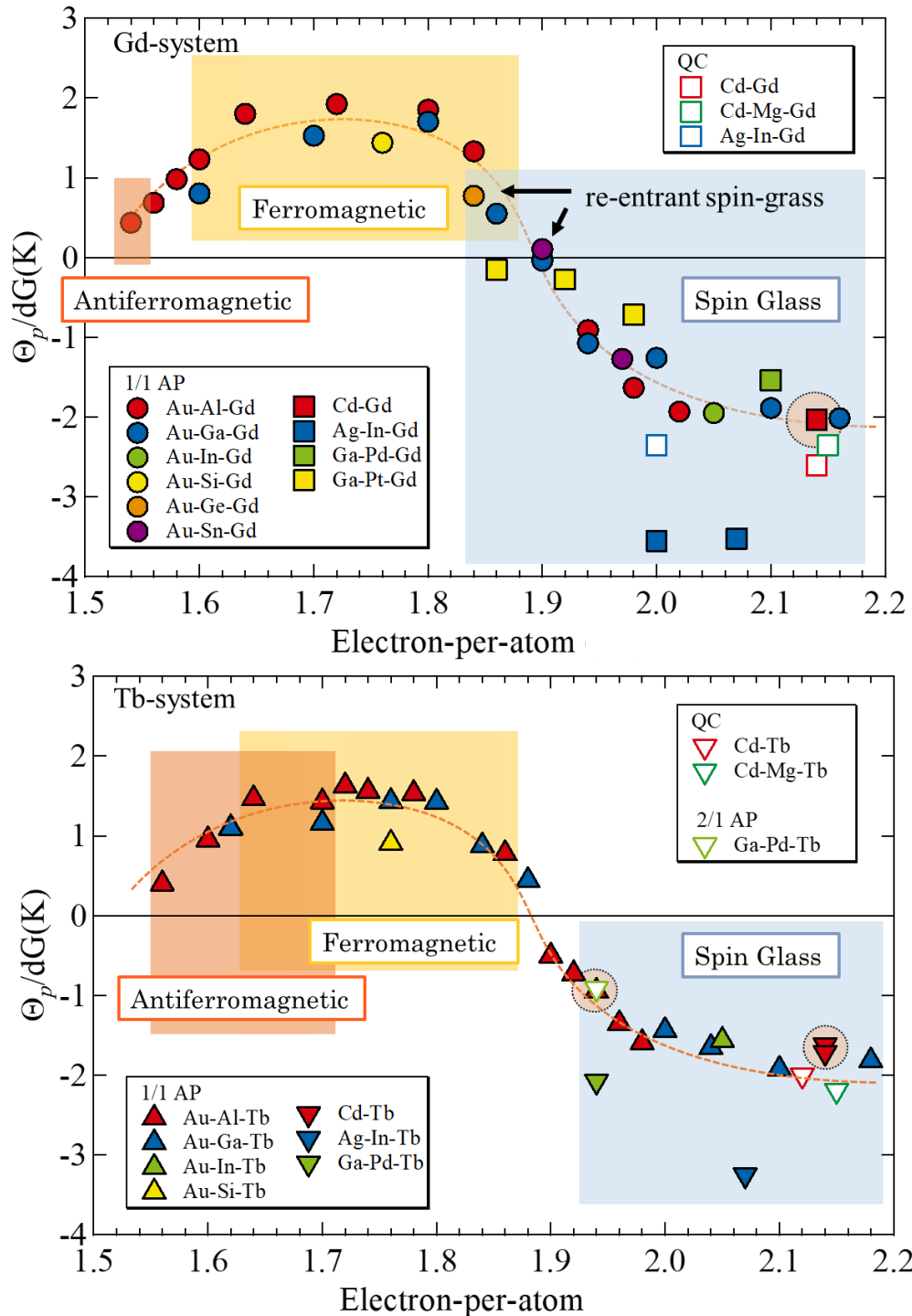


図 3.3-33 Tsai 型準結晶・近似結晶における Θ_p/dG 及び磁気基底状態の平均価電子数 e/a 依存性
 上段は RE=Gd, 下段は RE=Tb の結果を示す。

3.4. 結言

合金探索の結果 Au-SM-RE (SM = Ga, In)系においても 1/1 近似結晶が得られることが明らかとなり，得られた単相試料について磁化測定および比熱測定を行った結果，Tsai 型 1/1 近似結晶は非磁性金属の種類によらず①平均価電子数 e/a をパラメータとして常磁性キュリー温度がユニバーサルな曲線を描いて正負に振動すること，②平均価電子数の増加に伴い，磁気基底状態が反強磁性相，強磁性相，スピングラス相へと変化することを明らかにした。さらにこれまでに報告されている Tsai 型近似結晶や準結晶もこの傾向に良く従うことを明らかにし，平均価電子数 e/a (Fermi 波数 k_F) の変化が Tsai 型準結晶関連合金において発現する磁性を決定づける主要因であることを突き止めた。1/1 近似結晶のみならず 2/1 近似結晶や準結晶についてもこの傾向が当てはまるという事実は準結晶における長距離磁気秩序の実現において平均価電子数 e/a を調整した探索が有効であることを示唆するものである。

3.5. 参考文献

- [1] A. P. Tsai, *J Non-Cryst Solids* **334**, 317 (2004).
- [2] T. Yamada, H. Takakura, M. de Boissieu, and A. P. Tsai, *Acta Crystallogr B* **73**, 1125 (2017).
- [3] T. Ishimasa, Y. Kaneko, and H. Kaneko, *J Alloy Compd* **342**, 13 (2002).
- [4] W. B. Pearson, *Wiley-Inter-science* **135** (1972).
- [5] T. Hiroto, K. Tokiwa, and R. Tamura, *J Phys-Condens Mat* **26** (2014).
- [6] T. J. Sato, J. Q. Guo, and A. P. Tsai, *J Phys-Condens Mat* **13**, L105 (2001).
- [7] A. I. Goldman, T. Kong, A. Kreyssig, A. Jesche, M. Ramazanoglu, K. W. Dennis, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Nat Mater* **12**, 714 (2013).
- [8] S. Ibuka, K. Iida, and T. J. Sato, *J Phys-Condens Mat* **23** (2011).
- [9] T. J. Sato, *Acta Crystallographica a-Foundation and Advances* **61**, 39 (2005).
- [10] R. Tamura, Y. Muro, T. Hiroto, K. Nishimoto, and T. Takabatake, *Phys Rev B* **82** (2010).
- [11] M. G. Kim, G. Beutier, A. Kreyssig, T. Hiroto, T. Yamada, J. W. Kim, M. de Boissieu, R. Tamura, and A. I. Goldman, *Phys Rev B* **85** (2012).
- [12] P. Wang, Z. M. Stadnik, K. Al-Qadi, and J. Przewoznik, *J Phys-Condens Mat* **21** (2009).
- [13] T. Hiroto, G. H. Gebresenbut, C. P. Gómez, Y. Muro, M. Isobe, Y. Ueda, K. Tokiwa, and R. Tamura, *J Phys-Condens Mat* **25** (2013).
- [14] Y. So, K. Takagi, and T. Sato, in *Journal of Physics: Conference Series* (IOP Publishing, 2020), p. 012003.
- [15] S. Suzuki, A. Ishikawa, T. Yamada, T. Sugimoto, A. Sakurai, and R. Tamura, *Mater Trans* **62**, 298 (2021).

4. Au-Cu-Al-In-RE (RE=Gd, Tb)系 Tsai 型 2/1 近似結晶の作製と磁性

4.1. 緒言

3章において Tsai 型準結晶・近似結晶の磁性と平均価電子数(e/a)の間に非磁性元素によらない普遍的な関係が存在することが明らかとなったため、この経験則を用いて長距離磁気秩序を発現する準結晶及び高次の近似結晶の探索を試みた。準結晶は 1/1 近似結晶や 2/1 近似結晶の周辺組成で見いだされることが多いため、長距離磁気秩序を示す 1/1 近似結晶の周辺組成の探索が一つの指針となるが、強磁性・反強磁性を示す Au-SM-RE(SM=Al, Ga; RE=Gd, Tb)系 1/1 近似結晶において組成及び熱処理条件を変えて探索を行った結果、高次の近似結晶及び準結晶は発見できなかった。

3元系の安定相として準結晶・高次の近似結晶が見つからない場合、準結晶化を含む高次化には2つのアプローチが考えられる。1つは、液体急冷等の非平衡プロセスを用いた高次物質探索、もう1つは異種元素置換(多元化)による高次物質探索である。前者の非平衡プロセスを用いた高次物質探索の詳細については次章で述べるとして、本章では異種元素置換(多元化)による高次物質探索について述べる。

準結晶の安定性の起源は未解明な点が多く、異種元素置換が高次の近似結晶や準結晶の安定化をもたらすメカニズムについては明らかとなっていないが、実例として準安定相の準結晶に異種元素を添加して安定相が得られたり、1/1 近似結晶相に異種元素を添加して高次の近似結晶が得られたといった研究結果が存在する。前者の例としては準安定の Cu-Ga-Sc 準結晶^[1]の Cu と Ga の一部を Mg で置換することで準結晶を安定化させた Cu-Ga-Mg-Sc 準結晶^[2]、後者の例としては Zn-Yb 1/1 近似結晶^[3]の Zn の一部を Au で置換することで高次化に成功した Zn-Au-Yb 2/1 近似結晶^[4]や Zn-Au-Yb 準結晶^[4]といった例が挙げられる。そこで本研究ではこの異種元素置換による高次物質探索方法を多元化と定義し、この多元化の手法を用いて長距離磁気秩序を有する準結晶や高次の近似結晶の創成を目指すこととした。長距離磁気

秩序の実現方針にあたっては 3 章の研究で明らかとなった広い平均価電子数(e/a)に渡って発現する強磁性領域に注目した。平均価電子数 e/a を常磁性キュリー温度が極大を取る $e/a=1.74$ に固定し、強磁性の発現が確認された Au-Al-RE (RE=Gd,Tb)系において、1 価の Au を 1 価の Cu で、3 価の Al を 3 価の In でそれぞれ置換することで高次化を試みた。

4.2. 実験方法

高純度原料 Au(4N), Al(4N), Cu(4N), In(3N), Gd(3N), Tb(3N)を秤量し、 3.0×10^{-3} Pa まで真空引きした後、Ar 雰囲気下でアーク溶解し母合金を作製した。作製した母合金については構造均質化のため Ar 雰囲気下で石英管に封入し、電気炉で熱処理の後、氷水中に水焼き入れを行った。

試料の相評価には粉末 X 線回折法(XRD; Rigaku MiniFlex600)及び走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDS; JEOL JSM-IT100)を用いた。

磁化の温度・磁場依存性の評価にあたっては超電導量子干渉磁束計(SQUID 磁束計; Quantum Design MPMS3)を用い 1.8 K から 300 K の温度範囲、最大磁場 7 T で測定を行った。なお磁化の温度依存性の測定においては最低温度まで冷却したのち、100 mT でゼロ磁場冷却法(ZFC)と磁場中冷却法(FC)の 2 つの測定を行った。比熱測定については PPMS を用い、熱緩和法で 0.5 K から 50 K の条件で測定を行った。

4.3. 実験結果および考察

4.3.1. 粉末 X 線回折測定による相評価

Au-Al-Gd 系において平均価電子数 $e/a=1.74$ を有する、 $\text{Au}_{64}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ を出発組成として 3 価の Al を同じく 3 価の In で置換した結果を図 4.3-1 に示す。図の赤線は 2 章で単結晶構造解析を行った $\text{Au}_{73}\text{Al}_{13}\text{Gd}_{14}$ の結晶構造から算出した 1/1 近似結晶の回折パターンである。 $x=13$ at. %まではすべての回折ピークが 1/1 近似結晶として指数付けできるが、 $x=16$ at. %では 1/1 近似結晶に加えて未知相が出現することが分かった。 $\text{Au}_{64}\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ を出発組成として 1

価の Au を同じく 1 価の Cu で置換した結果を図 4.3-2 に示す. $x=5$ at. % まではすべての回折ピークが 1/1 近似結晶として指数付けできるが, $x=10$ at. % では 1/1 近似結晶に加えて未知相が出現することが分かった. 上記の結果から In や Cu を加えた 4 元系では高次化が達成できず, 1/1 近似結晶の構造を維持したままであることが明らかとなった.

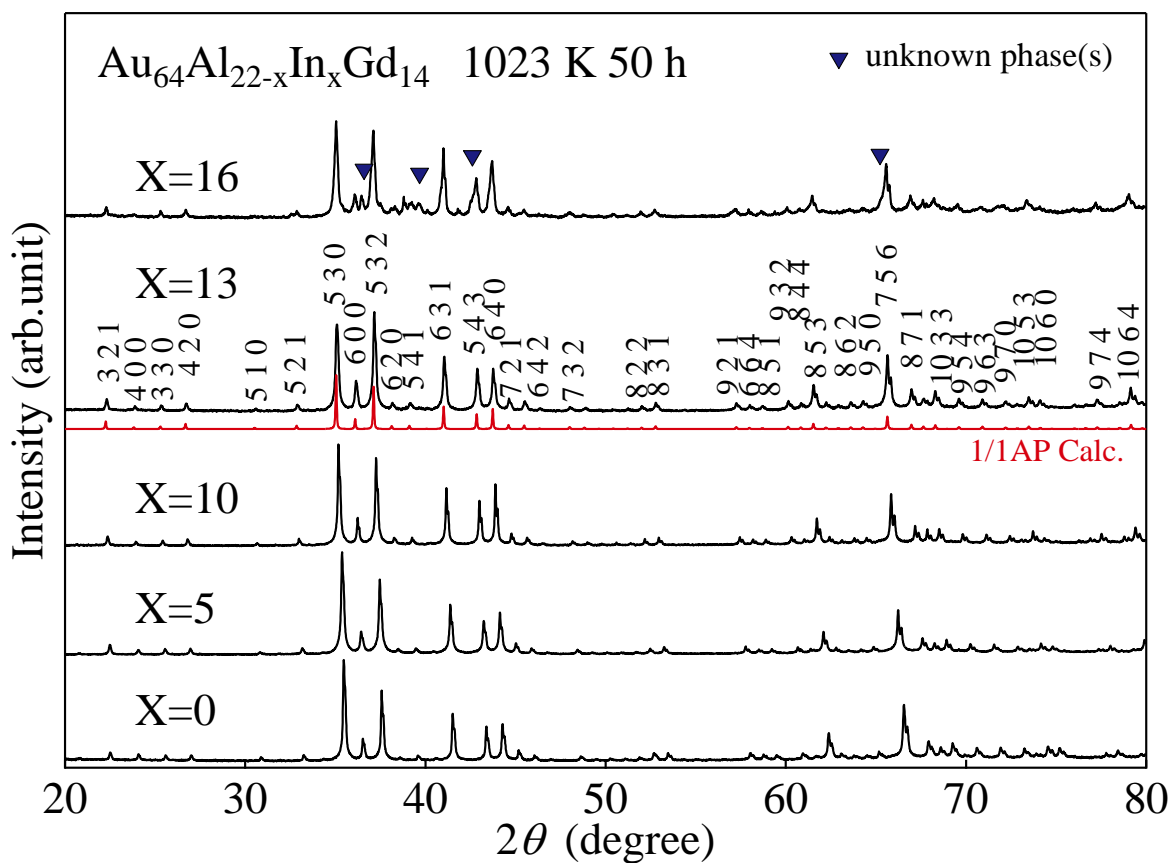


図 4.3-1 $\text{Au}_{64}\text{Al}_{22-x}\text{In}_x\text{Gd}_{14}$ の粉末 X 線回折図形

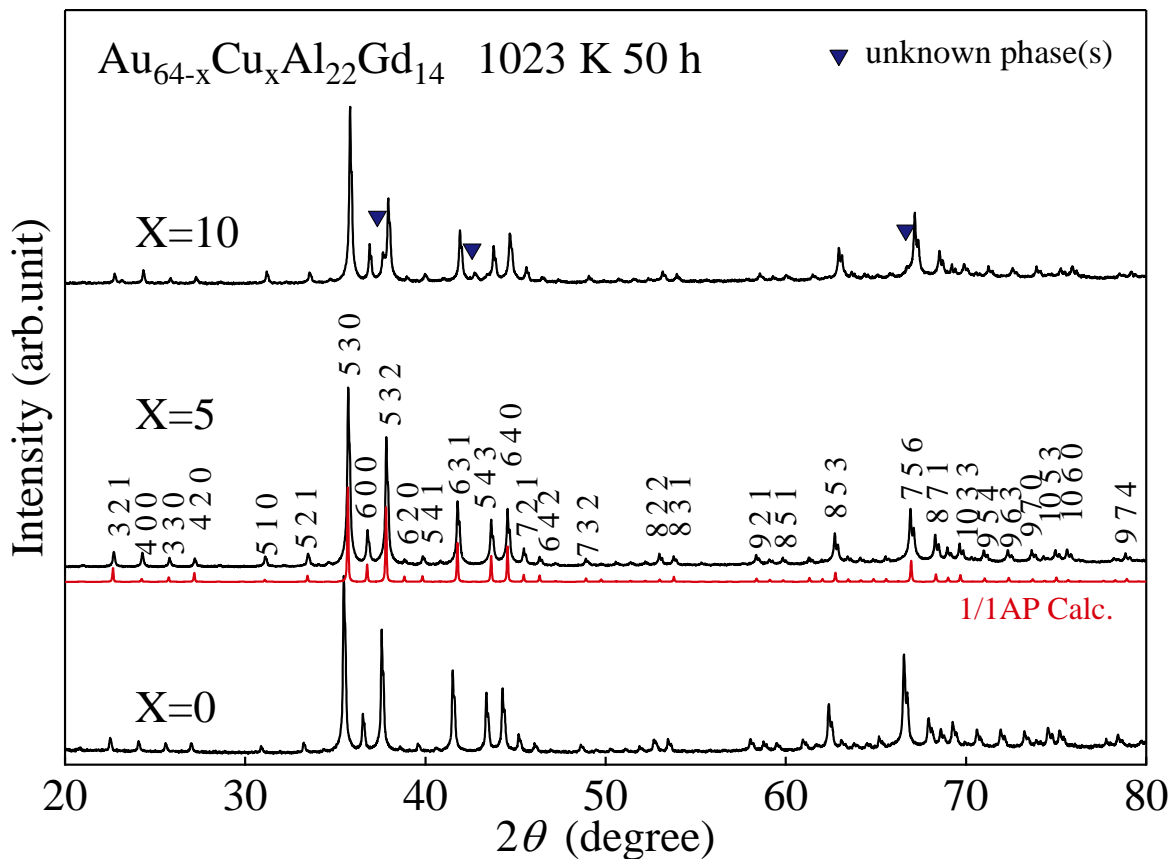


図 4.3-2 $\text{Au}_{64-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{22}\text{Gd}_{14}$ ($x=0-10$) の粉末 X 線回折図形

上記の結果を受けて 5 元系の Au-Cu-Al-In-Gd 系において探索を行った。アーク溶解後の $\text{Au}_{64-x}\text{Cu}_x\text{Al}_9\text{In}_{13}\text{Gd}_{14}$ ($x=0-10$) の結果を示す。 $x=5$ では 1/1 近似結晶を維持したままであるが、 $x=10$ では 2/1 近似結晶が得られることが明らかとなった。熱処理温度を変えて粉末 X 線回折測定を行った結果を図 4.3-4 に示す。 823 K では 2/1 近似結晶を形成するが 1023 K では 1/1 近似結晶となることが分かった。周辺組成の探索を行い、 2/1 近似結晶を単相化した結果を図 4.3-5 に示す。 $\text{Au}_{54}\text{Cu}_9\text{Al}_{9.5}\text{In}_{13.5}\text{Gd}_{14}$ 及び $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ の組成において 2/1 近似結晶の単相が得られることが判明した。 4 元系では 1/1 近似結晶を維持したままであるにもかかわらず、 5 元系にすることで高次化が達成できるという結果は、元素の置換が単なる固溶置換ではなく、特定の元素が特定のサイトを占めることが高次の近似結晶のエネルギー安定化に寄与することを示唆しており、多元化という手法が高次の近似結晶の探索手法として有効

であることを示している。

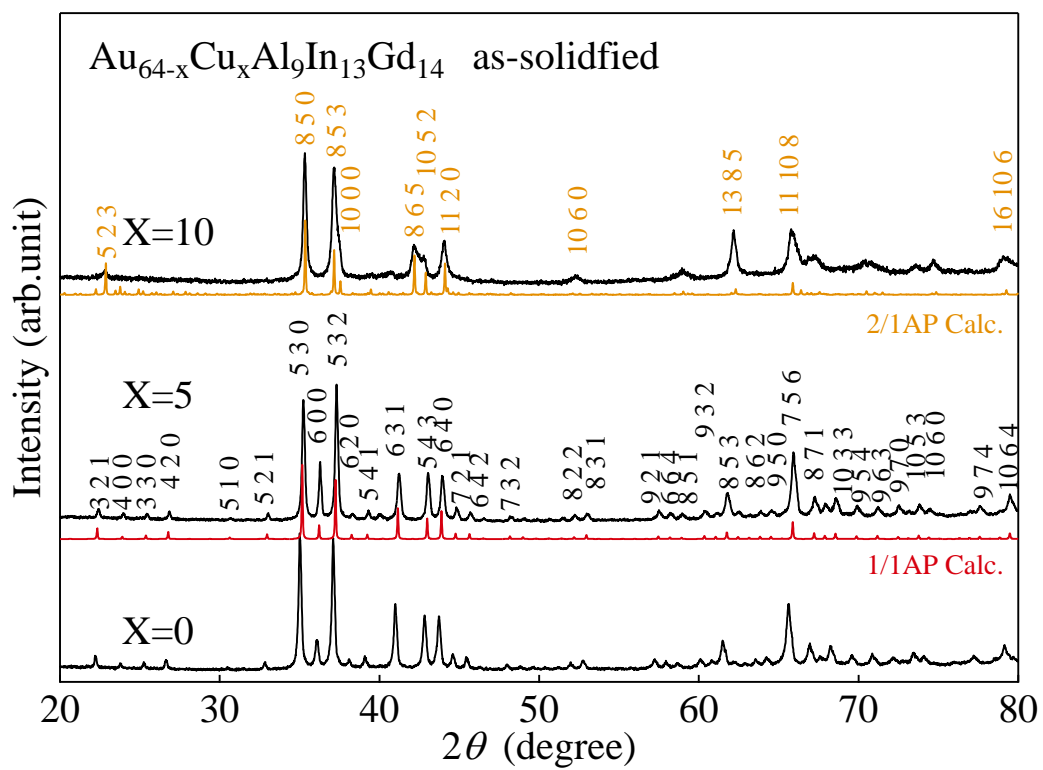


図 4.3-3 $\text{Au}_{64-x}\text{Cu}_x\text{Al}_9\text{In}_{13}\text{Gd}_{14}$ ($x=0-10$) の粉末 X 線回折図形

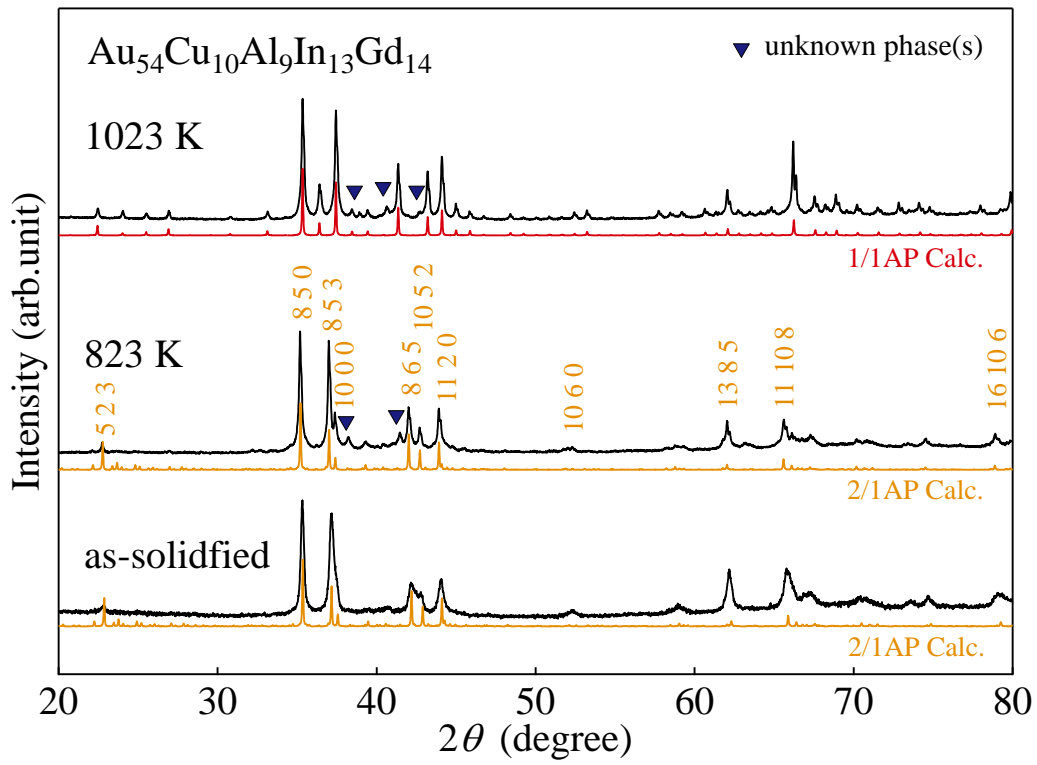


図 4.3-4 $\text{Au}_{54}\text{Cu}_{10}\text{Al}_9\text{In}_{13}\text{Gd}_{14}$ の粉末 X 線回折図形

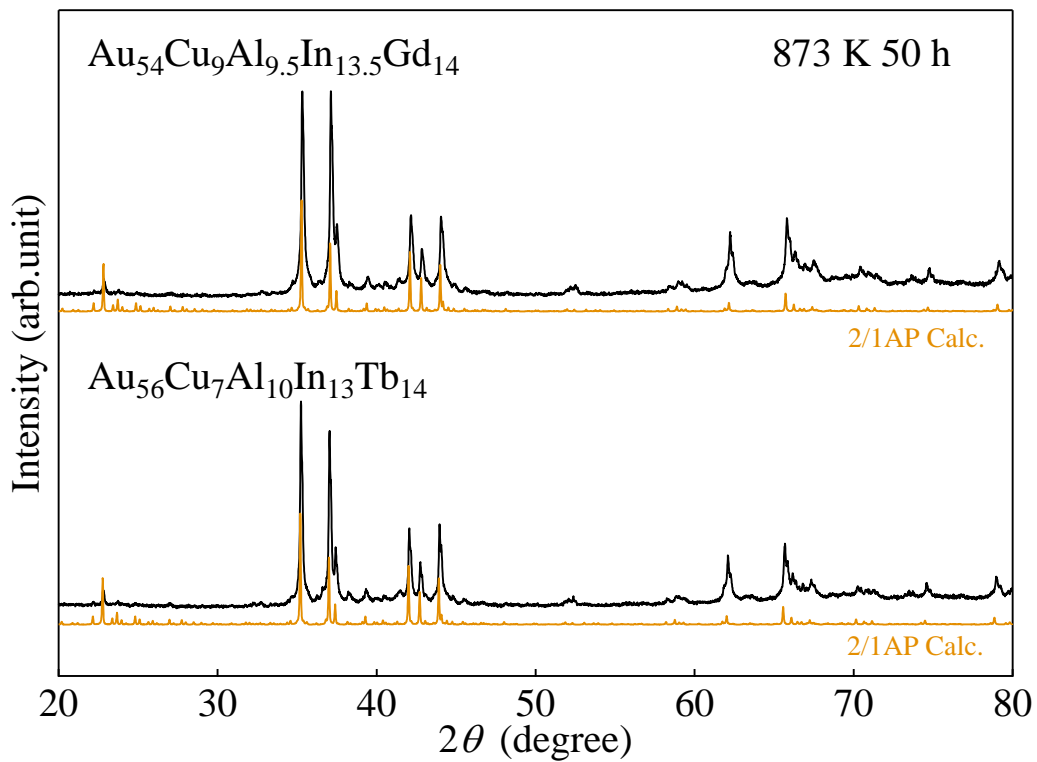


図 4.3-5 $\text{Au}_{54}\text{Cu}_9\text{Al}_{9.5}\text{In}_{13.5}\text{Gd}_{14}$ 及び $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ の粉末 X 線回折図形

4.3.2. 磁化測定結果

図 4.3-6 に $\text{Au}_{54}\text{Cu}_9\text{Al}_{9.5}\text{In}_{13.5}\text{Gd}_{14}$ 及び $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ の逆帯磁率の温度依存性を示す。キュリーワイスフィッティングの結果、有効磁気モーメント μ_{eff} と常磁性キュリー温度 θ_p の値は、 $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Gd}_{14}$ では $\mu_{eff} = 8.18 \mu_B$, $\theta_p = 30.1 \text{ K}$, $\text{Au}_{47}\text{In}_{38}\text{Tb}_{14}$ では $\mu_{eff} = 9.34 \mu_B$, $\theta_p = 15.7 \text{ K}$ となった。有効磁気モーメント μ_{eff} の値は RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Gd, Tb}$) の理論値 $7.94 \mu_B$ 及び $9.72 \mu_B$ とよく一致し。常磁性キュリー温度 θ_p はいずれも正の値を示すことからスピン間の平均的な相互作用は強磁性的である。

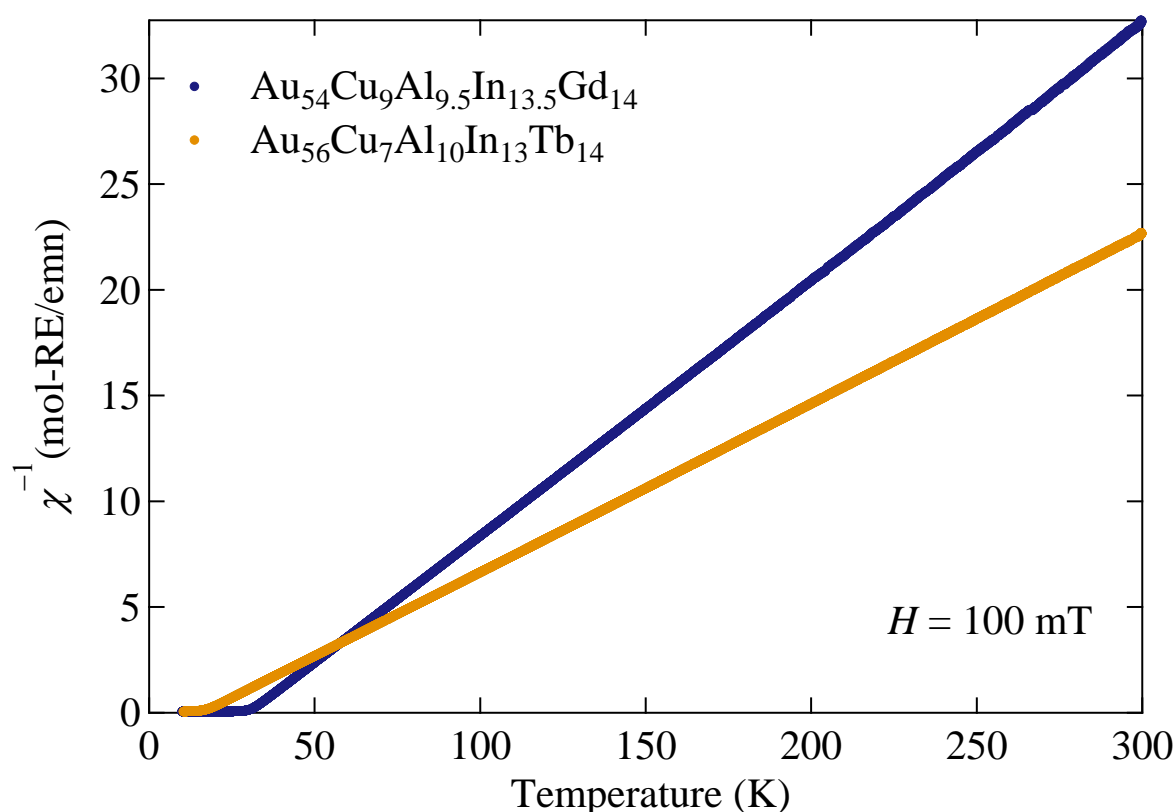


図 4.3-6 $\text{Au}_{54}\text{Cu}_9\text{Al}_{9.5}\text{In}_{13.5}\text{Gd}_{14}$ 及び $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ における逆帯磁率の温度依存性

図 4.3-7 に $\text{Au}_{54}\text{Cu}_9\text{Al}_{9.5}\text{In}_{13.5}\text{Gd}_{14}$ における磁化の磁場依存性を示す。内挿図には磁化率の温度依存性を示す。30.0 K で磁化率に明瞭な飛びが見られ、2K での磁化測定の結果、磁化の値は磁場の印加に応じて速やかに増加し、Gd 1mol あたりの磁化は $7\mu_B$ で飽和する。この値は Hund の法則から導かれる Gd^{3+} の理論値 $7\mu_B$ と一致する。図 4.3-8 に比熱の温度依

存性を示す。30.0 Kにおいて比熱に飛びがみられ、この温度が磁化率の異常と一致することから、30.0 Kで強磁性転移を示すことが明らかとなった。

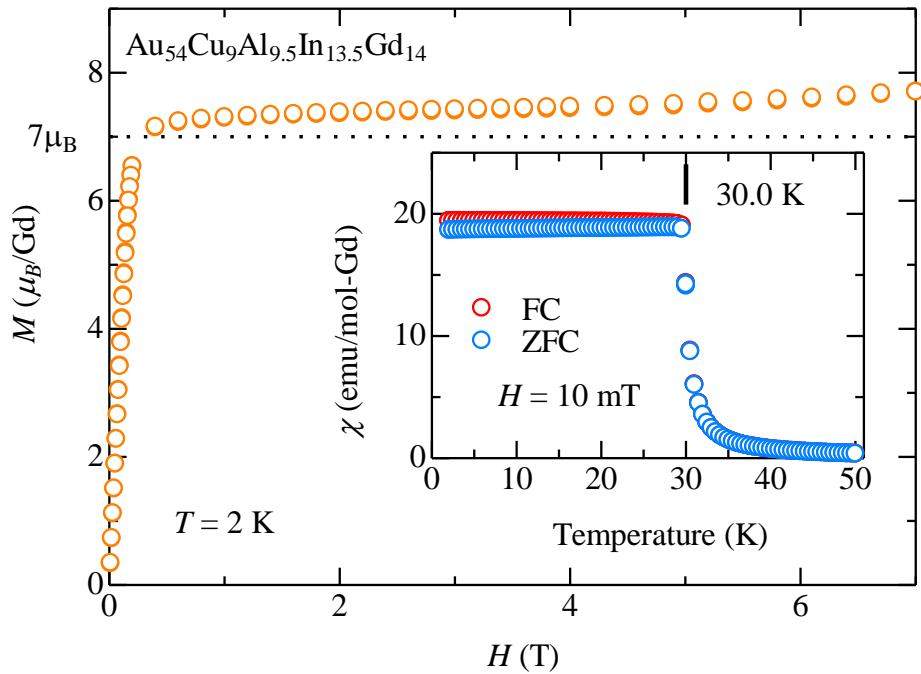


図 4.3-7 $\text{Au}_{54}\text{Cu}_9\text{Al}_{9.5}\text{In}_{13.5}\text{Gd}_{14}$ における磁化の磁場依存性
挿入図は磁化率の温度依存性

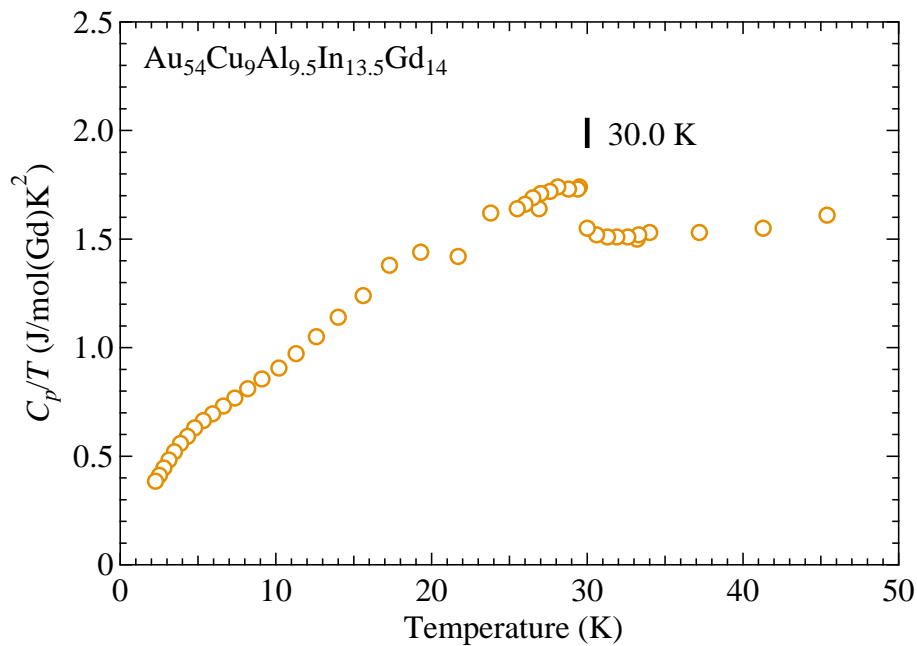


図 4.3-8 $\text{Au}_{54}\text{Cu}_9\text{Al}_{9.5}\text{In}_{13.5}\text{Gd}_{14}$ における比熱の温度依存性

図 4.3-9 に $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ における磁化の磁場依存性を示す。内挿図には磁化率の温度依存性を示す。15.3 K において磁化率に飛びが見られ、強磁性的な振る舞いを示すが低温においては FC, ZFC に分岐がみられ、3 章で述べた Au-Al-Tb 系の傾角強磁性と似たような磁化の振る舞いを示す。また、磁場の印加に伴う急激な磁化の立ち上がりは、自発磁化を持つ強磁性的な振る舞いを示すが、7T という磁場下においても磁化は飽和せず、その値は Hund の法則から導かれる Tb^{3+} の理論値 $9\mu_B$ に比べて $2/3$ ほどの値となっている。この磁化の磁場依存性の振る舞いも Au-Al-Tb 系の傾角強磁性の振る舞いと酷似している。図 4.3-10 に比熱の温度依存性を示す。15.3 K で比熱に飛びが見られ、磁化率の異常と一致する。上記の実験結果より、 $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ においては傾角強磁性が実現していることが明らかとなった。

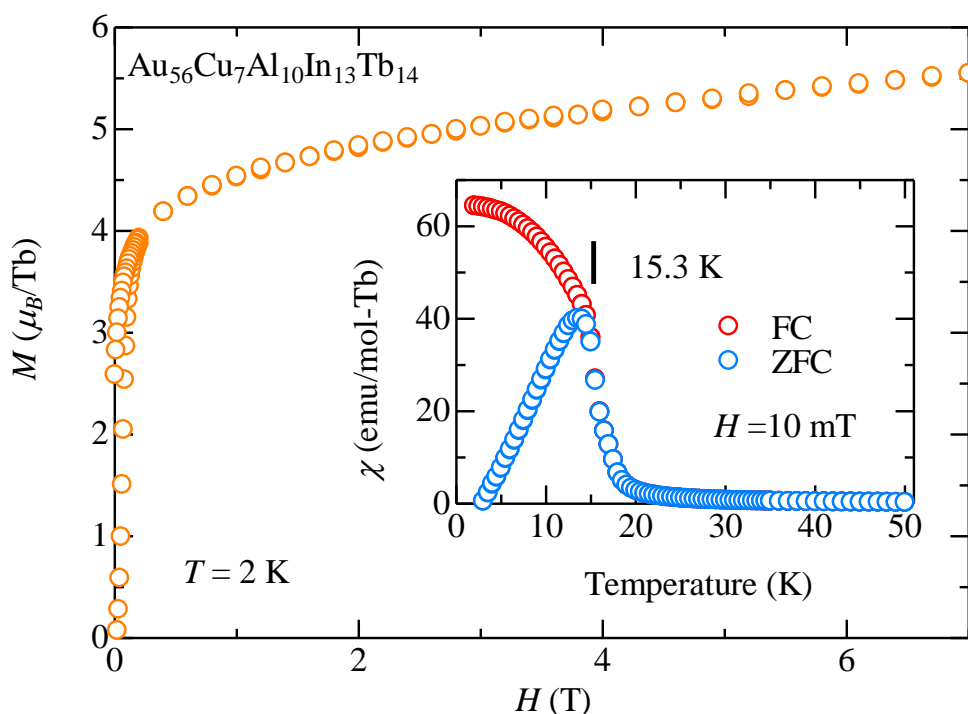


図 4.3-9 $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ における磁化の磁場依存性
挿入図は磁化率の温度依存性

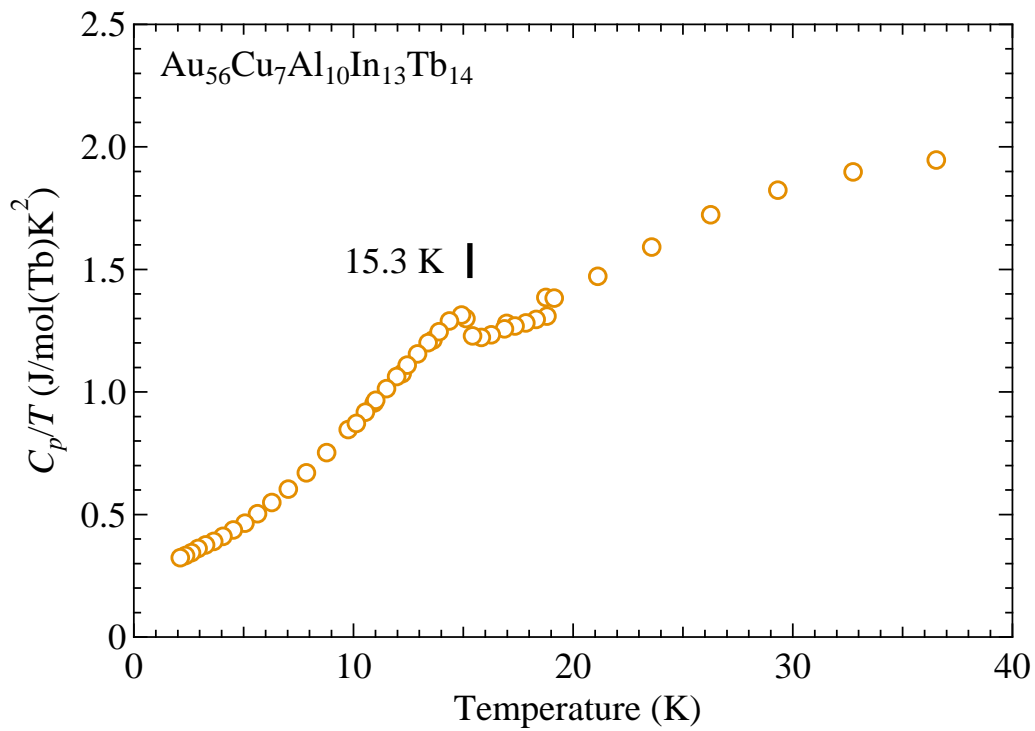


図 4.3-10 $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ における比熱の温度依存性

上記の磁化測定の結果を Tsai 型近似結晶・準結晶の磁気相図にプロットしたものを図 4.3-11 に示す。常磁性キュリー温度 θ_p と発現する磁性は 3 章で得られた磁気相図とよく一致し、平均価電子数 e/a を指針とした磁気秩序相探索が高次物質にも適用可能であることを示している

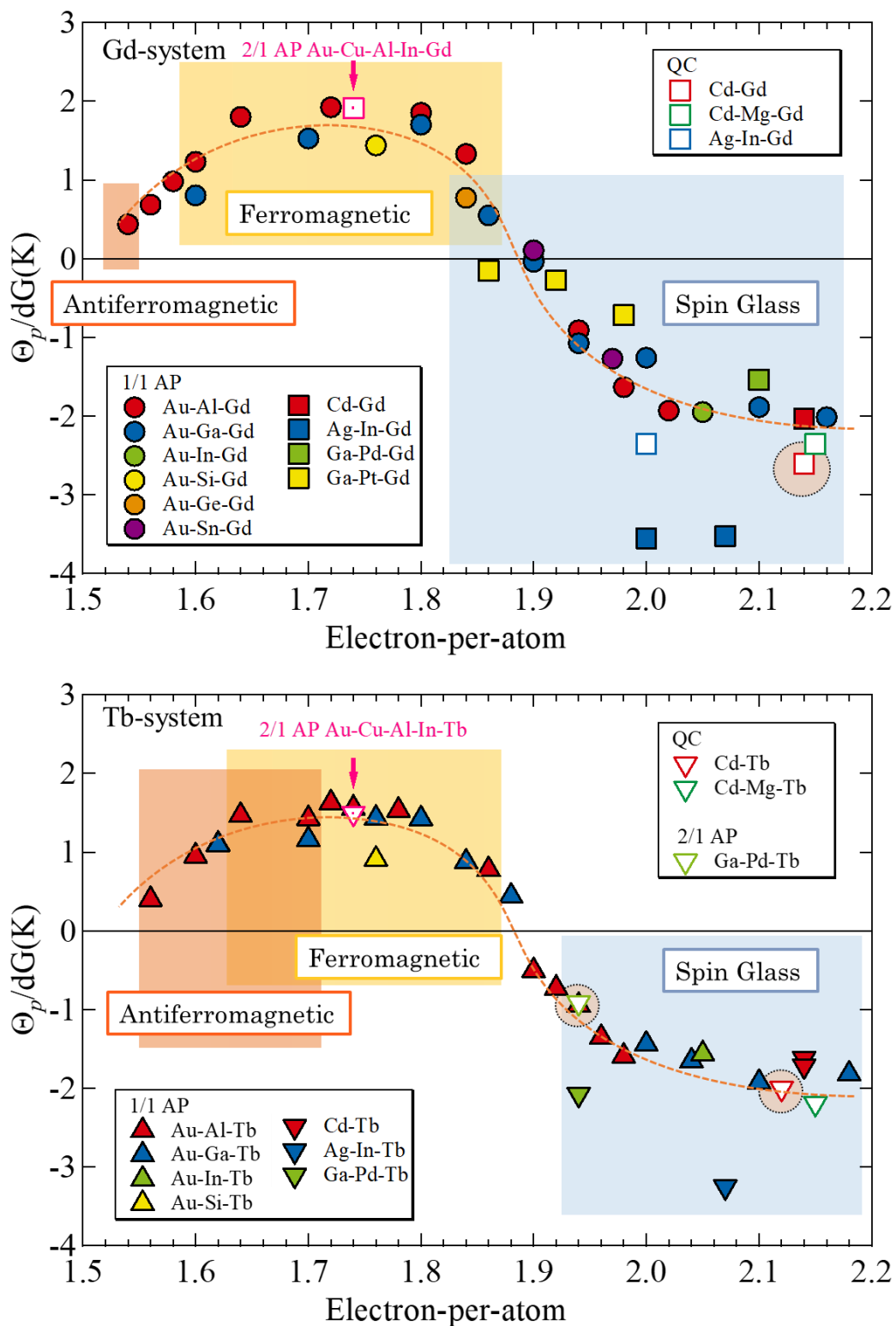


図 4.3-11 Tsai 型準結晶・近似結晶における Θ_p/dG 及び磁気基底状態の平均価電子数 e/a 依存性
 上段は RE=Gd, 下段は RE=Tb の磁気相図を示しており,
 Au-Cu-Al-In-RE の結果は矢印で示した.

4.3.3. 結言

多角化という手法を用いることにより、 $\text{Au}_{54}\text{Cu}_9\text{Al}_{9.5}\text{In}_{13.5}\text{Gd}_{14}$ および $\text{Au}_{56}\text{Cu}_7\text{Al}_{10}\text{In}_{13}\text{Tb}_{14}$ の組成で、次数の高い 2/1 近似結晶の作製に成功した。作製した試料について磁化および比熱測定を行った結果、それぞれ、 $T_c = 30.0 \text{ K}$ 、 15.3 K において強磁性転移が観測された。また、キュリー・ワイス則から求めた常磁性キュリー温度はそれぞれ $\theta_p = 30.1 \text{ K}$ 、 15.7 K であり、3章で得られた磁気相図に良く従うことが判明した。これは高次の近似結晶における初の長距離磁気秩序の観測であり、平均価電子数 e/a を指針とした磁気秩序相探索が高次物質にも適用可能であることを示している

4.4. 参考文献

- [1] T. Ishimasa, A. Hirao, T. Honma, and M. Mihalkovic, *Philos Mag* **91**, 2594 (2011).
- [2] H. Yamada, S. Motomura, R. Maezawa, Y. Kaneko, T. Ishimasa, H. Nakano, and S. Matsuo, *J Non-Cryst Solids* **334**, 398 (2004).
- [3] G. Bruzzone, Fornasin.MI, and F. Merlo, *J Less-Common Met* **22**, 253 (1970).
- [4] T. Ishimasa, *Phil Mag Lett* **99**, 351 (2019).

5. Au-Ga-RE (RE=Gd, Tb)系 Tsai 型準結晶の作製と磁性

5.1. 緒言

4章の結果より、平均価電子数 e/a を指針とした磁気秩序相探索が高次物質にも適用可能であることが示されたため、本章では高次化のもう一つのアプローチである液体急冷を用いた高次物質探索の結果について述べる。準結晶研究において、液体急冷法は準安定相を得る方法としては最も一般的な方法であり、最初に発見された Al-Mn 準結晶^[1]を始めとして数多くの準結晶がこの手法により発見されている。多くの場合液体急冷には単ロール急冷法という手法が用いられており、これは高速回転させた金属のロールの上に溶解した試料を噴射させて急冷を図る方法でロールの回転速度に依存するが、 $1.0 \times 10^6 \text{K/s}$ 程度の冷却速度が得られる手法とされている。そこで本章では強磁性が期待される平均価電子数 $e/a=1.74$ 付近の組成で単ロール急冷を行うことで長距離磁気秩序を示す準結晶の創成を目的とした。

5.2. 実験方法

高純度原料 Au(4N), Ga(4N), Gd(3N), Tb(3N)を秤量し、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで真空引きした後、Ar 雰囲気下でアーク溶解し母合金を作製した。作製した母合金については単ロール急冷装置を用いて急冷箔体を得た。急冷の方法を以下に示す。試料を $0.4 \text{ mm } \phi$ の穴の開いた石英ノズルに入れて装置にセットしたのち $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ まで真空引きして装置内を Ar 充填させた。その後、高周波溶解により試料を熔融させ、4000 rpm 回転させた Cu 製のロールに熔融させた試料を噴射した。

試料の相評価には粉末 X 線回折法(XRD; Rigaku MiniFlex600)及び走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDS; JEOL JSM-IT100)を用いた。

磁化の温度・磁場依存性の評価にあたっては超電導量子干渉磁束計(SQUID 磁束計; Quantum Desing MPMS3)を用い 1.8 K から 300 K の温度範囲、最大磁場 7 T で測定を行った。

なお磁化の温度依存性の測定においては最低温度まで冷却したのち、10 mT でゼロ磁場冷却法(ZFC)と磁場中冷却法(FC)の2つの測定を行った。比熱測定についてはPPMSを用い、熱緩和法で2 K から 50 K の温度範囲で測定を行った。

Au-Ga-Tb 系の試料の中性子回折実験についてはオーストラリア原子力科学技術機構(ANSTO)の ECHIDNA の OPAL 炉に設置された高分解能粉末回折計 ECHIDNA を使用した。中性子の波長は Ge331 の反射を利用して $\lambda = 2.4395 \text{ \AA}$ を選択した。粉末サンプルを $\phi = 6 \text{ mm}$ のバナジウム缶にいれ、3.5 K まで冷却したのち回折パターンを取得した。Au-Ga-Gd 系の中性子回折実験については日本原子力研究開発機構の JRR-3 原子炉に設置されている三軸分光計 GPTAS を使用した。中性子の波長は熱分解グラファイト(PG)002 反射を利用して 1.643 \AA を選択した。なお、Gd は中性子の良吸収体であるため、一般的には回折ピークの取得は困難である。そこで本研究では高吸収体用の特殊な薄層形状ホルダー^[2]を採用した。この際サンプルの厚みは 0.05mm とし、回折ピークの取得には透過型回折法を用いた。

5.3. 実験結果及び考察

5.3.1. 粉末 X 線回折測定及び TEM 観察による相評価

図 5.3-1 に $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ 及び $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ における単ロール急冷試料の粉末 X 線回折図形を示す。いずれの組成においても主要なピークが正 20 面体準結晶として指数付けでき、急冷法によって正 20 面体準結晶が得られたことが判明した。またいずれの組成においても 1/1 近似結晶として指数付けできるピークが存在し、第 2 相として少量の 1/1 近似結晶相が存在することが分かる。粉末 X 線解析の結果から計算される格子定数 a_{6D} は $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ では $5.344(6) \text{ \AA}$ 、 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ では $5.333(7) \text{ \AA}$ である。図 5.3-1 の内挿図には $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ における制限視野電子回折像を示す。(a), (b), (c) はそれぞれ 2 回軸, 3 回軸, 5 回軸からの回折像を示しており、これらの回折像は正 20 面体の対称性を明確に示している。

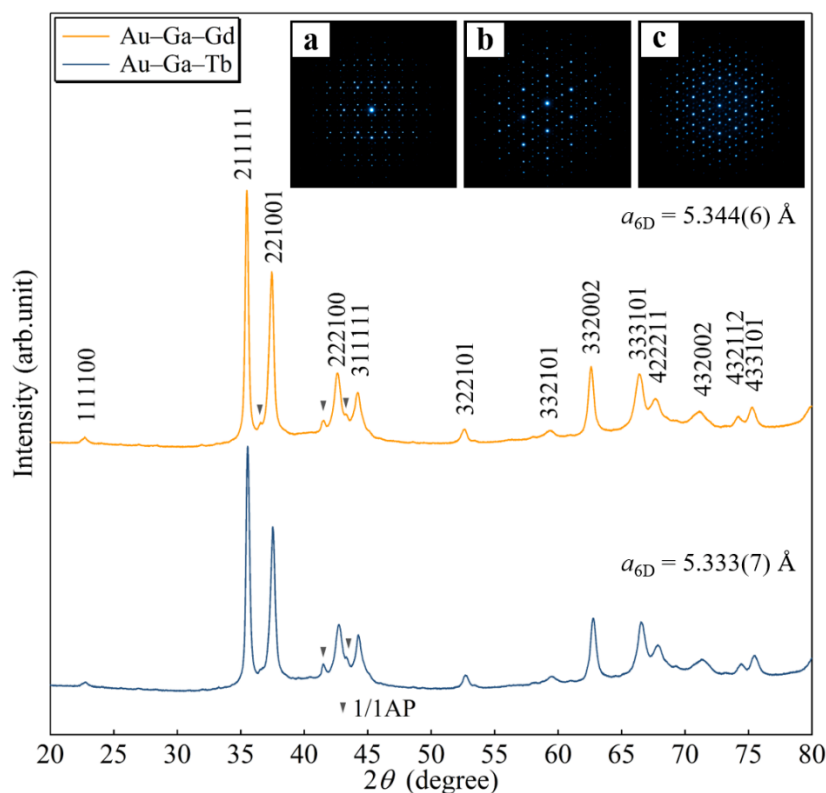


図 5.3-1 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ 及び $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ の単ロール急冷後試料の粉末 X 線回折図形。内挿図は $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ における制限視野電子回折像。(a), (b), (c) はそれぞれ 2 回軸, 3 回軸, 5 回軸を示す。

5.3.2. 磁化及び比熱測定

図 5.3-2 に $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ 及び $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ の逆帯磁率の温度依存性を示す。50 K 以上の温度域において直線性がよく成り立ち、キュリーワイスフィッティングの結果、有効磁気モーメント μ_{eff} と常磁性キュリー温度 θ_p の値は、 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ では $\mu_{eff} = 7.90 \mu_B$, $\theta_p = 27.9 \text{ K}$, $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ では $\mu_{eff} = 9.64 \mu_B$, $\theta_p = 12.9 \text{ K}$ となった。有効磁気モーメント μ_{eff} の値は RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Gd}, \text{Tb}$) の理論値 $7.94 \mu_B$ 及び $9.72 \mu_B$ とよく一致し、常磁性キュリー温度 θ_p はいずれも正の値を示すことから正 20 面体上に局在したスピン間のネットの相互作用が強磁性的であることが明らかとなった。

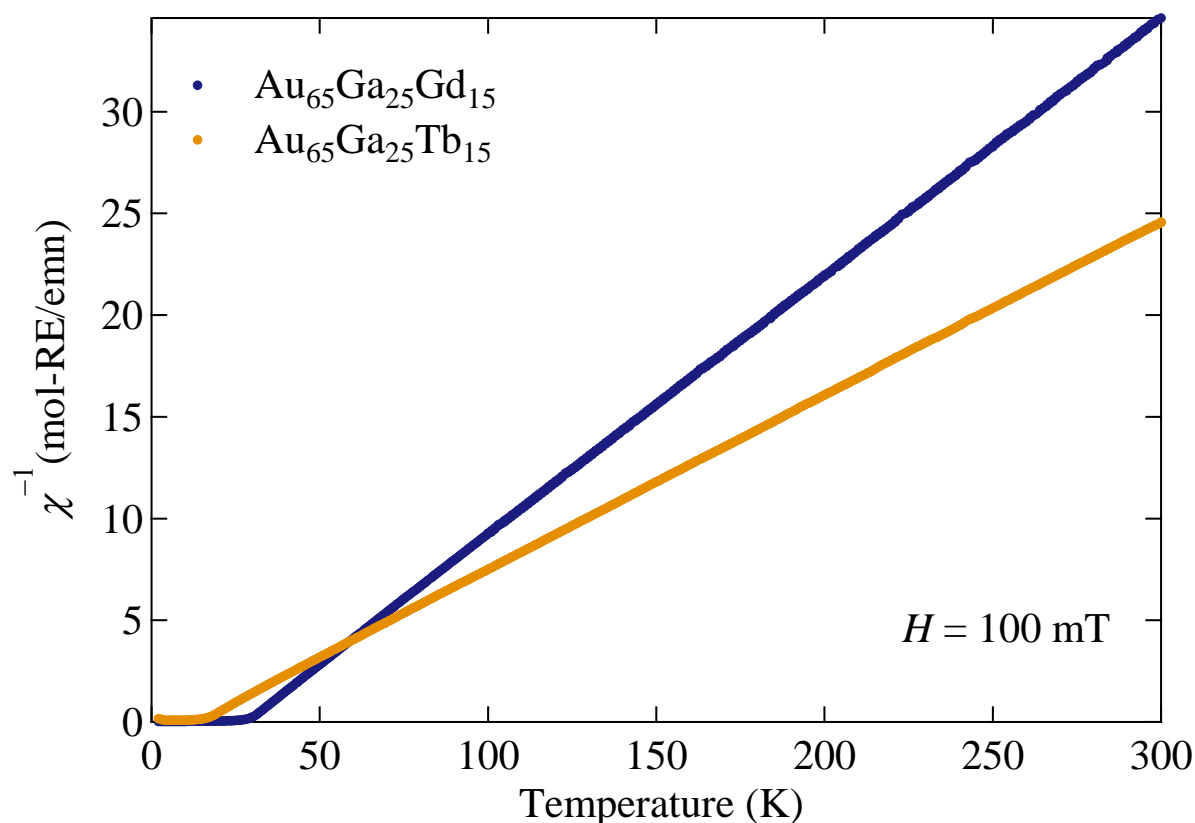


図 5.3-2 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ 及び $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ の逆帯磁率の温度依存性

図 5.3-3 に帯磁率の温度依存性を示す。Au₆₅Ga₂₀Gd₁₅ においては 23.4 K で磁化率に明瞭な飛びがみられる。図 5.3-3 内挿図に比熱の温度依存性を示す。比熱においても 23.1 K で明瞭な飛びが存在することから Au₆₅Ga₂₀Gd₁₅ は 23 K で強磁性転移を示すことが明らかとなった。図 5.3-4 に 2 K における磁化の磁場依存性を示す。磁場の印加に伴い磁化の値は Gd³⁺ の理論値 $7\mu_B$ に向かって速やかに飽和する。これは試料中に含まれるすべての Gd³⁺ イオンの向きが磁場方向に速やかにそろっていくことを示しており、主相である準結晶において強磁性が発現していることを明確に示している。

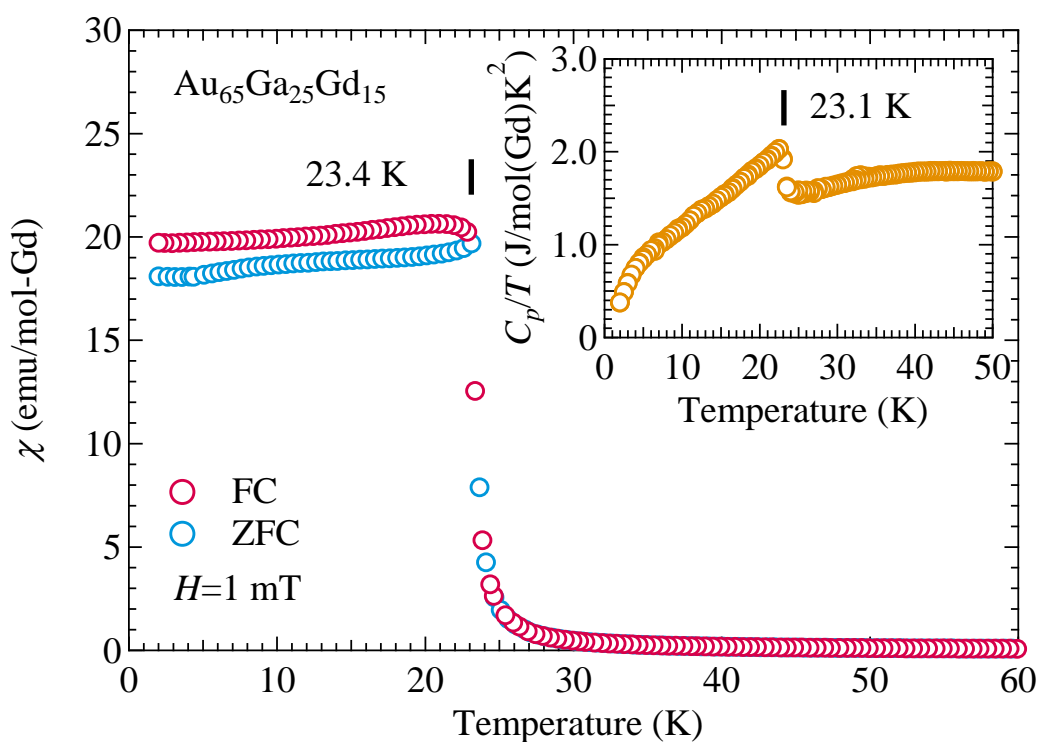


図 5.3-3 Au₆₅Ga₂₀Gd₁₅ における帯磁率の温度依存性。内挿図は比熱の温度依存性を示す

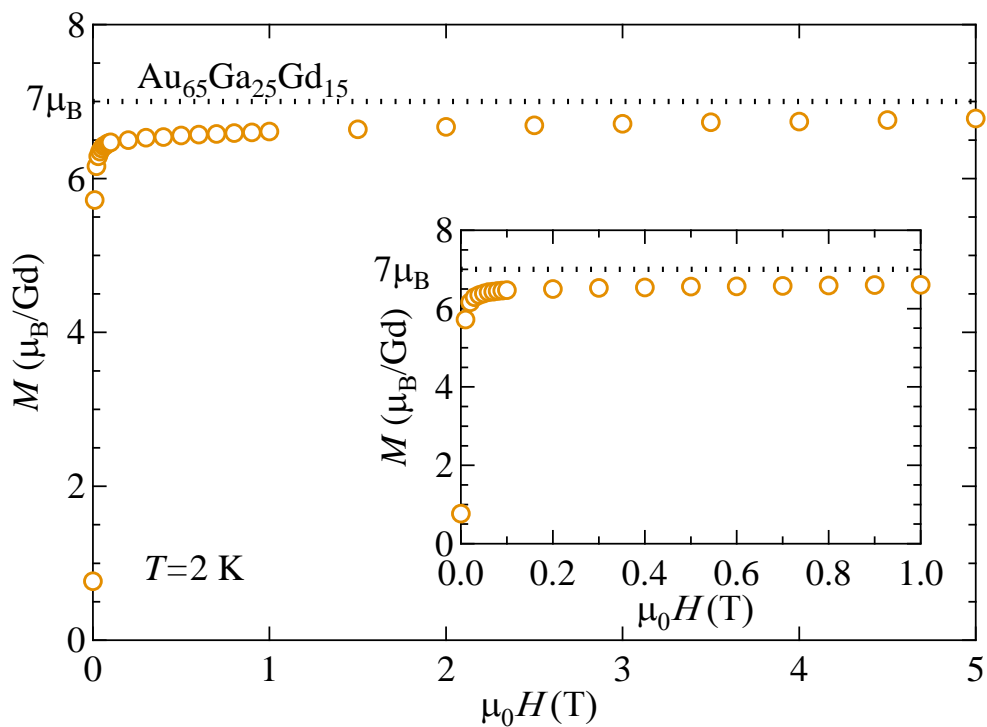


図 5.3-4 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ における磁化の磁場依存性. 内挿図は低磁場側の拡大図

図 5.3-5 に $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ における帯磁率の温度依存性及び比熱の温度依存性を示す.

16.0 K で磁化率に飛びがみられ, 強磁性的な振る舞いを示しているが, 比熱は $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ ほど明瞭な飛びを示さない. $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ は第 3 章で述べた e/a 相図の強磁性と反強磁性の相境界付近に位置しているため相互作用の競合によって明瞭な転移が妨げられている可能性があるがこの原因について明確な理由はわかっておらず今後の研究課題である.

図 5.3-6 に 2 K における磁化の磁場依存性を示す. 2 K, 5 K, 10 K と転移点とみられる 16 K に近づくにつれて残留磁化が小さくなる, 強磁性的なヒステリシスループを示している.

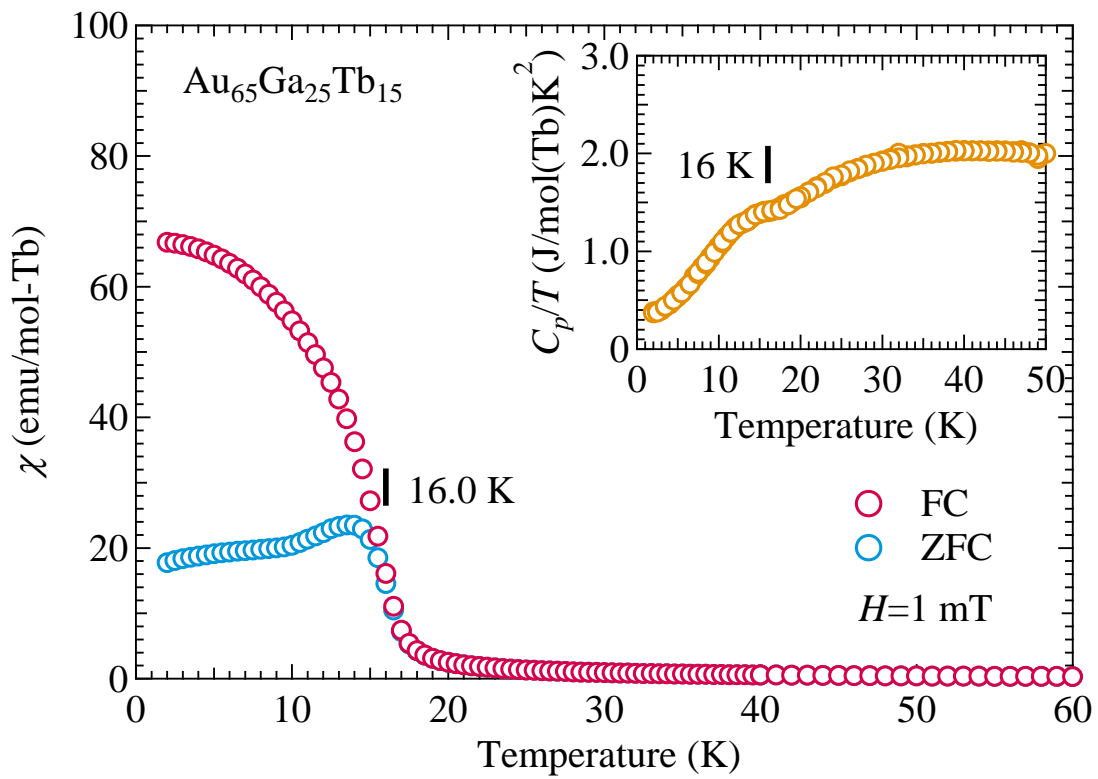


図 5.3-5 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ における帯磁率の温度依存性，内挿図は比熱の温度依存性を示す。

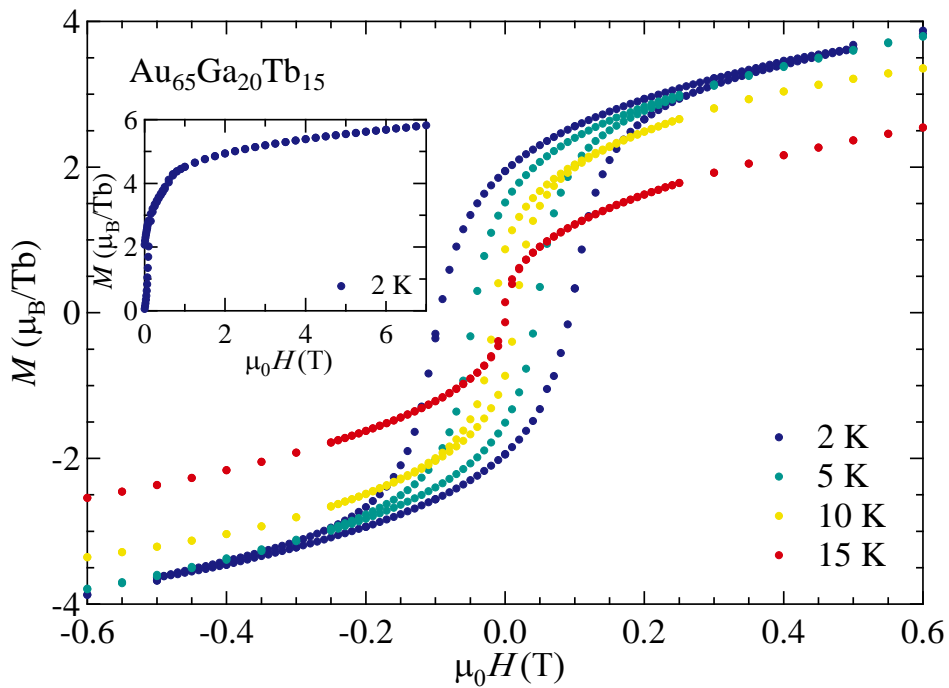


図 5.3-6 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ における磁化の磁場依存性．内挿図は低磁場側の拡大図

5.3.3. $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ の中性子回折測定

図 5.3-7 に 3.5 K および 20 K における $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ の粉末中性子回折測定の結果を示す。 $T_c = 16$ K 以下である 3.5 K においては、正 20 面体準結晶の核反射位置に 111000 に代表されるような新たなピークが出現し、211111 といった核反射位置では反射強度の増大がみられる。これは準結晶において強磁性秩序が発達していることを示している。ただし、本試料においては矢印で示すように 1/1 近似結晶の回折ピークも存在しており、1/1 近似結晶由来の磁気ブラッグ反射も含まれている。そこで近似結晶由来の磁気反射と準結晶由来の磁気反射を明確にするため、準結晶と同じ組成で 923 K 50 h の熱処理を行うことで近似結晶単相試料を測定し、中性子回折測定を行った。その結果を図 5.3-8 に示す。1/1 近似結晶のピークに着目すると、20 K から 3.5 K に冷却することで 210, 320, 322, 323, 421 ピークが新たに出現することが分かる。これらのピークは bcc の消滅則を破っており、この 1/1 近似結晶が反強磁性であることを示している。この 1/1 近似結晶のピーク位置に着目して、急冷後の準結晶回折パターンと比較すると、急冷試料においても同じ角度に 1/1 近似結晶由来の磁気反射が確認できる。この 1/1 近似結晶のピークは準結晶の核反射位置 111000 及び 111100 とは重ならないため、上記のピークの反射強度の増大は準結晶における長距離磁気秩序の発達を明確に示しているといえる。また、この準結晶中に含まれる 1/1 近似結晶ピークの存在は準結晶サンプルの中に反強磁性の 1/1 近似結晶が一定量含まれることを示している。同じ e/a 比における近似結晶と準結晶で異なる磁気秩序が発現した理由については準結晶と近似結晶のスピンの配列の違いが影響している可能性があるが、詳細については今後の研究課題である。

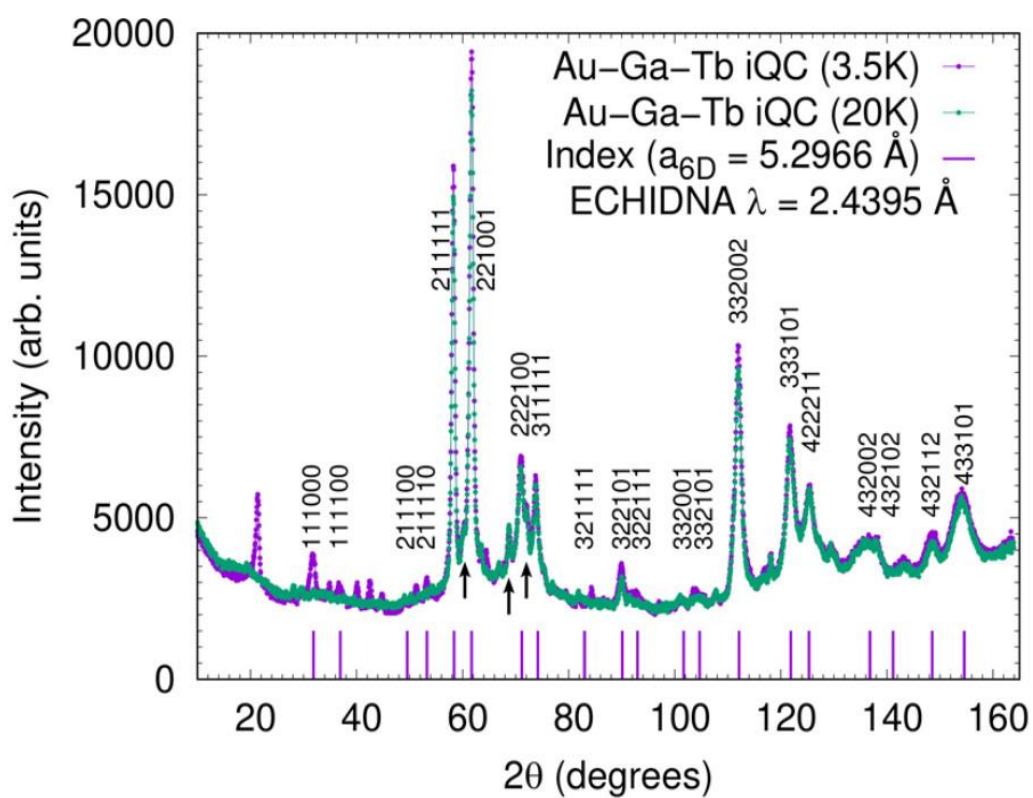


図 5.3-7 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ における粉末中性子回折図形. 矢印は 1/1 近似結晶のピークを示す.

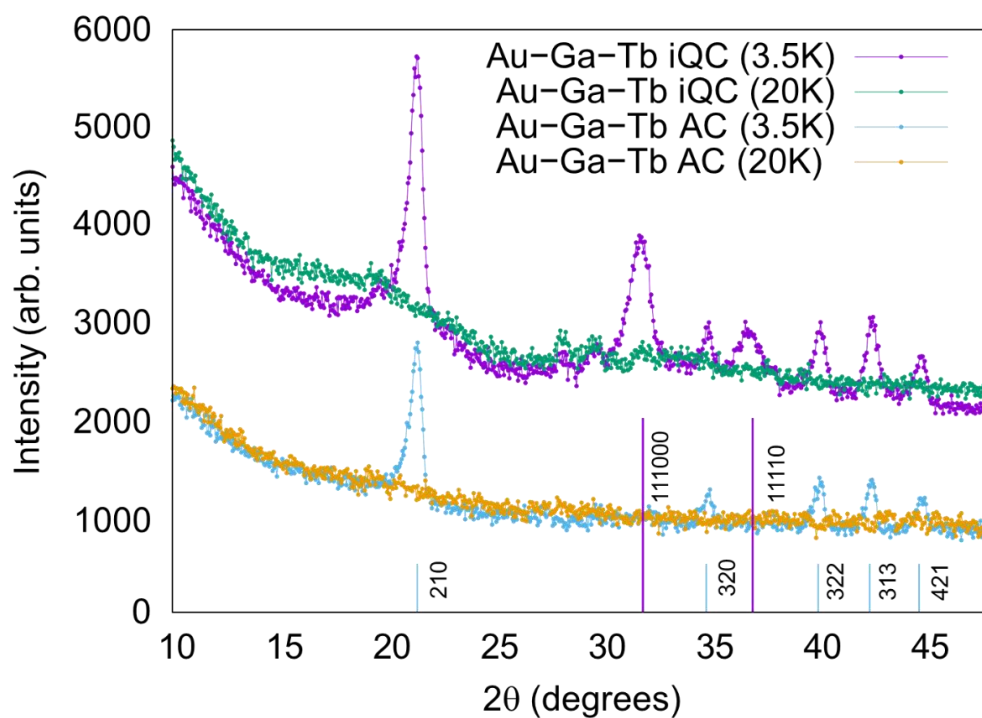


図 5.3-8 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ 1/1 近似結晶と準結晶における粉末中性子回折図形の比較

図 5.3-9 に $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ の粉末中性子回折測定により得られた 111000 ピーク強度の温度依存性を示す。 $T_c = 16 \text{ K}$ 以下で磁気回折強度が発達する様子が見て取れる。 この 111000 ピークの反射強度について、横軸を温度にプロットしたものを図 5.3-10 に示す。 ピーク強度の温度依存性から見積られる T_c は $T_c = 16.1(3) \text{ K}$ であり、磁化測定から見積った $T_c = 16 \text{ K}$ とよい一致を示す。 この中性子回折実験の結果から $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_{15}$ 準結晶においては 16 K で強磁性転移を示すことが明らかとなった。

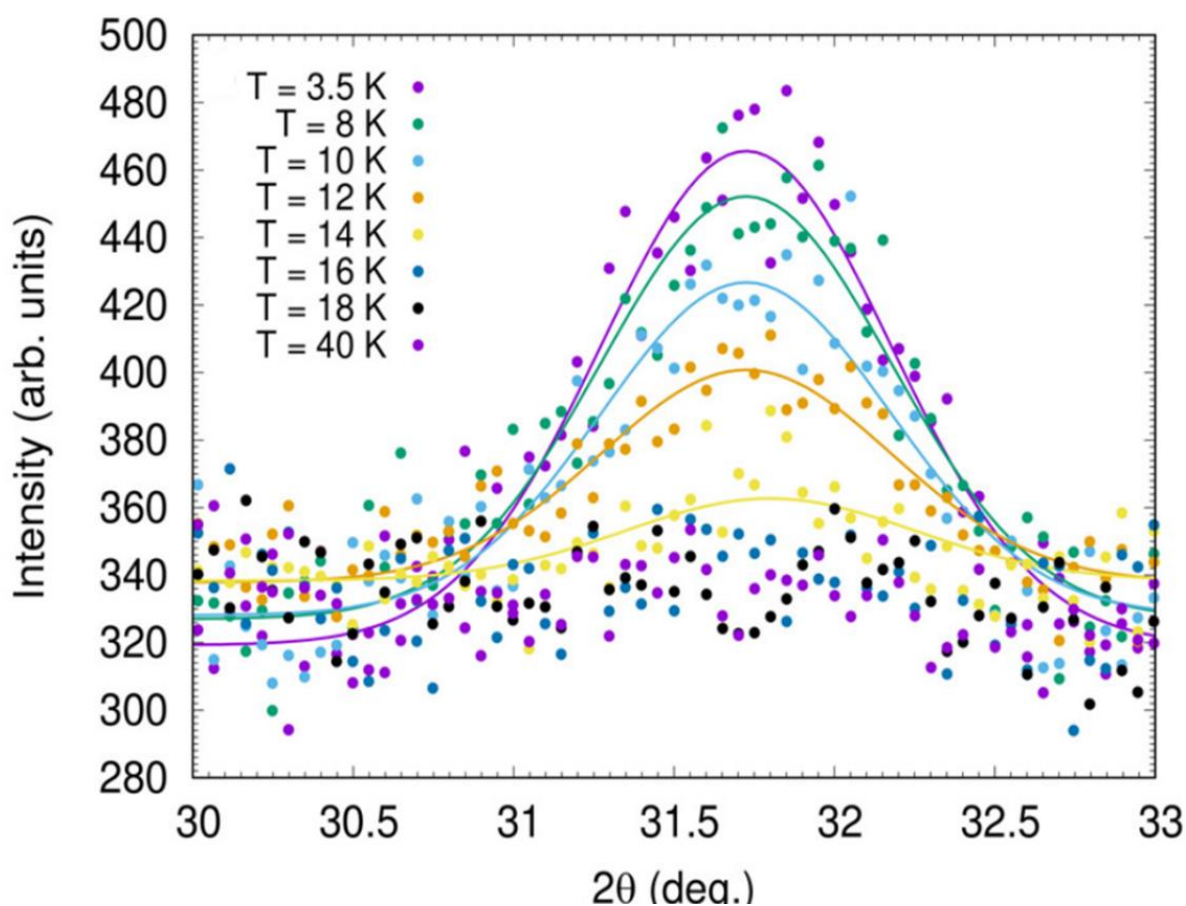


図 5.3-9 111000 位置における粉末中性子回折ピークプロファイルの温度依存性

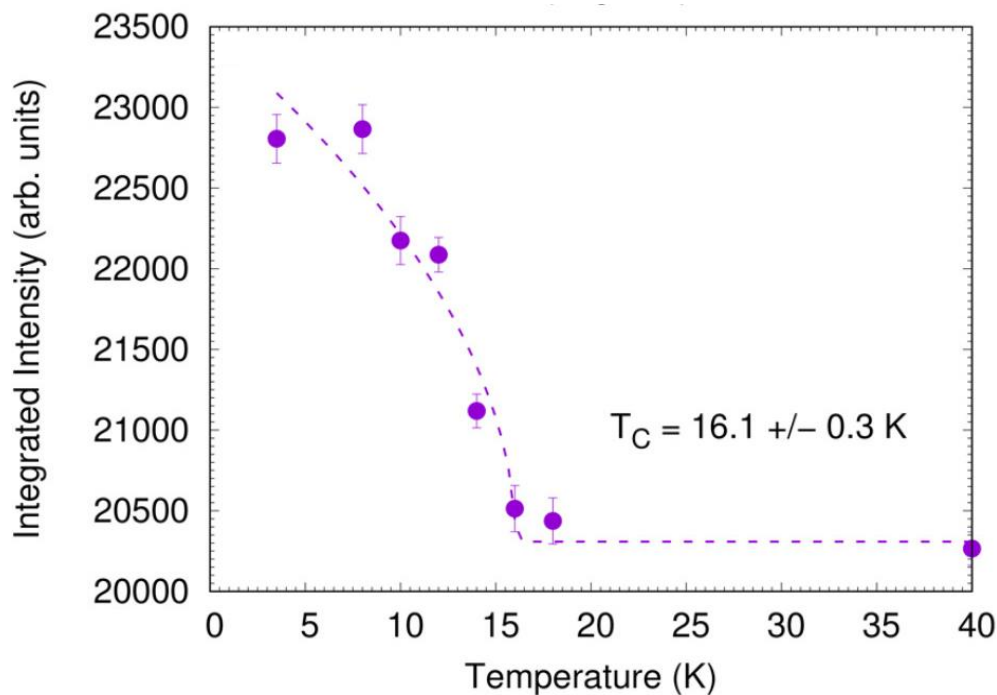


図 5.3-10 111000 ピーク強度の温度依存性

5.3.4. $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ の中性子回折測定

Gd は中性子の良い吸収体であり、一般に Gd を含む系の中性子回折実験は困難であるが、高吸収体用の特殊な薄層形状ホルダー^[2]を採用することで磁気ブラッグピークを観察することに成功した。図 5.3-11 に $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ における 111000 反射の温度依存性を示す。 $T_c = 23 \text{ K}$ 以下である、17 K の測定において明確な磁気反射強度の増大が見て取れる。積算時間を短くして 111000 反射のピーク強度の温度依存性をプロットした結果を図 5.3-22 に示す。統計が不十分なため、転移点を明確に決定することはできないが、23 K 以下で 111000 ピークが発達している様子が見て取れる。この中性子回折測定の結果は $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ 準結晶において低温で強磁性が発現していることを明確に示している。

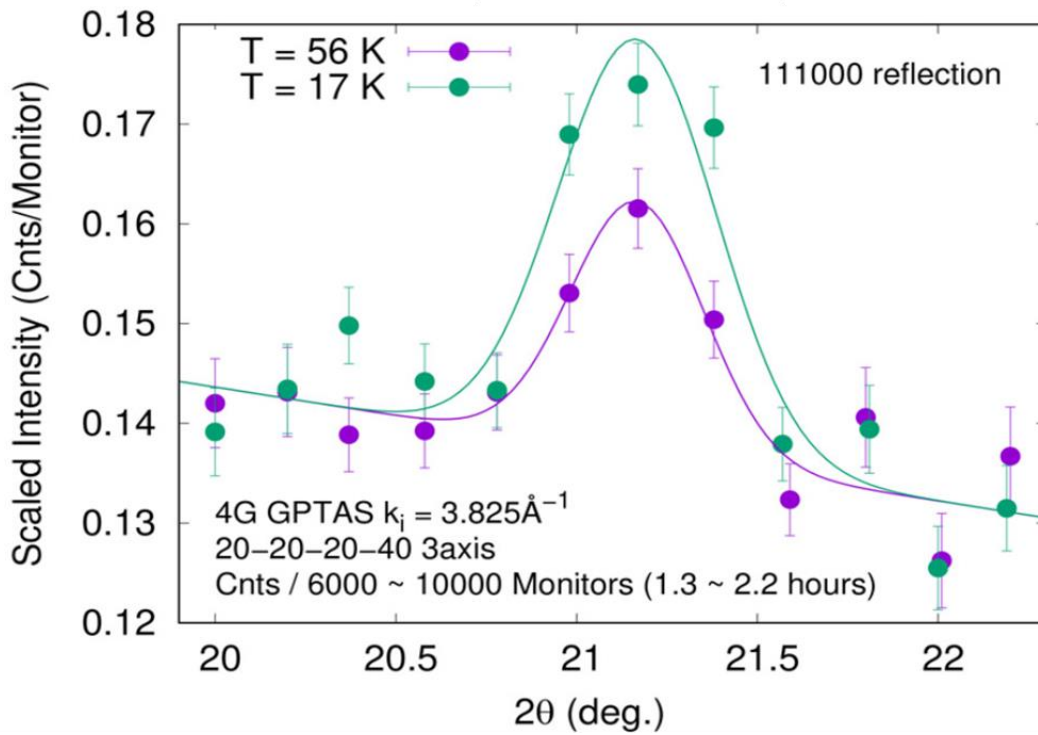


図 5.3-11 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_{15}$ における 111000 反射の温度依存性

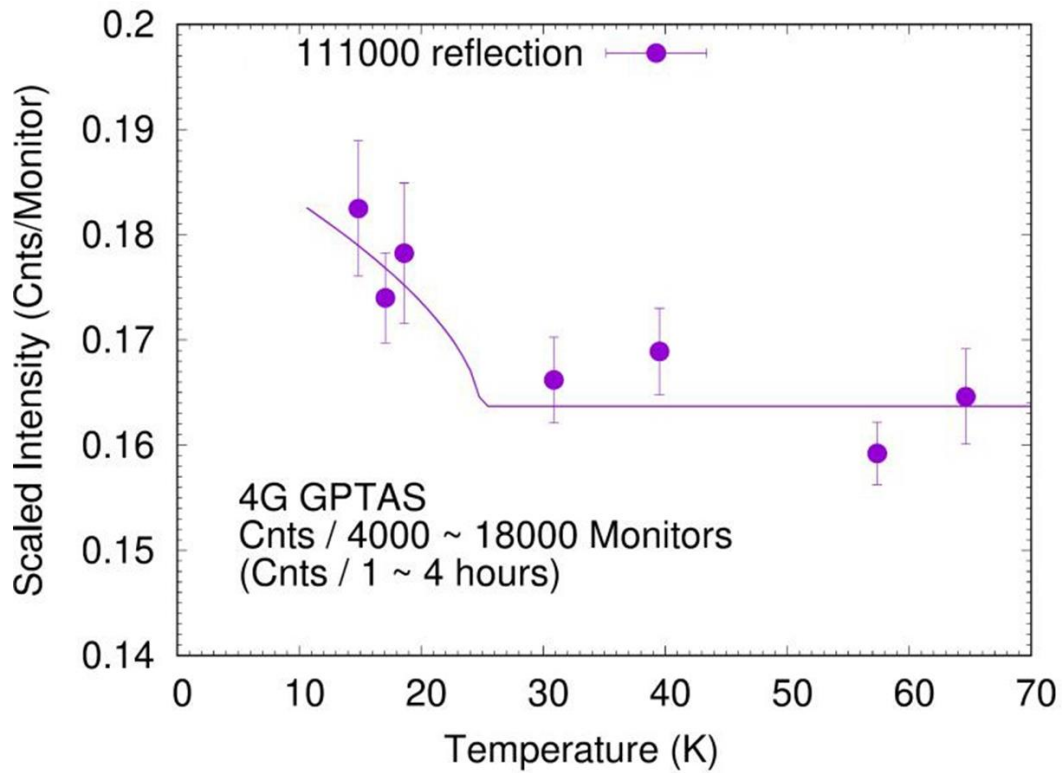


図 5.3-12 111000 反射の温度依存性

最後に上記の磁化測定の結果を Tsai 型近似結晶・準結晶の磁気相図にプロットしたものを図 5.3-7 に示す。常磁性キュリー温度 θ_p と発現する磁性は 3 章で得られた磁気相図とよく一致し、平均価電子数 e/a を指針とした磁気秩序相探索が準結晶にも適用可能であることが明らかとなった。

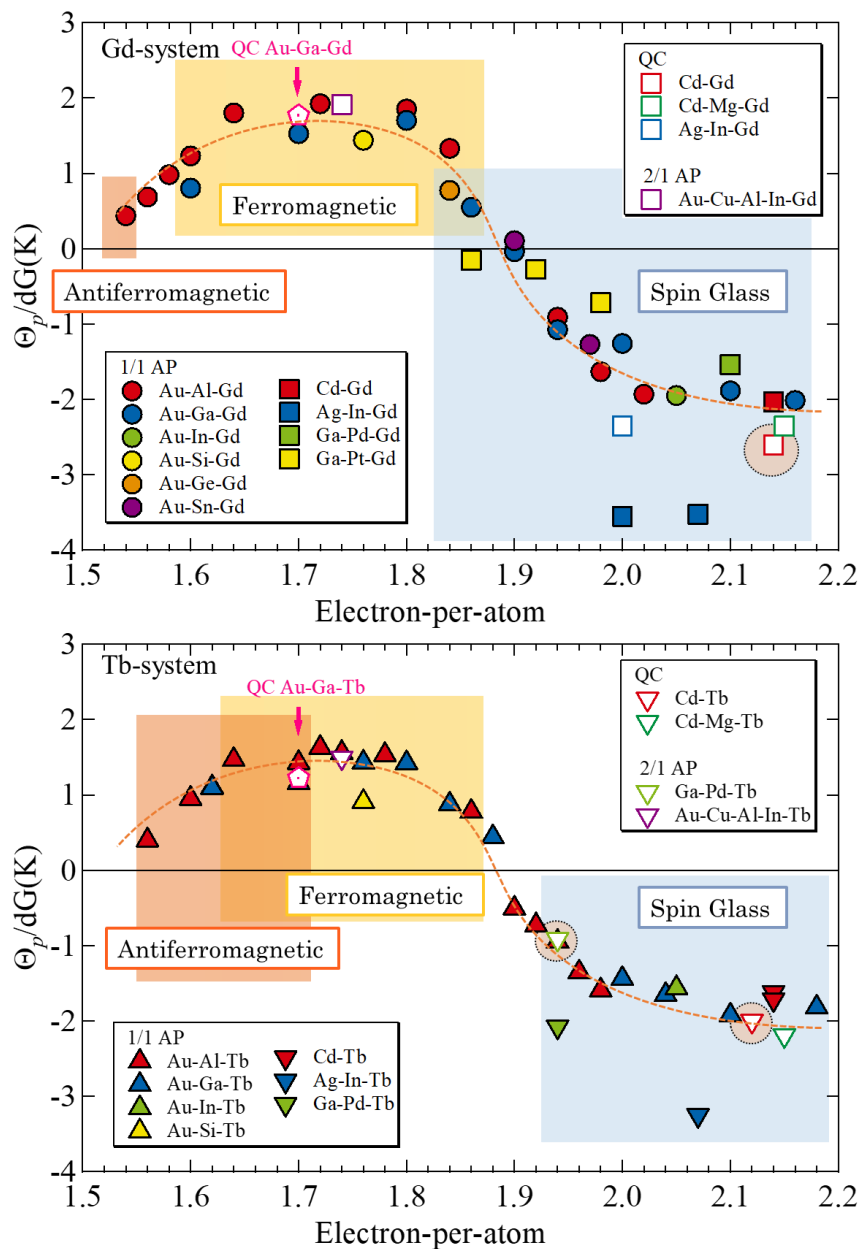


図 5.3-7 Tsai 型準結晶・近似結晶における θ_p/dG 及び磁気基底状態の平均価電子数 e/a 依存性
 上段は RE=Gd, 下段は RE=Tb の磁気相図を示しており、
 QC Au-Ga-Tb の結果は矢印で示した。

5.4. 結言

強磁性相が期待される平均価電子数(e/a)周辺の組成で液体急冷による探索を行った結果、 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{RE}_{15}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}$)の組成でほぼ単相の準結晶試料の合成に成功した。作製した試料について磁化測定を行った結果、それぞれ、 $T_c = 23.4 \text{ K}$ 、 16.0 K において強磁性転移を示す磁化の発散が観測された。また、それぞれの試料に対して粉末中性子回折測定を行った結果、キュリー温度以下で核反射位置(111000)においてピーク強度の増大が明瞭に観測された。この結果は、 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{RE}_{15}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}$)準結晶が強磁性転移を示すことを証明するものであり、準結晶において初の長距離磁気秩序の観測に成功したことを示している。なお、上記の Au-Ga-Tb における磁化挙動の興味深い点は 7 T という高磁場下でも磁気モーメントが飽和しないことにある。これはスピンの一方向に整列した共線強磁性相ではなく、非自明な非共線・非共面磁気構造を有していることを示唆するものである。以上、本研究により、Tsai 型準結晶において、磁気秩序探索の指針を明らかにするとともに、長距離磁気秩序相(強磁性相)の実現に成功した。

5.5. 参考文献

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys Rev Lett* **53**, 1951 (1984).
- [2] D. H. Ryan and L. M. D. Cranswick, *J Appl Crystallogr* **41**, 198 (2008).

6. 総括

本研究では、Au-SM-RE(SM=Al, Ga, In; RE=Gd, Tb)系における物質探索と磁性評価によって Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性(ワイス温度・磁気基底状態)が平均価電子数(e/a)により制御できることを発見するとともに、平均価電子数(e/a)–磁気相図の決定に成功した。次いで、異種元素添加(多元化)による高次近似結晶化を通じて、この磁気相図が高次の近似結晶にも適用可能であることを明らかにした。さらに、本磁気相図にもとづき、液体急冷法を用いることにより準結晶において強磁性相の実現に初めて成功した。準結晶の発見から約 40 年を経ているが、これは準結晶における初の長距離磁気秩序の発見でもある。本磁気相図は、今後、正 20 面体上で実現する様々な磁気構造の発見に向けた重要な道しるべとなるとともに、今後、準結晶関連物質がスピントロニクス材料、軟磁性材料、磁気冷凍材料などの応用研究へと展開するための基盤を与えるものである。

謝辞

本研究を進めるにあたり、田村隆治教授には、学生時代から現在まで終始熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました。技術員として再度研究に携わる機会を与えて頂き、感謝の念に堪えません。心より御礼申し上げます。

電子システム工学科 常盤和靖教授には磁化測定におきまして多大なるご協力を賜りました。貴重なマシンタイムを使わせて頂いただけでなく、測定方法等においても適切な助言を頂きました。深く御礼申し上げます。

東京大学 低温センター 藤井武則助教授には磁化測定・比熱測定において多大な貢献をしていただきました。マシンタイムの制約もある中、早々に丁寧な測定をして頂いたこと、厚く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 廣戸孝信博士には学生の頃より装置の使い方から研究の進め方まで一から丁寧にご指導頂きました。本当にありがとうございました。

青山大学 鈴木慎太郎助教には田村研究室で助教を務めていらした5年間、研究結果の考察において多大なご協力を頂きました。大変ありがとうございました。

東京理科大学 山本貴文助教には着任したばかりでお忙しい中、研究結果について様々なディスカッションをさせていただきました。心より御礼申し上げます。

東京理科大学 ポスドクの Farid さんとは実験について多くのディスカッションをさせていただきました。Farid さんの積極的な研究姿勢にはこちらも勇気づけられるようでした。本当にありがとうございました。

また、本研究は学生時代、田村研究室に所属しておられた、古田島先輩、伊藤さん、櫻井さん、稲垣君、津川君、綾君、竹内君、赤井君との共同研究になります。皆様の積極的な実験姿勢に支えられて本成果が実を結んだと思います。また、本成果が得られるまでに田村研の学生により、準結晶・近似結晶の探索を始めとして数多くの実験がなされてきました。本研究結果をまとめるにあたり、これらの膨大な実験結果の蓄積は必要不可欠であ

り，田村研であったからこそ，なしえた研究であると感じております．皆様に御礼申し上げます．楽しい実験生活が送れました．改めてありがとうございました．

最後に研究生生活を支えてくださった、家族をはじめ技術員の高岡さん，高島さん，秘書の杉浦さん，奥山さん，お世話になったすべての方に感謝の意を述べさせていただきます．
今まで本当にありがとうございました．