

氏名（本籍）	いし かわ あすか 石川明日香（栃木県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	乙第 1192 号
学位授与の日付	2024 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Tsai 型近似結晶・準結晶の磁性に関する研究

論文審査委員	（主査）教授 田村 隆治
	教授 西尾 圭史 教授 曾我 公平
	教授 常盤 和靖 教授 遠山 貴巳

論文内容の要旨

1984 年、Al-Mn 急冷合金において 5 回回転対称性を有する、従来の結晶の概念では説明できない新たな物質が発見された。並進対称性(周期性)を持たないにもかかわらず、空間を埋め尽くす長距離の原子配列を有するこの物質に対して、「準結晶」という新たな物質概念が創成され、固体物理学の教科書の書き換えを迫るパラダイムシフトを引き起こした。最初の発見から約 40 年を経た今、実験・理論両面からの精力的な研究により、物質としての準結晶の理解は大きく進展したが、電子・磁気物性といった物性の観点からは、未だに多くの謎が残されている。特に本研究を開始した時点において、磁性については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た。準結晶において長距離磁気秩序が得られれば応用の観点からも大変意義深く、特に、正 20 面体準結晶はスピンの正 20 面体を形成するという特異な幾何学的特徴を有することから、その高対称性あるいは特異な幾何学に起因した高軟磁気特性や巨大磁気熱量効果の発現などが予想されており、機能性材料への展開が大きく期待されている。

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という点に関しては、準結晶と同じ局所構造を持つ近似結晶の存在が鍵を握るものと考えた。近似結晶は、準結晶と同じ正 20 面体クラスターが周期配列した物質であり、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構造に漸近する。近年、Tsai 型 1/1 近似結晶において反強磁性相や強磁性相などの長距離磁気秩序の発現が報告され、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という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、長距離磁気秩序を示す 1/1 近似結晶はわずか 4 つの合金系に限られており、その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まったく存在していなかった。そこで本研究では、新規磁性 Tsai 型準結晶・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 近似結晶にまず着目した。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最大の特徴であり、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、本研究では組成制御が可能な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及びその磁性研究の意義について述べた後、準結晶の発見以降に行われた磁性研究を総括する。2 章では新規磁性近似結晶の探索の過程で見つかった Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶の作製と磁性について述べる。アーク溶解法により作製した試料に均質化のための長時間熱処理を施すことにより Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶の単相域を調査した結果、 $Au_xAl_{86-x}Gd_{14}$ ($X=49-73$) 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、1/1 近似結晶においては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、Au-Al-Gd 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となった。

3 章では 2 章で得られた Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶の結果を踏まえ、半金属元素(SM)を Al から Ga や In に、RE を Gd から Tb に変えた Au-SM-RE (SM = Ga, In, RE = Gd, Tb) 系における探索および磁性評価を通して Tsai 型準結晶・近似結晶一般の磁性の統一的解釈を試みた結果について述べる。探索の結果 Au-SM-RE (SM = Ga, In, RE = Gd, Tb)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 1/1 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)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り、以降の4章、5章においては強磁性相が発現すると期待される平均価電子数 $e/a=1.74$ という指標を用いて探索を行うことで、高次の近似結晶および準結晶における長距離磁気秩序の実現を目指すこととした。

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を試みた結果を述べる。一般に、高次の近似結晶や準結晶は1/1 近似結晶の組成近傍に存在することが知られている。このとき、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つは異種元素添加(多元化)による高次物質探索である。本章では Au-Al-RE(RE = Gd, Tb)系に異種半金属元素を添加した多元化による高次物質の合成について述べている。合成にあたっては、強磁性相の発現が予想される平均価電子数(e/a)に固定して多元化を行った。具体的には、1価の Au を同じく1価の Cu で、3価の Al を In で部分置換することで準結晶もしくは高次近似結晶の探索を行った。その結果、 $Au_{54}Cu_9Al_{9.5}In_{13.5}Gd_{14}$ および $Au_{56}Cu_7Al_{10}In_{13}Tb_{14}$ の組成で、より次数の高い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、 $T_c = 30.0$ 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 $\theta_p = 30.1$ 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。

5章では高次化のもう一つのアプローチである液体急冷法を用いた準結晶探索の結果を述べている。4章と同様に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、 $Au_{65}Ga_{20}RE_{15}$ (RE = Gd, 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、 $T_c = 23.4$ 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(1100)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、 $Au_{65}Ga_{20}RE_{15}$ (RE = Gd, 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。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モーメントが飽和しないことにある。これはスピが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。

6章では2章から5章までの結果をまとめて本論文を総括している。本研究では、まず、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。

論文審査の結果の要旨

本審査では、「Tsai 型近似結晶・準結晶の磁性に関する研究」と題する学位論文について審査を行った。

本論文の研究対象である準結晶は、1984 年に発見された、5 回回転対称性などの周期結晶には許されない幾何学的対称性を有する新しい秩序相である。準結晶の発見から約 40 年を経た今、準結晶の構造理解は大きく進展したものの、物性の面では未だに多くの謎が残されたままである。特に、磁性については長距離磁気秩序の報告は皆無であり、準周期配列した局在スピンの磁気秩序を示すのかという問いは物質科学における基本的な未解決問題の一つとなっている。このような背景のもと、本論文は、長距離磁気秩序を有する準結晶の創製により長年の未解決問題を解決することを目的としている。この目的のもと、まず準結晶と同じ局所構造を有し、幾つかの磁気秩序の報告例がある近似結晶が着目された。近似結晶は、準結晶と同じ正 20 面体クラスターが周期配列した物質であり、準結晶構造を特徴づける黄金比 $\tau(=1.618\dots)$ の近似有理数 ($1/1, 2/1, 3/2, \dots$) を用いてその近似度が定義され、 $1/1$ 近似結晶、 $2/1$ 近似結晶とより高次になるにつれ準結晶構造へと漸近する。 $1/1$ 近似結晶においてはすでに 4 つの合金系で磁気秩序の存在が報告されているが、その磁性の決定因子は不明であった。本論文は、新規磁性 Tsai 型近似結晶の探索の過程で見出された Au-Al-Gd 系 $1/1$ 近似結晶が、従来の近似結晶と異なり広い組成自由度を有すること、そして、その磁性の組成依存性の調査により得られた近似結晶における長距離磁気秩序の探索指針、および、それにもとづく準結晶における初の長距離磁気秩序の実現の成果をまとめたものである。

本論文は 6 章からなる。1 章は序論で、準結晶及び近似結晶の定義及びその磁性研究の意義について述べてあり、準結晶の発見以降に行われた磁性研究を概括している。

2 章では新たに創製した Au-Al-Gd 系 $1/1$ 近似結晶の作製と磁性について述べている。Au-Al-Gd 系 $1/1$ 近似結晶の単相域を調査した結果、 $Au_xAl_{86-x}Gd_{14}(X=49-73)$ 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、Al の価電子数は 3 であることから、この結果は、本近似結晶が広い平均価電子数にわたって安定に存在していることを示すものである。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を求め、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捉えることに成功した。これは 1/1 近似結晶において RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)振動を捉えた初の成果であり、組成制御によりスピン間の平均的な相互作用を広く変化させることが可能であることを示した。さらに、直流・交流磁化測定および比熱測定により、Au 濃度の増加に伴い Au-Al-Gd 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 近似結晶において非磁性元素の組成を調整することで磁性を精密に制御できることを示す結果である。

3 章では 2 章の結果を踏まえ、半金属元素(SM)を Al から Ga や In に、RE を Gd から Tb に変えた Au-SM-RE (SM = Ga, In, RE = Gd, Tb)系における近似結晶探索および Tsai 型近似結晶一般の磁性の統一的理解を試みた結果が述べられている。探索の結果、Au-SM-RE (SM = Ga, In, RE = Gd, Tb)系においても 1/1 近似結晶が得られることを見出し、磁化および比熱測定により、Tsai 型 1/1 近似結晶において非磁性金属の種類によらず①平均価電子数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。加えて、これまで報告されている Tsai 型 1/1 近似結晶や準結晶もこの傾向に従うことを明らかにし、平均価電子数が Tsai 型準結晶関連物質における磁性の決定因子であることを突き止めた。1/1 近似結晶のみならず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にもとづく探索が有効であることを示すものである。

4 章では 3 章で得られた探索指針にもとづき、準結晶を含む高次の強磁性近似結晶の探索を試みた結果が述べられている。一般に、高次の近似結晶や準結晶は 1/1 近似結晶の組成近傍に存在することが知られている。このとき、準結晶化を含む高次化には 2 つのアプローチがある。1 つは、液体急冷等の非平衡プロセスを用いた探索、もう 1 つは異種元添加(多元化)による探索である。本章では Au-Al-RE(RE = Gd, Tb)系に異種元素を添加した多元化による高次物質の合成について述べている。合成にあたっては、強磁性相の発現が予想される平均価電子数に固定して多元化を行った。具体的には、1 価の Au を同じく 1 価の Cu で、3 価の Al を In で部分置換することにより準結晶を含む高次近似結晶の探索を行った。その結果、 $Au_{54}Cu_9Al_{9.5}In_{13.5}Gd_{14}$ および $Au_{56}Cu_7Al_{10}In_{13}Tb_{14}$ の組成で、より次数の高い 2/1 近似結晶の作製に成功した。また、これらの試料の磁化および比熱測定により、それぞれ、 $T_c = 30.0$ K、 15.3 K において強磁性転移を観測した。さらに、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 $\Theta_p = 30.1$ K、 15.7 K で、3 章で得られた磁気相図に良く従うことを明らかにした。これは 1/1 よりも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、また、平均価電子数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すものでもある。

5 章では高次化のもう一つのアプローチである液体急冷法を用いた準結晶探索の結果を述べている。強磁性相の発現が期待される平均価電子数周辺の組成で探索を行った結

果、 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{RE}_{15}$ (RE = Gd, Tb) の組成でほぼ単相の準結晶試料の合成に成功した。その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唆する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(110000)においてピーク強度の増大が明瞭に観測された。これより、 $\text{Au}_{65}\text{Ga}_{20}\text{RE}_{15}$ (RE = Gd, Tb) 準結晶において強磁性転移の実証に成功するとともに、準結晶において初めて長距離磁気秩序を発見した。以上、本研究により、Tsai 型準結晶における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。

6 章では 2 章から 5 章までの結果をまとめて本論文を総括している。本研究では、まず、Tsai 型 1/1 近似結晶の磁性(常磁性キュリー温度・磁気基底状態)が平均価電子数により制御可能であることを発見するとともに、平均価電子数-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示した。さらに、得られた磁気相図にもとづき、液体急冷法により準結晶において強磁性相の合成に初めて成功した。準結晶の発見から約 40 年を経たが、これは準結晶における初の長距離磁気秩序の発見である。本磁気相図は、今後、正 20 面体上で実現される様々な磁気構造の発見に向けた重要な道しるべになるとともに、今後、準結晶関連物質を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重要な学術的基盤を与えるものである。

よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分に価値あるものと認められる。