

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560612

研究課題名（和文） 準結晶における磁性不純物効果と新奇物性探索

研究課題名（英文） Magnetic impurity in the quasicrystals and search for new physical properties

研究代表者

佐藤 卓（SATO TAKU）

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：70354214

研究成果の概要（和文）：

準結晶とは並進対称性を持たないにもかかわらず高い実空間秩序構造をもつ固体であり、その物性に大きな興味を持たれていた。また、準結晶中のそれと同じ局所原子構造を持つ結晶は近似結晶と呼ばれるが、その物性を解明する事は準結晶の物性を理解する上で大きな役割を果たすと考えられた。そこで本研究では、準結晶の物性を特に不純物置換の観点から調べる事、近似結晶の物性を詳しく調べ準結晶との差異を明確にする事、および関連する結晶物質群中に新規な物性を探る事を目的として研究を行った。本研究から、磁性不純物として十分に希釈された希土類原子を導入した場合にも、準周期系に特徴的な磁気相関が見られる事、近似結晶においても準結晶と同様な磁気相関が見られる事が見いだされたが、これらは準結晶中の磁気相関が局所的な原子構造（原子クラスター）および電子構造に起因する事を示唆している。関連する物質群でもいくつかの興味深い物性が見いだされた。

研究成果の概要（英文）：

Quasicrystal is a new form of solid that has a well-ordered but spatially aperiodic atomic structure, and therefore its physical property is of significant interest among researchers. An approximant is a crystalline material that has a local atomic cluster very similar to the quasicrystal, nevertheless, has spatial periodicity, and hence understanding its physics property is important to reveal intrinsic difference to the quasicrystals. In this work, we have investigated magnetic-impurity effect in the quasicrystals, systematically studied the magnetic properties of approximants, and also explored for new physical properties in related crystalline materials. As a result, we found that the magnetic impurity has very similar inter-spin correlations as those found in the dense magnetic quasicrystal, and that the magnetic approximant also shows almost identical spin correlations to those in the quasicrystals. The result suggests that the spin correlations are determined by the local atomic cluster both in the quasicrystal and approximants, as well as by its local electronic structure. We also found several interesting properties in related crystalline materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：磁性、準結晶、中性子散乱

### 1. 研究開始当初の背景

1984年に初めて準結晶が世間に知らされて以来、その極めて特異な結晶構造、即ち並進対称性を持たないにも関わらずデルタ関数的なブラッグ反射を示す構造に大きな注目が集まってきた。なかでも、このような構造に起因する特異な物性が存在するか否かは、準結晶発見から現在に至る迄の大きな問題である。発見当初、準結晶は急冷 Al 合金中に見いだされており、その構造完全性および純度はそれほど高くなかった。このため、その物性測定にもどうしても不確かさが伴った。近年熱的に安定な高品質準結晶試料、特に単結晶準結晶（単準結晶）試料が育成されるようになり、その物性測定が再び物理の対象として考えられるようになってきた。これに加え、研究開始前には磁性元素を含む高品質な準結晶系である Zn-Mg-RE(RE: 希土類元素)系、Cd-Mg-RE 系、Zn-Sc-Fe 系等が報告されており、準結晶磁性研究に 4f, 3d 電子系の比較等の新しい風が吹き込まれていた。一方で、準結晶と局所的に同じ原子構造（原子クラスター）を持つ周期結晶は近似結晶と呼ばれるが、近似結晶の物性解明は周期・非周期構造の物性への影響を明らかにするという意味で、準結晶研究に大きな意味を持つと期待されていた。この近似結晶に関しても Ag-In-RE 系近似結晶等の磁性原子を含む系が報告され始めており、この方向からの物性研究にも大きな進展が期待されていた。さらに、全く同形ではないが磁性イオンクラスターが含まれる結晶物質群も多く報告されており、それらの物性と準結晶や近似結晶のそれとの比較が待たれていた時期でもあった。

### 2. 研究の目的

本研究では、準結晶性（非周期性）に起因する特異な物性の探索を主目的とした。特に、準周期系に磁性不純物を埋め込んだ場合の物性（磁性）に主眼を置き、これをマクロ物性および中性子散乱を用いて明らかにする事を第一の目的とした。準結晶系としては最もよく調べられている Zn-Mg-RE 系を中心に、3d 電子系である Zn-Sc-Fe 系等も研究の対象とする事を考えた。一方で、準結晶磁性、およびその不純物効果の解明には近似結晶の磁性の解明が欠かせない事は明らかであったので、Ag-In-RE 系等に主眼を置いて、この系の磁性を中性子散乱およびマクロ物性の両面から解明する事も目的とした。これらに加えて、磁気クラスター構造を持つ種々

の関連する結晶物質群の物性を調べる事も行き、総合的に準結晶の磁性の理解および新奇物性の探索を行う事を目的とした。

### 3. 研究の方法

研究に用いる試料の多くは純良な原料金属をアルミナるつぼに挿入し、アルゴン雰囲気中で高周波溶解法により熔融する事で作成した。Zn-Fe-Sc 系等ではアルミナるつぼを石英管に封入し電気炉での試料作成も行った。いくつかの系に関しては単結晶の育成も行ったが、これらは原料をアルミナるつぼに挿入し石英管に封入した上で、電気炉中でブリッジマン育成を行った。

得られた試料は帯磁率および電気抵抗等のマクロ測定に供した。この際必要な交流帯磁率測定系を開発した。作成された試料のほぼ全てに対してマクロ測定が行われた事は本研究の一つの特色でもあろう。

マクロ測定で興味深い物性が予想される系、および磁気相関が本質的な系に関しては中性子散乱を行った。中性子散乱は主に JRR-3 に設置された GPTAS および HER 分光器をもちいた。これらの分光器において十分な散乱強度を得る為に集光デバイス等の開発も行った。中性子散乱としては弾性散乱のみならず、磁気モーメントの揺動を直接観測できる非弾性散乱をも行った。広い温度範囲および波数範囲での非弾性散乱からは準結晶中の磁気モーメント揺動の極めて興味深い特徴が明らかにされた。

### 4. 研究成果

#### (1) Zn-Mg-RE 希土類希積系の物性

非磁性準結晶である Zn-Mg-Y 準結晶系に対して、Y を磁性元素で置換する事による物性（磁性）の変化を調べた。ここでは特に磁気相関に対する興味深い知見が得られた。図 1(上)には過去に知られていた非希積系磁性準結晶 ( $Zn_{60}Mg_{30}Ho_{10}$ ) の磁気励起スペクトルの温度変化を示す。このスペクトルの  $\hbar\omega > 0$  側が全く温度変化を示さない事からは、非常に特異な磁気揺動が系を支配している事が分かる。本研究ではさらに  $Zn_{60}Mg_{30}Y_8Ho_2$  の試料 (Ho 2% 試料) の磁気励起スペクトルを測定した。図 1(中)にこの結果を示す。Ho 2% 試料でも、磁気励起スペクトルは非希積系と全く同様な温度不依存性を示す事が分かった。この事はこの特異な磁気励起が RE の準周期的配置に起因する物ではなく、何らかの局所的な効果による物である事を強く示唆している。

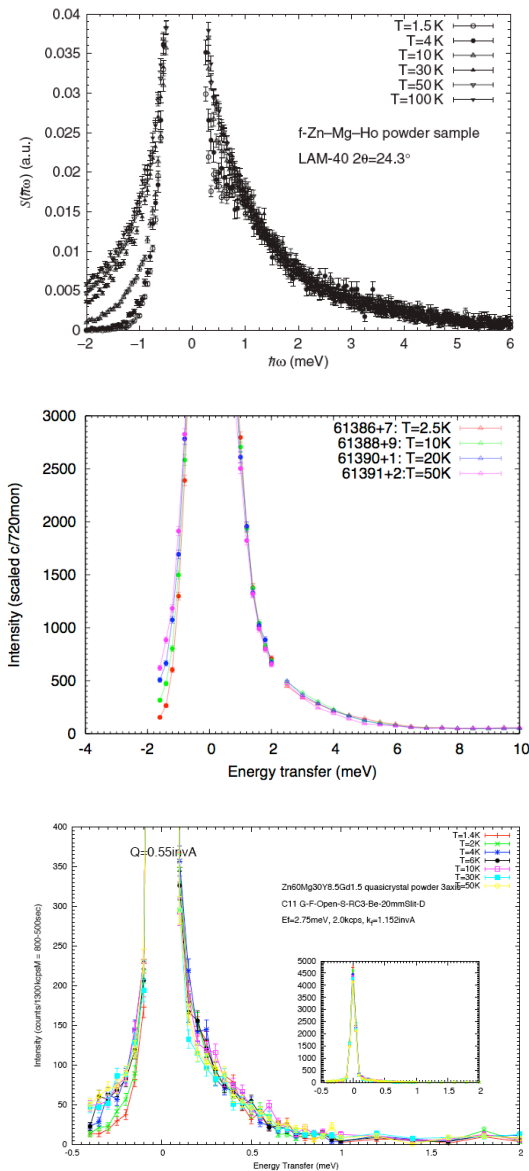


図 1:  $Zn_{60}Mg_{30}Ho_{10}$  非希釈系準結晶 (上)、 $Zn_{60}Mg_{30}Y_8Ho_2$  希釈系 (中) および  $Zn_{60}Mg_{30}Y_{8.5}Gd_{1.5}$  (下) の磁気励起スペクトル。

Ho は有限の軌道角運動量を有しているため、結晶場分裂の影響は完全には排除できない。そこで、我々は軌道角運動量が無視できる RE=Gd に対しても同様の実験を行った。図 1(下)に  $Zn_{60}Mg_{30}Y_{8.5}Gd_{1.5}$  の磁気励起スペクトルを示す。エネルギースケールが異なっているが、やはり温度に殆ど依存しない極めて特異な磁気励起スペクトルが観測されている。

続いて、空間的な相関の磁気モーメント濃度依存性を調べる為に磁気散乱の波数依存性を測定した。図 2 に典型的な結果として、 $Zn_{60}Mg_{30}Y_8Ho_2$  に対する波数依存性測定結果を

示す。この波数依存性はこれ迄知られている非希釈系のそれとほぼ同じである事が分かる。この事から磁気モーメント間の空間相関も希釈による変化が見られない事が結論できる。希釈により磁気モーメント間の距離が広がる事を考えればこれも非常に特異な結果であると言える。

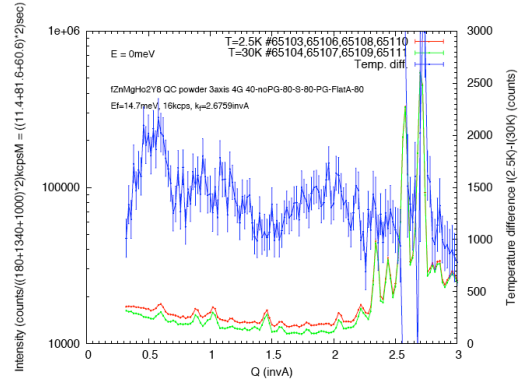


図 2:  $Zn_{60}Mg_{30}Y_8Ho_2$  の磁気散乱の波数依存性

準結晶における希釈磁気モーメントの揺らぎが非希釈系と同様に温度不依存である事に加えて、その空間的な磁気相関が希釈による影響を受けない事からも、何らかの局所的な電子構造の特異性が磁気揺動を支配している事が示唆され大変興味深い。この他、マクロ物性についても近藤効果的振る舞い等興味深い結果が得られた。

## (2) Ag-In-RE 系近似結晶の磁性

4f 局在磁性原子を含む近似結晶系として初めて発見された Ag-In-RE 系に対して系統的な研究を行った。図 3 には種々の RE 原子に対する帯磁率の温度変化を示す。高温では多くの系で典型的な Curie-Weiss 的振る舞いを示す一方、低温ではゼロ磁場冷却と磁場中冷却帯磁率に差が見られ、典型的なスピングラス的振る舞いを示す。即ちマクロな物性は磁性準結晶と全く同じであることが分かった。

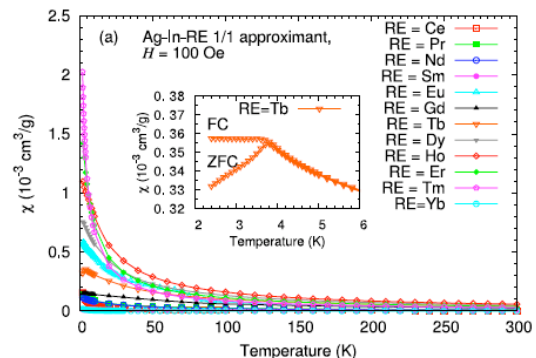


図 3: Ag-In-RE 系の帯磁率

代表的な希土類元素として RE=Tb を選んでその磁気励起スペクトルを中性子散乱を用いて詳細に測定した。図 4(上)には励起スペクトルの波数依存性を示す。図より分かる通り、近似結晶系においても強い磁気相関の発達が観測された。この磁気相関は準結晶におけるそれと極めて類似している。

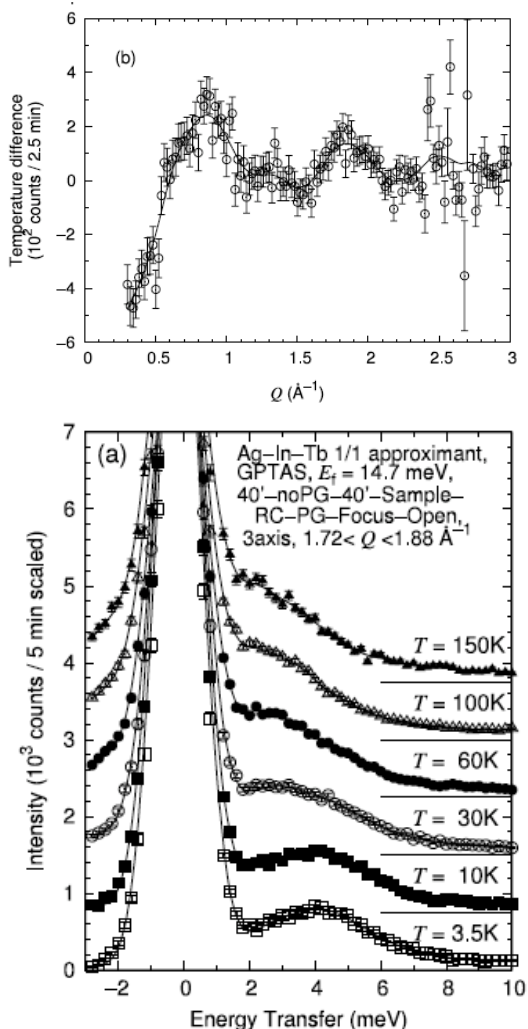


図 4: (上)Ag-In-Tb 近似結晶の磁気散乱の波数依存性。  
(下)Ag-In-Tb 近似結晶の磁気励起スペクトル。

図 4(下)には Ag-In-Tb 近似結晶の磁気励起スペクトルの温度依存性を示す。図より分かるように極めて明瞭な温度依存性を示す。これは Zn-Mg-Ho 準結晶とは明らかに異なる結果であるが、一方で、Zn-Mg-Tb 準結晶の結果とは非常に類似している。これら近似結晶の磁気散乱研究の結果は、準結晶と近似結晶の空間的磁気相関、および磁気揺動に本質的な差異がない事を示しており、希土系研究で得られた結論と同なしく、準結晶および近似結晶で見られる磁気相関がおそらく局所的な原子および電子構造の特異性に起因す

るものである事を強く示唆している。なお、この Ag-In-RE 近似結晶に関する研究は英国物理学会 (IOP) の発行する J. Phys.: Condens. Matter に掲載されると同時に、IOPselect に選ばれ、さらに本研究グループは IOP の LabTalk に特集された。我々はさらに Cd 系近似結晶の磁性等についての研究も行った。

### (3) 関連する結晶系の研究

準結晶の物性を理解する上で局所的な原子構造および電子構造が重要である事が明らかになった。そこで、今回得られた特異な結果と対比する為、局所的な原子クラスター構造を持たない完全なランダム系である LiFeO<sub>2</sub> の磁性も研究し、準結晶および近似結晶で観測された磁気揺動・空間相関とは全く異なる事を確認した。さらに、よりシンプルなクラスター構造を持つ物質群としての分子磁性体や籠状物質等の研究を行う事で、これらの系と近似結晶・準結晶系の比較も行った。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① Magnetic quasicrystals; why spins freeze?, S. Ibuka, K. Iida, and T. J. Sato, IOP LabTalk (online 出版: <http://iopscience.iop.org/0953-8984/labtalk-article/45375>) (2011) 査読無し

② Magnetic properties of the Ag-In-rare-earth 1/1 approximants, S. Ibuka, K. Iida, and T. J. Sato, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 056001-1-8. 査読有り

③ Short-range spin correlations and superparamagnetic behavior in beta'-LiFeO<sub>2</sub>, R. Akiyama, Y. Ikedo, M. Mansson, T. Goko, J. Sugiyama, D. Andreica, A. Amato, K. Matan and T. J. Sato, Phys. Rev. B 81 (2010) 024404-1-9. 査読有り

④ Inelastic neutron scattering study on anisotropic-exchange and Dzyaloshinsky-Moriya interactions in the S=1/2 triangular spin cluster V3, K. Iida, H. Ishikawa, T. Yamase and T. J. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 114709-1-5. 査読有り

[学会発表] (計 7 件)

① Purely magnetic excitations wanted; yet most powerful use of polarized neutrons, T. J. Sato (ICC-IMR international workshop; novel material science using polarized neutrons, Sendai, 2011)

② Zn-Mg-(Y, Gd) 準結晶の中性子散乱, 井深壮史, 飯田一樹, 佐藤卓 (日本物理学会第 64 回年次大会, 立教大学 2009)

③ Neutron scattering situation in Japan, T. J. Sato (Frontiers of modern physics and its applications, Krakow, 2009)

④ Anomalous spin fluctuations in spin-glass-like phase of the magnetic quasicrystal Zn-Mg-Ho and Zn-Fe-Sc, T. J. Sato, S. Kashimoto, T. Ishimasa and A. P. Tsai (10th international conference on quasicrystals, Zurich, 2008)

⑤ E/T-scaling behavior in the magnetic quasicrystal Zn-Mg-Ho, T. J. Sato and A. P. Tsai (XXI congress and general assembly of the international union of crystallography, Osaka, 2008)

⑥ Cd 系近似結晶の磁性, 佐藤卓, Kittiwit Matan, 井深壮史 (日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学, 2008)

⑦ 磁性準結晶の磁気励起の起源, 佐藤卓 (準結晶研究会, 一関, 2008)

[その他]

ホームページ等

<http://sato.issp.u-tokyo.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 卓 (TAKU J SATO)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号 : 70354214