

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目： 特別研究促進費
 研究期間： 2008 年度
 課題番号： 20900102
 研究課題名（和文） 希土類合金準結晶におけるパノスコピック構造制御とその物性研究
 研究課題名（英文） Panoscopic structural properties and physical properties
 in quasicrystals containing rare-earth metals
 研究代表者
 石政 勉 (ISHIMASA TSUTOMU)
 北海道大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号： 10135270

研究成果の概要：

パノスコピックな構造秩序の一例である準結晶を取り上げてその構造と物性を研究した。Cu-Al-Sc 合金において準結晶から 2 種類の近似結晶への相分離を見いだした。この相分離では、前駆現象として、変調型準結晶が生じる。また、Cu-Al-Sc 1/1 近似結晶の粉末 X 線構造解析を行って Tsai 型クラスターの原子配置を明らかにした。さらに、2 種類の磁性元素を含む Zn-Fe(Sc, Tm)準結晶について磁気測定を行って、7-10K の凍結温度をもつスピングラスの存在を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,900,000	0	1,900,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	0	1,900,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学・金属物理

キーワード： 準結晶

1. 研究開始当初の背景

準結晶は、結晶ともアモルファスとも異なる「第 3 の固体状態」であり、その構造特異性とそれに起因する物性について関心が持たれてきた。準結晶の構造は、5 回対称のように結晶では許されない回折対称性と準周期性によって特徴付けられる。ここで、準周期性とは、黄金比などの無理数に支配される等比数列的な階層性であり、理想的には原子レベルから、cm 以上の巨視的レベルに至るパノスコピックな性質である。本研究計画の

対象である金属系準結晶の構造は、局所的には 100-200 個の原子から成るクラスターとして、大域的にはそれらの準周期配列として基本的には理解されている。

本研究開始時点では、安定な準結晶として、Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅をはじめとする Al 基、Zn₆₀Mg₃₀Ho₁₀などの Zn 基、Cd₈₅Yb₁₅などの Cd 基、Ag₄₂In₄₂Yb₁₆などの Ag 基合金が知られていた。それらは、クラスター構造の違いによって、Mackay、Bergman、Tsai 型の 3 種類に分類される。私たちの研究グループで

は、2001 年以来、 $Zn_{81}Mg_4Sc_{15}$ をはじめとする新しい Zn 基および Cu 基などの新準結晶合金を見つけてきた。しかし、本研究開始時点では、これら新準結晶の構造の詳細、形成条件、さらに電子物性、磁性など未解明なことが多かった。

2. 研究の目的

本研究では、私たちが見つけてきた「新しい Zn 基、および Cu 基合金準結晶」に関して、準結晶構造の特異性、準結晶の形成条件、関連構造である近似結晶との結晶学的および金属学的関係、またパノスコピックな構造特異性に起因する物性について新たな知見を得る事を目的とした。とくに、準結晶・結晶相変態、クラスター構造の詳細および準結晶の磁性に注目して研究を進めた。磁性においては、3d 遷移金属と 4f 希土類金属の 2 種類の磁性元素を含む例である Zn-Fe-(Sc, Tm) 正 20 面体準結晶を取り上げた。

3. 研究の方法

Cu-Al-Sc 合金において、正 20 面体準結晶が形成する組成近傍で合金試料を作製し、系統的な熱処理を行って、近似結晶との関係、形成条件を調べた。また、クラスター構造を明らかにする目的で、Cu-Al-Sc 合金の近似結晶の X 線構造解析を行った。

また、Zn-Fe-(Sc, Tm) 正 20 面体準結晶の単相領域を調べて、その磁化率測定を行った。

4. 研究成果

(1) Cu-Al-Sc における準結晶の相分離

初めての Cu 基合金準結晶である Cu-Ga-Mg-Sc を出発物質として、さらに合金探索を行った結果 $Cu_{46}Al_{38}Sc_{16}$ において正 20 面体準結晶を発見し、昨年度報告した (T. Honma and T. Ishimasa, *Phil. Mag.* **87** (2007) 2721)。

今回、この組成近傍を詳しく探索した結果、新たに $Cu_{44}Al_{41}Sc_{15}$ および $Cu_{46}Al_{39}Sc_{15}$ の組成に未報告の結晶相を見いだした。電子線回折、および粉末 X 線実験の結果、これらの結晶は、それぞれ 1/1 立方晶 ($a = 13.522 \text{ \AA}$)、2/1 1/0 1/0 斜方晶 ($a = 21.936 \text{ \AA}$, $b = 8.365 \text{ \AA}$, $c = 8.330 \text{ \AA}$) の近似結晶であることが判明した。

さらに、as-cast の $Cu_{46}Al_{38}Sc_{16}$ 合金に形成する正 20 面体準結晶を 500~804°C で 5~280 時間焼鈍し、準結晶の高温側での安定性を調べた。704°C 以下の焼鈍においては、準結晶の量が減少し、少量の 2/1 1/0 1/0 近似結晶が生じるものの準結晶は主相として残存した(図 1a)。しかし、804°C においては、準結晶は不安定で、5 時間では残存するが、20 時間以上の焼鈍では、準結晶は消え去って上記 2 種類の近似結晶だけが生じていた。この実験結果は、804°C 付近で準結晶・結晶相変

態 (相分離) が生じる事を示している。さらに、この相変態の前駆現象として、3 回軸方向に強い散漫散乱 (図 1b) や、衛星反射を伴う準結晶 (図 1c と d) も観察された。これは、この相変態が、変調型準結晶を中間状態として進行することを示している。なお、Cu-Al-Sc 準結晶の熱力学的安定性は、未解決の問題として残っている。言い換えると、上記の相分離が安定状態間の相変態であるのか、それとも準安定から安定状態への相変態であるのかは今後の課題である。なお、この結果は、*Philosophical Magazine* へ投稿中である。

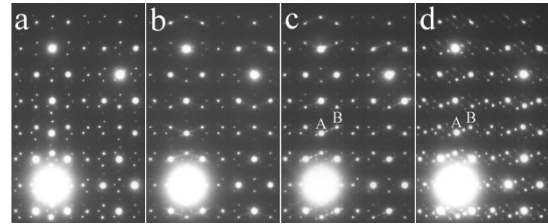


図 1 $Cu_{46}Al_{38}Sc_{16}$ の 2 回軸入射回折図形。
b : 3 回軸方向にストリークを伴う準結晶。
c, d : 2 つの基本格子反射 A, B の間に衛星反射を伴う準結晶。

(2) Cu-Al-Sc 1/1 近似結晶の構造解析

上記の Cu-Al-Sc 1/1 近似結晶の構造解析を行って、基本構造単位である正 20 面体対称クラスターの特徴を調べた。まず、電子線回折によって、Bravais 格子が BCC であり、Laue class が $m\bar{3}$ であることを明らかにした。次に、SPRING-8 (ビームライン BL02B2) において、 $\lambda = 0.70273 \text{ \AA}$ の X 線を用いて粉末回折実験を行った。ここでは、仕込み組成 $Cu_{45.0}Al_{40.5}Sc_{14.5}$ の合金を 802°C で 24 時間焼鈍して得た 1/1 近似結晶の単相試料を用いた。リートベルト解析は、類似結晶である Zn_6Sc と Cd_6Yb の構造モデルを参考にして進めた。解析結果を、表と図 2 に示した。空間群は $Im\bar{3}$ で、格子定数は $a = 13.5233(2) \text{ \AA}$ 、単位胞当たり 168 個の原子を含んでいる。この構造は、コーナーと体心位置に空隙のある「ケージネットワーク」とそこに埋め込まれた 3 重殻クラスターとして理解される。図 2 の右半分に示したようにケージネットワークは、Al (明るい灰色) と Cu (濃い灰色) の規則配置で構成されている。また、図 2 の左上に示したように 3 重殻クラスターの第 1 殻は正 12 面体であり Cu と Al が不規則に配置している (site 2 と 4)。第 2 殻は大きな黒玉で示した Sc 原子のつくる正 20 面体である (site 8)。第 3 殻は Cu と Al が不規則配置した 20 面 12 面体である (site 1 と 6)。図 2 では見えないが、第 1 殻の中心部は乱れており、占有率 1/3 で平均 4 個の原子が配置している (site 7)。この 3 重殻クラスターは Tsai 型に分類されるものであり、Cu と Al の不規則配置が特徴的であ

る。以上の解析結果から推測すれば、Cu-Al-Sc 準結晶にも同様な 3 重殻クラスターが含まれているものと想像される。なお、現在、この結果の投稿準備中である。

Site	x	y	z	Atom
1 (48h)	0.3410(1)	0.1981(2)	0.1117(1)	0.521Cu+0.479Al
2 (24g)	0	0.2429(3)	0.0933(3)	0.515Cu+0.485Al
3 (24g)	0	0.5976(1)	0.6544(1)	Cu
4 (16f)	0.1658(2)	-	-	0.279Cu+0.721Al
5 (12e)	0.1959(4)	0	1/2	Al
6 (12d)	0.4068(4)	0	0	0.508Cu+0.492Al
7 (24g)	0	0.092(1)	0.081(2)	0.264Cu+0.069Al
8 (24g)	0	0.8136(2)	0.6954(2)	Sc

表 Cu-Al-Sc 1/1 近似結晶の構造

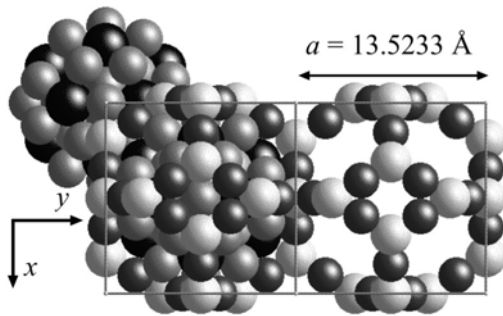


図 2 Cu-Al-Sc 1/1 近似結晶の構造モデル

(3) Zn-Fe-(Sc, Tm) 準結晶の形成と磁性

上述のように準結晶は長距離的には準周期性を持ち、局所的には正 3 角形や正 5 角形の原子配置を持つ。例えば、隣接スピンの相互作用が反強磁性的な場合、局所的なフラストレーションからスピングラスが生じるか、それとも準周期的な磁気秩序が生じるかという興味ある問題がある。既に実験では、 $Zn_{60}Mg_{30}Ho_{10}$ 準結晶において、低温でのスピングラス相の出現とそこでの正 20 面体対称の短距離磁気秩序が報告されている。また、この準結晶の構造モデルに基づくイジングスピンのシミュレーションにおいては、RKKY 相互作用の符号に依存して、短距離秩序だけが生じる場合とフェリ磁性的な長距離秩序が生じる場合が知られている (S. Matsuo, A. Aimurula, T. Ishimasa, S. Motomura and H. Nakano, *Phil. Mag.* **86** (2006) 741.)。しかし、これまでの良質準結晶における磁性元素含有量は高々 10% 程度であり、長距離磁気秩序実現の為には、より高濃度なスピンの必要と思われる。そこで、本研究では我々の発見した新準結晶の一つである $Zn_{77}Fe_7Sc_{16}$ を出発物質として、Sc を Tm で置換することによって、磁性元素を増加させることを試みた。その結果、Sc の約半分を Tm で置換することに成功した。 $Zn_{77}Fe_7Sc_{16-x}Tm_x$ 準結晶の 6 次元格子定数 a_{6D} の Tm 濃度依存性を図 3 に示した。6 次元格子定数の増加は直線的で、Sc サイトに Tm が置換していることを示唆している。従って、Tm を 8% と Fe を 7% 含

む場合には、合計 15% の磁性元素を含む準結晶が実現できた事になる。図 4 に 17K 以下の低温領域における磁化率 χ を示した。これらの準結晶の磁化率は、約 30K 以上の高温側では、Curie-Weiss 則に良く従っていた。72~300K で fitting して得られた Curie 定数は、Tm 濃度の増加に対応して、1.5 から 7.5×10^{-3} emu K/g へと増加した。また、Curie 温度 θ は、9.8K から -9.9K へと減少した。この Curie 定数の変化は、Tm³⁺ の持つ磁気モーメントだけでは説明できず、Fe の寄与を示していた。低温においては、ZFC と FC で磁化率 χ に違いがあり、スピングラス的な状態が生じている。Tm の濃度増加に伴って凍結温度 T_f は、7.0K から 9.7K へとわずかに増加した。FC においては、Tm が 0% の場合には低温で χ がほぼ一定となるのに対して、Tm が添加されている場合には、凍結温度以下でも χ の増加が見られた。すなわち、凍結温度以下においても一部のスピンが完全には凍結されていないことを示している。最近行われた中性子回折実験においても、0.7K において長距離磁気秩序は見られず、短距離秩序を示す磁気散乱だけが観察された。

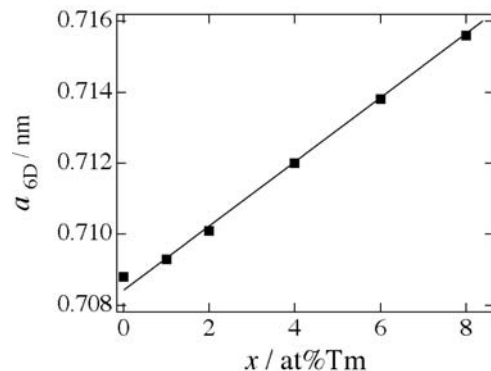


図 3 6 次元格子定数の Tm 濃度依存性

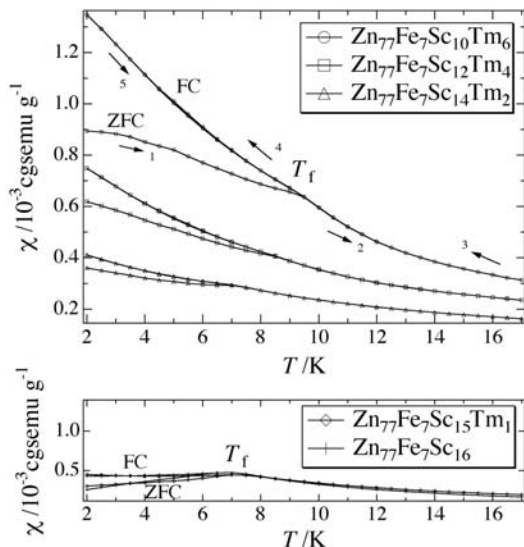


図 4 Zn-Fe-(Sc, Tm) の磁化率の温度依存性

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 3 件)

- ① S. Kashimoto, C. Masuda and T. Ishimasa, "Magnetic behavior of Fe and Tm in Zn-Fe-Sc-Tm icosahedral quasicrystals", Z. Kristallogr. 査読有り, **224** (2009) 59-63.
- ② M. Mihalkovic 他 17 名 (内、T. Ishimasa と H. Takakura を含む), "Atomic dynamics of i-ScZnMg and its 1/1 approximant phase: experiment and simulation", Phil. Mag. 査読有り, **88** (2008) 2311-2318
- ③ T. Ishimasa and J. Matsunagi, "Growth of faceted microvoids in Zn-Fe-Sc quasicrystal", Phil. Mag. 査読有り, **88** (2008) 1985-1993.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 柏本史郎、石政勉、Zn-Sc 基準結晶中における Fe および希土類元素の磁気特性、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 29 日、立教大学、東京
- ② 本間貴裕、石政勉、Cu-Al-Sc 1/1 近似結晶の構造 I、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 28 日、立教大学、東京
- ③ 石政勉、本間貴裕、高倉洋礼、Cu-Al-Sc 1/1 近似結晶の構造 II、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 28 日、立教大学、東京
- ④ 高橋龍平、田中幸範、石政勉、Zn-Fe-Sc 正二十面体準結晶におけるボイド形成の起源、日本顕微鏡学会北海道支部会、2008 年 12 月 13 日、北海道大学、札幌
- ⑤ 高橋龍平、石政勉、安定 Zn-Fe-Sc 正二十面体準結晶におけるボイド形成：水焼入れ試料の場合、日本金属学会 2008 年秋期大会、2008 年 9 月 23 日、熊本大学、熊本
- ⑥ 本間貴裕、石政勉、Cu-Al-Sc 準結晶と関連構造の 800°C における形成条件、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学、盛岡
- ⑦ 柏本史郎、川場新介、石政勉、ランタノイドを含む Tsai 型 Zn-Sc 系準結晶の磁性と電気伝導特性 II、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 20 日、岩手大学、盛岡
- ⑧ T.J. Sato, S. Kashimoto, T. Ishimasa and A.P. Tsai, Anomalous spin fluctuations in spin-glass-like phases of the magnetic quasicrystals Zn-Mg-Ho and Zn-Fe-Sc, 10th International Conference on Quasicrystals, 2008 年 7 月 10 日、ETH-Zürich、Zurich, Switzerland

⑨ T. Ishimasa, Formation, stability, and structural properties of Zn-Sc based quasicrystals and approximants, 10th International Conference on Quasicrystals, 2008 年 7 月 7 日、ETH-Zürich、Zurich, Switzerland. (招待講演)

⑩ S. Kashimoto, C. Masuda and T. Ishimasa, Magnetic behavior of Fe and Tm in Zn-Fe-Sc-Tm icosahedral quasicrystals, 10th International Conference on Quasicrystals, 2008 年 7 月 7 日、ETH-Zürich、Zurich, Switzerland.

[図書] (計 1 件)

① T. Ishimasa, "Quasicrystals, Handbook of Metal Physics," edited by T. Fujiwara and Y. Ishii, Elsevier (Amsterdam, 2008) Chapter 3 "New Group of Icosahedral Quasicrystals," pp 49-74.

[その他]

ホームページ:

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/crystal/research/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石政 勉 (ISHIMASA TSUTOMU)
北海道大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号： 10135270

(2) 研究分担者

高倉洋礼 (TAKAKURA HIROYUKI)
北海道大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号： 30284483

柏本史郎 (KASHIMOTO SHIRO)
北海道大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号： 60329852

(3) 連携研究者

なし