

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560808

研究課題名(和文)希土類正20面体スピクラスターがつくる長距離磁気秩序に関する研究

研究課題名(英文)Study on the long-range magnetic order formed by rare-earth spin icosahedra

研究代表者

田村 隆治 (Tamura, Ryuji)

東京理科大学・基礎工学部・准教授

研究者番号：50307708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：固体中の正20面体スピクラスターがどのような磁気秩序をとるか、これまで全く知られていない。本研究では、Au系の正20面体スピクラスター固体の強磁性磁気構造をはじめ決定した。本研究成果は、正20面体上の局在スピンの構造について初めての知見を与えるとともに、同じ正20面体スピクラスターを含む準結晶の磁性の理解や新たなスピクラスター固体の設計において、出発点となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：The long-range magnetic order over spin icosahedra in solids has been one of the unsolved issues in the modern physics. In this work, we have determined the magnetic structure of a Au-based approximant, which will provide an idea on the interpretation of the spin-glass behaviors in quasicrystals and also on the synthesis of new magnetic systems based on spin icosahedra.

研究分野：金属物性

キーワード：準結晶 近似結晶 正20面体

1. 研究開始当初の背景

固体中の正 20 面体スピクラスタがどのような磁気秩序をとるか、これまで全く知られていない。1982 年に発見された準結晶やその周期近似である近似結晶は、正 20 面体クラスタからなり、正 20 面体の頂点に希土類元素が配置されると、正 20 面体スピクラスタ固体と見なすことができる。これまでに、ほとんどの場合スピングラス的な振舞いを示すことが報告されており、その磁気秩序に関する研究は皆無であった。

ところが近年、正 20 面体スピクラスタからなる近似結晶(Cd6Tb)において初めて長距離磁気秩序(反強磁性)が観測され、またその後、Au 系では強磁性転移も見いだされ、正 20 面体スピクラスタと長距離磁気秩序が両立することが判明し、正 20 面体の頂点にあるスピンの振舞い、とりわけ、その取り得る秩序について興味を持たれている。

2. 研究の目的

上述の背景のもと、本研究では、まず、様々な Au 系の正 20 面体スピクラスタ固体のマクロ磁性を調べ、次に、その磁気構造を決定し、正 20 面体頂点にスピンの挙動についてこれまで知られていない知見を得ることを目的として、研究を行った。

3. 研究の方法

まず、Au-SM(SM=半金属)-R(R=希土類)の 3 元系で様々な近似結晶を作製し、単相・良質化を行い、そのマクロ磁性を調べる。試料の作製にあたっては、高純度金属原料を秤量した後、アーク溶解炉により母合金を作製し、次いで、高温で熱処理を施す。マクロ磁化測定としては、約 1.8K までの温度範囲で、磁化の温度依存性、磁化の磁場依存性を測定し、磁気転移の有無、磁気転移点、磁気転移のタイプを調べる。

磁気構造解析は、Au-Si-Tb 結晶について行った。磁化測定より、この結晶は強磁性転移を示すが、その磁性は単純な強磁性ではなく、磁気モーメントがキャントしていることが予想された。磁気構造を決定する上ではまず、中性子回折実験にたえる大きな単結晶が必要となる。そこで、電気炉を用いて徐冷法により単結晶を育成した。次いで、磁化測定により、得られた単結晶の強磁性転移の存在の確認、それから、キュリー点の決定を行った。単結晶中性子回折実験は、米国オークリッジ国立研究所において実施した。具体的には、キュリー点上下で中性子回折測定を行い、両者の強度を差し引くことで磁気散乱成分のみを抽出し、磁気構造解析データとした。解析にあたっては、正 20 面体頂点にあるスピンの向きおよび大きさをフィッティングパラメータとして、最小二乗法により磁気構造の精密化を行い、磁気構造を決定した。

4. 研究成果

今回作製した Au 系の近似結晶は、いずれも強磁性転移を示し、Gd を含む系では単純な強磁性、Gd 以外の希土類を含む系では、キャント強磁性を示唆する結果が得られた。また、磁化率の温度依存性の解析から、いずれの物質においても、希土類スピンは正 20 面体の頂点に良く局在し、モーメント間には強磁性的な相互作用が働いていることも判明した。

磁気構造解析を行う系としては、中性子の吸収体を含まない、かつ、キャント強磁性を示す Au-Si-Tb 近似結晶を選定した。作製した Au 系近似結晶の単結晶は約 5mm であり、中性子回折を行うことが可能なサンプルサイズを得ることができた。この単結晶について透過 X 線回折を行ったところ、明確なブラッグスポットが観察され、双晶などを含まない良質な単結晶であることが判明した。

マクロ磁性としては、磁化の温度依存性および磁場依存性を測定した。磁化の温度依存性から強磁性転移が確認され、キュリー点が 11.5K と求まった。キュリー点以下の磁化曲線は、自発磁化の存在を示し、強磁性転移が起きていることが確かめられた。ただし、磁化曲線は一旦プラトーを示しており、単純な強磁性ではなく、キャントした磁気構造をとっていることが示唆された。

中性子回折実験は、オークリッジ国立研究所において実施した。まず、キュリー点上下で基本反射の回折強度の温度依存性を測定した。その結果、キュリー点以下でブラッグ散乱強度の増強が観測され、磁気散乱の検出に成功した。一例として、510 基本反射の回折強度の温度依存性を示す。磁化測定から決定したキュリー点である 11.5K を境に温度が下がるにつれ、回折強度が顕著に増強していることがわかる。Tc 以下の強度増強は磁気転移によるものである。次に、(HK0)面で広く中性子回折測定を行い、キュリー点以下での強度からキュリー点以上での強度を差し引くことで磁気散乱マップを作成した。得られた磁気散乱強度は、化学単位胞の消滅則を破

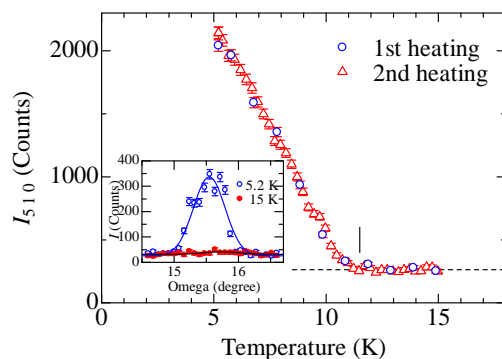


図1 510 基本反射の中性子回折強度の温度依存性

っておらず、低温相がたしかに強磁性相であることを示す結果となっていた。このことは、一つの正 20 面体スピクラスターの構造を決定すれば、全体の磁気構造が決まることを示すものである。

磁気構造解析は、正 20 面体上の 12 個のスピンの向きおよびスピンの大きさ、およびドメインの比率をパラメータとして行い、構造精密化を図った。最終的に得られた R 値は、1%を切っており、十分信頼できるモデルを得ることに成功した。得られた磁気構造モデルにおいては、正 20 面体上の Tb^{3+} スピンの大きさは、約 $8\mu_B$ と自由イオンから予想される $9\mu_B$ に比べて若干小さいことが分かった。また、モーメントの向きは、原則として、3 つある $\langle 100 \rangle$ 方位のいずれかを向いており、全体としては、 $\langle 111 \rangle$ 方向が容易軸となっている。ローカルの $\langle 100 \rangle$ 方向を向くことは、結晶場の影響と考えられ、個々のスピンには比較的強い一軸異方性が働いていることが伺われる。固体中の正 20 面体スピクラスターは、結晶場の影響を比較的強く受けて、ローカルな容易軸と結晶の容易軸が一致しない、特異な磁気構造を取っていることが判明した。

本研究により得られたスピクラスターモデルは、本合金系にとどまらず、同様の正 20 面体スピクラスターを含む多くの物質の磁気構造を考える上での出発点を与えるものと期待される。特に、準結晶に広く見いだされているスピングラスの振舞いの謎はいまだに解明されておらず、その解明に向けて示唆を与えるものと考えられる。さらに、新たな正 20 面体スピクラスター固体を設計する上でも、有意義なモデルを与えるものと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

[1] Superstructures formed by orientationally ordered tetrahedra in the bcc lattice: new diffusionless order-disorder transition in solids, Ryuji Tamura, J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 085401
doi:10.1088/0953-8984/27/8/085401

[2] The Structure of the (100) Surface of Ag-In-Gd 1/1 Approximant
S.S. Hars, H.R. Sharma, J.A. Smerdon, T.P. Yadav, R. Tamura, M. Shimoda, and R. McGrath, Acta Physica Polonica A, 126 (2014) 479-481.
DOI: 10.12693/APhysPolA.126.479

[3] Magnetic Properties of Icosahedral (Au,Cu)AlYb Quasicrystals, S. Oki, T. Hiroto, Y. Muro and R. Tamura, Acta Physica Polonica A, 126 (2014) 553-555.
DOI: 10.12693/APhysPolA.126.553

[4] Sign of canted ferromagnetism in the

quasicrystal approximants Au-SM-R (SM = Si, Ge and Sn / R = Tb, Dy and Ho), T Hiroto, K Tokiwa and R Tamura, J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 216004.

doi:10.1088/0953-8984/26/21/216004

[5] Scanning tunneling microscopy of a polygrain Al-Pd-Re quasicrystal: study of the relative surface stability, R. Tamura, T. P. Yadav, I. M. McLeod, D. Hesp, K. M. Young, T. Nakamura, K. Nishio, V. R. Dhanak, R. McGrath and H. R. Sharma J. Phys.: Condens. Matter, 25 (2013) 395007.

doi:10.1088/0953-8984/25/39/395007

[6] Ferromagnetism and re-entrant spin-glass transition in quasicrystal approximants Au-SM-Gd (SM D Si, Ge), T. Hiroto, G. H. Gebresenbut, C. Pay Gomez, Y. Muro, M. Isobe, Y. Ueda, K. Tokiwa and R. Tamura, J. Phys.: Condens. Matter, 25 (2013) 426004.

doi: 10.1088/0953-8984/25/42/426004

[7] 正 20 面体クラスター固体における構造および磁気相転移, 田村隆治, 室裕司 固体物理, 48 (2013) 63-72.

http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1048.htm

[8] Antiferromagnetic order and the structural order-disorder transition in the Cd_6Ho quasicrystal approximant, Andreas Kreyssig, Guillaume Beutier, Takanobu Hiroto, Min Gyu Kim, Gregory S. Tucker, Marc de Boissieu, Ryuji Tamura and Alan I. Goldman, Phil. Mag. Lett. 93 (2013) 512-520.

DOI:10.1080/09500839.2013.815375

[学会発表](計 30 件)

[1] 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements

“Structural and magnetic properties of intermetallic compounds made of rare-earth icosahedra”, R. Tamura, ジェノバ、イタリア、2014 年 6 月 (基調講演)

[2] 日本物理学会春季大会、
「金属合金における新規な構造相転移」、田村隆治、広島大学東広島キャンパス、2013 年 3 月 (招待講演)

[3] Materials Research Society (MRS) Fall Meeting

“Magnetic transitions in Cd_6R approximants”, R. Tamura, ボストン、アメリカ、2012 年 11 月 (招待講演)

[4] Aperiodic 2012

“Structural and Magnetic Ordering in Cd-based Crystalline Approximants”, R. Tamura, ケアンズ、オーストラリア、2012 年 9 月 (招待講演)

[5] The 27th European Crystallographic Meeting (ECM27)

“ Structural and Magnetic Ordering in Cd-based Crystalline Approximants ”, R. Tamura, ベルゲン, ノルウェー, 2012年8月
(招待講演)
他25件

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕
ホームページ等
特になし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田村 隆治 (TAMURA, Ryuji)

東京理科大学・基礎工学部・准教授

研究者番号：50307708

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者