

Zn-Ag-Sc-RE 系正二十面体準結晶の形成条件と磁気特性

北大院工¹ 北大工² ○佐藤 啓生¹, 山崎 隆介², 柏本 史郎¹

[はじめに] 準結晶とは並進対称性に相反する 5 回回折対称性などの周期性とは異なる長距離秩序 (準周期性) をもつ物質であり、局所的には三角形や五角形を含む正二十面体対称な多重シェル構造 (クラスター) をとる。これらの構造的な特徴から、準結晶の物性の中でも磁氣的秩序に大きな関心が持たれてきた。Jazbec らにより $Zn_{74.5}Ag_{9.5}Sc_{12}Tm_4$ 準結晶及び準結晶と同一の局所構造をもつ $Zn_{85.5}Sc_{11}Tm_{3.5}$ 近似結晶において $4f$ 電子に対する結晶場効果によるショットキー比熱の存在が報告されている[1]。しかし観測された低温領域では、スピングラス相への転移による比熱異常の可能性も否定できない。そこで我々は、Tm 以外の lanthanoids (RE) やより高濃度の RE を含む準結晶、すなわち $4f$ スピン間の磁氣的相互作用を変化させた試料について調べてきた。RE 濃度が大きかったり RE の原子番号が小さい (原子半径が大きい) 場合には準結晶相が形成されにくいことが分かっている[2]。当初採用していた徐冷による固相成長において例えば Er では 6 at% 程度が準結晶の形成限界であった。その後、液相から水焼入れすることで Er がより高濃度でも準結晶相が形成されることが分かってきた[3]。予想される状態図と結晶構造の局所的な幾何学的条件から、山崎らは Er 11 at% 程度が形成限界であると予想した[3]。本研究では水焼入れによる Zn-Ag-Sc-RE 系準結晶の形成条件を探るとともに、得られた準結晶試料の評価と磁化測定を行った。

[結果] 山崎らの予想をもとに RE 10 at% 試料の作製を試みたが準結晶相は得られなかった。RE 濃度の限界を調べたところ、Tm, Er, Ho, Dy で各々 9 at%, 9 at%, 8 at%, 8 at% で準結晶が主相として形成された。これまでに得られた物性測定に使用できるような単相性の高い試料は Tm, Er, Ho で各々 8 at%, 8 at%, 4 at% である。また走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察では、Dy 8 at%, Tm 9 at%, Er 9 at% 試料において準結晶マトリックス中に長さ約 50 μm の細長い組織が多数見られた。Tm 9 at% の試料に対して SEM に付属の EDX を用いてその組織の組成分析を行ったところ、誤差の範囲内で準結晶マトリックスと同じ組成であった。Tm 8 at% 試料に関しては SQUID 磁束計で磁化曲線と磁化率の温度依存性を測定した。広い温度範囲で Curie-Weiss 則にしたがい、Curie-Weiss fitting から見積もった Bohr 磁子数 p は 7.5 であり、 Tm^{3+} の場合の Hund 則と Landé の g 因子から計算される値 7.57 とほぼ一致した。

[考察] SEM 観察で見られた細長い組織は試料に原子番号の小さい RE が多量含まれているときに現れる傾向があることから、これらの試料では準結晶が調和融解でなく、部分的に形成した近似結晶と残っている液相が包晶反応をおこし準結晶になったものと考えられる。また磁化測定ではスピングラス等の磁気秩序が見られなかったので、Jazbec らが主張するショットキー比熱の有無を今回得られた試料でも確認する予定である。

[1] S. Jazbec, S. Kashimoto, P. Kojelj, S. Vrtnik, M. Jagodic, and J. Dolinsek: Phys. Rev B, 93 (2016) 054208.

[2] 一ノ瀬 他, 第 55 回応用物理学会北海道支部学術講演会, B-13. 2020 年 1 月

[3] 山崎隆介 他, 第 56 回応用物理学会北海道支部学術講演会, C-7. 2021 年 1 月