

Tsai-type クラスタ構造を持つ強相関電子系の磁気準結晶の研究

Investigation of Tsai-type magnetic quasicrystal in strongly correlated electron system

名古屋大学	出口 和彦
派遣期間	2014年4月18日～2015年3月14日
研究機関	INAC/SPSMS, CEA/Grenoble 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble CEDEX 9, FRANCE
研究指導者	Head of SPSMS, Jean Pascal Brison and Prof. Dai Aoki

The purpose of this research is to search new physical phenomena in the magnetic quasicrystal of a strongly correlated electron system with Tsai-type clusters. First, we report the emergence of bulk superconductivity in Au-Ge-Yb approximants (AGY(I) and AGY(II)) below 0.68 and 0.36 K, respectively. This is the first observation of superconductivity in Tsai-type crystalline approximants of quasicrystals. We also present a structure model refined by Rietveld analysis for X-ray diffraction data. The Tsai-type cluster center is occupied by Au and Ge ions in the former approximant, and by an Yb ion in the latter. For magnetism, the latter system shows a larger magnetization than the former. To explain this observation, we propose a model that the cluster-center Yb ion is magnetic.

Next, we report research of the quantum criticality of magnetic quasicrystal and approximant by thermodynamic quantities and thermoelectric power. Since the Bloch state is not realized in the quasi-periodic system, it is expected whether the difference from a crystal appears more notably by performing measurement of very low temperature thermoelectric power in combination with magnetic susceptibility measurement. It catches up about the quantum criticality and the heavy Fermion state of an Au-Al-Yb quasicrystal and approximant.

研究目的

私たちは様々な機能性物質・構造素材として「結晶」または「アモルファス」という形の固体を利用している。原子が規則正しく等差数列的に整列している結晶は携帯電話や太陽電池に使われている半導体のシリコン、宝石のダイヤモンドなどの絶縁体、金・銀・銅などの金属があります。逆にランダムに原子が並んでいるアモルファスはガラスが身近なものである。結晶ではその性質をバンド理論で説明できるものよりも、その枠を超えて電子間の斥力が重要になる強相関電子系が基礎・応用の両面から注目を集めてきた。

シェヒトマン博士（2011年ノーベル化学賞）によって1984年に発見された「準結晶」は、図1に示すように原子配置が特殊な等比数列的な規則性（準周期性）をもち、結晶と似たような回折像が現れるが、その回折対称性は結晶では許されないものであ

り、どちらにも分類できない「第3の固体」となった。発見以来、準結晶の構造については研究が大きく進展したが、特殊な原子配置の規則を持つ準結晶ではバンド理論も成り立たないため、電子状態に起因する特有の物性、まして、電子間の斥力が重要になる強相関電子物性については謎のままである。強相関電子系における重い電子状態・長距離磁気秩序・超伝導・量子臨界現象などのトピックスについても今まで観測されなかった。

我々の研究グループでは、図1のようなTsai-typeのクラスタ構造をもつAu(金)-Al(アルミニウム)-Yb(イッテルビウム)を組み合わせた準結晶を作成した。この準結晶が強相関電子系の性質を示し、様々な物理量が低温で発散し、温度を冷やせば冷やすほど絶対零度に向かって無限に大きくなる量子臨界現象が「第3の固体」特有の性質と深く関係して安定に現れること(量子臨界物質)を発見した。

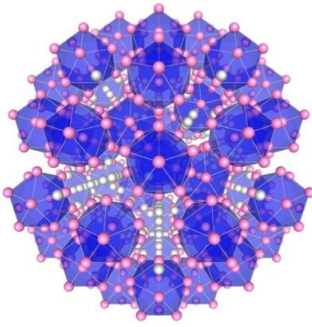


図1 Ybの原子のみ示した Au-Al-Yb準結晶の構造。

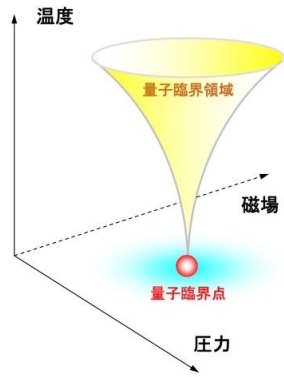


図2 相図の中に現れる量子臨界点と量子臨界現象。

この現象は物質が量子臨界点という特異点に位置するときに現れる(図2)。量子臨界点は物理の様々な場面で現れ、宇宙物理のブラックホールから素粒子物理の超ひも理論の実験の舞台としても興味を持たれている。また、この特異点の近傍では超伝導や磁性に関係した新しい物性が発見されており、新しい機能性物質を生み出す可能性がある。近年、我々の分野では Yb を含む強相関物質の結晶で非従来型の量子臨界現象とそれに関連した磁性・超伝導について精力的に研究が進められてきた。我々のグループの準結晶における量子臨界物質の発見は、並進対称性に関する原子配置の「規則」もパラメーターとした新物質開発・新現象探索のパラダイムシフトに繋がると考えて現在研究を進めている。

本研究の目的は「Tsai-type クラスタ構造を持つ強相関電子系の磁気準結晶の新しい物性の探索」である。

(1) 今まで結晶系で研究してきた強相関電子系の物理現象(長距離磁気秩序や超伝導)が準結晶や局所的に準結晶と同じ構造を持つ近似結晶でどうなるのか調べることを目的とする。(準結晶・近似結晶では強磁性以外の長距離磁気秩序や超伝導はまだ観測されていない。)具体的には Tsai-type のクラスタ構造をもつ強相関電子系の準結晶・近似結晶を作成し、相図を調べる。

(2) 準結晶(準周期系)における電子状態が未解明であるため、電子状態の特異性が顕著に表れる Tsai-type のクラスタ構造をもつ Au-Al-Yb 準結晶のような強相関電子系準結晶の物性を、結晶系の研究で培った研究手法で調べることにより準結晶特有の物性を見出すことを目的とする。具体的には準結晶の特殊な原子配置の規則と関係した「局在」でも「遍歴」でもない準周期系特有の電子状態を様々な

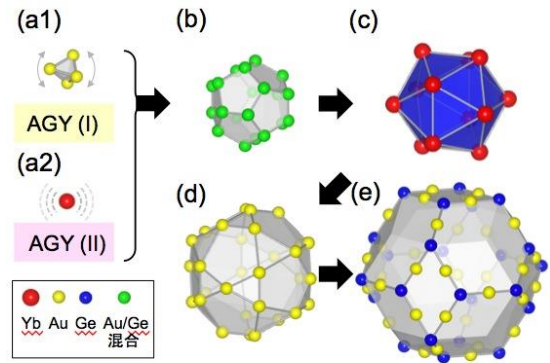


図3 Tsai型の多重殻クラスターと近似結晶の結晶構造。(a1)AGY(I)の回転の自由度を持つAuの正四面体。(a2)AGY(II)のラットリングの自由度を持つ希土類Yb原子(Yb2サイト)。(b)第2殻の正12面体。(c)第3殻の希土類Yb原子の正20面体(Yb1サイト)。(d)第4殻の20・12面体。(e)第5殻の菱形30面体。

極低温物性測定により調べる。

この2つの目的について「試料作成・物質開発」(Tsai-type のクラスタ構造をもつ強相関電子系の準結晶・近似結晶)と「極低温物性測定」の2つを柱とした研究を行うことにより達成することを目指した。最近発見した量子臨界物質(Au-Al-Yb 準結晶)・重い電子系(Au-Al-Yb 近似結晶)の研究だけでなく、その後我々のグループで発見した強相関電子系の物理現象を示す物質の研究を土台として研究を進めた。以下、それぞれの研究経過についてご紹介する。

研究経過

(1) Tsai-type のクラスタ構造をもつ新しい強相関電子系の準結晶・近似結晶の開発。

Au-Al-R 系準結晶・近似結晶(R = 希土類)をアーク炉を使用し単相の多結晶試料の作成を行った。この系では準結晶(準周期系)・近似結晶(周期系)の両方が作成可能であるため準周期系・周期系の比較研究を行うこの研究で非常に重要な位置を占める。Ybはf電子の遍歴系であり、Tm(ツリウム)は局在系であるためモデルケースとなりうる。結晶の重い電子系におけるf電子の局在・遍歴状態と準結晶の特殊な原子配置の規則との関係を調べるため、局在f電子を持つAu-Al-Tm系準結晶・近似結晶の研究を進めた。まず、電気抵抗・磁化率・比熱の温度依存性を極低温まで測定し、Au-Al-Yb系準結晶・近似結晶と比較すると、局在電子系のAu-Al-Tm系準結晶・近似結晶では通常の磁性体でみられる振る舞いが観測されたのに対し、Au-Al-Yb系準結晶・近似結晶では非従来型の磁性が観測され、f電子が局在・遍歴の

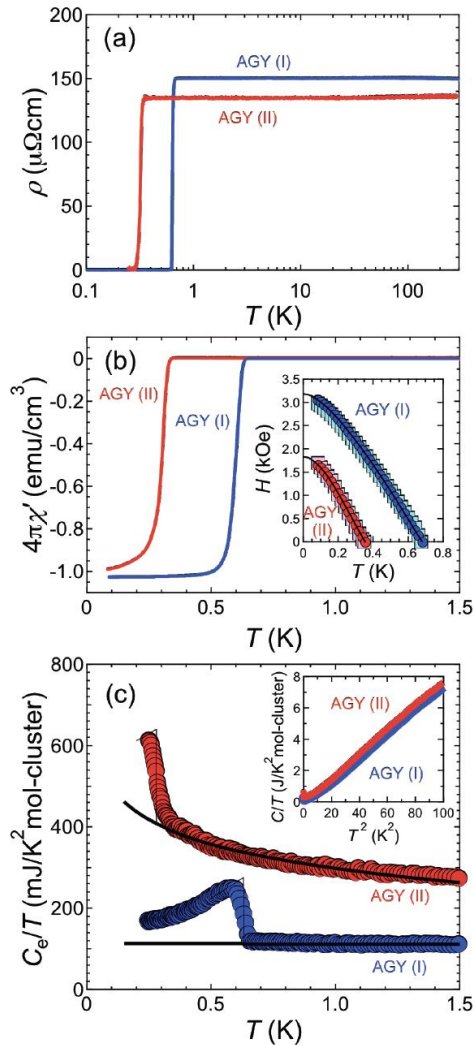


図4 (a)電気抵抗率の温度依存性。
 (b)交流磁化率の実部の温度依存性。挿入図は上部臨界磁場の温度依存性を示す。
 (c)電子比熱の温度依存性。

中間状態にある中間価数の Yb の価数ゆらぎが原因であることを示唆する結果が得られた。Au-Al-Yb 系準結晶で観測された準結晶の量子臨界現象を理解するための重要な手がかりとなると考えられる。また、局在電子系における準結晶・近似結晶の磁気長距離秩序の有無についても調べた。その結果、20面体の T_m を頂点とする正三角形に起因する幾何学的フラストレーションをもつ金属磁性体の Au-Al-Tm 準結晶・近似結晶において興味深い磁気状態が観測することに成功した。この結果を論文にまとめ、Journal of the Physical Society of Japan に発表した (誌上発表 3, 5)。準結晶ではフラストレーションが残り、近似結晶ではフラストレーションが解消される可能性があり、磁気的な秩序・基底状態と並進対称性の関

係を調べる研究に発展させようと考えている。

次に $RCd_{5.7-6.0}$ 準結晶・近似結晶 ($R =$ 希土類) は f 電子の局在系であるため、Cd (カドミウム) を A_xB_{1-x} (A: 遷移金属, B: 典型金属) に置き換えた三元系の $R(A_xB_{1-x})_{5.7-6.0}$ 準結晶・近似結晶を作成し (A: 遷移金属と B: 典型金属は平均原子半径・平均価数が Cd に近い物を選ぶ)、 f 電子の遍歴系を視野に入れた新物質開発を行った。Tsai-type のクラスター構造は図3のように希土類の20面体を持つことが特徴であり、クラスター中心の原子群を変えられる自由度を持つ。物質探索の結果、図4のように Au(金)-Ge(ゲルマニウム)-Yb(イッテルビウム) を組み合わせた Tsai-type クラスター構造をもつ近似結晶を作成することにより興味深い超伝導を発見することに成功した。Au-Ge-Yb 近似結晶はクラスター構造の違いにより2タイプの超伝導体があることがわかった。図3に示すように、① 4面体タイプ: 非磁性の超伝導体 AGY(I)、② 希土類ラットリングタイプ: 磁性と共存する超伝導体 AGY(II) である。2つの系の磁性の比較から、正20面体を形成する Yb 原子は磁気モーメントを持たず、中心に位置する Yb 原子は磁性を持つと考えられる。AGY(I) と AGY(II) における超伝導転移温度の違いも局所構造の違いとそれに関係した磁性の違いに起因する可能性が高い。特に AGY(II) の磁性は Au-Al-Yb 近似結晶 (重い電子系) と類似しており、量子臨界現象との関係が興味深い。また、この結果は Tsai 型クラスター構造をもつ物質系が局所構造の違いで電子状態を制御できることを示唆するものであり、本研究の重要な結果と考えられる。

準結晶の超伝導については、Bergman 型クラスター構造をもつ Al-Mg-Zn ($TC = 0.4$ K) と Al-Cu-Li ($TC = 1.5$ K) が知られているが報告は少ない。Au-Ge-Yb 近似結晶の超伝導の発見は、物質のバリエーションが豊富は Tsai 型クラスター構造をもつ物質系で準結晶の超伝導を探索することにより、結晶と準結晶の超伝導の性質の違いを比較できる可能性を見出した。希土類を含む Tsai 型クラスター構造をもつ物質系は、局所構造による物性制御が可能な点と、原子配置の規則性 (周期性と準周期性) が物性に及ぼす効果を解明できる点において、他に類を見ないユニークな系である。この結果を構造解析と超伝導の発見に分けて論文にまとめ、Journal of the Physical Society of Japan に発表した (誌上発表 1, 2)。また JPSJ の注

目論文にも選ばれ、表彰された。

(2) 熱力学量・熱電能・熱伝導特性から磁気準結晶・近似結晶の量子臨界現象の研究

準結晶ではブロッホ状態が成り立たないため伝導測定に結晶との違いがより顕著に現れるのではないかと予想されている。極低温の熱電能・熱伝導の測定を比熱測定と組み合わせて行うことにより Au-Al-Yb 準結晶・近似結晶の量子臨界現象・重い電子状態について追及し、価数揺らぎ（電子移動の揺らぎ）に着目した研究を行った。量子臨界物質のしくみ（量子臨界点に位置する理由）の探求を目的とした Au-Al-Yb の準周期系・周期系の比較研究のために圧力下の極低温物性測定の実験も行った。

結晶の重い電子系における f 電子の「Local Criticality」・「Valence Criticality」が、準結晶では特殊な原子配置の規則と関係した「局在」でも「遍歴」でもない準周期系特有の電子状態「Critical State」と関係して発現していると考え、Au-Al-Yb 準結晶（量子臨界物質）・近似結晶（重い電子系）について f 電子をプローブとして強相関準結晶の電子状態を調べた。極低温・磁場下の熱力学量（磁化・比熱・交流磁化率）の測定を行い温度/磁場スケールを調べて、量子臨界指数を決定した。極低温・磁場下の熱電能・Hall 効果の測定を行い、電荷のキャリアとエントロピーのキャリアの関係を調べ、 f 電子の遍歴性を決定した。また極低温における熱電能と比熱の解析から量子臨界ゆらぎの起源の決定を試みた。量子臨界物質のしくみ（量子臨界点に位置する理由）の探求を目的とした Au-Al-Yb の準周期系・周期系の比較研究のために圧力下の極低温物性測定の実験も行った。この結果を論文にまとめる予定である。

おわりに

フランス INAC/SPSMS, CEA/Grenoble に滞在中に実験し、まとめた研究の成果に関して述べて来た。滞在が終了し日本に帰国した後も、継続して INAC/SPSMS, CEA/Grenoble のグループと様々な議論を進めている。このような継続的な研究交流の機会を与えていただいた貴財団へ、ここに深謝の念を表したい。また、渡航に際して叱咤激励いただいた諸先生、および家族に対しても、感謝の念を禁じ得ない。よりよい成果を挙げてせめても恩返しが出来ればと切に願いつつ、今後も精進していく所存である。

研究の発表

口頭発表

1. K. Deguchi, S. Matsukawa, M. Nakayama, K. Tanaka, T. Ishimasa, and N. K. Sato, “**Pressure induced quantum criticality of Au-Al-Yb approximant with Tsai-type cluster**”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), Grenoble, France, July 7 – 11, 2014.
2. K. Deguchi, M. Nakayama, S. Matsukawa, K. Imura, N. K. Sato, K. Tanaka, and T. Ishimasa, “**Strongly correlated electrons in icosahedral Yb quasicrystals and approximants**”, C-Mac Days 2014, Zagreb, Croatia, December 8 – 11, 2014 (Invited).

誌上発表

1. K. Deguchi, M. Nakayama, S. Matsukawa, K. Imura, K. Tanaka, T. Ishimasa, and N. K. Sato, “**Superconductivity of Au-Ge-Yb Approximants with Tsai-type Clusters**”, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 023705-1-4 (2015). *This paper was chosen as "Paper of Editors' Choice"*.
2. K. Deguchi, M. Nakayama, S. Matsukawa, K. Imura, K. Tanaka, T. Ishimasa, and N. K. Sato, “**Crystal Structure of Superconducting 1/1 Cubic Au-Ge-Yb Approximant with Tsai-type Cluster**”, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 015002-1-2 (2015).
3. M. Nakayama, K. Tanaka, S. Matsukawa, K. Deguchi, K. Imura, T. Ishimasa, and N. K. Sato, “**Localized Electron Magnetism in the Icosahedral Au-Al-Tm Quasicrystal and Crystalline Approximant**”, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024721-1-6 (2015).
4. S. Matsukawa, K. Tanaka, M. Nakayama, S. Kunikata, K. Deguchi, K. Imura, T. Ishimasa, and N. K. Sato, “**Transport Properties of the Au-Al-Yb Quasicrystal and Approximant under Hydrostatic Pressure**”, Acta Phys. Pol. A **126**, 527-530 (2014).
5. K. Tanaka, Y. Tanaka, T. Ishimasa, M. Nakayama, S. Matsukawa, K. Deguchi, and N. K. Sato, “**Tsai-Type Quasicrystal and Its Approximant in Au-Al-Tm Alloys**”, Acta Phys. Pol. A **126**, 603-607 (2014).

