

非周期構造を利用した新機能物質開発

名古屋大学 大学院理学研究科 出口和彦

New Functional Material Research with Aperiodic Structure

Kazuhiko Deguchi

Department of Physics, Graduate School of Science, Nagoya University

準結晶は、原子配置の並進対称性について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」である。Tsai型クラスター構造をもつ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では、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非従来型の量子臨界現象が準結晶の構造と密接に結びついて発現していると考えられている。Au-Al-Yb準結晶の非従来型量子臨界現象の起源となっているゆらぎと特定することを目的とした研究を行った。新しいYb系準結晶を探索した結果、新たに $(\text{Au}_{1-x}\text{Cu}_x)$ -Al-Yb準結晶、Au- $(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)$ -Yb準結晶、およびAu-Ga-Yb準結晶を見つけ出し、X線共鳴発光分光実験によるYbの価数状態と低温物性測定による磁気状態の対応を調べた結果、磁化率等の異常が現れるAu-Al-Yb準結晶の非従来型量子臨界現象の起源はYbの平均価数の状態が急激に変化している点(Ybの価数の状態について相転移またはクロスオーバーが起きている点)に位置していることによりYbの価数ゆらぎが著しく増大していることに関連していることが明らかになり、Au-Al-Yb準結晶の非従来型量子臨界現象に起源となっているゆらぎをほぼ確定することに成功した。

Quasicrystals possess long-range, quasi-periodic structures with diffraction symmetries forbidden to crystals. Recently, a new type of icosahedral Yb quasicrystal and approximant was discovered. The Au-Al-Yb quasicrystal with Tsai-type cluster exhibits novel quantum critical behavior as observed in Yb-based heavy fermion materials with intermediate Yb valence: a diverging susceptibility toward zero temperature was observed in Au-Al-Yb quasicrystal. Quantum critical phenomenon usually emerges near an order-disorder phase transition at absolute zero. Since an electronic long-range ordering is normally absent in quasicrystals, this anomalous behavior should be a new type of quantum critical phenomenon. We have studied Yb-based intermediate-valence icosahedral quasicrystals and we have found that the Au-Al-Yb quasicrystal is located on the verge of a critical valence transition/crossover.

1. はじめに

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の並進対称性について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、その回転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結晶で成功を収めているバンド理論も単純には適用できないため、電子状態に起因する特有の物性、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。我々はTsai型クラスター構造をもつ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¹⁾。この準結晶がYbの4f電子の磁性に関して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非従来型の量子臨界現象が「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²⁾。また、圧力下における近似結晶(準結晶と同じ局所構造と巨大な単位胞をもつ結晶)との対照実験から、準結晶の量子臨界現象は静水圧印加に対してrobustな性質をもつものに対し、近似結晶は特定の圧力下でのみで量子臨界現象を示し、圧力印加に対して敏感な性質をもつことを発見した^{2,3)}。さらに、我々は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型クラスター構造をもつ近似結晶を作成することによりYbの4f電子の磁性と関係した興味深い超伝導を発見した^{4,5)}。その後、準結晶の超伝導についてBergman型クラスターを持つAl-Zn-Mg準結晶においてバルクの超伝導が発現することが明らかにした⁶⁾。近年、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・超伝導に注目が集まっており、準結晶特有の結晶と異なる強相関電子物性の発現が期待されている⁷⁻¹²⁾。

「第3の固体である準結晶特有の物性(電子状態)とは何か?」という疑問に答えを出すために強相関電子系の新しい準結晶・近似結晶(準結晶と同じ局所構造と巨大な単位胞をもつ結晶)を開発して、準結晶における磁気秩序・量子臨界現象・超伝導の実験を通して準周期系特有の電子状態の研究を進めており、この課題では、準結晶の構造と密接に結びついて発現していると考えられているAu-Al-Yb準結晶の非従来型量子臨界現象の起源となっているゆらぎと特定することを目的とした研究を行った。新しいYb系準結晶を探索した結果、新たに $(\text{Au}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{-Al-Yb}$ 準結晶、 $\text{Au-(Al}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{-Yb}$ 準結晶、およびAu-Ga-Yb準結晶を見つけ出し、X線共鳴発光分光実験によるYbの価数状態と低温物性測定による磁気状態の対応を調べた結果、Au-Al-Yb準結晶の非従来型量子臨界現象に起源となっているゆらぎをほぼ確定した¹³⁾。

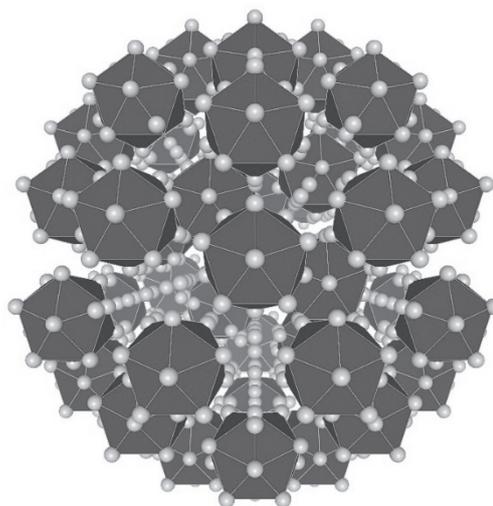


Fig.1 Geometric structure of the Tsai-type quasicrystal: aperiodic array of icosahedrons (denoted by blue polyhedron) in quasicrystal. Spheres denote Yb ions located on the vertices of an icosahedron.

2. 実験方法

(Au_{1-x}Cu_x)-Al-Yb 準結晶、Au-(Al_{1-y}Ga_y)-Yb 準結晶、および Au-Ga-Yb 準結晶の多結晶試料は、テトラアーク炉を用いて作製した。これらは、仕込み組成を (Au_{1-x}Cu_x)₄₉Al₃₄Yb₁₇ ($x = 0 \sim 0.5$)、Au₄₉(Al_{1-y}Ga_y)₃₄Yb₁₇ ($y = 0.1 \sim 0.5$)、Au_zGa_{84-z}Yb₁₆ ($z = 46.7 \sim 56.0$)とした。試料評価は全ての試料に対して粉末 X 線回折実験を行い、単相性・構造・格子定数の確認を行った。X 線共鳴発光分光実験は SPring-8 の BL12XU で行い、準結晶中の Yb の平均価数を調べた。直流磁化の測定には SQUID を使用した磁化測定装置 (Quantum Design 社製 MPMS) を用いた。温度範囲は 2 K から 400 K、最大印加磁場は 90 kOe で測定を行った。

3. 結果と考察

(Au_{1-x}Cu_x)-Al-Yb 準結晶、Au-(Al_{1-y}Ga_y)-Yb 準結晶、および Au_zGa_{84-z}Yb₁₆ の粉末 X 線回折実験結果は 6 個の指数を用いて指数付けされ、これらの指数は Au → Cu 置換系準結晶 ($x = 0 \sim 0.5$)、Al → Ga 置換系準結晶 ($y = 0.1 \sim 0.5$)、Au-Ga-Yb 準結晶に共通して付けることが可能であり、Tsai 型クラスター構造を持つ正二十面体準結晶である Au-Al-Yb 準結晶と同型の構造をもつ準結晶であることがわかった。さらに、準結晶の 6 次元格子定数 a_{6D} (3 次元準結晶は、6 次元空間上では周期結晶とみなされ、格子定数が定義される) を指数付けしたピークから Nelson-Riley 外挿法を用いて求めた結果を図 2 (a) に示す。6 次元格子定数は Au → Cu 置換系準結晶では置換量が増加すると、急激に小さくなっている。これは、Au の原子半径より原子半径の小さい Cu で置換したため 6 次元格子定数が小さくなったと考えられる。一方、Al → Ga 置換系準結晶ではあまり大きく変化しないことがわかる。これは、Al と Ga の原子半径の差が小さいことから格子定数に変化が少なかったと考えられる。同様の理由で Au-Ga-Yb 準結晶で Au と Ga の比を変化させた場合の 6 次元格子定数の変化が小さいと考えている。

X 線共鳴発光分光実験から Yb の平均価数(合金に含まれる Yb の価数のスナップショットの平均)を見積もることができる。図 2 (b) に室温における X 線共鳴発光分光実験による吸収スペクトルから求めた Yb の価数を示す。Au → Cu 置換により、Au-Al-Yb 準結晶の Yb の平均価数は 2.8 価から 2.9 価まで置換量に対して線形で大きくなる。一方 Al → Ga 置換により、Au-Al-Yb 準結晶の Yb の平均価数は Ga の置換量の増加に対して線形で小さくなり、

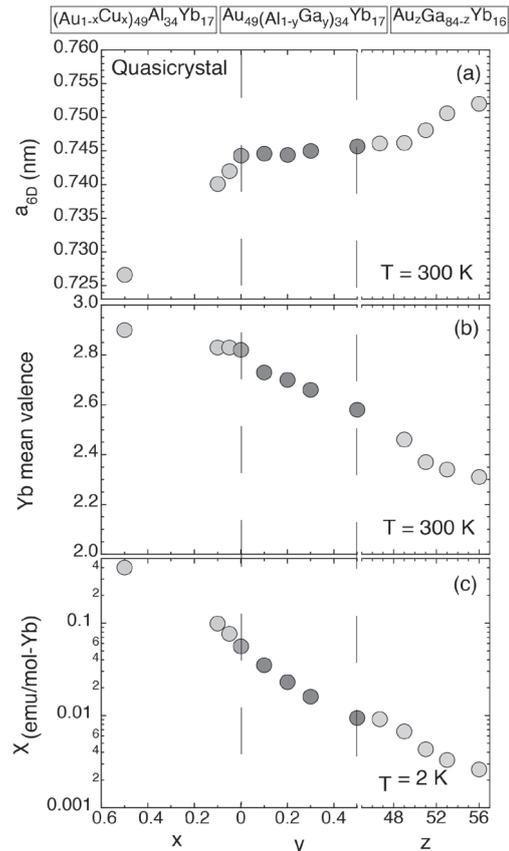


Fig.2 Substitution effects of (a) 6D lattice parameter a_{6D} of quasicrystals, (b) Yb mean-valence, and (c) magnetic susceptibility in (Au_{1-x}Cu_x)₄₉Al₃₄Yb₁₇, Au₄₉(Al_{1-y}Ga_y)₃₄Yb₁₇, and Au_zGa_{84-z}Yb₁₆ quasicrystals.

2.6 価になった。Au-Al-Yb 準結晶の Yb の平均価数は Au → Cu 置換により 3 価に近づき、Al → Ga 置換により 2 価に近づくことがわかる。6次元格子定数の結果と合わせて考えると、格子定数が小さい場合に Yb の平均価数は 3 価に近づき、格子定数が大きい場合に 2 価に近づくことがわかる。一般に Yb²⁺ よりも Yb³⁺ の原子半径の方が小さく、Yb 化合物に圧力をかけると Yb の価数は 3 価に近づくことと整合している。従って元素置換による価数の変化は、化学圧力の効果が大きいことがわかった。また Au-Al-Yb 準結晶における Al → Ga 置換は Yb の価数に対して負の化学圧力の効果があることがわかった。

(Au_{1-x}Cu_x)-Al-Yb 準結晶、Au-(Al_{1-y}Ga_y)-Yb 準結晶、および Au₂Ga_{84-z}Yb₁₆ について低温 ($T = 2$ K) の磁化率 χ と置換量の関係を図 2 (c) に示す。磁化率の大きさは Au → Cu 置換の置換量に比例して単調に増加し、Al → Ga 置換の置換量に比例して単調に減少することがわかる。Yb の価数が 3 価の状態は磁気モーメントをもち、磁性を示すのに対し、Yb の価数が 2 価の状態は磁気モーメントをもたず、非磁性の状態であることを考えると、X 線共鳴発光分光実験で調べた Yb の平均価数の状態と整合していることがわかる。これらの結果から Au-Al-Yb 準結晶の磁気測定で観測された非従来型量子臨界現象は Yb の価数の状態と密接に関係していることがわかる。

Au-Al-Yb 準結晶の非従来型量子臨界現象の起源となっているゆらぎと特定するために、状態量と密接に結びついた物理量で整理し直し、解析を一步進める。具体的には図 3 (a)、(b) に示すように Yb の平均価数と磁化率を準結晶の 6次元格子定数 a_{6D} に対してプロットした。Yb の平均価数を準結晶の 6次元格子定数 a_{6D} の関数として見たときに、Au-Al-Yb 準結晶の 6次元格子定数(図 3 (a) の赤のダイヤモンド印の点)で異常が生じることを見出した。低温における磁化率 χ を 6次元格子定数 a_{6D} の関数としてプロットしたものが図 3 (b) であり、Yb の平均価数と同じように、磁化率も同じ 6次元格子定数 a_{6D} のところで異常を示す。これより、磁化率等の異常が現れる Au-Al-Yb 準結晶の非従来型量子臨界現象の起源は Yb の平均価数の状態が急激に変化している点(Yb の価数の状態について相転移またはクロスオーバーが起きている点)に位置していることにより Yb の価数ゆらぎが著しく増大していることに関連していることが明らかになった。また、これらの様相は、準結晶と近似結晶(準結晶と同じ局所構造を有するが周期性を有する結晶)とで違いがないことも明らかとなった。今後、未解明な点であり、準結晶と結晶の違いと考えられている量子臨界現象の robust な性質の起源について、準周期性と周期性の違いに起因するのか、さらに研究を進める必要があると考えている。

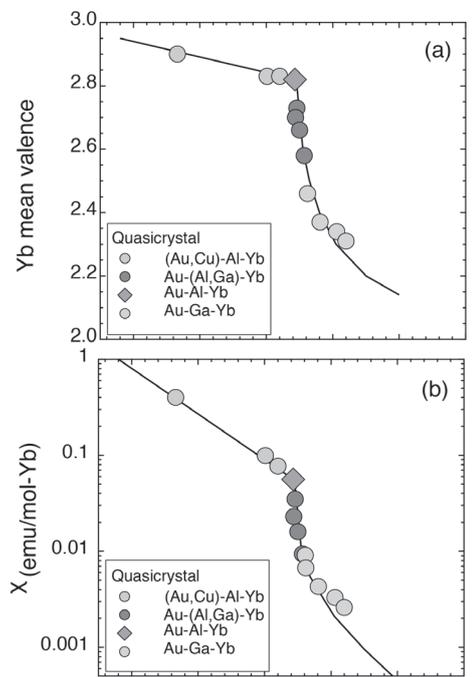


Fig.3 6 D lattice parameter a_{6D} in quasicrystals dependence of (a) Yb mean-valence and (b) magnetic susceptibility. Lines are guide for the eye.

4. 結論

準結晶の構造と密接に結びついて発現していると考えられている Au-Al-Yb 準結晶の非従来型量子臨界現象の起源となっているゆらぎと特定することを目的とした研究を行った。新しい Yb 系準結晶を探索した結果、新たに $(\text{Au}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{-Al-Yb}$ 準結晶、 $\text{Au-(Al}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{-Yb}$ 準結晶、および Au-Ga-Yb 準結晶を見つけ出し、X線共鳴発光分光実験による Yb の価数状態と低温物性測定による磁気状態の対応を調べた結果、Au-Al-Yb 準結晶の非従来型量子臨界現象に起源となっているゆらぎをほぼ確定することに成功した。今後、未解明な点であり、準結晶と結晶の違いと考えられている量子臨界現象の robust な性質の起源について、準周期性と周期性の違いに起因するのか、さらに研究を進める必要がある。

5. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) T. Ishimasa, Y. Tanaka, and S. Kashimoto, *Phil. Mag.* **91**, 4218 (2011).
- 2) K. Deguchi, S. Matsukawa, N. K. Sato, T. Hattori, K. Ishida, H. Takakura, and T. Ishimasa, *Nat. Mater.* **11**, 1013 (2012).
- 3) S. Matsukawa, K. Deguchi, K. Imura, T. Ishimasa, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 063706 (2016).
- 4) K. Deguchi, M. Nakayama, S. Matsukawa, K. Imura, K. Tanaka, T. Ishimasa, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 015002 (2015).
- 5) K. Deguchi, M. Nakayama, S. Matsukawa, K. Imura, K. Tanaka, T. Ishimasa, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 023705 (2015).
- 6) K. Kamiya, T. Takeuchi, N. Kabeya, N. Wada, T. Ishimasa, A. Ochiai, K. Deguchi, K. Imura, and N.K. Sato, *Nat. Commun.* **9**, 154 (2018).
- 7) S. Matsukawa, K. Tanaka, M. Nakayama, K. Deguchi, K. Imura, H. Takakura, S. Kashimoto, T. Ishimasa, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 034705 (2014).
- 8) M. Nakayama, K. Tanaka, S. Matsukawa, K. Deguchi, K. Imura, T. Ishimasa, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024721 (2015).
- 9) M. Hayashi, K. Deguchi, S. Matsukawa, K. Imura, and N.K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 043702 (2017).
- 10) M. Matsunami, M. Oura, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Ideta, K. Tanaka, T. Takeuchi, T. Yamada, A. P. Tsai, K. Imura, K. Deguchi, N. K. Sato, and T. Ishimasa, *Phys. Rev. B* **96**, 241102 (R) (2017).
- 11) K. Imura, K. Nobe, K. Deguchi, M. Matsunami, H. Miyazaki, A. Yasui, E. Ikenaga, and N.K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 093702 (2017).
- 12) T. Sawano, T. Shiino, K. Imura, K. Deguchi, S. Ohhashi, A. P. Tsai and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 014703 (2020).
- 13) K. Imura, H. Yamaoka, S. Yokota, K. Sakamoto, Y. Yamamoto, T. Kawai, K. Namba, S. Hirokawa, K. Deguchi, N. Hiraoka, H. Ishii, J. Mizuki, T. Ishimasa and N. K. Sato, *Sci. Rep.* **10**, 17116 (2020).