

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05524

研究課題名(和文) 新たな強相関電子系準結晶をめざす物質探索

研究課題名(英文) Search of new strongly correlated quasicrystals

研究代表者

石政 勉 (Ishimasa, Tsutomu)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：10135270

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)： 準結晶は特別な長距離秩序(準周期性)を持つ物質群で、正20面体対称や12回対称など結晶とは異なる回折対称性を示す。このような構造特異性が生み出す物性を明らかにすることを目的として、物質探索を軸とした研究を行なった。理論的には高次元解析を用いて、Ybを含む新規正12角形準結晶の可能性を指摘した。また、実験的には準結晶における初めての超伝導(Zn-Mg-Al合金)とZn-Au合金において新規準結晶と近似結晶を発見した。さらに、関連結晶である近似結晶に関して、クラスター構造の違いを伴う相分離(Cu-Ga-Sc合金)、同様な違いに起因するYbの電子状態の相違(Au-Ge-Yb合金)を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

歴史の区分として、しばしば石器時代、青銅時代、鉄器時代、シリコン時代などを用いますが、これらは全て「結晶の時代」と言うことができます。ところが最近、専門家の間では準結晶と呼ばれる物質群が注目されています。準結晶は、アルミニウム、銅、鉄など、金属の合金として形成しますが、結晶ともアモルファスとも異なる「特別の規則」に従って原子が並んでいるため、従来の金属材料とは異なる「未来材料になりうるような性質」を持っています。ここでは、新物質探索を軸として、そのような準結晶についての基礎研究を行いました。

研究成果の概要(英文)： Quasicrystals are a group of materials with a special long-range order (quasiperiodicity) showing diffraction symmetry different from ordinal crystals such as icosahedral symmetry and 12-fold symmetry. In order to clarify the physical properties originated from such structural specificity, we have conducted research centered on new-substance search. Theoretically, the possibility of a new dodecagonal quasicrystal containing Yb was pointed out using "high-dimensional analysis", and experimentally the first superconductivity (Zn-Mg-Al alloy) in a quasicrystal as well as formation of a new quasicrystal in Zn-Au alloys were discovered. Furthermore, we found phase separation (Cu-Ga-Sc alloy) with a difference in cluster structure, and a difference in electronic state of Yb (Au-Ge-Yb alloy) due to similar difference in the approximant crystals.

It is thought that these have brought us one step closer to the goal of "clarifying the physical properties inherent in quasicrystals".

研究分野：固体物理学

キーワード：準結晶 価数揺動 量子臨界 希土類合金 近似結晶

1 研究開始当初の背景

D Shechtmanら(1984年)によって発見された準結晶は、周期性とは異なる長距離秩序(準周期性)で特徴付けられる固体である。周期性が等差数列的な秩序であるのに対して、準周期性は黄金比 τ などの無理数を公比とする等比数列的な長距離秩序である。周期性による制約がないので、結晶では許されない正20面体対称や12回対称などの回折対称性を示す。すでに発見後30年以上が経過し、このような特異な長距離秩序を「現実の原子配列としてどう実現しているか?」という問題はかなり理解されてきた。しかし、「準結晶の電子状態は結晶とは異なるのか?」、「準結晶だけが示す固有の物性は何か?」などの重要な問題が未解決のまま残っている。

このような背景をもとに、準結晶構成要素としての4f電子系に着目し、長距離秩序と4f電子の両面で「遍歴・局在性」が顕在化する準結晶を実現することを目指して物質探索を行ってきた。その結果、Au-Al-Yb準結晶において、初めての価数揺動準結晶の実現に成功した(2011年)。さらに、名大理(M研)との共同研究によって、この準結晶が非従来型の量子臨界現象を示す事、またこの量子臨界性は圧力には依存しないことを見いだした(2012年)。これは、ほぼ同じ組成と局所構造を持つAu-Al-Yb 近似結晶が「特定の圧力下でのみ量子臨界性を示す事」とは際立って異なっていた。このような特徴的な量子臨界現象は、強相関電子系物理の新しい展開につながるものとしても注目を集め、さらなる進展が期待されていた。(註: 近似結晶は、準結晶と同様な局所構造、クラスター、からなる周期構造で、新準結晶の探索や構造・物性研究の参照物質として使われてきた。)

2 研究の目的

本研究では、準結晶だけでなく関連構造である近似結晶にまで視野を広げ、その実構造を調べるとともに「準結晶に固有の物性」を明らかにすることを目的とする。特に、価数揺動、重い電子系、超伝導など強相関電子系の立場から準結晶の物性を見直すことのできる新物質探索を目的とした。

3 研究の方法

上記の目的を達成する方法として、本研究では、既知結晶データの見直し、近似結晶から出発した新物質形成の可能性を理論的また実験的に探る方法、近似結晶もふくめた新物質の構造・電子状態解析などの方法を用いた。

4 研究成果

(1) ~ (5) に述べる研究によって、目的とする「準結晶に固有の物性を明らかにする」に一步近づいたと考えている。

(1) Zn-Mg-Al準結晶の超伝導の発見

Zn-Mg-Al系で形成する正20面体準結晶、さらに1/1および2/1近似結晶が超伝導を示すことや、その転移点 T_c の合金組成依存性を明らかにした。これは、準結晶と確定された物質における初めてのバルク超伝導である($T_c=0.05\text{K}$)。準結晶における超伝導の最近の理論研究によれば、準結晶ではフラクタル超伝導と呼ばれる新しい状態が生じる可能性があり、さらなる研究が必要である。この結果は、次の論文として発表した。

K. Kamiya et al., "Discovery of superconductivity in quasicrystal", Nature Comm., 9 (2018) 154 .

(2) 2種類のAu-Ge-Yb近似結晶におけるYb電子状態の違いに関する研究

Au-Ge-Yb系には、組成がわずかに異なる2種類の1/1近似結晶が形成する。これらは中間価数のYbを含む近似結晶であり、超伝導($T_c=0.68\text{K}$ と 0.36K)を示すのでYbの電子状態について興味を持たれている。この2種類の近似結晶は、いずれもTsai型クラスターから成るが、一方は、Tsai型クラスターを構成する正20面体の12頂点にだけにYbが配置しているのに対して、他方は12頂点の他にクラスター中心にもYbが位置している。これらYbの電子状態の違いを調べる目的で、7940eV、600eVおよび20eVのエネルギーの光(X線)を用いて光電子分光実験を行なった。その結果、後者に含まれるクラスター中心のYbは2価であるが、他のYbは価数揺動状態にあることが分かった。この結果は、次の論文として発表した。

M. Matsunami et al, " Direct observation of heterogeneous valence state in Yb-based quasicrystalline approximants", Phys. Rev. B, 96 (2017) 241102(R) .

(3) 新規Yb系準結晶の構造モデル構築

六方晶ZrNiAl型と正方晶Mo₂FeB₂型構造が正12角形準結晶（未知）の近似結晶とみなせる事を示した。両構造は、Ybなどの希土類元素を含む合金でしばしば形成し、価数揺動に関連した物性を示すものもある。ここでは、Pd-Sn-Yb系を例にとり、高次元解析法を用いて正12角形準結晶の構造モデル（5次元空間群：P12/mmm）を構築した。この高次元モデルは、単位胞に4つのacceptance regionを含み、3次元構造は六方晶 α -YbPdSnと正方晶Yb₂Pd₂Snの断片から構成されている。ここで提案した準結晶の構造モデルは、今まで個別に議論されて来た両近似結晶の物性を統一的に議論できる一つの可能性を示した。この結果は、次の論文として発表した。

T. Ishimasa et al., "Interpretation of some Yb-based valence-fluctuating crystals as approximants to a dodecagonal quasicrystal", Phil. Mag., 98 (2018) 2018 .

(4) Cu-Ga-Sc1/1近似結晶の相分離の発見

周期性を持つ近似結晶は、準結晶の局所構造を理解するための重要なヒントとなる。ここでは、Tsai型正20面体準結晶と同じような局所構造（クラスター）を構造要素として含むCu-Ga-Sc1/1近似結晶の熱的安定性について実験した。その結果、Cu₄₉Ga₃₆Sc₁₅では、500°C付近で格子定数がわずかに異なる2相に分離することが判明した。この相分離は可逆的であり、両相ともにTsai型の1/1近似結晶（体心立方）であり、組成がわずかに異なる（一つは、Cu₄₈Ga₃₇Sc₁₅、他はCu₅₂Ga₃₃Sc₁₅）。粉末X線回折のRietveld解析では、クラスター中心部に違いがあることが示唆され、この結果を以下に報告した。

石政 勉, " Tsai型1/1近似結晶の構造と相変態：Cu-Ga-Sc合金の場合", 豊田研究報告, No.72 (2019) 45.

(5) Zn-Au-(Yb,Tb)合金における準結晶と近似結晶の発見

原子サイズ比（化学圧力）の観点から中間価数Ybが予想されるにもかかわらず、探索されていなかったZn系に着目して新物質探索を行なった。正20面体クラスターを構造単位として含むZn₆Yb近似結晶から出発し、Znを他金属で少量置換した3元合金をいくつか試作したところ、Zn-Au-Yb合金において未知の近似結晶が見られたので、対象をZn-Au-希土類合金に絞った。その結果、Zn-Au-Yb合金において新物質である正20面体準結晶（準安定相）および2/1近似結晶（安定相）を見出した。さらに、Zn-Au-Tb合金に新しい近似結晶（安定相）が形成することにも気づき、それらを以下の論文にまとめた。この論文では、「Zn基合金に未知の準結晶や近似結晶が埋もれている」こと、さらにCd-希土類2元合金との比較から「Cd基準結晶関連相のCdをZn/Auで置換できる可能性」について述べた。

T Ishimasa, "Icosahedral quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants in Zn-based ternary alloys containing Au and Yb/Tb", Phil. Mag. Lett., 99 (2019) 351 .

最近では名大理(M研)との共同研究によって、Zn-Au-Yb準結晶のYbが中間価数（約2.5価）にあること、極低温における磁化率の温度依存性が量子臨界状態を示している事を明らかにした。（2019年物理学会秋季大会11pD12-4及び第75回年次大会17pPSB-83）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 T. Ishimasa, M. Mihalkovic, K. Deguchi, N.K. Sato and M. de Boissieu	4. 巻 98
2. 論文標題 Interpretation of some Yb-based valence-fluctuating crystals as approximants to a dodecagonal quasicrystal	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine	6. 最初と最後の頁 2018-2034
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14786435.2018.1470339	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 石政 勉	4. 巻 71
2. 論文標題 希土類合金結晶からの正12角形準結晶構造モデルの構築	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 豊田研究報告	6. 最初と最後の頁 73-79
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 N. K. Sato, S.Matsukawa, K. Nobe, K. Imura, K. Deguchi, T. Ishimasa	4. 巻 868
2. 論文標題 Quantum critical behavior in magnetic quasicrystals and approximant crystals	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Physics Conf. Series	6. 最初と最後の頁 012005-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi:10.1088/1742-6596/868/1/012005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 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, T. Ishimasa	4. 巻 96
2. 論文標題 Direct observation of heterogeneous valence state in Yb-based quasicrystalline approximants	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 241102-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI:10.1103/PhysRevB.96.241102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kamiya, T. Takeuchi, N. Kabeya, N. Wada, T. Ishimasa, A. Ochiai, K. Deguchi, K. Imura, N.K. Sato	4. 巻 9
2. 論文標題 Discovery of superconductivity in quasicrystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 154-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.1038/s41467-017-02667-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsutomu Ishimasa	4. 巻 99
2. 論文標題 Icosahedral quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants in Zn-based ternary alloys containing Au and Yb/Tb	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine Letters	6. 最初と最後の頁 351-359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/09500839.2019.1695068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 石政 勉	4. 巻 72
2. 論文標題 Tsai型1/1近似結晶の構造と相変態: Cu-Ga-Sc合金の場合	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 豊田研究報告	6. 最初と最後の頁 45-51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 石政 勉	4. 巻 73
2. 論文標題 同型置換による準結晶及び近似結晶の探索: 新たな価数揺動系をめざして	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 豊田研究報告	6. 最初と最後の頁 41-49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 T. Hiroto, K. Honda, K. Nishimoto, K. Kitahara, T. Ishimasa, K. Kimura
2. 発表標題 Search for Ga-based icosahedral quasicrystal
3. 学会等名 Aperiodic 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 P. Priputen, M. Mihalkovic, P. Noga, M. Widom, T. Ishimasa
2. 発表標題 Preparation of icosahedral high-entropy alloy
3. 学会等名 Aperiodic 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N.K. Sato, K. Kamiya, T. Takeuchi, N. Kabeya, N. Wada, T. Ishimasa, A. Ochiai, K. Deguchi, K. Imura
2. 発表標題 Superconductivity in Al-Zn-Mg quasicrystal
3. 学会等名 Aperiodic 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石政勉, 谷口信, 高倉洋礼, M. de Boissieu, M. Mihalkovic
2. 発表標題 Cu-Ga-Sc1/1近似結晶の構造相転移
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林裕人, 石政勉, 蔡安邦, 山田庸公, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Zn-T-Sc (T=Ag, Mg)及びCd-Mg-Yb準結晶の極低温電気抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石政勉, 高倉洋礼, 八木祐介
2. 発表標題 Cu-Ga-Sc 近似結晶の相分離
3. 学会等名 電子顕微鏡学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石政勉
2. 発表標題 合金系準結晶の未解決問題
3. 学会等名 第13回日本フラックス成長研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石政勉
2. 発表標題 準結晶の立場からみたボロン化合物
3. 学会等名 第13回日本ホウ素・ホウ化物研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石政勉, 高倉洋礼、八木祐介
2. 発表標題 Cu-Ga-Sc1/1近似結晶の相分離
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Ishimasa
2. 発表標題 Approximants connecting quasicrystals to periodic crystals
3. 学会等名 Open space between aperiodic order and strong electronic correlations, Annecy France (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 林裕人, 石政勉, 林実奈美, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Zn-Ag-Sc準結晶の極低温電気抵抗率測定
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 廣川慎之介, 出口和彦, 米山祐樹, 横田晋次郎, 井村敬一郎, 佐藤憲昭, 豊永詞, 石政勉, 山本義哉, 山岡人志, 平岡望, 石井啓
2. 発表標題 Tsai型クラスターをもつYb系準結晶・近似結晶の磁性
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 米山祐樹, 出口和彦, 松川周矢, 廣川慎之介, 難波慶介, 井村敬一郎, 石政勉, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Au-Al-Yb準結晶における置換可能な元素の探索と低温物性
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石政勉, 出口和彦, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Yb系価数揺動近似結晶の構造解釈: 正12角形準結晶の観点から
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Ishimasa
2. 発表標題 Approximant connecting some heavy fermion crystals to quasicrystals
3. 学会等名 C-MAC Days 2017, Athens, Greece (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石政勉
2. 発表標題 準結晶構造の数理: 物質科学の視点から
3. 学会等名 第16回岡シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 林裕人, 本山岳, 石政勉, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Zn-Ag-Sc準結晶・近似結晶の極低温電気抵抗及びトンネル効果測定
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Ishimasa
2. 発表標題 Icosahedral quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants in Zn-Au-L (L=Yb, Tb) alloys
3. 学会等名 Interdisciplinary Symposium for Quasicrystals and Strongly Correlated Electron Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Imura, S. Yokota, K. Sakamoto, K. Namba, S. Hirokawa, K. Deguchi, H. Yamaoka, Y. Yamamoto, T. Kawai, J. Mizuki, N. Hiraoka, H. Ishii, T. Ishimasa, N.K. Sato
2. 発表標題 Valence instability and quantum criticality in Yb-based quasicrystals and approximant crystals
3. 学会等名 Interdisciplinary Symposium for Quasicrystals and Strongly Correlated Electron Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Ishimasa, K. Deguchi, K. Imura, N.K. Sato
2. 発表標題 Quasicrystals as a new platform of valence fluctuating systems
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平野由真, 林裕人, 石政勉, 蔡安邦, 山田庸公, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Zn系準結晶及びCd-Mg-Yb準結晶の電気抵抗率の温度依存性の研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石政勉
2. 発表標題 ランタノイドとAuを含むZn基合金における正20面体準結晶, 2/1, 1/1近似結晶の形成
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井村敬一郎, 米山祐樹, 出口和彦, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Tsa i型クラスター構造を持つZn-Au-Yb準結晶及び近似結晶の磁性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石政勉
2. 発表標題 ランタノイドとAuを含むZn基合金における準結晶関連構造の形成
3. 学会等名 電子顕微鏡学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平野由真, 林裕人, 豊永詞, 石政勉, 蔡安邦, 山田庸公, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭
2. 発表標題 準結晶の電気抵抗と比熱の研究
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井村敬一郎, 米山祐樹, 安藤秀行, 出口和彦, 山岡人志, 平岡望, 石井啓文, 石政勉, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Zn-Au-Yb準結晶・近似結晶における価数揺動と磁性
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石政勉
2. 発表標題 Modulations in Tsai-type: the problems can be solved but could not be solved
3. 学会等名 第24回準結晶研究会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>新物質探索による準結晶構造と物性の研究 https://www.toyotariken.jp/fellow/tsutomu-ishimasa</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----