

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月20日現在

機関番号：10101
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760619
 研究課題名（和文） s p 電子系準結晶合金の探索による新しい金属-絶縁体転移の研究
 研究課題名（英文） The synthesis of new quasicrystals in sp-electron alloy systems and their metal-insulator transitions
 研究代表者
 柏本 史郎（KASHIMOTO SHIRO）
 北海道大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号：60329852

研究成果の概要（和文）：本研究ではsp電子系元素（Al、Si、Ge等）を基とする系で準結晶・近似結晶を探索し、準周期構造におけるこれまでに知られていない電子物性、例えば金属-絶縁体転移の可能性等を追求した。数種類の準結晶および近似結晶合金を見いだしたが、SiやGeの組成が50%を越えることはなく金属-絶縁体転移の出現には至っていないものの、常圧でYbが価数揺動を示すPd₄₈Ge₃₆Yb₁₆近似結晶を得るなどの成果を得た。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have searched quasicrystals and approximants in new alloy systems including sp-electron elements (Al, Si, Ge, etc.) and sought after new physical properties, e.g. a possibility of metal-insulator transitions in the quasiperiodic structure. We have found new quasicrystals and approximants in some alloy systems. Although we cannot yet find the metal-insulator transition because the concentration of Si or Ge isn't over 50% in these alloys, we have got new results: a intermediate valence of Yb in the Pd₄₈Ge₃₆Yb₁₆ approximant of an icosahedral quasicrystal, spin-glass-type ordering in the Mn₇₆Si₁₈Cr₆ approximant of a dodecagonal quasicrystal and so on.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：準結晶、近似結晶、sp電子系、電気抵抗、金属-絶縁体転移、価数揺動、重い電子系

1. 研究開始当初の背景

(1) 準結晶は周期性を持たず、並進対称性とは相容れない正二十面体対称性などを持つ物質の総称であり、物性物理学の領域・知見を拓げる重要な物質群である。その特異な構造に起因する周期性の欠如によりブロッホの定理が成立しない。これまでによく研究のなされている熱力学的安定相の準結晶としてAl-Pd-TM (TM: Mn, Re...), Al-Cu-TM (TM: Fe, Ru...), Zn-Mg-RE (RE: Y, Dy, Ho...)等があり、その特徴として電気抵抗率が金属元素からなる合金としては比較的高く(100~100000 $\mu\Omega\text{cm}$)、また温度依存性が多くの金属結晶のように正の温度係数を持たないことが知られている。この特異な電気伝導特性に対して、古典的伝導度に対する量子論的な補正として不規則系に適用されている弱局在理論や電子-電子間相互

作用による解釈が試みられてきた。また、Al-Pd-Re準結晶の特定の組成では低温で絶縁体転移に近い高抵抗を示すことが知られているが、なぜこの系の特定の組成のみで絶縁体転移にせまる電気抵抗の振舞いが生じるのかは未だはっきりしていない。

(2) 準結晶中での高抵抗は本来アンダーソン局在で考えられるような格子の乱れからのみ生じるのではなく、(1)準周期性という特殊な構造による波動関数の臨界状態と(2)Hume-Rothery型の電子化合物であるがためのフェルミレベル付近での状態密度の落ち込み(擬ギャップ)にも起因していると考えられている。そこで準結晶中の元素のバラエティを増やすことで絶縁体的な高抵抗などのこれまで

準結晶研究では知られていない物性を見いだす可能性が考えられた。

2. 研究の目的

本研究ではHume-Rothery則に基づいた置換則を積極的に利用して準結晶に含まれる元素のパラエティを増やすことでこれまではなかった合金系での準結晶・近似結晶を合成し、(1)sp-d混成による化学結合状態の制御、(2)平均価電子数と状態密度のフェルミエネルギーに対する擬ギャップ位置の制御による金属-絶縁体転移の実現、などの新しい準結晶の物性を見いだすことを目的とした。さらにはこれらを通じて、新規電子デバイス材料の開発と準周期系電子物性の理解につなげる。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製と評価：2000年以降、新しいタイプのクラスタ (Tsai型, S. Kashimoto等, 2003[1]) を局所構造に持つ新種の正二十面体準結晶がCd-(Yb or Ca)系 (A. P. Tsai等, 2000)、Zn-Sc系 (Y. Kaneko等, 2001) を始めとして相次いで発見されている。注目すべきことはHume-Rothery則に基づき化学的性質や原子半径を考慮することで、構成元素を置換し異なる合金で準結晶を形成できる点である (例えばCd, ZnをAg-In[2], Cu-Ga[3] に、Zn-M-Sc系ではMをMg, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au[1, 4]で同型置換が実現)。

本研究ではまだ確立されていない準周期構造由来の金属-絶縁体転移の知見を得ることが目標であった。したがってその遂行には良質な準結晶の作製が不可欠であり、さらに準結晶中にsp-d混成を起こすような元素の組合せを仕込むのがポイントとなる。これまでに明らかになっている上述のTsai型正二十面体相準結晶が得られる組成比と熱処理過程から出発し、物性測定に最適な単相度が高い準結晶試料が得られる作製条件を探索した。熱処理はプログラム電気炉により行った。また、アーク溶解可能なものはAr雰囲気中で溶解を行い、必要に応じてプログラム電気炉を用いて焼鈍処理を行った。一連の準結晶が形成する条件をHume-Rothery則に基づき電子濃度・原子半径を考慮しながら、新しい合金系とこれまで準結晶形成の報告があるものの形成条件が不明な合金も含め10種類以上の組成で正二十面体準結晶の探索を試みた。また最近Iga等により構造と形成条件が報告された正十二角形準結晶の近似結晶[5]も扱った。

準結晶はその構造が非常に特異であることから、得られた試料の評価は慎重に行う必要がある。準結晶は組成比や熱処理温度・過程によって構造が敏感に変化するため、単に粉末X線回折実験で正二十面体相に対応する回折パターンを確認するだけではなく、電子回折実験による詳細な観察を行い、試料の構造のタイプや不純物相としての結晶相の構造および含有量などを確認した。

[1] S. Kashimoto *et al.*, JJAP, 42(2003) L1268. [2] J. Q. Guo *et al.*, Phil. Mag. Lett. 82 (2002) 349. [3] Y. Kaneko *et al.*, Phil. Mag. 82(2002) 483. [4] R. Maezawa *et al.*, Phil. Mag. Lett., 43(2004) 215. [5] H. Iga *et al.*, Phil. Mag. 91(2011) 2624.

(2) 物性測定：単相性のよい試料に対して、4K以下までの温度制御が可能な冷凍機と液体He用クライオスタットを用いて電気抵抗率の温度依存性測定を行った。磁性元素 (Mn, Feおよび希土類元素) が含まれる試料についてはSQUID型磁束計を用いて磁化測定を行い磁性についても知見を得た。

4. 研究成果

(1) Tsai型正二十面体準結晶と近似結晶：新規の準結晶形成と思われる試料をAg-Ga基とAg-Sn基合金で確認したが、現時点では近似結晶やその他の結晶相中にわずかに存在しているものしか得られていないため、構造安定性・単相試料の形成条件等については引き続き調査中である。一方、近似結晶についてはPd-Si基およびPd-Ge基合金中で単相性の良い試料を得ることに成功した。

なかでもPd-Ge-Yb合金では1/1近似結晶相領域が数mmに成長した試料が得られ、その格子定数は $a = 14.012 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 、分析組成はPd₄₈Ge₃₆Yb₁₆と求まった。ラボレベルの粉末粉末X線回折実験と反射電子像によるSEM観察から近似結晶相内に数十 μm のサイズで数%ほどの不純物相が確認されたが、EPMA組成分析と粉末X線回折ピークからYbPd₂Ge₂-tetragonal相とGePd-orthorhombic相と同定され、tetragonal相は試料表面の限られた領域にしか存在せず、orthorhombic相は試料内部に点存在するものの場所を選べば極めて少量であることと磁気モーメントを持ち得るYbが含まれないことから、これらの試料に対して磁化測定を行った。

磁化率の温度依存性は広い温度範囲でCurie-Weiss則にしたがい、50~300 Kの温度範囲でのfittingから得られたパラメータはCurie温度 Θ : -7.6 K、Curie定数 C : 0.00321 emu K g⁻¹、温度に依存しない磁化率成分 χ_0 : 7.31×10⁻⁸ emu g⁻¹が得られた。分析組成と C から計算されたYb原子1個あたりの磁気モーメントは4.1 μ_B で、自由イオンの場合のYb³⁺のそれ(4.54 μ_B)と近い値となり、Ybの平均価数として~2.7価が得られた。測定した全ての試料で同様の結果が得られ、Pd-Ge-Yb近似結晶相中のYb元素が常圧でYb²⁺とYb³⁺の価数揺動を生じていることが確認された。電気抵抗は半導体元素であるGeが4割近く含まれているものの、その絶対値は室温で190 $\mu\Omega\text{cm}$ と低く、温度依存性も室温から10 K付近まで正の温度係数で振舞う金属的な結果が得られている。10 K以下では温度依存性がほぼないように見えるが7 Kまで温度降下に伴い僅かに抵抗率が増大した。

当初の目的である高電気抵抗は得られなかったが、常圧でYbが価数揺動の振舞いを見せていることなどからこの新しく見いだされた1/1近似結晶cubic相はcf相互作用が重要となる重い電子系の観点から興味を持たれる。近似結晶がPd-Ge-Ybと同型と考えられるAu-Al-YbはYb元素が加圧なしに価数揺動を起こしていることが初めて報告された準結晶・近似

結晶であり[6]、これまでの準結晶研究では行われていなかった「重い電子系」物質としての量子臨界現象解明に関心が集まっている。これまで準結晶研究の中心はその特異な非周期構造にあり、一方電子物性に関しては準周期固有な性質があったとは言い難い状況であった。しかしながら最近見つかったAu-Al-Ybでは極低温において量子臨界状態を示すという実験結果が準結晶のみに見いだされており[7]、これは準周期性に基づく新しい物性の可能性が高い。今回発見したPd-Ge-Yb近似結晶はAu-Al-Ybと同様にYbが価数揺動を示す準結晶関連物質としては2例目であり、準周期構造における「重い電子系」の研究対象を広げる重要な結果と言える。

[6] T. Ishimasa *et al.*, *Phil. Mag.*, 91(2011) 4218. [7] K. Deguchi *et al.*, *Nature Mater.* 11(2012) 1013.

(2) 正12角形相近似結晶：正20面体相準結晶では物性測定が容易な数mmサイズのバルク状試料が多様な合金系で得られるが、正12角形相に関してはNi-Crの微粒子中やTa-Teカルコゲナイドなどで形成が報告されているものの、準周期系における物性の観点から実験に使用できるバルク状試料は得られていない。本研究で扱った二つの近似結晶相は1) sp電子系元素のAlを含み、2) 正12角形相準結晶で考えられている構造モデルと同様に正三角形と正方形のタイリングからなる結晶構造を有しており[5]、正12角形相準結晶に固有な物性を探る上で興味深い系であった。

扱った組成はMn₇₀Si₂₀(V, Cr)₁₀とMn₇₆Si₁₈Cr₆で、熱処理の際の焼鈍温度の違いによりσ相とhex相が形成する(σ相が高温相)。磁化曲線の測定からこれらの近似結晶相は高磁場での磁化飽和の傾向が著しく弱く、反強磁性的なスピン相互作用が支配的な系であることが分かった。直流磁化率の温度依存性でも100 K付近から室温まではCurie-Weiss常磁性的な振舞いを示し、fittingにより得られるCurie-Weiss温度が-150~-50 Kと負の大きな値をとることからも強い反強磁性的な性質がみられた。一方、Mn₇₆Si₁₈Cr₆のσ相においてのみスピングラス的な零磁場冷却磁化率と磁場中冷却磁化率の違いが認められた。これについては交流磁化率の周波数依存性、熱残留磁化の緩和過程でもカノニカルスピングラスの特徴を確認した。

Iga等の結晶構造モデルによるとスピンの担い手と考えられるMnおよびCrの原子配列には三角形などのフラストレーションを引き起こす配置や複数の磁性原子間距離が存在すること、またMnとCr間のmix site, Siと3d遷移金属間のmix siteの存在によるスピンの配置と大きさのランダムネスが起り得ることから、σ相の低温磁気秩序はスピングラスであると言える。今回、hex相でスピングラス的な磁化の振舞いを観測してはいないが、磁化の大きさや、Curie定数の比較から、σ相に比べhex相の平均磁気モーメントが小さいことが分かっている。したがって、さらに低温までの測定を行うことでhex相でもスピングラスの出現が確認できるものと思われる。このことは、1) 3dスピン間の反強磁性相互作用と2) 幾何学的フラストレーションを生じさせる準結晶相にも共通なトポロジカル最密構造に起因していると考えられる。

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3件)

(1) Tetsu Watanuki, Shiro Kashimoto, Daichi Kawana, Teruo Yamazaki, Akihiko Machida, Yukinori Tanaka, Taku J. Sato, Intermediate-valence icosahedral Au-Al-Yb quasicrystal, *Physical Review B*, 査読有、Vol. 86, 2012, 094201-1~6
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.094201

(2) Tsutomu Ishimasa, Yukinori Tanaka, Shiro Kashimoto, Icosahedral quasicrystal and 1/1 cubic approximant in Au-Al-Yb alloys, *Philosophical Magazine*, 査読有、Vol. 91, No. 33, 2011, 4218-4229
DOI: 10.1080/14786435.2011.608732

(3) S. Kashimoto, A. Kocjan, Z. Jagličić, S. Jazbec, H. Iga, T. Ishimasa, J. Dolinšek, Magnetic properties of σ- and hexagonal-Mn₇₆Si₁₈Cr₆ approximant phases of a dodecagonal quasicrystal, *Physical Review B*, 査読有、Vol. 84, 2011, 224201-1~11
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.224201

[学会発表] (計7件)

① 柏本史郎、小山菜見、Pd-Ge-(希土類元素)系近似結晶の電気伝導特性と磁性、日本物理学会第68回年次大会、2013年3月29日、広島大学(広島県)

② 柏本史郎、小山菜見、Pd-Ge-(rare earth element)合金系近似結晶の磁気特性、第17回準結晶研究会、2012年12月19日、近畿大学(大阪府)

③ 小山菜見、柏本史郎、Yb-Pd-Ge合金系における1/1近似結晶の形成、第17回準結晶研究会、2012年12月19日、近畿大学(大阪府)

④ 柏本史郎、準結晶中の磁気秩序とスロロダイナミクス、分子研研究会「レーザー分光および磁気測定による分子構造の新展開」、2012年7月31日、分子科学研究所(愛知県)

⑤ 柏本史郎、Janez Dolinšek、石政勉、Mn-Si-(V, Cr)系12角形相近似結晶におけるスピングラス転移、日本物理学会第67回年次大会、2012年3月24日、関西学院大学(兵庫県)

⑥ 柏本史郎、伊賀勇人、石政勉、Andraz Kocjan, Janez Dolinšek, Zvonko Jagličić, Mn-Si-(Cr, V)系近似結晶の磁気特性、日本金属学会2011年秋期講演(第149回)大会、2011年11月7日、カルチャーリゾートフェストーネ(沖縄県)

⑦ S. Kashimoto, Z. Jagličić, A. Kocjan,
H. Iga, T. Ishimasa, J. Dolinšek, Magnetic
properties of approximants related to
dodecagonal quasicrystals in Mn-Si-(Cr, V)
alloys, The 6th Asia Region International
Workshop on Quasicrystals, 1st June 2011,
Seoul National University, Seoul, Korea

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柏本 史郎 (KASHIMOTO SHIRO)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：60329852

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし