

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654102

研究課題名(和文) 準結晶における量子相転移の探索

研究課題名(英文) Research for quantum phase transition in quasicrystals

研究代表者

佐藤 憲昭 (SATO, Noriaki)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30170773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：地球上には3種の固体(古くから知られる結晶、ガラスに代表されるアモルファス、30年ほど前に発見された準結晶)が存在する。準結晶の幾何学的構造はよく理解されるようになったが、その物性(磁氣的・熱的性質など)は未解明のままである。我々は、本研究において、Au-Al-Yb準結晶の温度を絶対零度に向けて下げたとき、ある種の重い電子系物質(結晶)に類似した発散的な磁氣的・熱的応答(量子臨界現象)が出現することを見出した。さらに、この量子臨界性が準結晶特有の臨界状態に関わっている可能性を指摘した。これらの発見は、準結晶と結晶の研究分野の境界に広がる、新しい研究領域の開拓につながるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：There are three types of solids on this planet: crystals that are ubiquitous around us, amorphous materials like a glass, and quasicrystals. The last type of solids was discovered at 1984 by Schechtman, a Nobel Laureate in Chemistry, 2011. The quasicrystals have unique geometrical structure such as rotational symmetry that is forbidden to crystals, therefore unique electronic states are expected to emerge in them. Besides of extensive efforts, however, the electronic structure called "critical state" that is believed to exist in the quasicrystals is not established yet. In this research project, we studied low-temperature magnetic and thermal properties of the magnetic Au-Al-Yb quasicrystal, and found that it shows unconventional quantum criticality toward zero temperature. From this observation, we suggested that this is just the critical state unique to the quasicrystal. Our results may open a road to a novel research field near the border of the crystal and the quasicrystal.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：準結晶 量子相転移 量子臨界現象

### 1. 研究開始当初の背景

1980年代初頭にShechtmanらによって発見・報告された準結晶は、Bragg 反射を生じるという意味で(現在では)結晶と同じ範疇に分類されている。準結晶の最大の特徴は周期構造に許されない回転対称性(5 回対称性や 10 回対称性など)を持つことである。これまでの研究により、準結晶の構造に関する基礎概念は確立されたと考えてよい。これに対し、準結晶の電子構造は、多くの研究がなされてきたにも関わらず未解明のままである。例えば、磁気秩序などの長距離秩序はこれまで見出されたことはないが、その原因が本質的なものであるか否かははっきりしない。また、理論的に期待されている臨界状態(実空間上で広がってもしなければ局在もしていない状態)についても、実験的に見出されたことはない。このように、準結晶の電子状態は謎に包まれたままである。

一方、重い電子系においては、通常の結晶と同じように、磁気秩序や超伝導など多様な秩序状態が発現する。強磁性や反強磁性などの長距離秩序を圧力や磁場などで弱めていくと、転移温度は減少し絶対零度に落ち込む。(ただし、このような性質を示さない物質も数多く存在する。)転移温度が絶対零度となる点を量子臨界点と呼ぶ。この量子臨界点近傍では、揺らぎの相関距離は発散し、そのエネルギーはゼロ(低周波)に近づく。面白いことに、この臨界揺らぎを利用した超伝導が量子臨界点の近傍で発現する。このように、量子臨界点近傍の物理は明らかになりつつあるが、最近、奇妙な量子臨界性を示す Yb 系化合物が発見され、世界的な注目を集めている。

本研究課題の分担者である石政らは、最近、価数揺動を示す Yb 系準結晶(Au-Al-Yb)を発見した。これが極低温(基底状態近傍)でどのような物性を示すかについては、準結晶分野の研究者にとっても重い電子系の研究者にとっても、大いに興味を持たれるところである。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、Au-Al-Yb 系準結晶の極低温における磁化率や比熱を測定し、基底状態とその近傍の励起状態を明らかにすることである。即ち、強相関電子系分野で培われた技術と物理を武器として用いることにより、未知の準結晶電子状態の解明を行う。もし、重い電子系と類似した量子臨界性が発見されれば、準結晶では初めての発見となる。その場合には、臨界指数を同定し、量子臨界現象の起源(価数揺らぎなど)を解明する。また、外部パラメータをチューニングすることにより、長距離秩序の探索を行う。

本研究の最終目標は、これまで独立に発展してきた準結晶と重い電子系の境界領域にまたがる、新しい研究領域の開拓を行うことである。

### 3. 研究の方法

これまでに為されてきた名大と北大の共同研究をベースに本研究を進める。研究計画の概要は以下の通りである:(1) Au-Al-Yb 系準結晶および近似結晶の作成と構造解析、(2) 希釈冷凍機温度域における磁化率、比熱、電気抵抗などの物性計測、(3) 関連する準結晶および近似結晶の探索と単結晶化。以下では項目ごとに具体的な方法について説明する。

(注) 近似結晶とは、準結晶と同じ局所構造を持ち、それが周期的配列をとるものである。

(1) 2つの方法により Au-Al-Yb 準結晶および近似結晶試料を作成する。適当な元素比の高純度原料を高純度ガス中においてアーク溶解する。得られたインゴットを石英管中に真空封入し、適当な温度で熱処理する。

におけるアニール処理と同じように、石英管中に高純度出発原料を真空封入し、溶解する。これら2つの手法で合成された試料に対し、X線回折および電子線回折実験を行い、構造解析を行う。また、EPMAを用い、組成分析を行う。

(2) 合成された Au-Al-Yb 系準結晶の極低温下における物性を計測する。必要に応じて、外部磁場あるいは外部圧力を加えて、物性計測を行う。比較のため近似結晶に対しても同様の測定を行う。

Au-Al-Yb 系準結晶の極低温物性計測を行う。交流磁化率の測定(測定最低温度は約 100 mK)は既に終了しているため、(本研究では)比熱の測定を極低温下で行う。電気抵抗の測定も同様の温度範囲で行う。臨界発散を示す場合は、その臨界指数を同定する。

直流磁場を印加し、極低温の温度依存がどのように変化するかを明らかにする。

磁化率と同じように、比熱から得られる電子比熱係数も(対数)発散的挙動を示すと期待される。これらから臨界指数を求め、理論から予想されている指数と比較する。これにより、量子臨界点の起源(例えば価数揺らぎ)を同定する。場合によっては、予想とは異なる全く新しいユニバーサリティ・クラスの発見に繋がる可能性もある。

外部パラメータ(磁場と圧力)をチューニングすることにより、量子臨界点から恣意的に遠ざける。これにより、長距離秩序の探索を行う。加圧によって長距離秩序が現れなかった場合は、その起因を明らかにする。

外部パラメータとして、準結晶の組成や原子の種類が考えられる。準結晶作成の条件を変えるなどにより、組成チューニングの可能性を探る。

Au-Al-Yb 系準結晶には 1/1 近似結晶が存在する。この近似結晶に対しても、上記の測定を行う。周期性を持つ系と持たない系に対して得られた結果を比較検討することにより、準結晶の特徴をあぶり出す。

理論的に計算されている物理量だけでなく、多様な物性計測、例えば熱起電力の測定

を行う。熱電物質としての可能性が見えてきた場合には、さらに熱伝導度の測定を行う。(3) Au-Al-Yb 系準結晶および近似結晶の物性をより深く理解するために、その参照系の準結晶および近似結晶を合成する。具体的には次の2つのタイプの置換系を合成する。Yb の価数状態に関する知見を得るため、Au Ag および Al Ga の置換系を作成する。磁性をプローブとした研究を行うため、Yb Tm 置換系を合成する。これらに対し、Au-Al-Yb 系準結晶および近似結晶と同様の測定を行う。時間に余裕があれば、フラックス法等を用い、準結晶および近似結晶の単結晶化を目指す。

#### 4. 研究成果

本研究により得られた成果は以下の通りである。

##### (1) Au-Al-Yb 系準結晶および近似結晶

これまでヘリウム4温度域に留まっていた比熱の測定を1 K以下の極低温まで実行した結果、電子比熱係数が(外部磁場がゼロのとき)対数発散的な増大を約80 mKの低温まで示すことを見出した(図1参照)。これは、本研究計画以前に見出していた交流磁化率の異常発散に対応するものと考えられる。

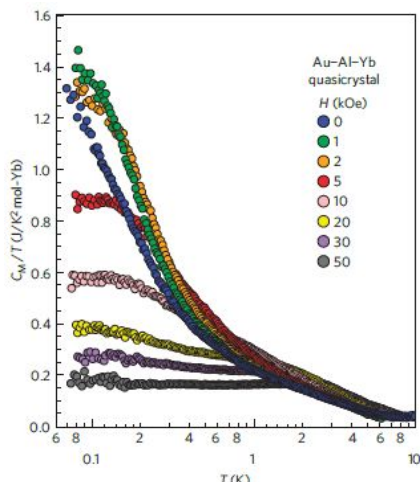


図1. 準結晶の電子比熱係数の温度変化.

外部磁場を印加し、極低温比熱を測定した結果、わずかな外部磁場の印加によって電子比熱係数の発散が抑えられることを見出した(図1参照)。即ち、Au-Al-Yb 準結晶は、外部磁場下ではFermi 液体挙動を示す。

上で求めた電子比熱係数の値と磁化率の値からSommerfeld-Wilson比を求めたところ、低磁場で大きな値となることを見出した(図2参照)。これは、強磁性的な揺らぎが発達していることを示すものである。

以上の結果は、価数揺動モデルでよく説明される。これより、準結晶で見出された量子臨界性の起因は価数揺らぎにあると思われる。

同様の極低温比熱測定を近似結晶に対して行ったところ、ゼロ磁場でもFermi 液体挙動(図1の磁場下における準結晶の様相と類

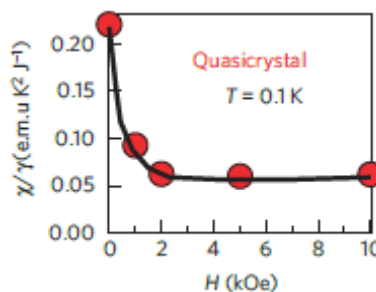


図2. 準結晶におけるSommerfeld-Wilson比の磁場依存性.

似の温度依存性)が観測され、低温のC/T値は外部磁場の増大とともに減少した。また、Sommerfeld-Wilson比を求めたところ、準結晶と同様の大きな値が得られた。

1.5 GPa程度の高圧まで加圧し、交流磁化率の測定を行った結果、準結晶の量子臨界性が圧力印加に対し不変であることを見出した(図3参照)。これは、準結晶の量子臨界性が、重い電子系などで見出されている量子臨界性とは質的に異なることを意味する。また、測定された圧力範囲内において準結晶における磁気秩序(などの長距離秩序)が存在しないことをも意味する。現在、さらに高圧の実験を計画している。

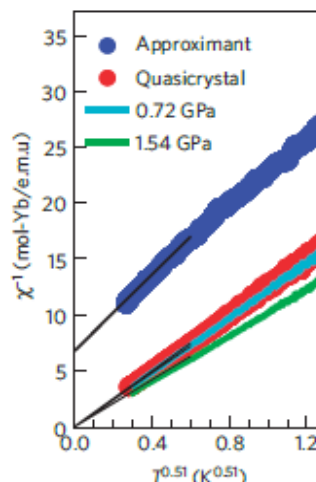


図3. 準結晶および近似結晶の逆磁化率の温度依存性. 横軸は温度Tの0.51乗である.

近似結晶に対する高圧下実験を行い、準結晶とは質的に異なる振る舞いを見出した(図3参照)。即ち、絶対零度で有限の磁化率が残る。これは、上記の準結晶の量子臨界性が準結晶特有の性質であることを強く示唆するものである。

準結晶をめぐる最大のミステリーは「拡がりもせず局在もしない臨界的な電子状態」の存否である。本研究で見出された準結晶の量子臨界性は、この準結晶特有の臨界状態と関連している可能性がある。これを確立することが、今後の重要課題の1つである。

準結晶の電気抵抗が非Fermi液体型の温度依存性を示すこと、および近似結晶がFermi液体型温度依存性を示すことを見出した。

熱起電力の測定を液体ヘリウム4の温度域で行ったが、準結晶と近似結晶の間に明確な相違点を見出すには至っていない。また、熱起電力の大きさも小さく、熱電物質にはなりえないことが判明した。

#### (2) 置換系の合成と物性

Au AgおよびAl Ga置換系の近似結晶を合成し、それらの磁化率を測定した。その結果を図4に示す。比較のために示したAu-Al-Yb系の結果と比べると分かるように、置換系はいずれも非磁性となった。この原因として、置換によって4f電子と伝導電子の混成効果が増大したことが考えられる。また、置換系における磁性の消失は、Au-Al-YbのYbイオンが2価(非磁性)と3価(磁性)の境界近傍にあることを示す。

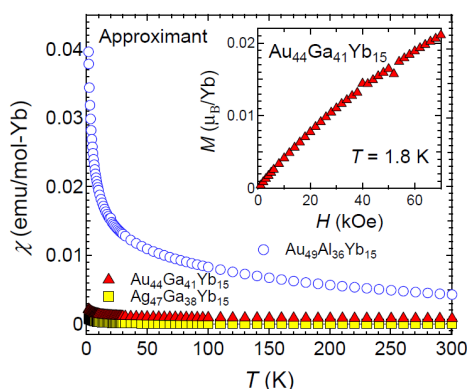


図4. 置換系の磁化率の温度依存性。

Yb Tm置換を行った準結晶および近似結晶を合成した。磁化率の測定を行い、局在モーメント系に特徴的な磁性を見出した。また、準結晶、近似結晶のいずれもが(0.3K程度の)極低温でスピングラスの様相を示すことを見出した。

結晶および近似結晶の単結晶育成には至らなかった。

#### 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 2 件)

1. S. Matsukawa, K. Tanaka, M. Nakayama, K. Deguchi, K. Imura, H. Takakura, S. Kashimoto, T. Ishimasa, and N. K. Sato, "Valence Change Driven by Constituent Element Substitution in the Mixed-Valence Quasicrystal and Approximant Au-Al-Yb", J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 034705-1-5. 査読あり  
DOI: 10.7566/JPSJ.83.034705
2. K. Deguchi, S. Matsukawa, N.K. Sato, T. Hattori, K. Ishida, H. Takakura and T. Ishimasa, "Quantum critical state in a magnetic quasicrystal", Nature Materials, **11** (2012) 1013-1016. 査読あり  
DOI: 10.1038/NMAT3432

[学会発表](計 7 件)

1. 松川周矢, 田中克昌, 中山美佳, 出口和彦, 井村敬一郎, 石政勉, 佐藤憲昭, "Au-Al-Yb 近似結晶における圧力下量子臨界現象", 日本物理学会第69回年次大会、東海大学(湘南キャンパス), 2014年3月30日.
2. 松川周矢, 田中克昌, 中山美佳, 國方翔太, 出口和彦, 井村敬一郎, 松林和幸, 上床美也, 石政勉, 佐藤憲昭, "Au-Al-Yb系準結晶及び近似結晶とAu-Al-Sm系近似結晶の物性研究", 日本物理学会2013年秋季大会 徳島大学 2013年9月25日.
3. 中山美佳, 松川周矢, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭, 田中克昌, 石政勉, "Au-Al-Tm系準結晶および近似結晶の電子輸送特性(2)", 日本物理学会2013年秋季大会 徳島大学 2013年9月25日.
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", 12th International Conference on Quasicrystals (ICQ12), AGH University, Krakow, Poland, September 1 - 6, 2013.
5. 松川周矢, 中山美佳, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭, 山本真, 高倉洋礼, 石政勉, 松林和幸, 上床美也, "Yb系準結晶及び近似結晶の物性研究", 日本物理学会2013年春季大会 広島大学 2013年3月27日.
6. 中山美佳, 松川周矢, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭, 田中克昌, 山本真, 田中幸範, 高倉洋礼, 石政勉, "Au-Al-Tm系準結晶の電子輸送特性", 日本物理学会2013年春季大会 広島大学 2013年3月27日.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

佐藤 憲昭 (SATO, Noriaki)  
名古屋大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 30170773

##### (2) 研究分担者

石政 勉 (ISHIMASA, Tsutomu)  
北海道大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10135270