

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14663

研究課題名（和文）準周期系における異常金属状態の実験的手法による研究

研究課題名（英文）Experimental study on the anomalous metallic state in quasiperiodic systems

研究代表者

鈴木 慎太郎（Suzuki, Shintaro）

東京理科大学・先進工学部マテリアル創成工学科・助教

研究者番号：60837508

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではAu-Al-Yb系Tsai型準結晶における異常金属状態の発見に触発され、これまであまり探索されてこなかった局在-遍歴二重性を示す電子状態を金属中で示すCeのような元素を用い物質探索を行った。主な成果として、新たにAu-Ga-Ce Tsai型1/1近似結晶を発見した。本系は広い単相領域と構造自由度を持っているが、系に対する化学的操作を行ってもスピングラスを基底状態として示すことが明らかとなった。これは、Tsai型の持つ構造自由度が化学的乱れとして働くことに由来すると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

準結晶関連物質の磁性研究にて基底状態の変化を引き起こすものとして認識されていた、組成変化による単原子当たりの価電子濃度の変化は、Ceを用いた場合にもその相互作用の強さを変化させる。しかし、こうした組成自由度が存在する合金的な性質により化学的乱れが起こり、系の磁気秩序形成を阻害することが明らかとなった。そのため、従来磁性系で行われてきた探索指針とは異なる方向性で物質探索を行うことにより、異常金属状態の探索が大きく進むことが期待される。

研究成果の概要（英文）：Inspired by the discovery of a strange metal behavior in Au-Al-Yb Tsai-type quasicrystals, Search for new compounds of quasicrystals and its approximants was performed with using elements such as Ce, which shows a localized-itinerant duality in intermetallic compounds. As a result, new Au-Ga-Ce 1/1 Tsai-type quasicrystal approximant was discovered. Although this compound possesses a wide single-phase region and has structural degrees of freedom, the magnetic ground state was spin-glass despite chemical tuning. This result may originate from a chemical disorder, usually described as the structural degrees of freedom of the Tsai-type compounds.

研究分野：強相関電子系

キーワード：近似結晶 準結晶 新物質探索

### 1. 研究開始当初の背景

2012年に報告された Au-Al-Yb 系 Tsai 準結晶における異常金属状態[1]は、準周期系においても重い電子系のような強相関電子の効果が表れることを示した重要な例である。さらにこの系が既存のスピンの揺らぎに由来されるとされる異常金属状態とは異なる物性の温度依存性を示し、さらにそれが価数揺らぎに由来するとされている  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> と似た振る舞いを示す[2]ことから、価数揺らぎの量子臨界点直上にある系として大きな注目を集めた。

Tsai 型準結晶および周期性を持ちながら準結晶と同様の局所構造を持つ近似結晶は、内殻より四面体、十二面体、二十面体、二十・十二面体、菱形三十面体の 5 つの多面体から成るクラスター構造を骨格にその構造が記述される(図 1)。希土類を用い Tsai 型準結晶関連物質を作製する場合、その二十面体に希土類が位置する。その他、四面体サイトが希土類原子 1 個にて置換可能である。この性質を用いることにより、希土類を周期的、あるいは準周期的に配列することが出来、とりわけ局在磁性の重要な研究対象として精力的な物質探索が行われてきた。一方、準結晶では近似結晶を含め局在-遍歴二重性を示す系の低温物性探索があまり行われておらず[4]、Ce 系では準結晶も発見されていない状況であった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、準結晶・近似結晶と既存系の結晶を接続するべく、新物質探索を行った。本報告書では、特に成果の得られた新規 Ce 系近似結晶の探索について述べる。

### 3. 研究の方法

新物質探索のため、高純度金属原料をアーク溶解することにより合金系を作製した。これら系に対し粉末 X 線回折および走査型電子顕微鏡(SEM)を用い相評価を行った。物性評価として、4 端子法による電気抵抗の測定を 4-300 K にて、SQUID を用いた磁化測定を 2-300 K にて、緩和法を用いた比熱測定 2-20 K にてそれぞれ行った。その他、必要に応じて結晶構造解析、より低温での交流帯磁率・比熱測定、透過電子顕微鏡(TEM)による測定などを共同研究により行った。

### 4. 研究成果

本研究における物質探索の結果、Au-Ga-Ce 系 Tsai 型 1/1 近似結晶を新たに発見した。本系は  $Au_{86-x}Ga_xCe_{14}$  ( $x = 53-70$ )および  $(Au_{0.7}Ga_{0.3})_{100-y}Ce_y$  ( $y = 13.6-15.1$ ) と非常に広い組成領域で 1/1 近似結晶単相の状態を維持することが粉末 X 線回折および SEM により確認された。これまでの準結晶関連物質における磁性研究では、組成により変化する単原子当たりの価電子濃度( $e/a$ )の変化に伴い、磁気基底状態が反強磁性-強磁性-スピングラスと変化することが確認されてきた[5]。常磁性キュリー温度の  $e/a$  依存性や数値計算の結果[6]からこうした振る舞いは伝導電子を媒介として局在電子同士が磁氣的に相互作用する RKKY 相互作用に由来するものとみられている。したがって、組成変化可能な系を作製したことにより、局在電子-伝導電子間の相互作用の変化が期待される。

また、系全体の Ce 濃度の変化は Tsai 型クラスターの四面体サイトを希土類原子にて置換することに相当していると考えられ、これを受け構造解析を  $y = 13.6$  および  $y = 15.1$  の系に対し行ったところ、 $y = 13.6$  の系では四面体サイトが全く Ce に置き換えられていなかったのに対し、 $y = 15.1$  の系ではこのサイトを 58%程度の Ce が占めていることが明らかとなった。その他、クラスター中の一部サイトにて位置的な乱れや Au/Ga 原子が化学的乱れを起こしていることも観測された。

以上を踏まえ、磁化・比熱測定を行った結果、Au/Ga 比の変化および(Au,Ga)/Ce 比の変化にも関わらず、系はどれも 0.6 K 以下でスピングラスを基底状態として示すことが確認された。

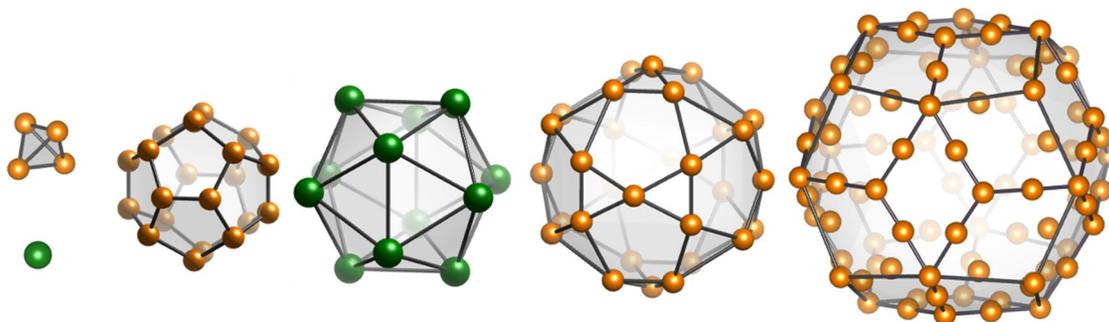


図 1 : Tsai 型クラスターの模式図。緑色で示した元素が希土類が主に占めるサイトを示す。描画は VESTA を用いて行った[3]。

その転移温度は  $x$  が大きくなるほど、また  $y$  が小さくなるほど小さくなる。こうした結果は、二十面体サイトではなくそれ以外のクラスターを構成する非磁性元素で構成されるサイトの乱れや、四面体サイトの希土類置換により、二十面体上に配置された Ce 間の間接相互作用の強さに乱れが生じたことに由来する[7]と考えられる。

一方相互作用の変化を常磁性キュリー温度により見積もったところ、 $x$  の大きな変化にも関わらず全領域で負の値となり、既存の局在磁性系とは全く異なる振る舞いを示すことが明らかとなった。これは系の Ce 原子が完全に局在しておらず、近藤効果により遍歴的な振る舞いを得ていることを示唆する。

これを受け、電気抵抗測定を行ったところ、CeAl<sub>2</sub>[8]などと非常によく似た電気抵抗の温度依存性が観測された(図 2)。すなわち、降温に伴い電気抵抗が上昇し、一度ピークを描いて減少に転じる振る舞いは、従来の近藤格子系と同様、一度見られていた近藤効果が結晶場効果により消失することに由来するものと考えられる。一方、低温にてみられる  $\log T$  に依存した降温に伴う電気抵抗の上昇は、 $y$  の上昇に伴いより顕著になる。これは、非磁性の四面体サイトを Ce により置換したことにより、こうした Ce が磁性不純物として近藤効果を示しているものと考えられる。そのため、四面体サイトの希土類置換は近藤格子中に近藤不純物を導入しているものと解釈することが出来る。

本研究の当初の目的として、Ce 系準結晶関連物質において異常金属状態を探索することとしていた。しかし、Tsai 型準結晶関連物質ではもともと Cd-RE(RE : 希土類)系の Cd を 2 つの金属元素にて置換することにより多様な系が発見されたことを踏まえると、Tsai 型には本質的に合金化に伴う乱れが含まれてしまうと考えられる。これは局在磁性系のある  $e/a$  領域にて、計算上ではインコメンシュレートな磁気秩序が予言されているにも関わらず、実験的にはスピングラスを示す物質群の存在においても示唆される。しかしながら、近年報告された Ga-Pd-Tb 2/1 近似結晶ではこうした  $e/a$  領域に属するにも関わらず反強磁性基底状態を示しており[9]、乱れが少なく、従来系の反強磁性状態[10,11]とは異なる磁気基底状態となっていることが期待される。このような乱れの少ない系を、Ce を用いた上で探索・作製することが準結晶関連物質における磁気揺らぎの量子臨界点発見の必要条件となることが本研究により明らかとなった。

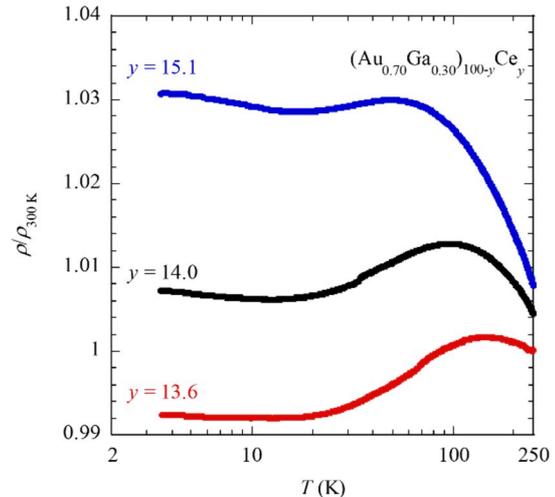


図 2:  $(\text{Au}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_{100-y}\text{Ce}_y$  の各  $y$  における電気抵抗の温度依存性。300 K の電気抵抗の絶対値を用いて規格化を行っている。

- [1] K. Deguchi, S. Matsukawa, N. K. Sato, T. Hattori, K. Ishida, H. Takakura, T. Ishimasa, Nat. Mater. **11**, 1013 (2012).
- [2] S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G. G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee, Z. Fisk, Nat. Phys. **4**, 603 (2007).
- [3] K. Momma and F. Izumi, J. Appl Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [4] 当時の Ce 系近似結晶における先行研究として K. Imura, K. Nobe, K. Deguchi, M. Matsunami, H. Miyazaki, A. Yasui, E. Ikenaga, N. K. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 093702 (2017). が挙げられるが、これを除き低温物性を含めた Ce 系の探索はほぼ行われていなかった。
- [5] S. Suzuki, A. Ishikawa, T. Yamada, T. Sugimoto, A. Sakurai, R. Tamura, Mater. Trans. **62**, 298 (2021).
- [6] H. Miyazaki, T. Sugimoto, K. Morita, T. Tohyama, Phys. Rev. Mater. **4**, 024417 (2020).
- [7] K. A. Gschneidner Jr., J. Tang, S. K. Dhar, A. Goldman, Physica B: Condens. Matter **163**, 507 (1990).
- [8] Y. Ōnuki, Y. Furukawa, T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 2734 (1984).
- [9] Y. G. So, K. Takagi, T. J. Sato, J. Phys.: Conf. Ser. **1458**, 012003 (2020).
- [10] A. Ishikawa, T. Fujii, T. Takeuchi, T. Yamada, Y. Matsushita, R. Tamura, Phys. Rev. B **98**, 220403(R) (2018).
- [11] S. Yoshida, S. Suzuki, T. Yamada, T. Fujii, A. Ishikawa, R. Tamura, Phys. Rev. B **100**, 180409(R) (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 宮尾直哉, 石川明日香, 鈴木慎太郎, 岩田健史, 関岳人, 柴田直哉, 出口和彦, 田村隆治
2. 発表標題 Au-SM-Ce系準結晶の作製
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 元売明瑞紗, 鈴木慎太郎, 山田庸公, 出口和彦, 田村隆治
2. 発表標題 Au-Ga-Ce 系 1/1 近似結晶の構造と磁性
3. 学会等名 第25回準結晶研究会（新学術領域ハイパーマテリアル第2回若手研究会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Suzuki, A. Motouri, T. Fujii, R. Tamura
2. 発表標題 Composition dependence of the magnetic properties of the Tsai-type Au-Ga-Ce 1/1 approximants
3. 学会等名 14th International Conference on Quasicrystals(ICQ14) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Suzuki, A. Motouri, T. Fujii, R. Tamura
2. 発表標題 Composition dependence of the magnetism and transport properties of the Tsai-type Au-Ga-Ce 1/1 approximant
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 鈴木慎太郎, 元売明瑞紗, 藤井武則, 田村隆治
2. 発表標題 Au-Ga-Ce系1/1近似結晶における物性の組成依存性
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 鈴木慎太郎, 元売明瑞紗, 宮尾直哉, 尾中禎子, 石川明日香, 田村隆治
2. 発表標題 Au-SM-Ce系1/1近似結晶の作製と磁性
3. 学会等名 第24回準結晶研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木慎太郎, 那波和宏, 佐藤卓, 宮尾直哉, 元売明瑞紗, 田村隆治
2. 発表標題 Tsai型近似結晶に対する低温での磁気基底状態探索
3. 学会等名 「物質・デバイス領域共同研究拠点」第3期キックオフシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木慎太郎, 元売明瑞紗, 出口和彦, 山田庸公, 石川明日香, 藤井武則, 那波和宏, 佐藤卓, 田村隆治
2. 発表標題 Ce系ハイパーマテリアルにおける低温物性
3. 学会等名 第27回準結晶研究会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究に関連し、物質・デバイス領域共同研究拠点より、「Tsai型近似結晶に対する低温での磁気基底状態探索」の課題に対し、「第4回（2022年度）物質・デバイス共同研究賞」を受賞した。

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------