

文部科学省科学研究費助成事業 新学術領域研究 (2019年度 - 2023年度)



ハイパーマテリアル

補空間が創る新物質科学

第2回領域会議 (第24回準結晶研究会) 講演概要集

於 東北大学 片平キャンパス

Bエリア 知の館

2020年2月18日(火)～2月20日(木)

2nd Hypermaterials meeting (24th Quasicrystals meeting)

Information

This meeting is organized by “Hypermaterials”, Innovation of materials science in hyper space, Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology, Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (Research in a proposed research area) for FY 2019 – 23, and collaboratively by Tohoku University (TFC), and supported by Network Joint Research Center for Materials and Devices, Dynamic Alliance for Open Innovation Bridging Human, Environment and Materials

Date

February 18, 2020 – February 20, 2020

Venue

TOKYO ELECTRON House of Creativity 3F Lecture room, Katahira Campus, Tohoku University [[Campus map](#)]

Organizer

Hypermaterials, Innovation of materials science in hyperspace, Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology, Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (Research in a proposed research area) for FY 2019 – 23

Co-organizer

Tohoku Forum for Creativity, Organization for Research Promotion, Tohoku University (TFC)

Co-sponsorship

Network Joint Research Center for Materials and Devices, Dynamic Alliance for Open Innovation Bridging Human, Environment and Materials

Organizing committee

<i>Hiroyuki Takura</i>	Hokkaido University
<i>Ryuji Tamura</i>	Tokyo University of Science
<i>Nobuhisa Fujita</i>	IMRAM, Tohoku University

Invited Speakers

<i>Marc de Boissieu</i>	CNRS, UGA, Grenoble INP
<i>Wolf Widdra</i>	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
<i>Cesar Pay Gómez</i>	Ångström Laboratory, Uppsala University
<i>Jens R. Stellhorn</i>	Hiroshima University

2nd Hypermaterials meeting (24th Quasicrystals meeting)

2020/02-18 - 2020/02/20

@ TOKYO ELECTRON House of Creativity 3F lecture room

Schedule at a glance

Tuesday, February 18	Wednesday, February 19	Thursday, February 20
9:00	9:00 山田 S4-01 12	9:00
9:30	9:30 古賀 S4-02 13	9:30
10:00	10:00 杉本 S4-03 14 Session4	10:00 藤田 S9-02 29
10:30	10:30 橋爪 S4-04 15 松川 S4-05 16 Coffee break	10:30 松本 S9-03 30 Session9
11:00	11:00 田村 S1-01 1 石坂 S1-02 2 木村 S1-03 3 Session1	10:30 藤原 S9-04 31 松浦 S9-05 32
11:30	11:30 Marc de Boissieu S5-01 17 11:30 フアラッド ラビブ S5-02 18 Session5	11:00 Review
12:00	12:00 Sam Coates S5-03 19 Lunch	11:30 Closing
12:30	12:30 Lunch	12:00
13:00	13:00	12:30
13:30	13:30 Wolf Widra S6-01 20 Session2	13:00
14:00	14:00 北原 S6-02 21 Session6	13:30
14:30	14:30 鈴木 S6-03 22 Coffee break + photo	14:00
15:00	15:00 Cesar Pay Gómez S7-01 23 Session3	14:30
15:30	15:30 菅野 S7-02 24 Jens R. Steinhorn S7-03 25 Session7	15:00
16:00	16:00 Coffee break	15:30
16:30	16:30 Taku J Sato S8-01 26 Session8	16:00
17:00	17:00 石川 S8-02 27 野澤 S8-03 28 Break	16:30
17:30	17:30	17:00
18:00	18:00	17:30
18:30	18:30	18:00
19:00	19:00 Get-together (Kitamon kaikan 2F Espace)	18:30
19:30	19:30	19:00
		19:30

Contents:

ORAL PRESENTATION:

Session 1: Synthesis of Hypermaterials

S1-01	R. Tamura, K. Inagaki, F. Aya, T. Tsugawa, S. Suzuki, A. Ishikawa Synthesis of magnetic hypermaterials
S1-02	T. Ishimasa Modulations in Tsai-type: the problems can be solved but could not be solved
S1-03	K. Kimura, Y. Iwasaki, T. Takahashi, K. Kitahara, Y. Katsura, Y. Takagiwa, J.T. Okada Search for semiconducting quasicrystal and high-performance thermoelectric material I & II
S1-04	Y. Muro Magnetic property of rare-earth based Shastry-Sutherland lattice systems as a decagonal quasicrystalline approximant
S1-05	T. Yamada 4-dimensional structure model of the Ti-O-Ba quasicrystalline thin film

Session 2: Hypermaterials Informatics and the Search for Hidden Orders

S2-01	R. Yoshida High-throughput screening with supervised machine learning
S2-02	Y. Katsura, Y. Inada, M. Kumagai, K. Kimura Element descriptors and compound maps from the crystal structure database
S2-03	A. Yamamoto Implementation of Band Calculation Methods in Quasicrystals to QE

Session 3:

S3-01	S. Ohhashi, A. P. Tsai In-situ TEM observation for the re-precipitation of Mg-Cd-Yb quasicrystals in Mg matrix
S3-02	Y. Iwasaki, K. Kitahara, K. Kimura Carrier doping effect on thermoelectric properties of Al-Si-Ru quasicrystalline approximant
S3-03	K. Imura, Y. Yoneyama, H. Ando, K. Deguchi, H. Yamaoka, N. Hiraoka, H. Ishii, T. Ishimasa, N. K. Sato Magnetic property of mixed-valence Yb-based quasicrystals and approximant crystals

Session 4: Physics of Hypermaterials and the Search for Hidden Orders

S4-01	K. Deguchi, T. Okamoto, Y. Hirano, Y. Yoneyama, S. Hirokawa, K. Imura, N. K. Sato, T. Ishimasa, Y. Yamamoto, T. Kawai, J. Mizuki, H. Yamaoka, N. Hiraoka, H. Ishii Magnetism and substitution effect of Quasicrystals and Approximants with Tsai-type clusters
S4-02	A. Koga Ordered states in the strongly correlated electron systems on the Penrose tiling
S4-03	T. Sugimoto, T. Tohyama Critical Behaviors in Quantum Spin Cantor Lattice II
S4-04	Y. Hashizume, T. Sugimoto Thermodynamic properties and entropy production on Cantor lattice Ising model
S4-05	K. Edagawa High dimensionality in growth and specific heat of quasicrystals

Session 5: Special session for young researchers (English session1)

S5-01	M. de Boissieu (invite) Physical properties of aperiodic crystals and super-space
S5-02	F. Labib, D. Okuyama, N. Fujita, T. Yamada, S. Ohhashi, T. J. Sato, A. P. Tsai Magnetic properties of Icosahedral quasicrystals and their cubic approximants in Cd-Mg-RE (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) systems
S5-03	S. Coates Initial surface studies of the (111) termination of the 1/1 Au-Al-Tb approximant

Session 6: Special session for young researchers (English session2)

S6-01	W. Widdra (invite) Dodecagonal oxide quasicrystals in real space, perp space and reciprocal space
S6-02	K. Kitahara, K. Kimura Thermoelectric Properties of Al-Cu-Ir Quasicrystalline Approximant
S6-03	S. Suzuki, A. Motouri, N. Miyao, M. Onaka, A. Ishikawa, R. Tamura Synthesis and Magnetic properties of Au-SM-Ce 1/1 approximants

Session 7: Special session for young researchers (English session3)

S7-01	C. B. Pay Gomez (invite) Functional Quasicrystals? – Harnessing the complexity of aperiodic intermetallic compounds
S7-02	T. Hiroto, K. Lyu, K. Soga, K. Kimura Possible structural change originating from structural complexity and ambiguity of β -rhombohedral boron around 550 K

S7-03	J. R. Stellhorn (<i>invite</i>) Experimental Investigation of the Local Atomic Structure in Decagonal Quasicrystals by X Ray Fluorescence Holography
Session 8:	
S8-01	T. Hiroto, T. J. Sato*, H. Cao, T. Hawaii, T. Yokoo, S. Itoh, R. Tamura Magnetic structure and crystalline-electric-field anisotropy in the Au-Si-Tb approximant
S8-02	A. Ishikawa, S. Suzuki, K. Inagaki, F. Aya, R. Tamura Magnetic properties of Au-SM-RE (RE = Eu, Gd, Tb) approximants
S8-03	K. Nozawa First-principles study of single-element quasiperiodic ultra-thin film of Bi
Session 9: Structure of Hypermaterials	
S9-02	N. Fujita Atomic nets and packings in hypermaterials
S9-03	M. Sumita, R. Tamura, K. Tsuda, T. Hiroto, Y. Matsushita* Empirical Rietveld analysis using COMBO
S9-04	T. Watanuki Present status of Bragg coherent X-ray diffraction imaging at QST
S9-05	M. Matsuura Summary of previous studies and future plan of phonons in quasicrystals

POSTERS:

Poster-01 **T. Kashimura, Y. Iwasaki, K. Kitaharai, K. Kimura**

Al-Pd-Co 系 1/1 近似結晶(半導体候補物質)の熱電特性解明
Thermoelectric Properties of Al-Pd-Co 1/1-cubic Quasicrystalline
Approximant (Candidate of Semiconductor)

Poster-02 **R. Ghadimi**

Possibility of s-wave Chiral topological superconductivity in quasicrystals

Poster-03 **M. Saito, T. Sekikawa, Y. Ōno**

第一原理計算による超伝導を示す Al-Zn-Mg 近似結晶の電子状態—1/1 近似結晶と 2/1 近似結晶の比較
Electronic states of Al-Zn-Mg approximants appearing superconductivity based on the first-principles calculations — Comparision between 1/1 approximants and 2/1

approximants

Poster-04 **T. Iwase, H. Sato, M. Akastu, Y. Nemoto, Y. Hirano, T. Okamoto, Y. Yoneyama, K.**

Deguchi, N. K. Sato

超音波による Yb 系準結晶および近似結晶の弾性定数測定

Ultrasound Measurements of Elastic Constants in Yb-based Quasicrystal and Approximants

Poster-05 **S. Nakamura**

1次元準周期格子における自発的並進対称性の破れとフォノン・フェイゾン系

Spontaneous breaking of translational invariance in one-dimensional quasiperiodic lattice and phonon-phason systems

Poster-06 **S. Tamura, K. Fukushima, J. Zhang, Y. Tokumoto, Y. Takagiwa, K. Edagawa**

Al-Cu-Ru 系正 20 面体準結晶の高温比熱

High-temperature specific heat of Al-Cu-Ru icosahedral quasicrystals

Poster-07 **K. Inayoshi, Yuta Murakami, Akihisa Koga**

二軌道 Penrose-Hubbard モデルにおける励起子凝縮

Excitonic Condensation in the two orbital Penrose-Hubbard model

Poster-08 **T. Fukushima, N. Fujita, S. Ohhashi**

Al-Pd-Ru 系正二十面体準結晶の相安定性に対する Cr 置換の影響

Effect of Cr substitution on the phase stability of icosahedral quasicrystal in the Al-Pd-Ru system

Poster-09 **Y. Takeuchi, A. Koga, J. Nasu**

準周期構造をもつ二重交換模型の磁性

Ferromagnetism in the Double Exchange Model with Quasiperiodicity

Poster-10 **R. Shibata, H. Takakura**

自己フラックス法による Al-Si-Ru 系近似結晶 C 相の結晶成長

Growth of C phase in the Al-Si-Ru system from self-fluxes

Poster-11 **S. Sakai**

準結晶中の非一様超伝導状態

Inhomogeneous superconducting state in quasicrystals

Poster-12 **Y. Takagiwa**

Al 系準結晶の熱電物性

Thermoelectric Properties of Al-based Quasicrystals

Poster-13 **I. Buganski, J. Wolny, H. Takakura**

The real space structure solution of the P-type Bergman quasicrystal

Poster-14 **I. Buganski, H. Takakura**

The structure factor of the Niizeki-Gähler tiling with phason flips

Poster-15 **F. Aya, K. Inagaki, S. Suzuki, A. Ishikawa, R. Tamura**

Au-Cu-Al-In-Gd 系 2/1 近似結晶の作製と磁性

Synthesis and magnetic properties of Au-Cu-Al-In-Gd 2/1 approximant

Poster-16 **G. de Laitre, Q. Berrod, Y. Sidis, S. Van Smaalen, J-M. Zanoti, M. de Boissieu**

Dynamical properties of the incommensurately modulated Rb_2ZnCl_4 phase

Oral presentation

磁性ハイパーマテリアルの合成

東理大基礎工, 東理大総研院^A, 田村隆治[#], 稲垣和樹, 綾文哉,
津川嵩史, 鈴木慎太郎, 石川明日香^A

Synthesis of Magnetic Hypermaterials

Dept. of Mater. Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science, Res. Inst. for Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science^A,
Ryuji Tamura[#], Kazuki Inagaki, Fumiya Aya, Takafumi Tsugawa, Shintaro Suzuki, Asuka Ishikawa^A
[#]e-mail: tamura@rs.noda.tus.ac.jp

Tsai-type quasicrystals and approximants, a family of hypermaterials, have been a target of growing interest in view of magnetism because they contain magnetic rare-earth (R) icosahedra. Up to now, various magnetic orders such as antiferromagnetic (AF), ferromagnetic (FM) and spin-glass (SG) states have been observed in Tsai-type 1/1 approximants. However, observation of long-range magnetic order is scarce in literature for higher-order approximants[1,2]. For 1/1 approximants, it has now been well established that the magnetic ground state is well controllable by the average electron-per-atom (e/a) ratio, as shown in Fig.1[3]. It is now of great interest to investigate whether the same rule also applies to higher order approximants and quasicrystals. To this end, it is favorable to find a route to synthesize higher order approximants starting from known magnetic 1/1 approximants.

In this talk, we will present one route to obtain higher order approximants, which is accomplished simply by substitution of different atomic species in a Au-based 1/1 approximant. We found that substitution of Cu for Au in the Au-based 1/1 approximant is effective to stabilize a 2/1 approximant. The reason for this is not clear at the moment but is likely related with preferential occupation of different atomic species at different crystallographic sites. If this is the case, such a phenomenon is unique to complex compounds such as hypermaterials that have a number of nonequivalent crystallographic sites. As a simple test, we successfully synthesized a 2/1 approximant at an e/a ratio that falls inside the FM region of 1/1 approximants. The FM 2/1 approximant also has a nearly same Θ_p value as that of the corresponding FM 1/1 approximant, which suggests that *the magnetism of 2/1 approximants is also controllable by the e/a ratio.*

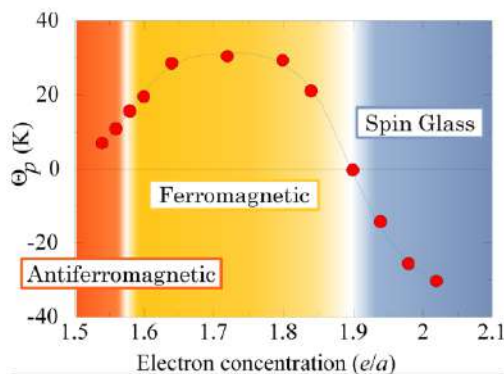


Fig.1 The magnetic ground state as a function of e/a obtained for the 1/1 Au-Al-Gd approximant.[3]

References

- [1] Yoshida *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 180409(R) (2019).
- [2] So *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1458**, 012003 (2020).
- [3] Ishikawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **98**, 220403(R) (2018).

Tsai 型における変調構造: 解けそうで解けない問題

豊田理化学研究所 石政 勉

Modulations in Tsai-type: the problems can be solved but could not be solved

Toyota Physical & Chemical Institute, T. Ishimasa

e-mail: ishimasa@toyotariken.jp

「変調」は、準結晶関連構造を統一的に理解するのに有用な概念である。これは、大きく振幅型と変位型に分類できる。準結晶の場合には高次元結晶に対する変調として取り扱うので、*phason* など通常の結晶の変調とは異なる点も生じる。

振幅型変調は原子やクラスターの規則配置と関わっており、合金の構成原子がそれぞれ「居るべき場所に配置された構造」、すなわち「より理想に近い準結晶構造」を作り出していくための手掛かりになる。さらに、場合によっては、規則配置のために準格子のタイプが変わることもある。その典型的な例は、Al-Cu-Fe や Zn-Mg-Ho 合金準結晶で見られる F 型準格子である。正 20 面体準結晶は、準格子の違いによって P(単純), F(面心), I(体心)型の 3 種類に分類できるが、さらに原子クラスターや合金系の違いによって Mackay, Bergman, Tsai 型に分類できる。従って、全部で $3 \times 3 = 9$ 種類の準結晶が存在するはずだが、現実には I 型は一例もなく、Mackay-P, Mackay-F, Bergman-P, Bergman-F, Tsai-P の 5 種類の正 20 面体準結晶だけが確認されている。この報告の一つ目のトピックは、抜け落ちているように見える Tsai-F 型の準結晶に関するものである。

一方、変調が、補空間(フェイゾン空間)方向の変位を生じる場合、タイルの組み替えが生じ、変位型超格子や近似結晶への構造変化が生じる。1990 年代には、準結晶の安定化機構問題と関連して、Mackay-F 型、すなわち Al-Cu-Fe や Al-Pd-Mn の 750°C 以下の状態が活発に研究された。しかし、ここで生じる変位型超格子が近似結晶への遷移的な中間状態であるのか、あるいは一つの安定状態であるのか判然としないままである。さらに、2000 年ころから始まった Tsai 型準結晶研究においては、変位型変調の視点は忘れられている。これがこの報告の二つ目のトピックである。

一つ目のトピックとして、構造完全性の高い Tsai-P 型の正 20 面体準結晶が形成する Zn-Mg-Sc 合金における F 型形成の兆候について述べる。750°C で 100 時間焼鈍した $\text{Zn}_{80.5}\text{Mg}_{4.2}\text{Sc}_{15.3}$ 単準結晶を用いた放射光回折実験では、極めて弱い F 型規則格子反射が観測されている¹⁾。制限視野電子回折法でも規則格子反射は観察されたものの、そのような領域は試料インゴット中でわずかである。このように、Zn-Mg-Sc 系における F 型準結晶の形成条件は不明のままである。

二つ目のトピックは、準安定な Cu-Al-Sc 正 20 面体準結晶に関するものである。アーク炉で溶解凝固させた $\text{Cu}_{46.0}\text{Al}_{38.0}\text{Sc}_{16.0}$ 合金には、Tsai-P 型準結晶が単相で生じる。これをさらに、774°C で 61 時間保持した試料は、電子回折では正 20 面体対称性を維持しているが、3 回軸方向にストリークを伴っていた。804°C で 5 時間熱処理した試料では、正 20 面体対称性は壊れており、特定の 3 回軸方向にサテライト反射が生じた。この現象は変位型変調と関連していると思われるが、詳細不明のままである。

1) S. Francoual, Doctor thesis, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2006) p.80.

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 19H05818 の助成を受けたものです。

半導体準結晶と高性能熱電材料の探索 I & II

東大新領域, 物材機構^A, 東北大金研^B
木村薫, 岩崎祐昂, 高橋昂宏, 北原功一, 桂ゆかり, 高際良樹^A, 岡田純平^B

Search for semiconducting quasicrystal and high-performance thermoelectric material I & II

Univ. Tokyo, NIMS^A, IMR Tohoku Univ.^B

K. Kimura[#], Y. Iwasaki, T. Takahashi, K. Kitahara, Y. Katsura, Y. Takagiwa^A, J.T. Okada^B

[#]e-mail: bkimura@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp

The question of whether insulating or semiconducting quasicrystals exist has been a basic problem for solid state physics since the award of the Nobel Prize in 2011, which confirmed quasicrystal as being a solid-state structure on the same level as crystal and amorphous. There have been two approaches by which to realize them. One is using boron-based systems. Boron (B) is often classified as a non-metallic element, and it has various crystal structures constructed from icosahedral or pentagonal clusters, some of which are classified as quasicrystalline approximants. The other approach involves aluminum–transition metal (Al–TM) icosahedral quasicrystals, in which metallic–covalent bonding conversion (MCBC) has been found to occur depending on whether a central atom inside the icosahedral clusters exists or not [1].

We attempted to preparing the structural model of quasicrystalline B. β -rhombohedral type 1/1 approximate crystal and quasicrystal are considered to be metastable, because their total energies are almost the same as that of metastable α -tetragonal boron. We melt B, B-Sc or B-Y by using the electrostatic levitation method [2]. We succeeded to supercool it from the melting point by 50 K or more, and then rapidly quench the liquid to obtain semiconductor quasicrystals as B, B-Sc or B-Y metastable phase. In the electrostatic levitation method, a high power laser is applied to the sample levitated by Coulomb force. This method can melt the sample in a non-contact state. As a result, it was possible to melt B which has high melting point (exceeding 2,000 °C) and highly reacts with many crucible materials, and realize a large supercooling.

The icosahedral Al–Pd–TM (TM: Re, Mn) quasicrystals are considered to be an intermediate state among the three typical solids: metals, covalently bonded networks (semiconductor), and molecular solids. Using this picture, we propose a guiding principle of weakly bonded rigid heavy clusters to increase the thermoelectric figure of merit (ZT) by optimizing the bond strengths of intra- and inter-icosahedral clusters. Through element substitutions that mainly weaken the inter-cluster bonds, a dramatic increase of ZT from less than 0.01 to 0.26 was achieved. To further increase ZT , materials should form a real gap, i.e. semiconducting quasicrystal, to obtain a higher Seebeck coefficient [1]. Our calculation showed that the Al–Cu–Ir 1/0-cubic approximant had a semimetallic band structure, which should be qualitatively equivalent to a semiconducting one [3]. We discuss the mechanism underlying the formation of valence bands in terms of molecular-like orbitals of clusters, and reveal what orbitals compose such valence bands. We succeeded to explain the magic electron count in Mackay-type Al–TM icosahedral quasicrystals. Furthermore, we have found that an Al–Si–Ru cubic quasicrystalline approximant has a semiconducting band structure from the viewpoint of orbital analysis based on density functional theory. Indeed, the semiconducting transport has been confirmed in experimentally synthesized sample [4].

Acknowledgements: This work was supported by KAKENHI Grant Number JP19H05818.

- [1] Y. Takagiwa, K. Kimura, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **15** (2014) 044802.
- [2] J.T. Okada, P.H.-L. Sit, Y. Watanabe, B. Barbiellini, T. Ishikawa, Y.J. Wang, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, R. Ishikawa, M. Hamaishi, P.-F. Paradis, K. Kimura, T. Ishikawa, and S. Nanao, *Phys. Rev. Lett.*, **114**, (2015) 177401.
- [3] K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** (2015) 014703.
- [4] Y. Iwasaki, K. Kitahara, K. Kimura, *Phys. Rev. Mater.* **3** (2019) 061601 (R).

Ti-O-Ba 準結晶薄膜の 4 次元構造モデル

東京理科大, 山田 庸公

4-dimensional Structure Model of the Ti-O-Ba Quasicrystalline Thin Film

Tokyo Univ. of Science, Tsunetomo Yamada

#e-mail: tsunetomo.yamada@tus.ac.jp

Ti-O-Ba₁₂角形準結晶薄膜は、2013 年に Förster らによって報告された初めての酸化物準結晶であり、Pt(111) 基板上に蒸着させた Ti-O-Ba を 1170 K 以上の温度でアニールすることで形成する[1,2]。走査型トンネル顕微鏡(STM)により、一辺 6.85 Å の Niizeki-Gähler タイリング(図1a)に対応する原子像が観測されているが、詳細な原子的構造は不明である。一方、いくつかの近似結晶薄膜が報告されており、そのうち Ti₄O₁₀Ba₄ 近似結晶薄膜については、表面 X 線回折法を用いて原子的構造が決定されている[3, 4]。今回、Ti₄O₁₀Ba₄ 近似結晶の高次元構造を検討したのでこれを報告する。

図1a は Niizeki-Gähler タイリングの頂点サイトであり、線形フェイゾン歪みを導入することにより、様々な近似結晶タイリングをつくることできる(図1b-d)。図 1b は Ti₄O₁₀Ba₄ 近似結晶に対応するタイリングであり、頂点サイトに Ti が占有する。本講演、Ba と O サイトをつくる占有領域や他の近似結晶タイリングについて報告する。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 19H05818 の助成を受けたものです。

[1] S. Förster, et. al., *Nature*, **502**(7470), 215-218 (2013). [2] S. Förster, et. al., *Annalen der Physik*, **529**(1-2), 1600250 (2017). [3] S. Förster, et. al., *PRL*, **117**(9), 095501(2016). [4] S. Roy, et. al., *Z. Kristallographie*, **231**(12), 749-755 (2016).

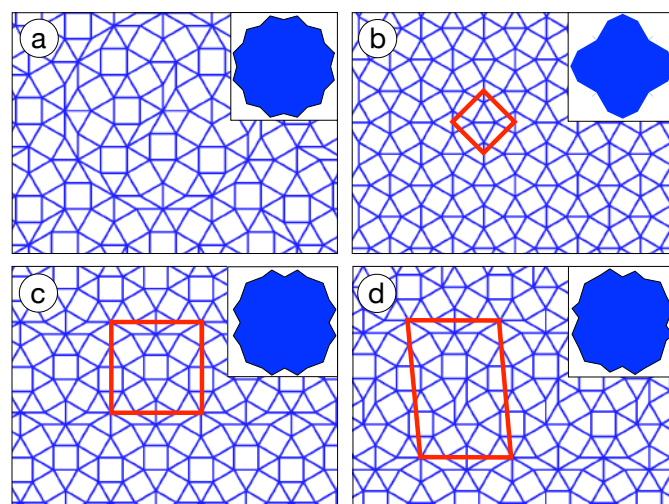


図.1: Niizeki-Gähler タイリング(a)と様々な近似結晶タイリング(b-d)。各タイリングの頂点サイトを占める占有領域がそれぞれのインセットに示してある。赤線は単位胞を示す。

結晶構造データベースから作成した元素記述子と化合物マップ

東大新領域^A, 理研^B, 桂 ゆかり^{A,B}, 稲田 祐樹^A, 熊谷 将也^B, 木村 薫^A

Element descriptors and compound maps from the crystal structure database

Univ. of Tokyo^A, *RIKEN*^B, *Yukari Katsura*^{A,B}, *Yuki Inada*^A, *Masaya Kumagai*^B, *Kaoru Kimura*^A

#e-mail: katsura@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp

In searches for new materials, high-throughput prediction of the crystal stability is useful to pick up candidate new materials out of millions of hypothetical crystal structures. Generally, crystal structure stability is evaluated by the smallness of the energy above the hull ΔE . This is the difference between the energy of the crystal structure E_{str} , and the energy of the convex hull at the composition E_{min} . It has been attempted to predict E_{str} by machine learning, but sufficient accuracy has not achieved yet. Improvements in the descriptors of atomic properties and the machine learning processes are needed.

To generate atomic descriptors reflecting the properties of the atoms in the crystals, we modified Atom2vec technique developed by Zhou. Q. *et al.* They generated atomic descriptors automatically from thousands of reported atomic compositions by using singular value decomposition (SVD) on a matrix of the existence of compositional patterns [1]. We extended this technique by applying SVD also onto the data of the coordination polyhedra: the coordination atoms and the polyhedral topology.

The data for 128,175 crystal structures and their formation energy were retrieved from Materials Project [2]. The data included 35,746 stable crystal structures. Their coordination atoms and topology of coordination polyhedra were determined by ToposPro [3]. To predict the formation energy (E_{str}) of a crystal structure, we modified the Graph Convolution Neural Network (GCNN) developed by Xie. T. *et al.*, which represents crystal structures as graph network structures[4]. We predicted ΔE of hypothetical crystals from the difference between the E_{str} and E_{min} , by using another neural network (NN) to predict E_{min} from the composition.

We generated three descriptors named Composition, Coordination and Topology. These descriptors were light-weighted (~90 kB), and showed less than a half of the mean absolute error (MAE) than the pymatgen's empirical descriptors. The smallest MAE was achieved when we combined the three descriptors. By using these combined descriptors, we achieved MAE of the prediction of ΔE as low as 0.082 eV/atom. The two-step prediction of ΔE was more effective than the direct machine learning of ΔE . This will accelerate the rough filtering of stable compounds out of millions of candidate hypothetical crystal structures.

[1] Q. Zhou. *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **115**, E6411–E6417 (2018).

[2] A. Jain. *et al.*, APL Materials, **1**, 011002 (2018).

[3] V. A. Blatov *et al.*, Cryst. Growth Des., **14**, 3576–3586 (2014).

[4] T. Xie *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 145301 (2018).

準結晶のバンド計算法の QE への実装
 物材機構 山本昭二

Implementation of Band Calculation Methods in Quasicrystals to QE

NIMS Akiji Yamamoto

email: Yamamoto.Akiji@nims.go.jp

前回までの本研究会では、準結晶の高次元表現を用いた擬ポテンシャル法によるバンド計算について述べてきた。準結晶では Bloch 定理や Brillouin 域は拡張 Bloch 定理と一般化 Brillouin 域 (GBZ) で置き換わる。今回はこの方法を Quantum Espresso(QE) に実装する際必要なコードの変更と、これまでに述べなかった準結晶の total energy の計算について述べる。[1]

QE では $H\Psi(\mathbf{x})$ の計算等に FFT を多用する。準結晶では FFT は 5、6 次元の物を使うが、fftw パッケージには 5、6 次元版が存在する。しかし GPU を用いて計算を高速化するにはその GPU 版が必要である。cufft[3] にはそのようなものが無かったので開発した。また最近導入された PPCG 法による iterative eigensolver の GPU 版を開発中である。[2]

今回は、total energy の計算に必要な Ewald energy の計算法について述べる。これには Ewald 法 [4] を用いるが、準結晶に対する計算法は知られていなかった。これは次に示すように、準結晶の原子間距離を与える 2 つの占有領域 (OD) の内部空間 (internal space) での重なり領域が分かれば計算出来る。

$$\begin{aligned}
 E_{Ewald} = & \frac{1}{2} \sum_{ii'} \frac{Z_i Z_{i'} \operatorname{erfc}(\eta |\Delta \mathbf{x}_{ii'}^e|)}{|\Delta \mathbf{x}_{ii'}^e|} v_{ii'}(\Delta \mathbf{x}_{ii'}^e) \\
 & + \frac{2\pi}{\Omega_{n0}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}^e|^2} \exp\left(\frac{-|\mathbf{G}^e|^2}{4\eta^2}\right) \sum_{ii'} Z_i Z_{i'} D_{ii'}(\mathbf{G}^e) \exp(i\mathbf{G} \cdot \Delta \mathbf{x}_{ii'}) \\
 & - \frac{\pi}{2\eta^2 \Omega_{n0}} \sum_i Z_i^2 v_{ii}(0) - \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \sum_i Z_i^2 v_{ii}(0)
 \end{aligned}$$

ここで $v_{ii'}(\Delta \mathbf{x}_{ii'}^e)$ と $D_{ij}(\Delta \mathbf{G}^i)$ が OD の重なり部分の体積およびその Fourier 積分である。この体積は Monte-Carlo 積分出来る。OD の重なり部分の Fourier 積分にはその形状を知る必要がある。この形状の数値計算は浮動小数点演算の誤差のため容易ではない。誤差を避けるため新しい方法を用いる。ここでは OD の頂点の座標や面の垂線ベクトルを 1 と $\sqrt{5}$ の有理数倍で表し (この数を $\mathbb{Q}(\sqrt{5})$ 数と呼ぶ)、計算は全て整数のみで行う。これによって数値計算のエラーは無くなる。これを fortran95 で行うには新しい数字の型を定義してそれに対する演算子の定義 (overload) を行うことで達成出来る。この方法は 20 面体晶準結晶及び 10 角形準結晶に適用できる他、 $\sqrt{5}$ の代わりに $\sqrt{2}, \sqrt{3}$ を用いることで、8 角形、12 角形準結晶にも適用出来る。 $\mathbb{Q}(\sqrt{5})$ 数を用いた OD の重なり部分を計算するソフトを開発中である。

[1] R. M. Martin, Electronic Structure, Cambridge (2010) Appendix M.

[2] <https://gitlab.com/QEF/q-e-gpu>. [3] <https://developer.nvidia.com/cufft>. [4] E. Vecharynski, C. Yang and J. E. Pask, J. Comp. Phys. 290, (2015) 73-89.

Mg マトリックスに再析出する Mg-Cd-Yb 準結晶の その場 TEM 観察

東北大 多元研 大橋 諭, 蔡 安邦

In-situ TEM observation for the re-precipitation of Mg-Cd-Yb quasicrystals in Mg matrix

IMRAM Tohoku Univ., Satoshi Ohhashi, An-pang Tsai

#e-mail: s-ohhashi@tohoku.ac.jp

【緒言】軽量である Mg 合金は PC・カメラなどから航空機や自動車の構造部材まで広く利用されている。準結晶の硬さを活かし、微細な準結晶粒を分散・析出することで Mg 合金の機械的性質を強化でき、Zn-Mg-Y 準結晶^[1]、Mg-Cd-Yb 準結晶^[2, 3]などを用いた準結晶分散 Mg 合金が研究されている。特に Mg-Cd-Yb 系では①広い組成範囲で準結晶が安定に存在すること、②準結晶相と Mg 相の界面整合性が高く、両相に特定の方位関係があること、③高温における機械的性質の向上^[4]が確認されている。この系では溶体化処理を経て再熱処理することで微細な準結晶および準結晶双晶が Mg 中に再析出するため^[5]、TEM を用いてその様子を直接観察し、これらの析出・成長のメカニズムを検証した。

【実験】高純度の原料を $Mg_{95}Cd_{4.5}Yb_{0.5}$ の組成に調製し、高周波溶解炉を用いて母合金を作製した。Ar ガスで充填した石英管に母合金を封入し、電気炉を用いて 520°C 3 時間の溶体化処理をした後、水焼き入れを行った。切断・研磨加工を経て試料を薄片化し、イオンミリングで加工して TEM 観察試料とした。専用の加熱ホルダーを用いて、TEM (JEOL JEM-2000EXII) 内で 300°C もしくは 240°C で加熱しながら組織を観察した。極微細な析出物の組成分析には JEOL JEM-ARM200F を用いた。

【結果と考察】300°C で加熱した場合、加熱数分で析出物が現れ、約 1 時間で 200~500 nm 程度に成長した。電子線回折パターンから準結晶であることが確認され、準結晶 [2-f] と Mg *a*-軸、*c*-軸がそれぞれ並行など既報の方位関係が認められた。240°C で加熱した場合には析出はやや緩やかであり、複数の粒が成長に伴って結合する様子が観察された。準結晶の双晶は同一の方位を持った複数の粒が結合して形成されると考えられるが、一部では加熱初期から双晶の形状をした析出物もみられるため、双晶自身の安定性にも興味を持たれる。試料の薄い場所では加熱しても 10 nm 以下の極微細な析出物しか見られない場合もあり、組成分析の結果、Cd もしくは Yb が濃縮された粒であることが分かった。電子線回折パターンの変化などから、十分な厚みがあればマトリックスに固溶していた Cd が Mg-Yb を中心に濃縮されることで Mg-Cd-Yb 準結晶が形成されると推察される。

[1] A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, Scripta Mater. **49** (2003) 417.

[2] S. Ohhashi, K. Suzuki, A. Kato, A.P. Tsai, Acta Mater. **68** (2014) 116.

[3] R. Tanaka, S. Ohhashi, N. Fujita, M. Demura, A. Yamamoto, A. Kato, A.P. Tsai, Acta Mater. **119** (2016) 193.

[4] 大橋, 蔡, 加藤, 染川, Singh: 日本金属学会 2015 年春期講演大会概要集 講演番号 313.

[5] 大橋, 蔡, 加藤, 齋藤: 日本金属学会 2018 年秋期講演大会概要集 講演番号 43.

Al-Si-Ru 系近似結晶における熱電特性のキャリアドーピング効果

東大新領域, 岩崎 祐昂, 北原 功一, 木村 薫

Carrier doping effect on thermoelectric properties of Al-Si-Ru quasicrystalline approximant

GSFS UTokyo, Yutaka Iwasaki[#], Koichi Kitahara, Kaoru Kimura

[#]e-mail: iwasaki@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp

アルミニウム基正二十面体準結晶・近似結晶は、縮退半導体的な物性と低い熱伝導率を示すことから熱電材料への応用が期待されてきた。しかし、これまで発見されてきた準結晶はいずれもバンドギャップを持たないため、Seebeck 係数 S が高々 $100 \mu\text{V/K}$ 程度であり、無次元性能指数も最高で 0.26 にとどまっている¹⁾。よって、準結晶を用いた高性能熱電材料の開発には、その電子構造にバンドギャップを有する準結晶半導体の探索が必須である。しかし、これまでに、準結晶・近似結晶半導体は確認されておらず、それが存在するかどうかは固体物理学の基本的な問題の一つである。本研究の対象物質である Al 基 $1/0$ 近似結晶は、遷移金属の作る正二十面体クラスターの内部に Al を約 $9\text{--}11$ 個含む(Fig. 1)内殻クラスターをもつ。近年、Mihalkovič らによる計算の結果、Al-Ir 系 $1/0$ 近似結晶が特定の組成と結晶構造を満たしたときに、 40 meV 程度のバンドギャップを有する半導体となる可能性が指摘された²⁾。しかし、実験的には、内殻クラスターの Al の原子欠損により半導体化は実現していない³⁾。本研究では、バンドギャップが確認されている Al-Ir 系 $1/0$ 近似結晶を基に、第一原理計算により、ギャップの大きさを制御する指針を確立し、その指針に基づいて近似結晶半導体を創製することを目的とした。また、作製した近似結晶半導体のキャリア密度を最適化し、熱電特性を上昇させることを目的とした。

第一原理計算から価電子帯上端(VBM)と伝導体下端(CBM)を構成する軌道を可視化することで、Al の一部を Si で置換し、Ir を Ru で置換した、Al-Si-Ru 系が 0.3 eV 程度のギャップをもつ半導体になる可能性を見出した。 $\text{Al}_{67.6}\text{Si}_{8.9}\text{Ru}_{23.5}$ 近傍の仕込み組成でアーク溶解により母合金を作製した後、通電焼結で得られた高密度焼結体を 1373 K で 72 h 熱処理することで、 $1/0$ 近似結晶の単相試料が作製できることが分かった。単相試料の熱電物性測定から、Al-Si-Ru 系近似結晶が半導体的な特性を示し、 $200 \mu\text{V/K}$ 以上の実用材料に匹敵する大きな S を持つことが分かった。第一原理計算と実験値の比較から、バンドギャップは 0.15 eV 程度であると考えられ、初めて近似結晶半導体を実験的に作製することに成功した。⁴⁾ また、Al-Si-Ru 系近似結晶に対して、正孔ドーピングとして Al サイトを Cu 置換した試料、および電子ドーピングとして Ru サイトの Rh, Pd 置換した試料においてキャリア密度を制御することに成功した。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP16H04489, JP19J21779, JP19H05818 の助成を受けたものです。

- 1) Y. Takagiwa *et al.*: J. Appl. Phys. 104 73721 (2008).
- 2) M. Mihalkovič *et al.*: Phys. Rev. B 88 64201 (2013).
- 3) Y. Iwasaki *et al.*: J. Alloys Compd 763 (2018) 78–84.
- 4) Y. Iwasaki *et al.*: Phys. Rev. Mater. 3 061601 (R) (2109).

Yb 系価数揺動準結晶・近似結晶における磁気特性

名大院理, 理研/SPring-8^A, NSRRC Taiwan^B, 豊田理研^C,
井村 敬一郎[#], 米山 祐樹, 安藤 秀行, 出口 和彦, 山岡 人志^A,
平岡 望^B, 石井 啓文^B, 石政 勉^C, 佐藤 憲昭

Magnetic property of mixed-valence Yb-based quasicrystals and approximant crystals

Nagoya Univ., RIKEN/SPring-8^A, NSRRC Taiwan^B, TCPRI^C
Keiichiro Imura[#], Yuki Yoneyama, Hideyuki Ando, Kazuhiko Deguchi, Hitoshi Yamaoka^A,
Nozomu Hiraoka^B, Hirofumi Ishii^B, Tsutomu Ishimasa^C, Noriaki K. Sato

[#]e-mail: imura.keiichiro@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

Tsai 型クラスター構造を有する Au-Al-Yb 準結晶は、正 20 面体の頂点に配位する Yb イオンが、Yb²⁺と Yb³⁺ の中間価数状態にあることが知られている[1, 2]。近年この系において、一様磁化率が絶対零度に向かって冪乗発散する、非従来型の量子臨界現象が発見され、注目を集めている[3]。この量子臨界現象の起源として、Yb イオンの価数揺動の効果の重要性が指摘されている一方、こうした異常物性が Au-Al-Yb 系特有の現象であるのか、価数揺動準結晶に共通して発現する現象であるかは明らかになっていない。

本研究では、Au-Al-Yb 系と同様の Tsai 型クラスター構造を持つ Zn-Au-Yb 系に着目し、それらの電子状態および磁気特性を調べた。図 1 に、Zn-Au-Yb 準結晶・2/1 近似結晶における、Yb-L_{III} 吸収端近傍の吸収スペクトルを示す。いずれの相も Yb²⁺と Yb³⁺に起因する構造が見られることから、中間価数状態にある事が分かる。但し、Au-Al-Yb 系に比べ、平均価数は 2 価に近い。図 2 に、逆磁化率の温度の冪乗依存性を示す。準結晶においては、絶対零度において逆磁化率が 0 になる様子が観測されたのに対し、2/1 および 1/1 近似結晶においては低温で一定値をとる。このことは、Zn-Au-Yb 系においても、準結晶相においてのみ、量子臨界現象が現れていることを意味している。(但し、Yb₂O₃などに起因する不純物効果の排除は容易ではない)。これらの結果は、量子臨界現象が Au-Al-Yb 準結晶特有のものではないことを示す一方、Yb の平均価数が 2 価に近い(即ち、磁性から遠い)状態でも発現することから、磁性とは異なる起源を持つことを示唆している。

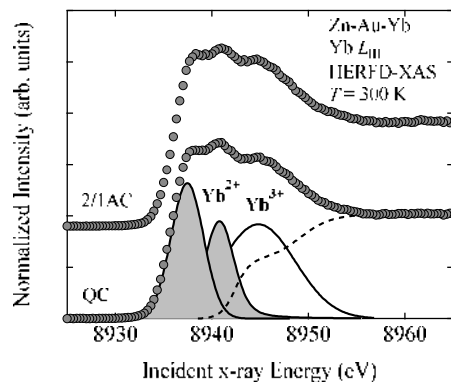


図.1: Zn-Au-Yb 準結晶・2/1 近似結晶の高エネルギー分解能吸収スペクトル

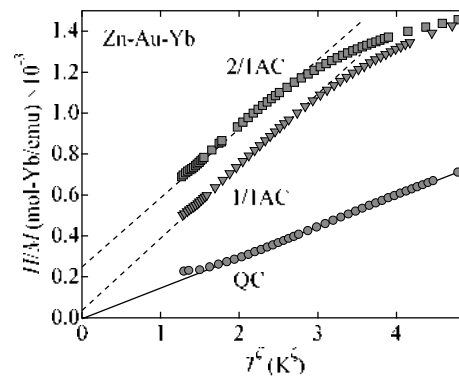


図.2: Zn-Au-Yb 準結晶・2/1・1/1 近似結晶の逆磁化率($\zeta \sim 0.4$)

- [1] T. Ishimasa et al., *Phil. Mag.* 91, 4218 (2011).
[2] T. Watanuki et al., *Phys. Rev. B* 86, 09210 (2012).
[3] K. Deguchi et al., *Nat. Matter.*, 11, 1031 (2012).

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP19K03715 の助成を受けたものです。

蔡型クラスターをもつ準結晶・近似結晶における 磁性と元素置換効果

名大院理、豊田理研^A、関西学院大理工^B、理研/SPring-8^C、NSRRC^D
出口和彦、岡本稔彦、平野由真、米山祐樹、廣川慎之介、井村敬一郎、佐藤憲昭、石政勉^A、
山本義哉^B、川井拓真^B、水木純一郎^B、山岡人志^C、平岡望^D、石井啓文^D

Magnetism and substitution effect of Quasicrystals and Approximants with Tsai-type clusters

Nagoya Univ., Toyota Riken^A, Kansai Univ.^B, RIKEN/SPring-8^C, NSRRC^D
K. Deguchi, T. Okamoto, Y. Hirano, Y. Yoneyama, S. Hirokawa, K. Imura, N. K. Sato, T. Ishimasa^A,
Y. Yamamoto^B, T. Kawai^B, J. Mizuki^B, H. Yamaoka^C, N. Hiraoka^D, H. Ishii^D
#e-mail: deguchi@nagoya-u.jp

準結晶は原子配列が準周期性(周期的ではない特殊な規則の配列)をもち、結晶では許されない回転対称性(5回対称など)をもつ物質である。準結晶の電子状態は、結晶やアモルファスの電子状態とは質的に異なると期待されているが、未だ解明されていない。我々は希土類元素を含む Tsai 型クラスターを持つ準結晶・近似結晶について量子臨界現象・磁性・超伝導の研究を行ってきた。特に Au-Al-Yb 準結晶では、Yb の価数揺らぎに関係すると思われる非従来型量子臨界現象および、それに起因する非フェルミ液体的挙動を示す[1,2]。また、圧力下・極低温下における近似結晶との対照実験から、Au-Al-Yb 準結晶の量子臨界現象は静水圧印加に対して鈍感であるのに対し、Au-Al-Yb 近似結晶はある圧力下のみで量子臨界現象を示すことが発見された[1,3]。最近では、Yb の価数の状態が異なる Tsai 型クラスターを持つ近似結晶[4]や希土類が Ce の近似結晶[5]についても価数・磁性に着目した研究が進められ、超伝導に関しては Bergman 型クラスターを持つ Al-Zn-Mg 準結晶でバルクの超伝導が発現することが明らかになった[6]。

本研究では、Au-Al-Yb 準結晶及び近似結晶に対し Au と Al の組成比を変化させることにより Yb の価数及び磁性を変化させ、量子臨界現象の起源と準結晶特有の電子状態について調べることを目的とした実験を行った。その結果、組成比によって、Yb の価数と磁性に系統変化が見られた。また、それぞれの試料の磁化率、比熱、電気抵抗を測定した結果、物性も系統的に変化することを見出した。準結晶の量子臨界現象についてさらなる知見を得るために、Au-Al-Yb 準結晶の磁性を担う Yb を非磁性希土類元素 Lu で置換して希釈することで、Yb 間の相互作用を制御し、準結晶の量子臨界現象の性質を調べることを試みた。

本研究は JSPS 科研費 JP18H01174、JP19H05821、JP19H05817 の助成を受けたものです。

- [1] K. Deguchi *et al.*, Nature Materials **11**, 1013 (2012).
- [2] K. Deguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 023705 (2015).
- [3] S. Matsukawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 063706 (2016).
- [4] M. Hayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 043702 (2017).
- [5] K. Imura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 093702 (2017).
- [6] K. Kamiya *et al.*, Nature Communications **9**, 154 (2018).

ペンローズタイル上の強相関電子系における秩序状態

東工大 古賀昌久

Ordered states in the strongly correlated electron systems on the Penrose tiling

Tokyo Institute of Technology, Akihisa Koga

#e-mail: koga@phys.titech.ac.jp

準結晶の発見以来、準周期構造を持つ格子における特異な物性が注目されている。中でも、Au-Al-Ybの量子臨界現象の観測により[1]、準周期系における強相関効果に興味が集まっている。この系の基礎的で重要な問題の一つに、秩序状態における準周期構造の効果がある。本研究では、第一歩として、ハバード模型や二重交換模型を取り上げ、さらに準周期構造としてペンローズタイルを考える。ペンローズタイル状のタイトバインディング模型における電子状態はよく調べられており、マクロに縮退した束縛状態が存在することが知られている[2-4]。そのため、相互作用により準周期系特有の構造を持つ秩序状態が出現することが期待される[5-7]。本研究では、ハートレーフォック近似やモンテカルロ法を用いた解析を行い、準周期系特有のフラクタル的な構造が秩序パラメタにどのように現れるかについて考察する。また、出現した局所秩序パラメタを補空間にマップすることにより、より詳細に議論する。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP19H05821, JP18K04678, and JP17K05536 の助成を受けたものです。

- [1] K. Deguchi et al., Nat. Mat. 11, 1013 (2012).
- [2] M. Kohmoto and B. Sutherland, Phys. Rev. B 34, 3849 (1986).
- [3] H. Tsunetsugu et al., J. Phys. Soc. Jpn. 55, 1420 (1986).
- [4] M. Arai, T. Tokihiro, T. Fujiwara, and M. Kohmoto, Phys. Rev. B 38, 1621 (1988).
- [5] A. Koga and H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B 96, 214402 (2017).
- [6] S. Sakai, N. Takemori, A. Koga, and R. Arita, Phys. Rev. B 95, 024509 (2017).
- [7] K. Inayoshi, Y. Murakami, and A. Koga, in preparation.

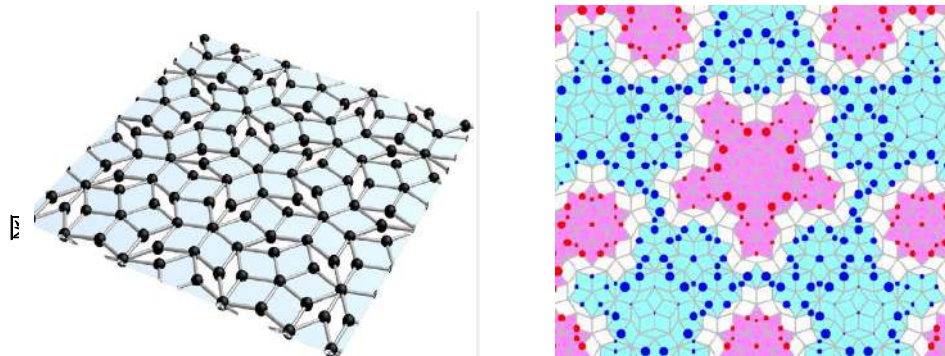


図: ペンローズタイル(左)とペンローズ-ハバード模型における磁化分布(右)

Critical Behaviors in Quantum Spin Cantor Lattice II

Takanori Sugimoto¹ and Takami Tohyama¹

¹ *Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, Tokyo 125-8585, Japan*

Recent experimental studies on Tsai-type quasicrystals and approximants including rare-earth ions have shown new exotic phenomena, e.g., superconductivity [1] and various magnetic orders [2]. Particularly, quasicrystals of Au-Al-Yb have received extensive attention because of a *robust* quantum criticality [3]. The family of Au-Al-Yb includes not only quasicrystals but approximants, which are different in Au concentration. The approximants have the same local structure as the quasicrystals, while the approximants are not quasiperiodic but crystals. Interestingly, the robust quantum criticality, that is magnetic susceptibility diverging at zero temperature in a wide range of applied pressures, is observed only in the quasicrystals of Au-Al-Yb, except for the approximants. Thus, it is expected to originate from the quasiperiodicity.

Here we investigate a one-dimensional quantum spin chain with quasiperiodicity, a spin Cantor lattice, to clarify the relation between critical behaviors and quasiperiodicity. In this model, strength of Heisenberg-type antiferromagnetic interaction on nearest-neighbor bond is introduced by the Cantor set, which has a fractal structure corresponding to a quasiperiodicity. Moreover, self-similarity in this model can be used as a real-space renormalization to obtain the low-energy effective model. We use this advantage to calculate correlation functions and entanglement entropy at zero temperature. Additionally, to successively connect the quasiperiodic model with periodic one, we introduce a model parameter, which we call the fractal strength. In this mode, we have numerically calculated first excitation gap and entanglement entropy and clarified those dependences of the fractal strength by using the variational matrix-product state method [4].

Based on these analyses, we have found a robust quantum criticality in the spin Cantor lattice. In the strong limit of the fractal strength, the envelop of correlation function decreases in a power law as the correlation length increases. Furthermore, the increase of entanglement entropy is in proportional to logarithm of system size, which is the same behavior as the Tomonaga-Luttinger liquid in the uniform spin chan. Our numerical analysis has shown a continuous change of these critical behaviors form the quasiperiodic model to the periodic one. Since these behaviors are robust with respect to an anisotropy of spin interaction and long-range interactions as compared with the criticality in the uniform chain, and therefore, we claim that robustness of the quantum criticality is enhanced by the fractal structure. Our model and analyses should show an intuitive picture to understand the origin of the robust quantum criticality in the real materials.

References:

- [1] K. Kamiya *et al.*, Nature Comm. **9**, 154 (2018)
- [2] A. Ishikawa *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 024416 (2016).
- [3] K. Deguchi *et al.*, Nature Mater. **11**, 1013 (2011).
- [4] T. Sugimoto and T. Tohyama, in preparation.

カントール格子イジングモデルの有限温度での熱力学とエントロピー生成

東京理科大学理学部第一部応用物理学科

橋爪洋一郎, 杉本貴則

Thermodynamic properties and entropy production on Cantor lattice Ising model

Tokyo University of Science Department of Applied Physics

Yoichiro Hashizume, Takanori Sugimoto

典型的にはペンローズ格子がそうであるが、多くの準結晶の構造の中には、フラクタル構造を見ることができる。フラクタルの物理についての研究は古くから存在する。しかし、系そのものがフラクタル構造を持つ場合にどのような物理量に興味深い振る舞いがみられるのかについてはあまり明らかにされていない。準結晶はその構造そのものにフラクタル性があるため、フラクタルな系の上での特徴的な物理量を明らかにすることができれば、準結晶の研究に寄与することができるものと思われる。そこで、本研究では、最も基本的なカントール格子において、フラクタル性を反映しうるパラメータを提案したい。

カントール格子は、3つのスピンからなる「第1世代」と第1世代3つが世代間相互作用 λ で相互作用する「第2世代」が構成される。これは、さらに一般に「第 k 世代」と第 k 世代3つが世代間相互作用 λ^k で相互作用する「第 $k+1$ 世代」を構成することで、漸次拡大していくことができる。これを無限回繰り返したものがカントール格子であり、イジング系であれば転送行列と同様の方法で分配関数を得ることができる。

我々は、この格子における物理的性質を調べるために、得られた分配関数から1スピン当たりのエントロピーと以下に定義する「 λ 共役量 (λ -conjugate)」を調べた。第 k 世代の λ 共役量 Λ_k の定義は、第 k 世代の1スピン当たりの自由エネルギー f_k の λ 微分を用いてなされ、有限温度でのフラクタル性を示していると考えられる。特に、第3世代についてのエントロピーと λ 共役量の相関を表したものが図2である。図2に示されるように、系のゆらぎに相当するエントロピーがフラクタル性に対応する λ 共役量に対して非自明な分布を持つことがわかった。

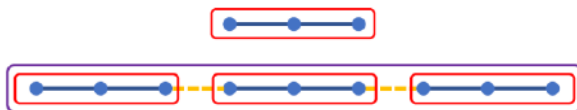


図1：カントール格子の第1世代と第2世代

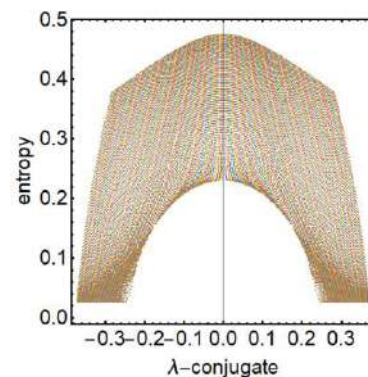


図2：エントロピーと λ 共役量の相関

準結晶の成長と比熱における高次元性

東大生産研 枝川圭一

High dimensionality in growth and specific heat of quasicrystals

IIS, Univ. of Tokyo, K. Edagawa

e-mail: edagawa@iis.u-tokyo.ac.jp

我々は、準結晶の構造秩序の高次元性に関連した成長機構と高温域における比熱異常に関する研究を進めており、本発表では、現状得られている研究成果を報告する。

成長機構

Engel らの正 20 面体準結晶(i-QC)の数値モデル[1]を用いて、成長過程の分子動力学シミュレーションを行っている。計算条件は、粒子数 60000、NVT アンサンブルで、温度制御は Nose-Hoover 法を用いた。 $T/T_m=0.78, 0.81, 0.84, 0.88, 0.92$ (T_m :融点)の各温度で過冷却状態からの i-QC の成長過程を調べた。各瞬間の構造に対して phason displacement $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ および phason fluctuation $\langle \mathbf{w}^2 \rangle = \langle |\mathbf{w}(\mathbf{r}) - \langle \mathbf{w}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \rangle$ を評価した。図1は各温度での $\langle \mathbf{w}^2 \rangle$ と i-QC のサイズ(L)の関係を示す。低温3つについては $\langle \mathbf{w}^2 \rangle$ が L の増大とともに増大しているのに対して、高温2つでは、ほぼ一定値となっている。従って、後者では長距離準周期秩序の形成がみられている。これらの温度での成長過程で $\langle \mathbf{w}^2 \rangle$ の場所依存性を調べた。その結果、 $\langle \mathbf{w}^2 \rangle$ は i-QC の表面近傍では常に大きく、内部に入るほど小さくなっていることがわかった。これは、i-QC 表面に新たについた粒子の配列は phason の disorder を多く含み、その後、成長が進むにつれてバルク内部で phason 緩和が起こることを示している。結局、そのようなバルク内部での phason 緩和が準結晶の長距離準周期秩序形成に重要な役割を果たすことが明らかとなった。

比熱異常

Al-Cu-Ru 正 20 面体準結晶 (QC) のほか、比較対象として 1/1 近似結晶 (AP)、Al-Ru 系の金属間化合物 $\text{Al}_{13}\text{Ru}_4$ を作製し、示差走査熱量計 (DSC) を用いて定圧比熱を測定した。高温 X 線回折測定によって算出した線熱膨張係数と文献値の体積弾性率を用いて定圧比熱から変換した定積比熱を図 1 に示す。QC が Dulong-Petit の値からはずれた大きな比熱上昇を示していることがわかる。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP19H05821 の助成を受けたものです。

[1] M.Engel et al., Nat. Mater. 14, 109-116 (2015).

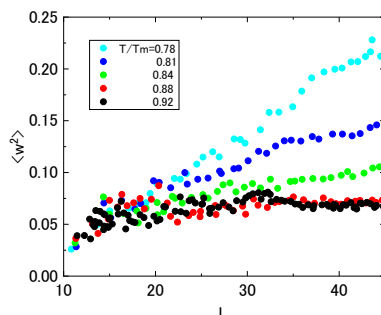


図.1: Phason fluctuation のサイズ依存性

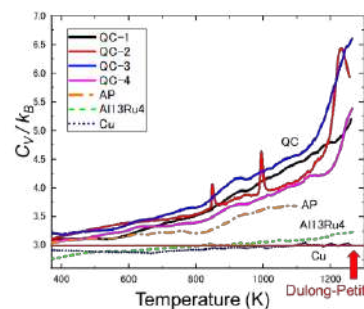


図.2: Al-Cu-Ru 系の種々の相の比熱測定結果

Physical properties of aperiodic crystals and super-space

M. de Boissieu¹

¹*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, SIMaP, F-38000, Grenoble, France*

Marc.de-boissieu@simap.grenoble-inp.fr

Aperiodic crystals are long range ordered structure, which lack translational invariance and encompass incommensurately modulated phases, incommensurate composites and quasicrystals [1]. They are found in a very large number of systems ranging from single elements to proteins crystals. Whether the aperiodic long-range order brings in new physical properties is still a challenging question. In this presentation I will review results where the high dimensional super-space approach can be used for the study of physical properties of aperiodic crystals. Whether the simulation is done in direct or reciprocal space, the pseudo Brillouin zone and special point and their influence on properties [2; 3] will be discussed. The notion of phason modes, which is a diffusive type of excitation characteristic of the aperiodic long range order [1], will be introduced, together with some experimental results.

- 1 . Janssen T, Chapuis G and de Boissieu M, *Aperiodic Crystals. From modulated phases to quasicrystals (second edition)*, 560 pages (Oxford University Press, Oxford,2018)
- 2 . Niizeki K and Akamatsu T 1990 J. Phys: Cond. Matter **2(12)** 2759.
- 3 . Niizeki K and Akamuatsu T 1990 Journal of Physics: Condensed Matter **2(33)** 7043.

Magnetic properties of Icosahedral quasicrystals and their cubic approximants in Cd-Mg-RE (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) systems

Farid Labib^a, Daisuke Okuyama^a, Nobuhisa Fujita^a, Tsunetomo Yamada^b, Satoshi Ohhashi^a, Taku J. Sato^{a*}, An-Pang Tsai^a

^a*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan*

^b*Faculty of Science, Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, Katsushika-ku, Tokyo, Japan*

ABSTRACT

A systematic work was performed to investigate effects of Rare-Earth (RE) type and local atomic configuration on magnetic behaviors of icosahedron quasicrystal (iQC) and their cubic approximants (2/1 and 1/1 ACs) in ternary Cd-Mg-RE (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) systems. At higher temperatures ($100\text{ K} < T < 300\text{ K}$), all the samples follow Curie–Weiss law. The estimated effective moments (μ_{eff}) are close to the calculated value for free RE^{3+} . The Weiss temperature (θ_w) values are negative indicating that RE-RE exchange interactions are dominantly antiferromagnetic (AFM). At lower temperatures, iQC and 2/1 ACs exhibit spin–glass-like anomalies for the RE atoms except Tm and Er. The 1/1 ACs exhibit either spin–glass-like freezing or AFM ordering depending on their constituent Mg content. The freezing temperatures (T_f) appear to roughly follow the de Gennes scaling. Interestingly, the T_f values show increasing trend from iQC to 2/1 and 1/1 ACs in each Cd-Mg-RE systems. In contrast, $|\theta_w|$ values for iQCs are larger than those in 2/1 and 1/1 ACs, respectively, indicating that the total AFM interactions between the nearest-neighbor spins are larger in aperiodic, rather than periodic systems. The frustration parameter of $|\theta_w/T_f|$, an empirical indicator for quanting competition, yielded 3 – 8 times larger values for iQCs than ACs. Such a competed spin configuration along with chemical disorder of Cd/Mg ions presumably account for the observed spin-glass-like behavior in Cd-Mg-RE iQCs and ACs. The spin-glass-like behavior of the samples is discussed by considering interspin distance dependency of the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction. Moreover, the composition-dependent magnetization of the 1/1 ACs in a series of $\text{Cd}_{65+x}\text{Mg}_{20-x}\text{Tb}_{15}$ ($x = 0, 5, 10, 15$) alloys was investigated in detail. AFM to spin-glass transition is noticed with increasing Mg concentrations. The transition is associated with the order/disorder of the tetrahedrons located in the center of so-called Tsai type RTH clusters.

Keywords: Quasicrystals; Magnetism; Spin glass; Antiferromagnetism; Magnesium alloys

Dodecagonal oxide quasicrystals in real, perp, and reciprocal space

Stefan Förster, Sebastian Schenk, Eva Zollner, Wolf Widdra[#]

Institute of Physics, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06120 Halle, Germany

[#]*e-mail: wolf.widdra@physik.uni-halle.de*

Six years ago, the class of two-dimensional oxide quasicrystals have been discovered [1]. They exhibit long-range order with a sharp dodecagonal quasicrystal diffraction pattern. Examples are BaTiO₃- and SrTiO₃-derived thin films on Pt(111), which form self-similar triangle-square-rhomb tilings [2]. In addition, periodic triangle-square-rhomb tilings are also found, known as quasicrystalline approximants [3,4].

Atomically resolved STM images allow to analyze the tiling. The irrational abundance of 8000 experimentally resolved tiling elements and their connectivity will be explained by an ideal quasicrystal [5]. Higher-order deviations in the statistic are explained based atomic site flips due to frozen-in phason waves. The real space STM observation are complemented by low-energy electron and surface X-ray diffraction measurements. The latter confirm the structure as well as the existence of coherent phason excitations. In addition, the tiling decoration by individual atoms will be discussed, as analogous to the atomic unit cell decoration in periodic systems.

[1] S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, M. Trautmann, and W. Widdra, *Nature* **502**, 215 (2013).

[2] N. Niizeki and H. Mitani, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **20**, L405(1987); F. Gähler in *Quasicrystalline materials*, C. Janot ed. (World Scientific, Singapore, 1988) p. 272.

[3] S. Förster et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 095501 (2016).

[4] S. Schenk et al., *J. Phys. Cond. Matter* **29**, 134002 (2017).

[5] S. Förster et al., *physica status solidi (b)* 1900624 (2019).

Al–Cu–Ir 系近似結晶の熱電特性

東大新領域, 北原 功一, 木村 薫

Thermoelectric Properties of Al–Cu–Ir Quasicrystalline Approximant

GSFS UTokyo, Koichi Kitahara[#], Kaoru Kimura[#] e-mail: kitahara@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp

The thermoelectric properties (the electrical conductivity σ , the Seebeck coefficient S and the thermal conductivity κ) are the most basic transport properties in solids. To understand the thermoelectric properties of quasicrystalline approximants is the first step to understand transport properties of hypermaterials. We experimentally measured the thermoelectric properties of an Al–Cu–Ir approximant and compared them with those calculated using some empirical approximations [1]. Among the approximations, the constant-diffusivity approximation was the best fit to the experimental data (Fig. 1). However, the constant-diffusivity approximation has severe problems if it is used in the Boltzmann theory (e.g. divergence of the Hall conductivity). It indicates that we need to go beyond the Boltzmann theory to understand the thermoelectric properties of the approximant. Importance of the *Non-Boltzmann* contribution to σ had already been pointed out by Mayou and de Laissardière [2]. In this study, we extended their theory of quantum diffusion to cover all the thermoelectric properties and applied the theory to the Al–Cu–Ir approximant.

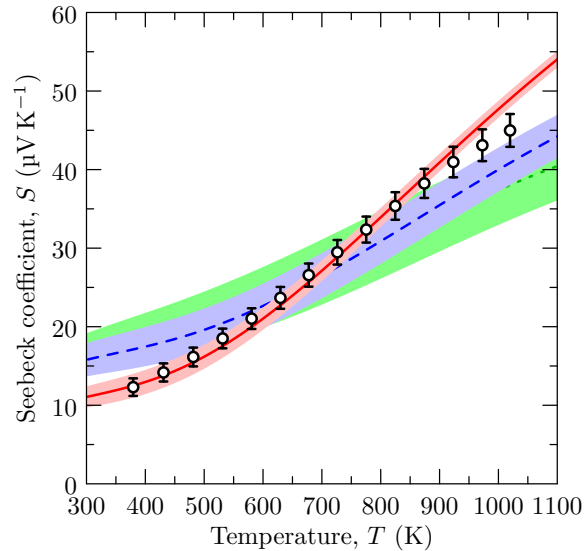


Fig. 1 (colour online) Experimental (open circles) and theoretical (solid line is the constant-diffusivity approximation) Seebeck coefficients of the Al–Cu–Ir approximant [1].

Acknowledgements: This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP19K15274.

- [1] K. Kitahara, Y. Takagiwa, K. Kimura, *Mater. Trans.* **60** (2019) 2490.
- [2] D. Mayou, G. Trambly de Laissardière, in *Quasicrystals* ed. by T. Fujiwara and Y. Ishii (Elsevier, Amsterdam, 2008), pp. 209–265.

Au-SM-Ce 系 1/1 近似結晶の作製と磁性

東理大基礎工, 東理大総研院^A

鈴木 慎太郎[#], 元売 明瑞紗, 宮尾 直哉, 尾中 槇子, 石川 明日香^A, 田村 隆治

Synthesis and Magnetic properties of Au-SM-Ce 1/1 approximants

Dept. of Mater. Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science, Res. Inst. for Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science^A
Shintaro Suzuki[#], Azusa Motouri, Naoya Miyao, Makiko Onaka, Asuka Ishikawa^A, Ryuji Tamura

[#]e-mail: s_suzuki@rs.tus.ac.jp

希土類を含むことができる Tsai 型近似結晶・準結晶において、その準周期性と電子相関に興味を持たれ、Ce, Yb などを用いた強相関電子系が近年精力的に研究されている。特に Au-Al-Yb 系準結晶において、価数揺らぎによるものとみられる量子臨界現象が観測されたことは大きな注目を集めており[1,2]、その起源と準周期性の関係に強い関心を持たれている。

こうした中、Ce を用いた近似結晶・準結晶についても Ag-In-Ce 系 1/1 近似結晶において、基底状態はスピングラスとなるものの、およそ 6 J mol/K^2 と非常に大きな比熱が確認された[3]。これを受け、Au-Ga-Ce 系 1/1 近似結晶の作製を行った。系は広い単相領域を持つことが確認されたものの、磁化率から見積もられた有効磁気モーメント、ワイス温度が Au/Ga 比や、Ce/(Au,Ga)比の変化に対し影響を受けるにも関わらず、その比熱の温度依存性は組成に全く変化しないことが明らかとなった。さらに、この比熱の温度依存性は先行研究である Ag-In-Ce 系 1/1 近似結晶とほぼ一致した[4-7]。広い単相領域を持つことはサイト間の元素置換を許容しうることを示すため、こうしたスピングラス的な振る舞いは系の化学的乱れに起因するものと考えられる。

そのため我々は新規に Au-Ga-Ce 系および Au-In-Ce 系の作製を行った。これら系は Au-Ga-Ce 系と比較して狭い単相領域を持つ。また、磁化測定より 2-300 K の温度範囲にて系は磁気転移を示さないことが明らかとなった。今回の発表では、その作製と磁化測定の結果について、より詳細な報告を行う。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP 19H05818, 19K14663 の助成を受けたものです。また、一部磁化測定に関して、東京理科大学基礎工学部電子応用工学科の常盤和靖教授に装置をお借りいたしました。深く感謝申し上げます。

- [1] K. Deguchi et al., Nature Mat., **11** (2012) 1013.
- [2] S. Watanabe et al., J. of Phys. Soc. of Jpn., **82** (2012) 083704.
- [3] K. Imura et al., J. of Phys. Soc. of Jpn., **86** (2017) 093702.
- [4] 元売 明瑞紗 他、日本物理学会第 74 回年次大会 15pE202-3.
- [5] 鈴木 慎太郎 他、日本物理学会第 74 回年次大会 15pE202-4.
- [6] 元売 明瑞紗 他、日本物理学会 2019 年秋季大会 11pD12-9.
- [7] 鈴木 慎太郎 他、日本物理学会 2019 年秋季大会 11pD12-10

Functional Quasicrystals? - Harnessing the complexity of aperiodic intermetallic compounds

Cesar Baban Pay Gómez[#]

Department of Chemistry – Ångström Laboratory, Uppsala University, Lägerhyddsvägen 1, SE-751 21 Uppsala, Sweden.

[#]*e-mail: cesar.paygomez@kemi.uu.se*

The Swedish Functional Quasicrystals project will be introduced, with project team, infrastructure and funding. The team members are associated with different project components which aim at producing novel compounds, elucidating their physical properties, understanding their nuclear and magnetic structures as well as modelling magnetic spin interactions. For the scientific part, we will discuss our new achievements concerning synthesis and characterization of a new family of Au-based approximants composed of Pseudo Tsai clusters (Fig. 1) with additional moment bearing atoms affecting several physical properties. A new synthesis approach to produce bulk single crystals which are several millimeters in size of both Tsai and Pseudo Tsai approximants has been developed and the samples have been characterized with respect to structure and magnetic properties.^[1,2] The approximants in the same systems composed of different clusters have been compared in detail with respect to their structures and physical properties.

Acknowledgements: We acknowledge the kind financial support of the Knut och Alice Wallenberg foundation and the Swedish research council (VR), Dnr: 349-2014-3946

[1] G. Gebresenbut, N. Quershi, O. Fabelo Rosa, P. Beran, M. Andersson, C. Pay Gomez*, in manuscript.

[2] G. Gebresenbut, D. Eklöf, T. Shiino, A. Rydh, R. Mathieu, U. Häussermann, C. Pay Gomez*, in manuscript.

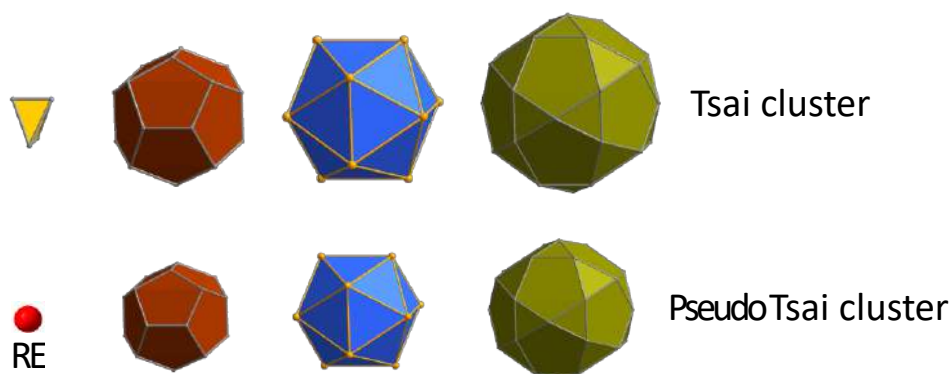


Fig.1: Cluster shells of Tsai and Pseudo Tsai clusters.

構造の複雑性と曖昧さに起因する β 菱面体晶ホウ素の 550 K での構造変化

NIMS, 東京理科大^A, 東京大^B, 廣戸 孝信, リュウ カキ^A, 曾我 公平^A, 木村 薫^B

Possible structural change originating from structural complexity and ambiguity of β -rhombohedral boron around 550 K

NIMS., Tokyo Univ. of Science^A, Univ. Tokyo^B, Takanobu Hiroto[#], Kaki Lyu^A, Kohei Soga^A, Kaoru Kimura^B

[#]e-mail: HIROTO.Takanobu@nims.go.jp

The reliable structural model on β -rhombohedral boron (hereafter, β -B) is proposed by Slack *et al.*, in 1988. The main structure is explained by the B₁₂ icosahedral cluster located on the vertexes and on the edge center of the rhombohedral unit cell, and two B₂₈ clusters consist of 3-fold trios of B₁₂ clusters with single B atom, are symmetrically aligned along the main diagonal axis of the rhombohedral unit cell. First structural model is proposed in 1963, however, actual density is inconsistent to the model. Slack *et al.* solved this inconsistency by considering partially vacant B13 site with about 75 % site occupancy and interstitial B16–B20 site with small site occupancy ranging from 3 to 27 %. Thus, actual structural formula of β -B should become B_{106.6}^[1]. This means that β -B have the structural complexity as well as *ambiguity*.

Hoffmann and Werheit suggested that the possibility of a structural transition near 550 K^[2]. Moreover, this structural transition is explained by considering the local site hopping of boron atoms from interstitial B16–B20 sites to vacant B13 site. However, this hypothesis has not been validated yet. In this paper, we perform the powder X-ray diffraction experiment on the β -boron with a wide temperature range of 270 K–873 K to investigate the possible structural change around 550 K. The summary is as follows:

1. Up on heating, the temperature dependence of lattice parameters changes around 550 K.
2. The rhombohedral angle and axial ratio also changes at this temperature, showing a structural change that opens like umbrella.

Considering with the temperature dependence of B₁₂ cluster volume and site occupancy of interstitial sites, an irreversible structural change takes place at 550 K, and which is a result to support the atom hopping at higher temperatures. Besides, up on cooling, structural change remains as the huge thermal hysteresis. Additionally, structural changes still remain at room temperature more than 4 months in dark place. These results are not clearly reported to date. In this presentation, we will discuss more detailed mechanism on this structural change of β -B originating from structural *ambiguity*.

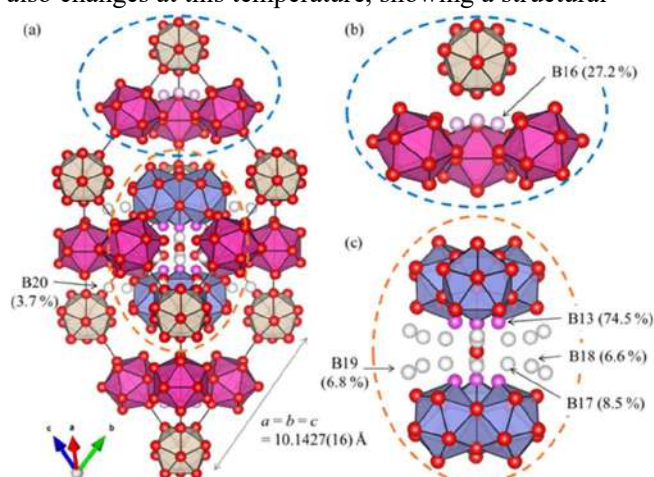


Figure 1: Crystal structure of β -B^[1]

References: 1) G. A. Slack *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **76** (1988) 52.

2) S. Hoffmann and H. Werheit, *Solid State Sciences* **14** (2012) 1572.

Acknowledgements: This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number 19H05818.

Experimental Investigation of the Local Atomic Structure in Decagonal Quasicrystals by X-Ray Fluorescence Holography

Jens. R Stellhorn[#]

Department of Applied Chemistry, Hiroshima University, Higashihiroshima 739-8527

[#]*e-mail: stellhoj@hiroshima-u.ac.jp*

We explore the possibilities to experimentally determine the atomic scale structure of quasicrystals by x-ray fluorescence holography (XFH) [1]. This method can selectively investigate specific elements and their local atomic environment in a comparably wide range (up to around 2 nm). In this study, we compare two different decagonal Al-Co-Ni quasicrystals with compositions of $\text{Al}_{73}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{12}$ (Co-rich) and $\text{Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ (Ni-rich), which exhibit distinctively different levels of structural disorder (as determined by x-ray diffuse scattering).

As an example for the experimental data, a hologram of $\text{Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ is shown in Fig. 1 (drawn in an orthographic projection). The strong lines in the hologram are the so-called x-ray standing wave lines, which are created under Bragg conditions. From the holograms, the average 3D local environment around the specific emitter atom (e.g. Co and Ni atoms) can be reconstructed by a Fourier transform-like algorithm. An example is shown in Fig. 2, which is the result of a simulation of a set of holograms from an *ab-initio* model and subsequent real-space reconstruction around the Ni atoms in $\text{Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$.

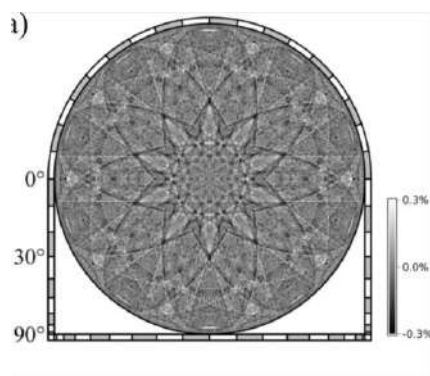


Fig.1: Experimental data for a Ni $K\alpha$ fluorescence hologram for the $\text{Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ quasicrystal.

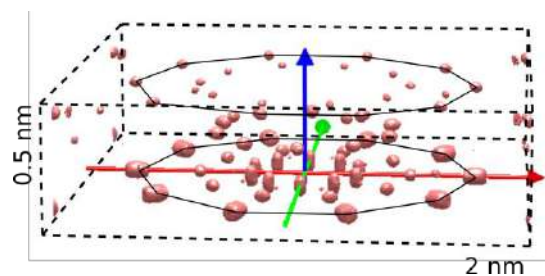


Fig.2: 3D-reconstruction from Ni holograms of an approximant structure obtained by *ab-initio* MD.[2]

[1] K. Hayashi et al., J. Phys.: Condens. Matter **24**, (2012) 093201.

[2] M. Mihalkovic, M. Widom and C.L. Henley, Phil. Mag. **91** (2010) 2557-66.

Magnetic structure and crystalline-electric-field anisotropy in the Au-Si-Tb approximant

物材機構¹, 東北大多元研², ORNL³, KEK⁴, 東理大⁵
 廣戸孝信¹, 佐藤卓^{2,*}, H. Cao³, 羽合孝文⁴, 横尾哲也⁴, 伊藤晋一⁴, 田村隆治⁵

NIMS¹, IMRAM Tohoku Univ.², ORNL³, KEK⁴, Tokyo Univ. Sci.⁵
T. Hiroto¹, T. J. Sato^{2,}, H. Cao³, T. Hawaii⁴, T. Yokoo⁴, S. Itoh⁴, and R. Tamura⁵*

[#]e-mail: taku@tohoku.ac.jp

近年長距離磁気秩序を示す近似結晶が数多く発見されてきた。我々は過去に反強磁性長距離秩序を示す Au-Al-Tb 1/1 近似結晶の中性子粉末回折実験を行い、興味深い非共面型磁気秩序を確認した[1]。この磁気構造においては磁気モーメントはおおよそ局所疑 5 回軸に垂直な方向を向いている。一方で、過去の結晶場解析によると磁気容易軸は疑 5 回軸方向であるとの示唆がある[2]。この不一致を解決するため、我々は強磁性秩序を示す Au-Si-Tb 1/1 近似結晶の磁気構造解析と結晶場励起実験を行い、統一的な理解を得たので報告する[3]。

磁気構造解析は単結晶中性子回折により行った。実験は ORNL に設置された HB-3A 回折系を用いた。結晶場解析には中性子非弾性散乱を行った。実験は J-PARC/MLF に設置された HRC 分光器を用いた。実験の詳細は当日報告する。

図 1 に磁気表現論を用いた磁気構造解析により得られた Au-Si-Tb 1/1 近似結晶のモデル磁気構造を示す。比較のため同時に反強磁性秩序を示す Au-Al-Tb 1/1 近似結晶の磁気構造も示す。図よりわかる通り、両者の磁気構造は極めて類似している。これは磁気異方性が両者で共通であることを強く示唆している。一方で、正 20 面体の相対する頂点のスピンの配列が前者では強磁性的、後者では反強磁性的であることが大きな違いであり、このため、Au-Si-Tb ではクラスターが強磁性モーメントを持つ。また、Au-Si-Tb は bcc 対称性を保つことも大きな違いである。

非弾性散乱からはブロードな結晶場励起ピークを観測した。化学的乱雑さを取り入れた点電荷モデル計算を行ったところ、このブロードネスがおおよそ説明できた。この計算から得られた平均的な磁気容易軸は疑 5 回軸にほぼ垂直であり、磁気構造解析の結果と良い一致を示した。

[1] Sato et al., Phys. Rev. B 100, 054417 (2019); [2] Jazbec et al., Phys. Rev. B 93, 054208 (2016); [3] Hiroto et al. arxiv: 1912:13180

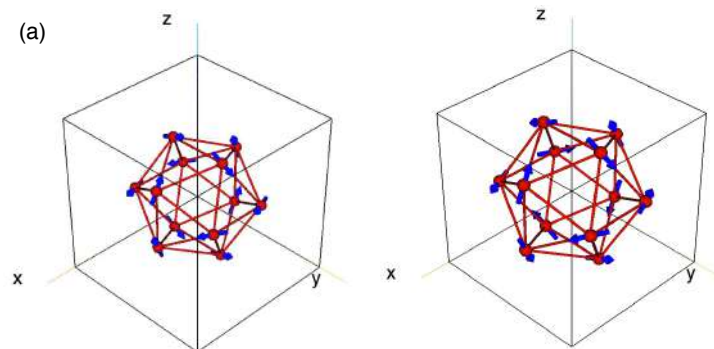


図 1: 決定された磁気構造。(a) Au-Si-Tb (present work), (b) Au-Al-Tb [2]

Au-SM-RE(RE = Eu,Gd,Tb)近似結晶の磁性

理科大, 石川明日香, 鈴木慎太郎, 稲垣和樹, 綾文哉, 田村 隆治

Magnetic properties of Au-SM-RE(RE = Eu,Gd,Tb) approximants

Tokyo Univ. of Science, A. Ishikawa, S. Suzuki, K. Inagaki, F. Aya, and R. Tamura

1984年に準結晶が発見されて以来^[1]、原子が準周期配列した結晶において長距離磁気秩序は実現しうるのかという問題に対して大きな関心が寄せられてきた。中でも Tsai 型準結晶は多重殻構造を有する正 20 面体クラスターを局所構造に持ち、スピンの正 20 面体上に局在するという構造的特徴を持つことから積極的に磁性研究が行われてきたが、未だ長距離磁気秩序の発現は報告されていない。一方、準結晶と同じ局所構造を持つ近似結晶においては Cd₆Tb 1/1 近似結晶で反強磁性^[2]が、Au-SM-Gd (SM = Si, Ge, Sn) 1/1 近似結晶においては強磁性^[3,4]がそれぞれ報告され長距離磁気秩序の存在が明らかとなっており、さらに Au-Al-Gd 1/1 近似結晶においては Au 濃度の増加に伴い、スピングラスから強磁性そして反強磁性へと磁性が変化する^[5,6]ことから発現する磁性を制御することも可能になりつつある。また、近年では高次の近似結晶である、Au-Ga-Eu 2/1 近似結晶においても反強磁性が実現し^[7]、準結晶における長距離磁気秩序の発現も期待される。本研究会ではこれまで田村研で行われてきた Au-SM-RE(SM = Al, Ga, RE = Eu,Gd,Tb)における磁性研究の結果を報告した後、最近発見された Au-Cu-Al-In-Gd 2/1 近似結晶の磁性について併せて報告する。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費/ JP 19H05818 の助成を受けたものです

[1] D. Shechtman, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1951.

[2] R. Tamura, *et al.*, Phys. Rev B **82** (2010) 220201(R).

[3] T. Hiroto, *et al.*, J.Phys. Condens. Matt. **25** (2013) 426004.

[4] T. Hiroto, *et al.*, J.Phys. Condens. Matt. **26** (2014) 216004.

[5] A. Ishikawa, *et al.*, Phys. Rev B **93** (2010) 220201.

[6] A. Ishikawa, *et al.*, Phys. Rev B **98(22)** (2018) 220403.

[7] S. Yoshida, *et al.*, Phys. Rev B **100** (2019) 180409.

Bi 単元素準結晶薄膜の第一原理計算

鹿大理, 野澤和生

First-principles study of single-element quasiperiodic ultra-thin film of Bi

Department of Physics and Astronomy, Kagoshima University, Kazuki Nozawa[#]

[#]*e-mail: kazuki.nozawa@gmail.com*

近年、既存の3元準結晶を基板として用い、それに金属元素を蒸着することで単元素のみからなる準周期構造の薄膜が得られている。なかでも、Tsai 型 Ag-In-Yb 準結晶に Pb, Bi を蒸着した系では、数 Å の膜厚ながらも、複数原子層からなる単元素準結晶薄膜の作製に成功している [1,2]。これらの系では、いずれも蒸着層(単元素準結晶薄膜)が基板準結晶の構造を模して成長していることが明らかになっているが、成長過程は異なる。Pb でははじめに、中心で切断された Tsai クラスターの周囲に一辺が 9Å 程度の五角形(第1層)が形成された後、それを取り囲むように一回り大きな五角形が形成される。この後者の五角形は、被覆率の増加に伴い頂点間が占有されて最終的には10角形に成長する(第2層)。蒸着元素として Bi を用いた場合も第1層は一辺が 9Å の五角形であるが、基板表面の原子構造と比較すると Bi の五角形は Pb の五角形に対して 72 度回転した位置に吸着していることがわかっている。Bi では続いてこの第1層の五角形の頂点の間(Pb の第1層と同一サイトと考えられる)が占有されるが、完全な10角形リング状構造は観測されておらず、走査型電子顕微鏡による実験では全て不完全なリング(三日月型構造)として観測されている。

本研究では、密度汎関数法による第一原理計算によって Ag-In-Yb 準結晶表面上における Bi の安定吸着構造を探索し、実験で得られている STM と比較しながら Bi 単元素準結晶薄膜の成長機構の解明を目指している。

Bi 第1層占有サイトの候補として、実験で観測された通り Pb 第1層が占有する五角形サイトの頂点間に、別の5つの安定吸着サイトを見出すことができる。しかし、このサイトが占有されたあとも Pb 第1層の5つのサイトのサイトはエネルギー的に等価な吸着サイトとして残るため、これらのうち一部だけが占有されるという実験結果を説明するためには、走査型電子顕微鏡では観測されていない吸着層が存在する必要がある。講演では、これまでに得られた結果をもとに、考えられるシナリオを議論する。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP17K05059、JP18KK0390 および JP19H05820 の助成を受けたものです。

[1] H. R. Sharma, K. Nozawa, J. A. Smerdon, P. J. Nugent, I. McLeod, V. R. Dhanak, M. Shimoda, Y. Ishii, A. P. Tsai and R. McGrath, *Nat. Commun.*, 4, 2715(2013).

[2] S. S. Hars, H. R. Sharma, J. A. Smerdon, S. Coates, K. Nozawa, A. P. Tsai and R. McGrath, *Surf. Sci.* 678, 222(2018).

ハイパーマテリアルにおける原子結合網と空間充填

東北大学多元物質科学研究所 藤田伸尚[#]

Atomic nets and packings in hypermaterials

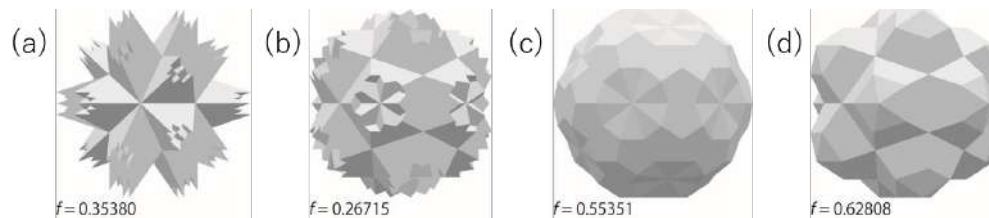
IMRAM Tohoku Univ. Nobuhisa Fujita[#]

[#]e-mail: nobuhisa.fujita.a4@tohoku.ac.jp

近年、振動型の中心力相互作用をもつ単成分粒子系の分子動力学シミュレーションにおいて、体心型正 20 面体準結晶の形成が報告された[1, 2]. 本研究の目的は、これらの仮想的な準結晶構造あるいはその安定化メカニズムを議論する土台となる理論模型として、これらに対応する体心型正 20 面体準格子を構成することである. しかし、単純型や面心型の正 20 面体準格子が合金系正 20 面体準結晶の構造の理論模型として長年研究されてきたのとは対照的に、体心型正 20 面体準格子については理論的な研究が殆ど行われてこなかった.

体心型正 20 面体準格子は、6次元の体心型正 20 面体格子に原子表面(atomic surface)を周期的に配置し、3次元物理空間で切り出した断面として与えられる. 但し、原子表面の形状は非一意であるため、何らかの方法で演繹的に決定する必要がある. 以下では、自然な制約条件として、原子表面は完全な正 20 面体対称性を有する単連結な多面体(非凸でも良い)であると仮定する. その上で、準格子定数を長さの単位としたときに、与えられた最小格子点間距離(d_{\min})に対して原子表面の体積(\propto 格子点密度)が最大となる原子表面を決定した.

図(a)および(b)にそれぞれ $d_{\min} = 1.126$ (// 3 回軸)および 1.236 (// 5 回軸)に対して決定された原子表面を示す. これらにより生成される体心型正 20 面体準格子の全格子点に直径が d_{\min} の剛体球を配置すると、体積充填率(f)はそれぞれ $f = 0.3538$ および 0.2672 となる. これらの値は、同様の方法で構成された単純型正 20 面体準格子の体積充填率($f = 0.5535$ および 0.6281 ; 図(c) [3]および(d) [4]参照)の半分程度しかない. また、配位数解析により、これらの体心型準格子がそれぞれ $0 \sim 9$ 配位および $0 \sim 3$ 配位の低配位ネットワークであることも分かった. 分子動力学シミュレーションにより観察される体心型準結晶は、相互作用パラメタを変化させると格子点密度を連続的に変化させられる(低密度～高密度)ことが知られている[1]. $d_{\min} = 1.126$ に対する準格子は高密度型に対応するが、 $d_{\min} = 1.236$ に対する準格子は低密度型よりもさらに格子点密度が小さい. 一方、二種類の体心型準格子を連続的につなぐ準格子の1パラメタ族を構成すればシミュレートされた構造族がカバーできると期待される.



謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP19H05819 の助成を受けたものです.

- [1] M. Engel, P. Damasceno, C. Phillips, et al., *Nature Mater* **14**, 109–116 (2015).
- [2] P. F. Damasceno, S. C. Glotzer & M. Engel, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 234005 (2017).
- [3] C. L. Henley, *Phys. Rev. B* **34**, 797 (1986).
- [4] C. Oguey & M. Duneau, *EPL* **7**, 49 (1988).

COMBO を利用した経験的リートベルト解析法

RIKEN^A, 東大^B, NIMS^C, 隅田真人^{A,B}, 田村亮^{B,C}, 津田宏治^{A,B,C}, 廣戸孝信^C, 松下能孝^C

Empirical Rietveld analysis using COMBO

RIKEN^A, the Univ. of Tokyo^B, NIMS^C,

Masato Sumita^{A,B}, Ryo Tamura^{B,C}, Koji Tsuda^{A,B,C}, Takanobu Hiroto^C, Yoshitaka Matsushita^C

#e-mail: MATSUSHITA.Yoshitaka@nims.go.jp

3次元物質では勿論の事、高次元物質であっても、その結晶構造の詳細が無いと物性発現機構の解明を推し量る事は難しい。近年、検出器の高効率化に伴い、単結晶回折装置において要求される結晶試料の大きさは、過去と比べて1桁小さくても(無機物・金属系で大体数十マイクロン)、構造解析が可能と成って来ている。しかし、装置の簡便性、実験自体の容易性などの観点から、現在においても粉末回折データ+Rietveld法を用いた構造解析手法が幅広い分野において用いられている。この手法は試料作製において単結晶を育成する必要が無く、データ収集法も簡便ではあるが、その他方、粉末回折法は本来3次元に分布した回折点を、1次元に畳み込んだデータしか収集できないが故に、構造解析に用いるデータの信頼性が単結晶法と比べて格段に落ちる事に注意が必要である。加えて、Rietveld法は初期構造モデルを基にした回折パターン・フィット法であり、フィットを行うパラメーター数が非常に多いので、最終結果には構造モデル依存性、解析手順の方法依存性が非常に大きい。その上、前述の如く、1次元に畳み込まれたデータで有るが故に、対称性(特に対称心の有無判定など)の決定には多大なる困難が生じる。

その実験手法の簡便さから、粉末法であるが故の低精度のデータを基に結晶構造解析が幅広い分野においてなされて来ている訳であるが、現在においても、以下に示す様な問題点を有する結果が公表されている。

1. 非現実的な格子定数、温度因子、結合長・角など
2. 不用意に固定されたパラメーター(原子位置、席占有率、温度因子など)

これらは本来、Rietveld法がモデル依存である点を鑑みると、本来の構造とは異なるモデルでも或る程度フィット出来てしまう危険性(初期構造モデルが誤っている、偽の解に落ち込んでいる)を秘めている事を示唆している。

そこで、我々は、その問題点を少しでも減じる1つ方法として、ベイズ的最適化パッケージCOMBOをRietveld法に適用し、多数有るフィット関数と各変動パラメーターの相関を見ながら、各パラメーター(含む関数形)の最適解を導き出す方法を提案する。

謝辞: 本研究はJSPS 科研費 19H05819 の助成を受けたものである。

ブラッグコヒーレント X 線回折イメージング技術開発の現状

量子科学技術研究開発機構 綿貫 徹

Bragg coherent X-ray diffraction imaging at QST

National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), Tetsu Watanuki

#e-mail: watanuki.tetsu@qst.go.jp

ブラッグコヒーレント X 線回折イメージング(BCDI)は、コヒーレント X 線によるブラッグ回折で観察されるスペックルパターンを取得し、これを位相回復計算によって実像を得る手法である。位相回復計算で X 線の結像光学系による制限を回避することにより、実効的に高 NA の光学系を組み、高分解能観察を実現できる。且つ、X線の透過力を活かして、物体内部までの3次元観察を可能とするものである。また、小角領域のコヒーレント X 線回折イメージングと比較して、BCDI は原子配列に関するコントラストが得られる利点があり、観察対象内部のドメイン構造、内部歪の観察が可能となる。実際、我々は大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で BCDI のセットアップを構築し、誘電体ナノ粒子の観察などを行っている[1]。

本プロジェクトでは、準結晶および近似結晶について、マイクロとマクロの間であるメゾスケールの構造観察手段として BCDI 法を利用し、相転移などに伴うメゾスケール構造の変化を明らかにすることなどを予定している。現状のセットアップで、10 nm の空間分解能での観察が可能であるが、例えば、Cd-Yb 準結晶の τ^3 -inflated cluster の半径が 12 nm 程度であり[2]、それ以上のスケールに適用可能である。

現在、BCDI 測定環境整備をさらに進めているところであり、最近では、BCDI 測定の対象となるミクロン程度以下の微小粒径試料の取扱い環境整備として、高分解能光学顕微鏡を導入した。これにより、観察微小粒径試料の特定・追跡が可能となるほか、OFF line での試料調整の大幅効率化が見込まれる。また、BCDI 測定と相補的な利用が想定される結像光学系を用いたイメージングのテストも併せて行った。空間分解能は 200 nm 程度であるものの、BCDI のように試料サイズの制限がなく、また、リアルタイムのイメージングが可能である。研究会では、これら現状の整備状況について紹介する。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP19H05819 の助成を受けたものです。また、量研の大和田謙二氏、町田晃彦氏、菅原健人氏、上野哲朗氏、河野秀俊氏、広島大学の安部友啓氏、黒岩芳弘氏、山梨大学の上野慎太郎氏、藤井一郎氏、和田智志氏の協力のもと実施しています。

[1] K. Ohwada *et al.* JJAP **58**, SLLA05 (2019).

[2] H. Takakura *et al.*, Nature Materials, **6**, 58 (2006).

準結晶におけるスピン・格子ダイナミクス測定の測定計画 ～過去の研究をふまえて～

総合科学研究機構(CROSS), 松浦 直人

Summary of previous studies and future plan of spin and lattice dynamics in quasicrystals

CROSS, Masato Matsuura

#e-mail: corresponding_m_matsuura@cross.or.jp

本新学術領域研究では、準結晶におけるスピンおよび格子ダイナミクスの測定を担当している。準結晶のフォノンやフェイゾンの研究は 1990 年代初頭から盛んに行われ、周期的な物質と同様の明瞭な音響フォノンや光学フォノンが観測されてきた。準結晶に特徴的な性質として擬ギャップ構造が予想されていたが、2000 年代には実験的にも擬ギャップが観測され、その大きさは擬ブリルアンゾーン境界の位置に依存することが知られている[1]。ただし、観測された擬ギャップは音響フォノンと光学フォノン間のギャップであり、理論的に予測された特異連続、Spiky な状態密度は観測されていない。本研究ではこれまでの中性分光器と比べて桁違いに S/N 比が高く ($>10^5$)、高エネルギー分解能 ($\sim \mu\text{eV}$) で幅広いダイナミックレンジ ($\sim \text{meV}$) を測定できる中性子背面反射装置 DNA を用いて、準結晶 Al-Pd-Mn のフォノンにおける特異連続構造の測定を目指している。A04 班の枝川教授に試料を合成して頂き、1 月に試験測定を行った所、音響フォノンのみのエネルギー領域に幾つかの dip 構造を観測した (図 1)。発表ではこの Al-Pd-Mn フォノン試験測定の結果を紹介する。

Al-Pd-Mn の特異連続構造の探索に加えて、本研究では、A01 班、A02 班、A04 班の協力を仰ぎ、メソスコピックスケールにおけるフェイゾンの探索や、量子臨界を示す Au-Al-Yb のスピン揺らぎ、長距離磁気秩序を示す Au-Al-Tb などの中性子散乱や、Al-Cu-Ru の X 線非弾性散乱を検討しており、これら今後の計画について紹介して、意見を頂きたい。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP19H05819 の助成を受けたものです。

[1] Marc de Boissieu et al., Nature Materials **12** (2007) 977.

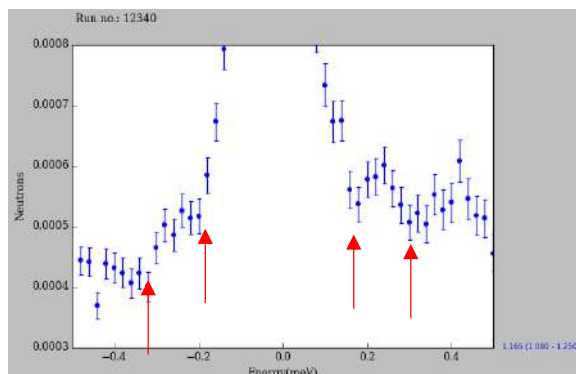


図.1: 中性子散乱で測定した Al-Pd-Mn 準結晶の室温におけるフォノン状態密度。矢印で示したエネルギーの状態密度が落ち込んでいる。

Posters

Al-Pd-Co 系 1/1 近似結晶(半導体候補物質)の熱電特性解明

東大工, 東大新領域^A, 樫村 知之, 岩崎 祐昂^A, 北原 功一^A, 木村 薫^A

Thermoelectric Properties of Al-Pd-Co 1/1-cubic Quasicrystalline Approximants (Candidate of Semiconductor)

Department of Materials Engineering Univ. of Tokyo, Department of Advanced Materials Science Univ. of Tokyo^A, Tomoyuki Kashimura[#], Yutaka Iwasaki^A, Koichi Kitaharai^A, Kaoru Kimura^A

[#]e-mail: kashimura@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp

準結晶は縮退半導体的な電子物性を持ち、熱伝導率が小さいことから、熱電材料への応用が期待された。しかし、フェルミエネルギー近傍に十分な大きさのバンドギャップ(ボルツマン定数を k_B , 絶対温度を T として $6k_B T$ 以上が望ましいとされる)を持たないため、ゼーベック係数が小さいという弱点がある。熱電性能を高めるためには準結晶半導体の創製が必須であり、これが存在するかどうかは固体物理学における基礎的な問題の一つとなっている。これまでに我々は準結晶半導体の探索に先駆けて、準結晶と同一のクラスターを有し、それが周期的に配列した近似結晶において半導体の探索を試みてきた。2019年、Iwasakiらは初めてAl系1/0近似結晶で半導体を発見した[1]が、より高次の1/1近似結晶で実験的に半導体はまだ見つかっていない。AlPdCo系1/1近似結晶(F相)の実験で得られた構造を単純化した有効モデル(図1)がバンドギャップを持つことは先行研究の計算により示されている[3]。そこで本研究では、組成を系統的に変化させたF相の単相試料を作製し、物性を測定することで、実際にF相が半導体となるか検証することを目的とした。

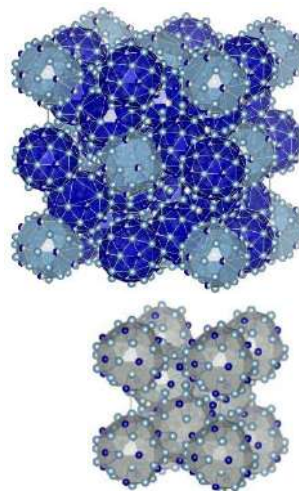


図1 AlPdCo系1/1近似結晶(F相)の結晶構造[2]とそれを単純化した有効モデル[3]

先行研究によれば、940°Cにおいて $Al_{72}Pd_{10}Co_{18}$ 付近の組成でF相が存在する[4]。本実験では、その付近の組成でAl, Pd, Co粉末を混合・圧粉したペレットをアーク溶解することによって作製した母合金をAr雰囲気において950°Cで48h以上保持したのち、冷水で急冷した。その後エネルギー分散型X線分光分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)とX線回折法(XRD)を用いて、試料の相同定を行った。得られたF相の単相試料、F相と類似の結晶構造を持つ隣接相であるU相の単相試料、F相とU相の複相試料について、熱電物性値(電気伝導率 σ , S , κ)を測定し、無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T\kappa^{-1}$ を評価した。また、基礎物性値として、かさ密度、音速、分析組成、格子定数を測定した。

単相試料(F相)と複相試料(F+U相)でともに、 σ は温度上昇に伴い単調増加する傾向を示した。また、 S の絶対値は、温度上昇に伴い単調減少する傾向を示した。これらの結果から、F相の電子構造は単純な金属的ではなく、深い擬ギャップを持つことが示唆された。

謝辞: 本研究はJSPS科研費JP19H05818の助成を受けたものです。

参考文献: [1] Yutaka Iwasaki *et al.*, Phys. Rev. Materials **3**, 061601(R) (2019). [2] K. Sugiyama *et al.*, Acta Physica Polonica, A **126** 588 (2014). [3] M. Krajčí and J. Hafner, Phys. Rev. B **68**, 165202 (2003). [4] M. Yurechko *et al.*, ChemInform **33** (2010).

第一原理計算による Al-Zn-Mg 近似結晶の電子状態 -1/1 近似結晶と 2/1 近似結晶の比較

新潟大院自然, 新潟大理^A

齋藤 雅樹, 関川 卓也, 大野 義章^A

Electronic states of Al-Zn-Mg approximants appearing superconductivity
based on the first-principles calculations

- Comparison between 1/1 approximants and 2/1 approximants

Niigata Univ. M. Saito, T. Sekikawa, Y. Ōno

1984年にシェヒトマンらによってAl-Mn合金中に発見された準結晶[1]は、従来の周期結晶にはない特殊な規則の配列(準周期的配列)や5回などの回転対称性をもち、その後様々な準結晶が発見されるなど活発に研究されてきた。特に2018年に名古屋大学の佐藤憲昭らのグループにより、Bergman型クラスター構造を持つAl-Zn-Mg準結晶およびその近似結晶において $T_c \sim 0.05\text{K}$ のバルク超伝導が世界で初めて発見され、注目が集まっている。[2]

Bergman型クラスター構造を持つAl-Zn-Mg準結晶に対する第一原理計算は、1/1近似結晶に対して行われており[3]、フェルミ準位近傍における擬ギャップと準結晶の安定性に関する議論などが行われているが、上記の超伝導が出た準結晶とは組成比が異なり、超伝導の議論もされていない。この物質は、準結晶と2/1近似結晶は超伝導転移温度 T_c が近く、これらの電気抵抗の温度依存性は1/1近似結晶のものとは異なるという特徴がある。また1/1近似結晶の超伝導転移温度 T_c が組成比によって変化するという特徴をもつ。そこで我々は超伝導が発見された組成比を含むAl-Zn-Mg近似結晶の電子状態を1/1近似結晶の場合と2/1近似結晶の場合で調べた。その結果、フェルミ準位近傍で1/1近似結晶と2/1近似結晶で擬ギャップやスパイキー構造という共通の性質も示すが、エネルギーバンドや状態密度が異なる振る舞いを示すことが分かった(下図)。

[1] D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Chan, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951(1984).

[2] K. Kamiya *et al.*, Nat. Commun. **9**, 154 (2018).

[3] H. Sato, T. Takeuchi, U. Mizutani, Phys. Rev. B. **64**, 094207 (2001).

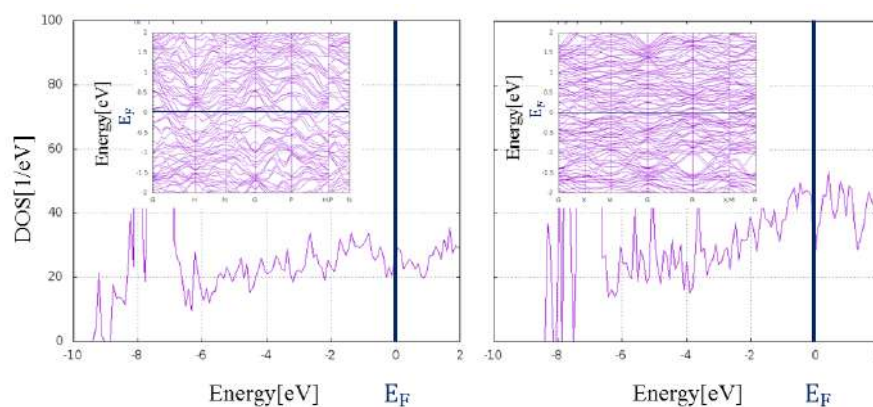


図: Al-Zn-Mg の 1/1(a)および 2/1 近似結晶(b)のエネルギーバンドおよび状態密度

超音波による Yb 系準結晶および近似結晶の弾性定数測定

新潟大院自然, 新潟大理^A, 名大院理^B

岩瀬智也, 佐藤晴耕, 赤津光洋^A, 根本祐一

平野由真^B, 岡本稔彦^B, 米山祐樹^B, 出口和彦^B, 佐藤憲昭^B

Ultrasound Measurements of Elastic Constants in Yb-based Quasicrystal and Approximants

Grad. Sch. of Sci. and Tech., Fac. of Sci.^A Niigata Univ., Grad. Sch. of Sci. Nagoya Univ.^B

T. Iwase, H. Sato, M. Akatsu^A, Y. Nemoto, Y. Hirano^B, T. Okamoto^B, Y. Yoneyama^B, K. Deguchi^B, N. K. Sato^B

準結晶 $\text{Au}_{51}\text{Al}_{34}\text{Yb}_{15}$ は、Tsai 型クラスターが準周期的に配列した準結晶の構造を持っており、5 回対称性や準周期性など準結晶特有の性質を有している。電気抵抗は、室温から減少することから金属的であるが、約 20 K 以下で線型的な温度依存性であり非フェルミ液体の振る舞いを示す。磁化率では、100K より高温側の結果から有効磁気モーメントが Yb^{+2} ($0 \mu_B$) と Yb^{+3} ($4.54 \mu_B$) の中間の値 ($3.91 \mu_B$) が報告されており、低温では温度の 0.51 乗の依存性を示し、絶対零度に向かって発散的な振る舞いを示す。また、比熱は C/T が 3 K 以下で $-\log T$ に比例し、大きな残留エントロピーがあるように見えるが、70 mK までに秩序相は報告されておらず、上記の物性は量子臨界性を示していると考えられている。一方、近似結晶は、Tsai 型クラスターが周期的に配列した構造であり、近似度に応じて 1/1 や 2/1 といった分数がつく。1/1 近似結晶 $\text{Au}_{51}\text{Al}_{35}\text{Yb}_{14}$ は、準結晶と同じように価数揺動を示す。しかし、電気抵抗はフェルミ液体的な振る舞いであり、比熱は低温に向かって増加したのち温度に依らない一定値となる。また、磁化率は絶対零度に向かって有限値をとる^[1]。さらに、磁化率は圧力を加えると約 2 GPa で 100 mK 付近に反強磁性体がネール点で示すような折れ曲がり性を示す^[2]。以上のような、物性の違いは周期性の有無が原因だと考えられており、準結晶と近似結晶の物性を比較することによって準結晶特有の物性を研究できると期待される。

本研究では準結晶の弾性的性質を明らかにするために準結晶 $\text{Au}_{51}\text{Al}_{34}\text{Yb}_{15}$ と 1/1 近似結晶 $\text{Au}_{51}\text{Al}_{35}\text{Yb}_{14}$ の常圧・ゼロ磁場下での弾性定数の温度依存性を測定した^[3,4]。図 1 に準結晶の縦波弾性定数 C_L の温度依存性を示す。300 K ~ 15 K まで単調に増加し 15 K ~ 4.5 K まで傾きの増加を示した後、4.5 K ~ 0.4 K で 0.059% のソフト化を示した。図 2 に 1/1 近似結晶の C_L の温度依存性を示す。300 K ~ 250 K まで単調に増加した後、35 K まで 4.7% のソフト化を示した。その後、35 K ~ 4 K まで単調に増加し、4 K ~ 0.4 K で 0.11% のソフト化を示した。

準結晶と 1/1 近似結晶の弾性定数の 10 K ~ 0.4 K までの振る舞いは、いずれも $\log T$ の温度依存性があり、電子系由来のものか局所構造の弾性的性質を反映しているのか検討が必要である。さらに、1/1 近似結晶では高温部にも構造の不安定性が存在することが明らかになった。低温でのソフト化が電子系起源かを調べるため、希釈冷凍機を用いて、より低温の実験及び磁場中実験を行う必要がある。

[1] K. Deguchi *et al.* Nature Material **11** (2012) 1013.

[2] S. Matsukawa *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 063706.

[3] 根本祐一他, 日本物理学会第 75 回年次大会 (2020) 名古屋大学, 16aB21-9

[4] 岩瀬智也他 ポスター, 日本物理学会第 75 回年次大会 (2020) 名古屋大学, 17pPSB-89

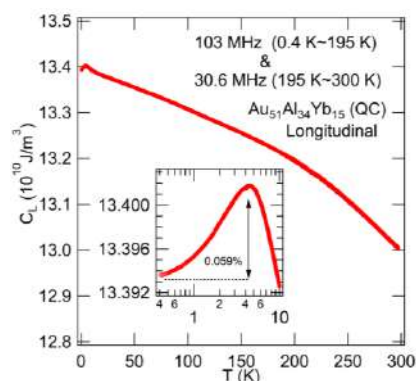


図1 準結晶の縦波弾性定数 C_L の温度依存性

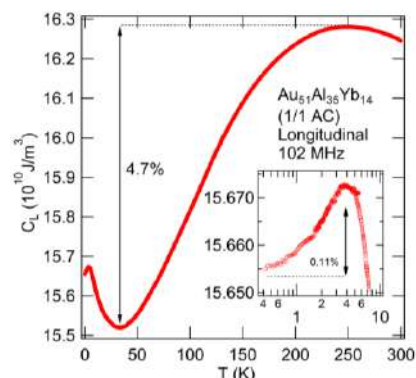


図2 1/1 近似結晶の縦波弾性定数 C_L の温度依存性

Al-Cu-Ru 系正 20 面体準結晶の高温比熱

東大生産研, 物材機構^A, 田村 哲史, 福島 健人, 張 晋嘉, 徳本 有紀, 高際 良樹^A, 枝川 圭一

High-temperature specific heat of Al-Cu-Ru icosahedral quasicrystals

IIS, Univ. of Tokyo, NIMS^A, S. Tamura, K. Fukushima, J. Zhang, Y. Tokumoto, Y. Takagiwa,^A K. Edagawa
e-mail: tam-3104@iis.u-tokyo.ac.jp

準結晶は、i) 準周期的並進秩序と ii) 5 回対称 10 回対称など結晶に許されない回転対称性で特徴づけられる原子配列秩序をもった物質である。ここで、i) の準周期的並進秩序は、数学的には物理空間 (3 次元) より高い次元の並進対称性と同等である。1984 年の発見以来、その特殊な構造秩序を反映した準結晶特有の物性を明らかにする目的で理論・実験の両面から多くの研究がなされてきた。当研究室では以前に、幾つかの準結晶の比熱が、高温域で Dulong-Petit の値、すなわち 1 原子あたり 3 k (k: ボルツマン定数) からはずれて 5 k 程度の大きな値を示すことを報告した[1]。これは準結晶の準周期性、すなわち高次元の並進対称性を反映して生じている可能性があるが、その詳細なメカニズムは明らかになっていない。

本研究では、実験と分子動力学 (MD) 計算を用いてこれを明らかにすることを目的とし、今回はその実験のうち比熱測定結果とフェイズンについて議論する。単相性の良い種々の組成の Al-Cu-Ru 正 20 面体準結晶 (QC) のほか、比較対象として 1/1 近似結晶 (AP)、Al-Ru 系の金属間化合物 $\text{Al}_{13}\text{Ru}_4$ を作製し、示差走査熱量計 (DSC) を用いて定圧比熱を測定した。高温 X 線回折測定によって算出した線熱膨張係数と文献値の体積弾性率を用いて定圧比熱から変換した定積比熱を図 1 に示す。図 1 の QC-2 という試料の比熱には高温域に融解とは異なるブロードな吸熱ピークが観察された。このピーク前後の温度 1073, 1273 K まで昇温して水冷した試料について粉末 X 線回折測定の半値全幅 (FWHM) の評価を行った結果を図 2 に示す。1273 K の試料の半値幅に G_{\perp} への依存が強く読み取れ、温度上昇に伴ってフェイズンが増加したことが示唆された。当日はこれらについて報告する。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP19H05821 の助成を受けたものです。

[1] K. Kajiyama and K. Edagawa, Mater. Sci. Eng. A **294** (2000) 646.

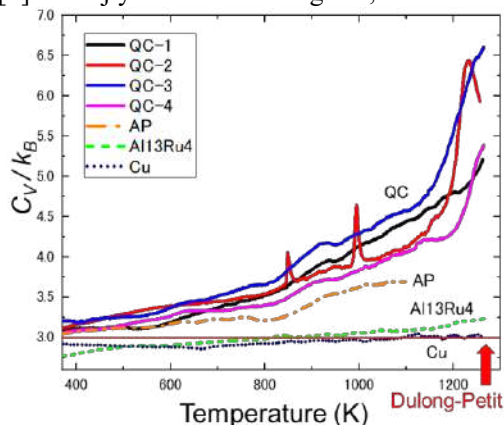


図.1: Al-Cu-Ru 系の種々の相の比熱測定結果

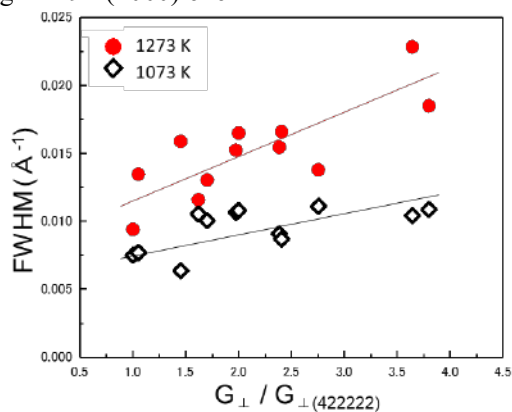


図.2: QC 相 1073, 1273 K 焼鈍試料の X 線回折ピークの FWHM の G_{\perp} 依存性

二軌道 Penrose-Hubbard モデルにおける励起子凝縮

東工大理, 稲吉 健, 村上 雄太, 古賀 昌久

Excitonic condensation in the two-orbital Penrose-Hubbard model

Dept. of Physics, Tokyo Institute of Technology, Ken Inayoshi[#], Yuta Murakami, Akihisa Koga

[#]e-mail: k-inayoshi@stat.phys.titech.ac.jp

励起子とは半導体または半金属において、伝導帯の電子と価電子帯の正孔が引力相互作用によりペアを組んだものである。励起子絶縁体は励起子の量子凝縮状態であり、半世紀以上に渡り理論研究が行われている。近年、候補物質が見つかったことにより、理論、実験共に再び注目を集めている。一方で準結晶の分野ではアルミ系近似結晶で半導体が見つかったため[1]、アルミ系準結晶半導体の存在も期待されている。準結晶超伝導体も発見されたため[2]、超伝導の Cooper ペアと似た形成の仕組みを持つ励起子およびその凝縮状態である励起子絶縁体相の出現も期待できる。今回、我々は準結晶の理論モデルである二次元 Penrose 格子上の二軌道 Hubbard モデルを考え、励起子相の研究を行った[3]。

二次元 Penrose 格子での電子の遍歴電子の模型として Vertex モデル[4]と Center モデル[5]の二種類を取り上げる。Vertex モデルでは超伝導相[6][7]や反強磁性相[8]など多くの理論研究が行われている。どちらのモデルにおいても tight-binding モデルの電子状態密度にはマクロな縮退を示す δ 関数ピークが存在する。この Penrose 格子が持つ特徴を反映した秩序相の解析が重要となる。

今回我々は二軌道のエネルギー差と電子正孔間引力をパラメーターとした二次元の励起子相図を Vertex モデルと Center モデルにおいて作成した。その相図からマクロ縮退状態では僅かな電子正孔間引力でも励起子相が生じることがわかった。Center モデルの電子状態密度ではマクロ縮退状態とは別に鋭いピークが存在し、励起子相図ではその状態に伴う弱い引力による励起子相の発現も見られた。本講演では励起子相の秩序変数の空間分布だけでなく、補空間マップについても報告し、Penrose 格子に特徴的な励起子相について議論する。

- [1] Y. Iwasaki, K. Kitahara and K. Kimura, *Phys. Rev. Materials* **3**, 061601(2019)
- [2] 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)
- [3] K. Inayoshi, Y. Murakami and A. Koga, arXiv:2002.05870(2020)
- [4] M. Arai, T. Tokihiro, T. Fujiwara and M. Kohmoto, *Phys. Rev.* **B38**, 1621(1988)
- [5] T. Fujiwara, M. Arai, T. Tokihiro and M. Kohmoto, *Phys. Rev.* **B37**, 2797(1988)
- [6] S. Sakai, N. Takemori, A. Koga and R. Arita, *Phys. Rev.* **B95**, 024509(2017)
- [7] S. Sakai and R. Arita, *Phys. Rev. Research* **1**, 022002(2019)
- [8] A. Koga and H. Tsunetsugu, *Phys. Rev.* **B96**, 214402(2017)

Al-Pd-Ru 系正二十面体準結晶の相安定性に対する Cr 置換の影響

東北大学工¹、東北大多元研² ○福島 武(M1)¹、藤田 伸尚²、大橋 諭²

Effect of Cr substitution on the phase stability of icosahedral quasicrystal in the Al-Pd-Ru system

IMRAM Tohoku Univ., T. Fukushima, N. Fujita, S. Ohhashi

【緒言】 準結晶の相安定性および構造制御メカニズムの解明は準結晶の工学的応用において重要な位置づけにある。今回、我々が着目した Al-Pd-Ru 系においては、正二十面体準結晶とともに空間群 Im3 や Fm3 に属する格子定数約 15Å を持つ 1/0 近似結晶¹や、Pa3 に属する格子定数約 40Å の 2/1 近似結晶²が報告されている。本研究では、Al-Pd-Ru 系準結晶および近似結晶の Ru を Cr に置換していき、相形成の変化を調査することで準結晶の相安定性および構造制御メカニズムに関する知見を得ることを目的とした。

【実験方法】 原料である Al, Pd, Cr 及び Ru を秤量後、Ar 雰囲気下でアーク溶解により合金化させインゴットを得た。さらに試料を石英管に Ar 封入した後、電気炉を用いて所定の温度、時間の下で熱処理を行い、組成の均一化と平衡相の形成を促した。作製した試料に対して粉末 X 線回折法 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)、電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、相の同定、生成相の組成および結晶構造について調査を行った。

【結果】 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Cr}_x\text{Ru}_{10-x}$ ($x=3,5,7$) の 3 試料に対する SEM-EDX の結果から、これらが準結晶相を含む混相であり、いずれの試料においても準結晶相は Cr を同程度 ($x=1\%$) 含んでいることが分かった。図 1 に $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Cr}_x\text{Ru}_{10-x}$ ($x=0,3,5,7,10$) の XRD の測定結果を示す。Cr を含まない $x=0$ の試料と比較して準結晶の XRD ピークが低角側へわずかにシフトしていたことから、Ru が Cr に部分置換されることにより準格子パラメータがわずかに増大したことが示唆された。これは Cr が Ru よりも小さい原子半径をもつことと一見矛盾しているため、その原因を検討する必要がある。2/1 近似結晶相 (P_{40}) において Cr 置換を行った $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{16.4}\text{Cr}_{1.0}\text{Ru}_{10.6}$ のサンプルにおいて、XRD と TEM の結果から近似結晶が形成していることが示唆された。また、この試料において、短時間の熱処理で 1mm 程度の単結晶が形成されたことから、Ru を Cr で 1 at% 置換すると、近似結晶相がより安定になることが示唆された。

1) K. Sugiyama et al., Mater. Sci. Eng. 345 (2000) 294-296.

2) D. Pavlyuchkov et al., J. Alloys Comp. 469 (2009) 146-151.

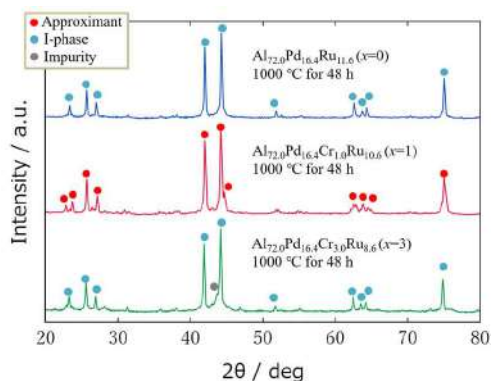


図.1 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{16.4}\text{Cr}_x\text{Ru}_{11.6-x}$ ($x=0,1,3$) の XRD

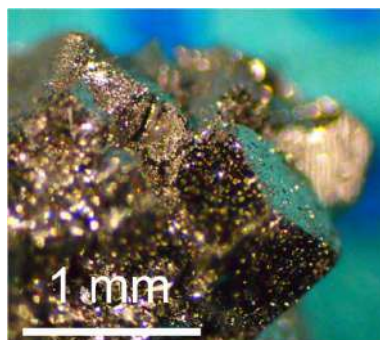


図.2 $\text{Al}_{72.0}\text{Pd}_{16.4}\text{Cr}_{1.0}\text{Ru}_{10.6}$ (1000 °C, 48 h) において形成された単結晶

準周期構造をもつ二重交換模型の磁性

東工大理, 横国大工^A, 竹内 勇輝, 古賀 昌久, 那須 謙治^A

Ferromagnetism in the Double Exchange Model with Quasiperiodicity

Tokyo Institute of technology, Yokohama National Univ.^A Y. Takeuchi, A. Koga, J. Nasu^A

#e-mail: takeuchi@stat.phys.titech.ac.jp

2012年に準周期構造をもつ Au-Al-Yb 準結晶で磁化率の特異な臨界現象が実験的に観測されて以来[1]、準周期系の磁気的側面に注目が集まっている。しかしながら、磁気的な相互作用を担う電子が準結晶格子を動きまわる遍歴磁性については全く調べられていない。そこで本研究では、準周期構造上での磁性と伝導性の結合の効果を明らかにするために、二次元ペンローズ格子上の二重交換模型[2]において古典モンテカルロ法を用い、準周期構造がどのように磁性に影響を与えるかを調べた。以下が二重交換模型のハミルトニアンである。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c. \right) + J_H \sum_{i,\alpha,\beta} \mathbf{S}_i c_{i\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\beta}$$

解析の結果、低温においては通常の強磁性状態が安定であり、強磁性状態の状態密度は準周期構造特有の擬ギャップと呼ばれる状態密度の落ちが現れるが、温度を上げて常磁性状態にすると擬ギャップが消えることがわかった。また、局所磁化および局所電子密度の分布において準周期系特有の振る舞いがみられた。これらのことから遍歴磁性における準周期性の影響を明らかにすることができた。

謝辞: 本研究はの数値計算の一部は物性研のスーパーコンピューターを用い、JSPS 科研費 JP19H05821, JP18K04678, JP17K05536 (A.K.), JP16H02206, JP18H0422, JP19K03742, JPMJPR19L5, JST PREST JPMJPR19L5 (J.N.)の助成を受けたものです。

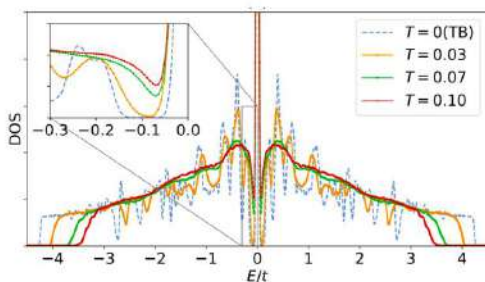


図1 状態密度とエネルギーの図、低温の強磁性相では状態密度の擬ギャップが現れているが常磁性相では消失している。

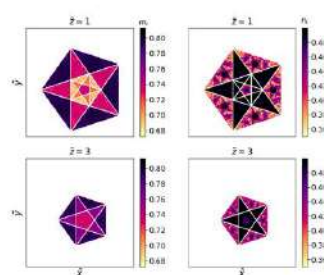


図2 補空間における (a) 局所磁化及び (b) 電密度の全体からの差

[1] K. Deguchi *et al.*, Nat. Mat. **11**, 1013 (2012).

[2] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).

自己フラックス法による Al-Si-Ru 系近似結晶 C 相の結晶成長

北大工, 北大工^A, 柴田 涼誠, 高倉 洋礼^A

Growth of C phase in the Al-Si-Ru system from self-fluxes

Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ., Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.^A
 Ryosei Shibata[#], Hiroyuki Takakura^A

[#]e-mail: sho-gibu611@eis.hokudai.ac.jp

1984年に準結晶が発見[1]されて以来、これまで様々な系で金属準結晶が発見されてきた。しかしながら、準結晶が固体の第3の分類として確立されている今日でも、半導体や絶縁体の準結晶は未だ発見されていない。中でも半導体準結晶は学術的観点だけでなく、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電材料としての応用も期待されている。

最近 Iwasaki らが、以前から理論的に半導体になると予測されていた Al-Ir 近似結晶[2]の Al の一部を Si に、Ir を Ru に置換した Al-Si-Ru 近似結晶 C 相が半導体近似結晶となることを理論的に予測し、世界初となる半導体近似結晶の実験的合成に成功した[3]。しかしながら、C 相の結晶構造や形成条件は未だ明らかではない。

本研究の目的は、単結晶構造解析や単結晶を用いた物性測定を行うために、母合金組成や熱処理を変化させてセルフフラックス法を用いた単結晶成長を行うことにより、C 相の単結晶育成条件を調査することと、Al-Si-Ru 系での準結晶相も含めた新しい相を発見することである。結晶育成は、アーク炉で作成した $\text{Al}_{74.0+x}\text{Si}_{16}\text{Ru}_{10-x}$ ($x = 0, 2 \text{ at.}\%$) または $\text{Al}_{74.0-y}\text{Si}_{16+y}\text{Ru}_{10}$ ($y = 0, 5, 10 \text{ at.}\%$) の組成の母合金をアルミナ坩堝に挿入し、約 1/3 気圧の Ar と共に石英管に封入後、電気炉で熔融状態としたものを -2K/h で冷却、その後 950, 1000 または 1050°C で電気炉から取り出し、遠心分離、水中に急冷することで行った。その結果、C 相と考えられる直方晶系結晶(図.1)と、三方晶系結晶(図.2)の2種類の結晶の成長が確認できた。高温側(1000°C以上)では直方晶系結晶が、低温側(1000°C以下)では三方晶系結晶が成長した。今回の結果から、Al-Si-Ru 系においてもセルフフラックス法による単結晶成長が有効であることが分かった。

[1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1951.

[2] M. Mihalkovic and C. L. Henley, Phys. Rev. B **88**, 064201 (2013).

[3] Y. Iwasaki, K. Kitahara, K. Kimura, Phys. Rev. Materials **3**, 061601(R) (2019).



図.1: 直方晶系結晶



図.2: 三方晶系結晶

準結晶中の非一様超伝導状態

理研 CEMS
酒井志朗

Inhomogeneous superconducting state in quasicrystals

RIKEN CEMS
Shiro Sakai

#e-mail: shiro.sakai@riken.jp

周期結晶においてフェルミ面は、一電子グリーン関数がフェルミ準位において極をもつ波数によって定義される。この波数は、一電子グリーン関数に現れる電子生成・消滅演算子の相対座標のフーリエ変換である。周期性が無い準結晶においては、このような相対座標は定義できないため、この運動量空間やフェルミ面も定義できない。

一方、超伝導の基本理論である Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)理論では、フェルミ面上にある逆向きの波数・スピンをもった2電子が対を形成することが、超伝導に特徴的な様々な物性を説明する出発点となる。

以上の2点を考え合わせると、準結晶中の超伝導状態[1]がどのような電子対を形成しているのか、またどのような超伝導特性を示すのか、という問題は興味深い。非周期系としては、一部のアモルファスが超伝導を示すことが既に知られているが、準結晶構造のもつ自己相似性は、ミクロな非一様性があらゆる長さスケールに拡大されうることを意味しており、既存の超伝導体とは本質的に異なる電子状態にあるのではないかと考えられる。

我々は、準周期性と超伝導という2要素を取り入れた単純な理論モデルとして、ペンローズタイル上の引カハバード模型を数値的に調べ、このモデルが低温で実際に超伝導を示し、秩序変数が空間的に非一様になることを見出した。また、弱結合領域において、空間的に広がった電子対による超伝導状態を見出した。引カハバード模型の弱結合領域は通常、BCS理論による運動量空間対によって理解されるが、その運動量空間が定義できない準周期系においても対が空間的に広がっていることは興味深い。[2]

我々は更に、磁場下の超伝導状態を調べ、秩序変数の符号が空間変化する超伝導状態を見出した。これは、周期系において Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態と呼ばれているものと類似の機構によって生じていると考えられる。ただし、その符号変調構造はペンローズ構造と整合した非自明な構造で、磁場や電子数によってその模様を変える。FFLO状態は一般に乱れに弱いことが知られているが、準周期電子系はこのような非自明な構造を取ることにより、周期性が無い状況で FFLO 的な状態を安定化し得たと言える。[3]これらの結果は、準結晶がエキゾチック超伝導の新たな舞台と成り得ることを示唆している。

[1] K. Kamiya *et al.*, Nature Commun. **9** (2018) 154.

[2] S. S. N. Takemori, A. Koga, and R. Arita, Phys. Rev. B **95** (2017) 024509.

[3] S. S and R. Arita, Phys. Rev. Research **1** (2019) 022002(R).

Al系準結晶の熱電物性

国立研究開発法人物質・材料研究機構
高際 良樹

Thermoelectric Properties of Al-based Quasicrystals

National Institute for Materials Science
Yoshiki Takagiwa

#e-mail: TAKAGIWA.Yoshiki@nims.go.jp

これまでに多くの研究がなされてきた Al-Pd-Mn 系・Al-Pd-Re 系準結晶は、フェルミ準位に深い擬ギャップを形成していることが示唆されており、半導体的な物性を示すことが知られている。また、複雑な結晶構造を有することによりガラス並みに低い熱伝導率を示すことから、準決勝の応用例として熱電変換材料が検討されてきた[1]。図1に示すように、Quandt-Elserモデルを用いた第一原理計算の結果、フェルミ準位近傍に深い擬ギャップの形成が示唆され、実験で得られる $80\mu\text{V/K}$ (室温)という比較的高いゼーベック係数とも整合する。また、熱電物性を価電子濃度(ea)に対して整理した結果、Al-Pd-Mn 系および Al-Pd-Re 系準結晶とともに類似したゼーベック係数の ea 依存性を示すことが分かった。モジュール出力に直結する電気出力因子は 200°C 以下の温度域でも大きな値を示すこと、室温における熱伝導率が $1\text{-}1.5\text{W/m}\cdot\text{K}$ であることに起因して、無次元性能指数 zT_{max} は 0.20 前後と比較的高い。本発表では、主に Al 系準結晶を対象としたこれまでの研究成果をまとめて報告する。

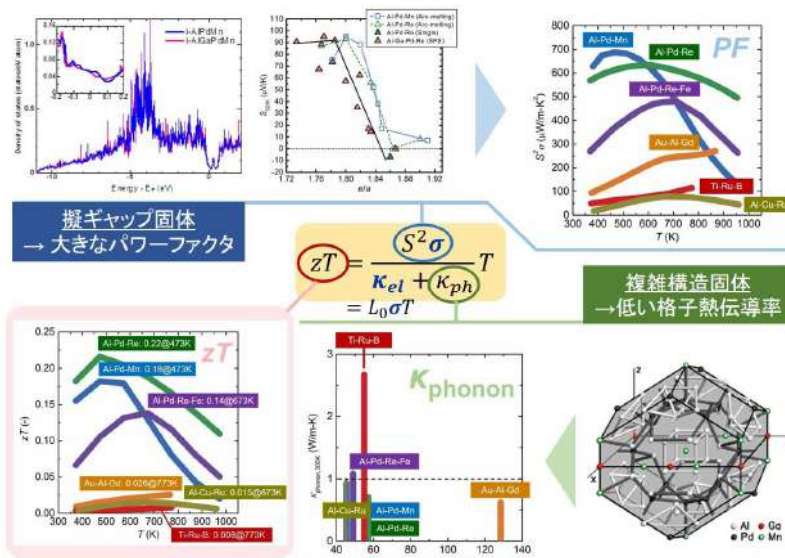


図1 代表的な準結晶および近似結晶の熱電物性

謝辞: 本研究成果は、東大木村研究室との共同研究によるものである。また、JSPS 科研費 JP19H05821 の助成を受け、共同研究を遂行している。ここに謝意を表す。

[1] 例えば、Y. Takagiwa and K. Kimura, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** (2014) 044802.

The real space structure solution of the P-type Bergman quasicrystal

Ireneusz Buganski^{#1,2}, Janusz Wolny¹, Hiroyuki Takakura³

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, 060-8628, Japan

²AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Krakow, Poland

³Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, 060-8628, Japan

#e-mail: ireneusz.buganski@fis.agh.edu.pl

The icosahedral quasicrystal (i-QC) is a quasiperiodic crystal exhibiting an icosahedral symmetry of the diffraction pattern. Its main feature is the presence of the 5-fold rotational symmetry forbidden by the classical crystallography. The state-of-art of the i-QC structure solution is the cluster-based model. The model, proposed for the i-CdYb Tsai quasicrystal, resulted in an excellent agreement with the X-ray diffraction pattern [1]. The Bergman i-QC, was never successfully refined with the cluster approach, neither the detailed structure model exists. ZnMg alloys are extensively studied for their mechanical properties. Recently, the superconductivity in i-AlZnMg was observed [2]. That discovery signifies the importance of understanding the structure of QCs in ZnMg-based alloys. Without it, further advances in the research can be ceased.

The existing hurdle for the structure model of the Bergman i-QC in a cluster approach is that it does not uniquely determine the atomic decoration of the golden rhombohedra, which is a local environment dependent [3]. To find the structure of i-ZnMgTm we exploit the Ammann-Kramer-Neri tiling. By the use of *Supeflip* software we were able to obtain an *ab initio* structure solution with an R -factor $\cong 14\%$ for unique 3010 Bragg reflections. Decoration of two golden rhombohedra with an edge length of 21.7 Å was found. Bergman-type cluster still exists in the structure but is no longer a fundamental building unit of the present model. The refinement concluded with $R(F)=9.8\%$ [4].

What is extraordinary, the atomic clusters can be shown to link along 5-fold direction. This linkage, called the *a*-linkage occurs along *b*- and *c*-linkage, known for the cluster model with the cluster environment given by the Henley prototype unit. Within the new approach the segregation of atoms into two groups: the interstitial atoms and cluster atoms is redundant.

Acknowledgments: The authors are grateful to Mr. Y. Kaneko for his help in single crystal growth and Dr. T. Matsumoto, Rigaku oxford diffraction, for his help in single crystal X-ray intensity data collection. This work was supported by JSPS Grant Number 19K04982 and by Polish National Science Center under grant 2016/21/N/ST3/00287.

[1] H. Takakura, et al., Nat. Mat., **6** (2007) 58.

[2] K. Kamiya, et al., Nat. Comm., **9** (2018) 154.

[3] H. Takakura and A. Yamamoto, Phil. Mag., **87** (2007) 2713.

[4] I. Buganski et al., to appear in Acta Cryst. Section A.

The structure factor of the Niizeki-Gähler Tiling with phason flips

Ireneusz Buganski^{#1,2}, Hiroyuki Takakura³

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, 060-8628, Japan

²AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Krakow, Poland

³Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, 060-8628, Japan

#e-mail: ireneusz.buganski@fis.agh.edu.pl

The atomic specimens in the structure of the BaTiO₃ dodecagonal quasicrystal [1] are arranged following the Niizeki-Gähler tiling (NGT) [2, 3], built out of three prototiles: square, equilateral triangle and a rhombus with an acute angle of 20°. It can be obtained by projecting a 4D periodic lattice onto the 2D physical space by choosing a proper occupation domain (OD), which in general is not canonical.

In our work we aimed to derive a mathematical formula for the structure factor of the arbitrarily decorated NGT that can be used for the structure solution of the oxide quasicrystal structure using the X-ray diffraction technique. Such a model requires the knowledge about the distributions of reference vertices of each prototile inside of the OD. The Fourier Transform of those distributions, when sum up over all possible orientations of tiles, is the geometrical part of the structure factor that is a decoration independent.

In addition to the structure factor calculation of the perfect NGT we have found the corrective term incorporating random phasons in the quasilattice. It is an additive correction, assuming each flippable vertex of the NGT contribute to one act of phason flip. The flippable patch, composed of one rhombus, two triangles and one square (Fig. 1 mid) has a 3-fold symmetry and its distribution in the OD has the kite-like shape (Fig. 1 right). The formula was implemented in a software that allows for the structure refinement.

[1] S. Forster *et al.* Nature **502**, (2013) 215

[2] F. Gähler, (1988) Quasicrystalline Materials Proceedings of the ILL/CODEST Workshop, p.13. Singapore: World Scientific

[3] N. Niizeki and H. Mitani, J. Phys. A Math. Gen. **20** (1987) L405

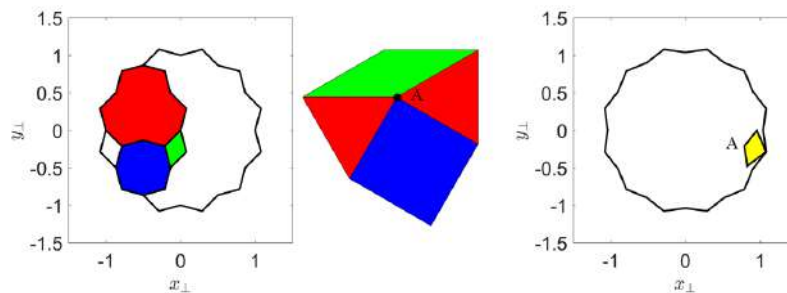


Fig. 1: The OD subdivided into regions for triangles (red), squares (blue) and rhombuses (green) (left); flippable patch (middle) and the distribution of 'A' (right).

Au-Cu-Al-In-Gd 系 2/1 近似結晶の作製と磁性

東京理科大, 東京理科大総研院^A, 綾文哉[#], 稲垣和樹, 鈴木慎太郎, 石川明日香^A,
田村隆治

Synthesis and magnetic properties of Au-Cu-Al-In-Gd approximants

Tokyo Univ. of Science, Res.Inst.for Sci.and Tech.Tokyo Univ.of Sci^A, Fumiya Aya[#], Kazuki Inagaki,
Shintaro Suzuki, Asuka Ishikawa^A, Ryuji Tamura

[#]e-mail: 8216002@ed.tus.ac.jp

結晶やアモルファスでは強磁性が発見され産業上広く利用されている。しかし、準結晶における強磁性の報告は皆無であり、準結晶において強磁性が発現するか否かに興味を持たれる。Tsai 型 1/1 近似結晶においては、Au-Al-In-Gd 系をはじめ多数の系において強磁性相の報告^[1]がなされている。一方、準結晶を含めより高次の近似結晶における強磁性相の報告は未だない。そのため高次の近似結晶において強磁性を見出すことで、準結晶における強磁性発見の足掛かりとなることが期待される。先行研究において、Cd-RE 系 1/1 近似結晶に Cd と価数が同じ Mg を添加することにより新規ハイパーマテリアルを作製した例がある^[2]。本研究では強磁性 Au-Al-In-Gd 系 1/1 近似結晶に Au と同価数の Cu を部分置換することで新規 2/1 近似結晶を作製し、2/1 近似結晶において初となる強磁性相を発見したので報告する。

高純度金属原料を秤量し、Ar 雰囲気下でアーク溶解によって母合金を作製した。得られた母合金を、600 °C で 50 時間熱処理を行い構造良質化を図った。粉末 X 線回折測定により相同定を行い、磁化測定は SQUID、比熱測定は PPMS を用いて行った。

まず、図 1 に Au₅₄Cu₉Al_{9.5}In_{13.5}Gd₁₄ の粉末 X 線回折図形および構造が既知の Cd-Ca 系 2/1 近似結晶の構造モデルから計算した X 線回折図形^[2]を示す。既知の 2/1 近似結晶における回折図形との比較から、Au₅₄Cu₉Al_{9.5}In_{13.5}Gd₁₄ において 2/1 近似結晶が得られていることがわかる。また、図 2 に Au-Cu-Al-In-Gd 系 2/1 近似結晶の磁化率 χ と比熱の温度依存性を示す。30 K より降温に伴い磁化率の急激な上昇が観測され、また、同温度で比熱にピークが見られることから Au-Cu-Al-In-Gd 系 2/1 近似結晶は強磁性転移を示すことが判明した。これは、2/1 近似結晶における初めての強磁性相の例である。

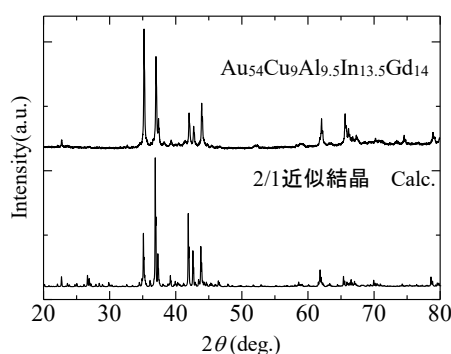


図 1: Au₅₄Cu₉Al_{9.5}In_{13.5}Gd₁₄ 試料の粉末 X 線回折図形

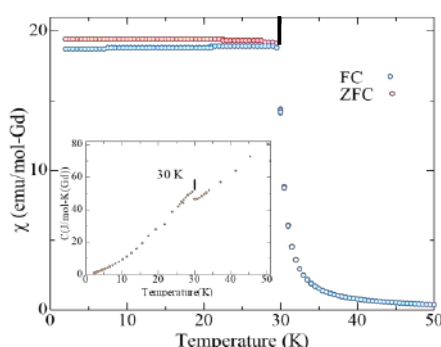


図 2: Au₅₄Cu₉Al_{9.5}In_{13.5}Gd₁₄ 試料の磁化率と比熱(inset)の温度依存性 (ZFC:ゼロ磁場冷却, FC:磁場中冷却)

[参考文献]

- [1] A.Ishikawa, *Phys. Rev. B* **93**,024416 (2016)
[2] Junqing Guo *et al Jpn. J. Appl. Phys.* 39 L770(2000) [3] Angew, *et al., Chem. Int. Ed* (2001)

Dynamical properties of the incommensurately modulated Rb_2ZnCl_4 phase

¹*G. de Laitre, ²Q. Berrod, ²Y. Sidis, ³S. Van Smaalen,

²J-M. Zanotti, ¹M. de Boissieu

¹*Univ. Grenoble Alpes, SIMaP, CNRS, Grenoble INP, F-38000 Grenoble, France*

²*Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Université Paris-Saclay CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

³*Laboratory of Crystallography, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany*

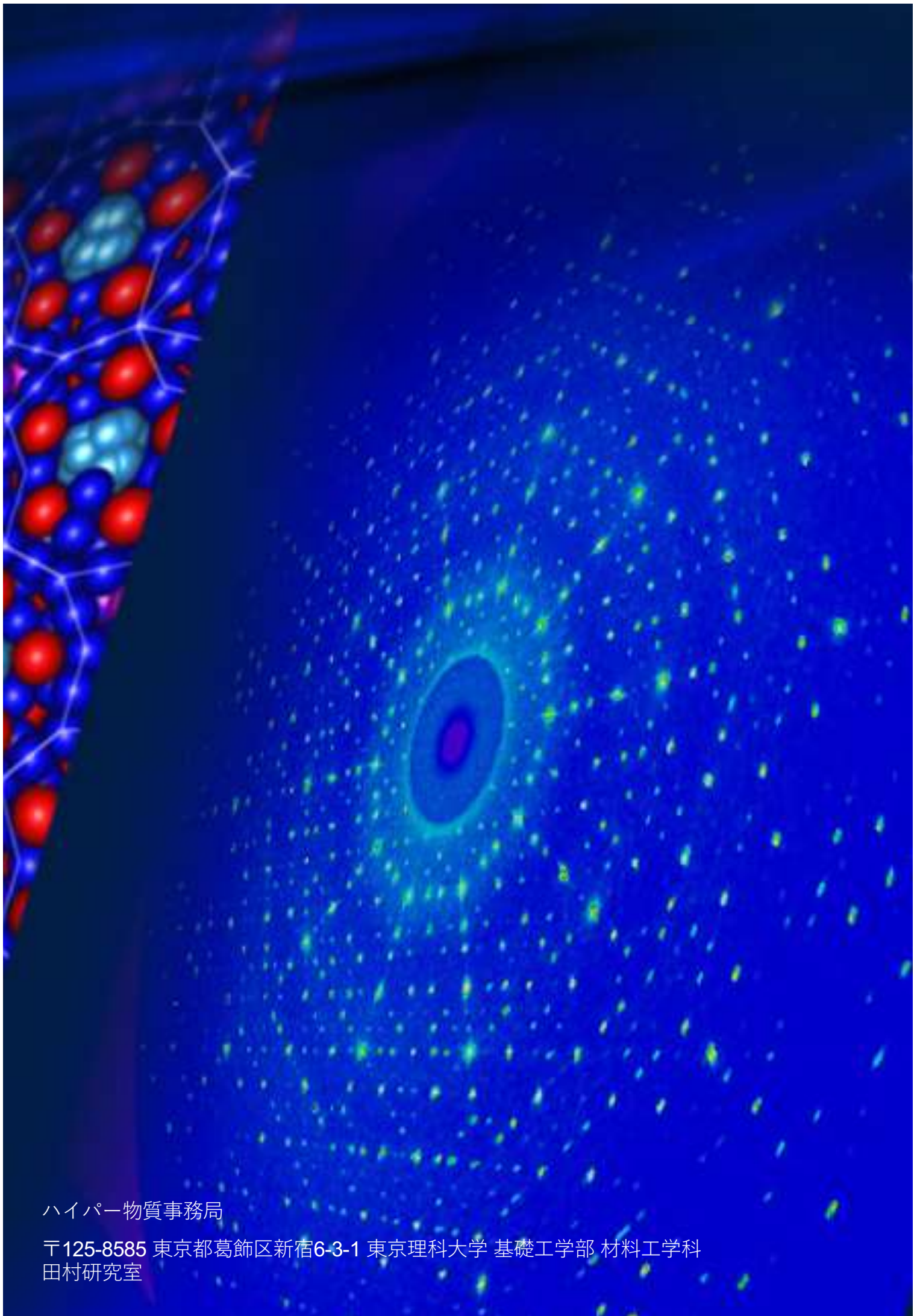
*e-mail: Geoffroy.de-Laitre@SIMaP.Grenoble-inp.fr

We aim at a better understanding of the dynamical properties of aperiodic crystals, in particular the phason modes which are characteristic of the aperiodic order, and their relationship with the low thermal conductivity.

The Rb_2ZnCl_4 phase displays a crystal structure where the orientation of its ZnCl_4 tetrahedrons is incommensurately modulated between $T_i=303$ and $T_c=195\text{K}$. This modulation ranges from harmonic to anharmonic, allowing us to probe the effects of the nature of the modulation. Its dynamical properties have been investigated by inelastic neutron scattering both on a powder sample on IN6-SHARP at the ILL, and on a single-crystal on 1T at the LLB. Those samples were studied at temperatures ranging from 350K to 190K, through the two phase transitions delimiting the incommensurate phase.

Powder scattering data reveals an excess of modes near and below the lock-in phase transition. With the single-crystal, the evolution of a transverse phonon dispersion and its lifetime has been observed around the position of a satellite reflection. This phonon mode was found to persist above the incommensurate phase, even though there is no satellite anymore, but a large diffuse elastic signal.

Those features seem counterintuitive as they doesn't differ much when going from the high temperature periodic phase to the incommensurately modulated one.



ハイパー物質事務局

〒125-8585 東京都葛飾区新宿6-3-1 東京理科大学 基礎工学部 材料工学科
田村研究室