

令和元年6月21日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05193

研究課題名(和文) 価数揺動準結晶の開拓

研究課題名(英文) Exploration for intermediate-valence quasicrystals

研究代表者

綿貫 徹 (Watanuki, Tetsu)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学研究部門・次長(定常)

研究者番号：30343932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、価数揺動準結晶という新奇な系の探索・創出を行った。その結果、Au-Sn-Yb準結晶において、2価と3価との中間価数状態のYbが準周期配列するという系が実現していることを明らかにした。これは、Au-Al-Yb準結晶に続く2例目の常圧で価数揺動状態の準結晶の発見である。ここで、Yb価数はYb吸収端近傍のX線吸収分光測定により2.18価であることを決定した。また、Eu系の近似結晶(準結晶と局所構造は同一だが、周期構造を持つ物質)についても、加圧によってEu価数を変化させ、価数揺動状態を形成できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、準結晶と価数揺動という2つの研究を融合させることを目的としたものである。3次元の正20面体型準結晶は、3次元空間では周期性を持たないが6次元空間では周期性を持つという特異な構造をとり、その物性は未だに解明されていない。これに価数揺動を組み合わせることにより電荷自由度を持たせると、準周期の電荷秩序や電荷ガラスへの転移など従来にない特異な電子相が出現する可能性がある。本研究はこれらの舞台となる物質を発見・創成したものであり、固体物理の新たな発展に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：We explored intermediate-valence (IV) quasicrystals. We revealed that a quasiperiodic IV system is realized in an icosahedral Au-Sn-Yb quasicrystal. X-ray absorption spectroscopy near the Yb L3 edge indicates that quasiperiodically arranged Yb ions assume a mean valence of 2.18, between a divalent state and a trivalent one. This compound is the second example of an IV quasicrystal that has been realized at ambient pressure, after Au-Al-Yb quasicrystal. Additionally, we demonstrated IV Eu-based crystalline approximants to a quasicrystal by applying pressure.

研究分野：固体物理

キーワード：価数揺動 準結晶 X線吸収分光 高圧

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電荷、或いは、スピン自由度が準周期配列した系は、準周期的な電荷秩序や磁気秩序など、特異な状態相の出現が期待される。準周期スピン系は磁性イオンを含む準結晶合金により、盛んに研究されてきた。一方で、電荷自由度を持つ準周期価数揺動系は実現されてこなかった。そのような状況下で、我々は、高圧力を利用して価数揺動状態を創り、電荷自由度のある準周期系の研究を開始した。

我々はまず、Yb 合金系準結晶に着目して価数揺動準周期系の創出および探索を行なった。Cd-Mg-Yb 準結晶においては、60 GPa までの加圧により、Yb 価数を常圧の 2 価から 2.71 価にまで変化させて、準周期配列する Yb が 2 価と 3 価との中間価数値をとる価数揺動状態を実現させた。また、Au-Al-Yb 準結晶においては、常圧でも価数揺動状態であることを見出し、低温では非フェルミ液体的挙動という量子臨界現象を示すことを発見した。

我々は、価数揺動準結晶系の更なる開拓のため、Eu 系へと新たに展開すべく、本研究を提案した。

2. 研究の目的

我々は、Yb 系準結晶を加圧して Yb の価数を変化させることにより、価数揺動準結晶という新奇な系の創出を行ってきた。本研究では、価数転移などの不連続な応答が期待される Eu 系準結晶へと新たに展開する。Yb 系準結晶では連続的な応答、即ち、圧力に対する連続な価数変化や低温でも残り続ける価数揺らぎが見られた。それに対して、Eu 系準結晶では不連続な応答、即ち、圧力誘起価数転移や低温での価数揺らぎの凍結による準周期電荷秩序化或いは電荷ガラス化といった新規現象が期待される。本研究では、Eu 系の準結晶・近似結晶において新たな価数揺動系の探索を行うとともに、それらにおける新規現象の探索を目的とした。なお、近似結晶とは周期結晶ではあるが局所構造が準結晶と同一の物質である。

3. 研究の方法

Eu 系の価数揺動近似結晶の探索をまず行った。常圧で価数揺動状態の Eu 系の近似結晶の探索に加えて、高圧力利用による創出の二通りについて試みた。前者では、Yb 系の価数揺動近似結晶の Yb を Eu に置換することを試みた。後者では、常圧で 2 価と整数価数をとる Eu 系近似結晶に圧力を加えることにより、Eu 価数を 2 価と 3 価の間の中間価数に変化させるものである。Yb 系準結晶・近似結晶では同手法で価数揺動系を創出してきており、この手法を Eu 系にも適用するものである。

Eu 系近似結晶の価数評価は、Eu-L₃ 吸収端 (6.97 keV) 近傍の X 線吸収分光測定によって行った。圧力下の測定では、試料をダイヤモンドアンビルセルで加圧し、アンビルのダイヤモンドを X 線の窓として吸収分光測定を行った。但し、従来行ってきた Yb 系の試料に対する Yb-L₃ 吸収端 (8.94 keV) 近傍の X 線吸収分光測定に比べて、X 線のエネルギーが低くアンビルを透過しにくいなどの問題があるため、ダイヤモンドアンビルセルおよび測定光学系の環境整備を行い、Eu 系に対しても高圧下で常圧と遜色のない精度の X 線吸収分光測定を実施できるようにした。

これら Eu 系で整備した技術を Yb 系にも利用し、Yb 系の新規価数揺動準結晶・近似結晶の探索も併せて行った。また、必要に応じて、低温での価数評価を行い、どのような価数揺動状態であるかの特徴付けを行った。

4. 研究成果

Eu 系では後述のように期待されたような結果が得られなかった一方で、Eu 系の計測で培った微量試料に対しても価数評価を可能とする技術を Yb 系に適用することにより、新たな価数揺動準結晶および近似結晶の発見に至った。

我々は Au-Sn-Yb 準結晶に着目し、Yb 価数の評価を行ったところ、2.18 価と価数揺動状態であることを明らかにした (図 1)。Au-Al-Yb 準結晶に続く 2 例目の常圧で価数揺動状態の準結晶の発見である。Yb 価数が温度に対して低温まで変化しないことなどから、電子状態が遍歴性の高いフェルミ液体的であることも示唆された。これは、Au-Al-Yb 準結晶が量子臨界点直上に位置し、局在性の強い電子状態であることと対照的であり、タイプの異なる価数揺動準結晶が新たに見出されたものと云える。加えて、Au-Sn-Yb 2/1 近似結晶についても 2.27 価と価数揺動状態であることを明らかにした (図 1)。さらに、価数揺動状態の準結晶の構造安定性についても検討を行い、準結晶の形成で重要な指標となる構成元素の原子半径比および一原子当たりの伝導電子数について、その両者が適正値を取ろうとする作用の結果、Yb が中間価数状態となっていることを示した。

Eu 系近似結晶については、例えば、上記 Yb 系の類推からは、Au-Sn-Eu 近似結晶も価数揺動状態であることが期待されるが、価数評価を行ったところ Eu は 2 価であり、価数揺動状態は形成されていなかった。さらに 11.3 GPa までの加圧を行ったところ、常圧の 2 価から 2.1 価へと価数増加を起こし、整数価数の 2 価付近ではあるものの、中間価数状態の形成が実現された (図 2)。しかし、価数変化は加圧に対して僅かではあるが連続的であり、期待されたような価数転移や敏感な変化は測定圧力範囲内では見られなかった。

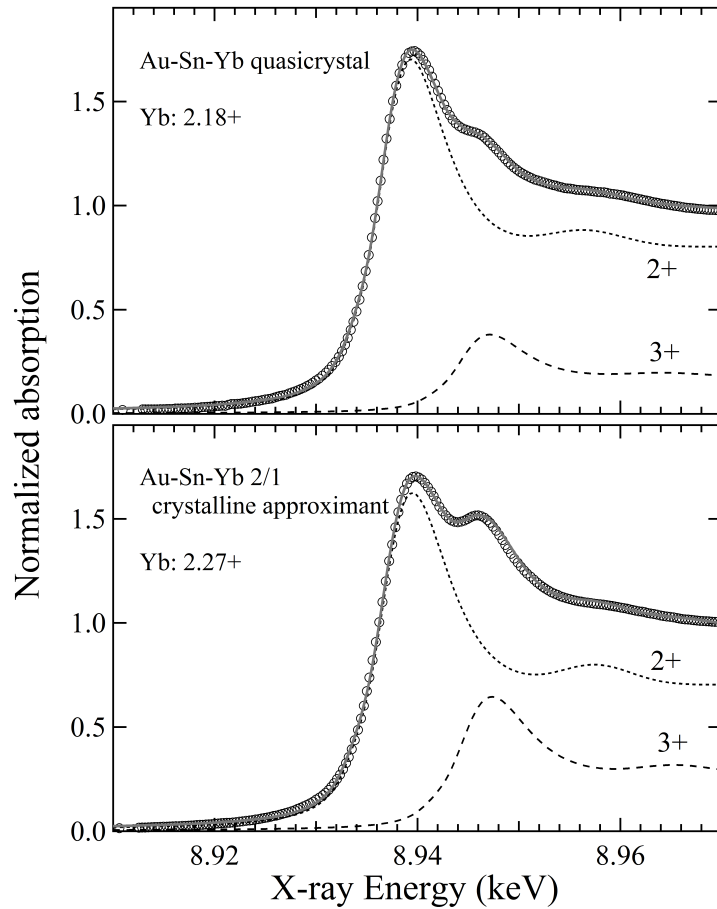


図1. Au-Sn-Yb 準結晶(上)と 2/1 近似結晶(下)の Yb-L₃ 端 X 線吸収分光スペクトル。どちらのスペクトルにも 2 価成分と 3 価成分の両方が現れており、ダブルピーク構造を形成している。Yb 価数は 2 つの成分の強度比から算出される。

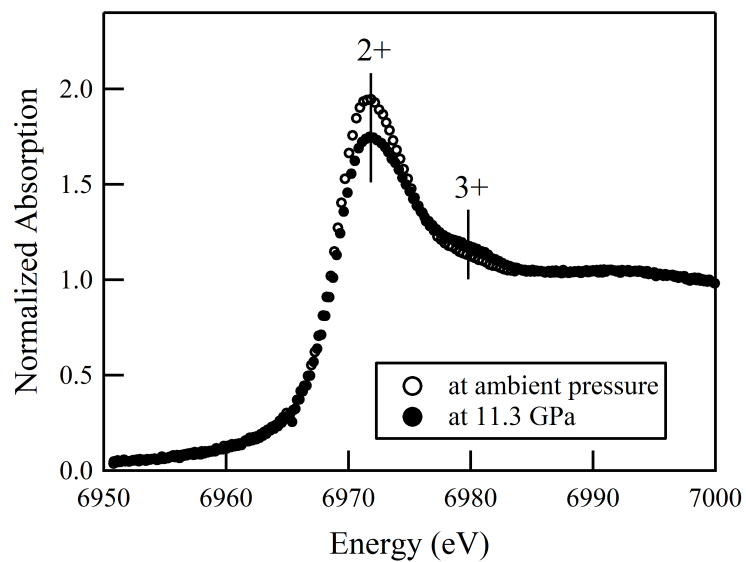


図2. Au-Sn-Eu 近似結晶について常圧(○)および 11.3 GPa(●)で得られた Eu-L₃ 吸収端近傍の吸収スペクトル。常圧では 2 価成分のみだが、11.3 GPa では 2 価成分が減少し、3 価成分が現れている。

5. 主な発表論文等

「主な論文発表」

- “Formation of Intermediate Valence Icosahedral Quasicrystal in Au-Sn-Yb system”, Tsunetomo Yamada, Yoko Nakamura, Tetsu Watanuki, Akihiko Machida, Masaichiro Mizumaki, Kiyofumi Nitta, Akira Sato, Yoshitaka Matsushita, An-Pang Tsai, Inorganic Chemistry (in press) 査読有

「招待講演」

- “Intermediate-valence Yb-based quasicrystals and approximants”, Tetsu. Watanuki, Toyota RIKEN International Workshop 2015 on Strongly Correlated Electron Systems: Open Space between Heavy Fermions and Quasi-crystals (2015)
- 「中間価数状態を持つ Yb 系準結晶の実現」、綿貫 徹、日本物理学会第 71 回年次大会 シンポジウム「f 電子系準結晶及び近似結晶の最近の展開」(2016)
- 「価数揺動準結晶の実現」、綿貫 徹、東北大学多元物質科学研究所第 9 回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム (2016)

[雑誌論文] (計 3 件 査読有)

[学会発表] (計 6 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 町田晃彦、蔡安邦、山田庸公

ローマ字氏名: Akihiko MACHIDA, An-Pang TSAI, Tsunetomo YAMADA

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。