

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540386

研究課題名(和文) イッテルビウム合金準結晶を用いた準周期価数揺動系の低温状態の研究

研究課題名(英文) Low temperature study of intermediate-valence Yb-based quasicrystals

研究代表者

綿貫 徹 (Watanuki, Tetsu)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：30343932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Yb系価数揺動準結晶の低温状態の研究を行った。まず、価数揺動準結晶を世界で初めて発見した。X線吸収分光測定によりYb-Au-Al準結晶のYb価数が2.61+であり、2価と3価の間の価数揺動状態のYbが準周期配列した系が実現していることを示した。この準結晶が低温においては、非フェルミ液体的ふるまいという特異な性質を示すことを明らかにした。つまり、圧力や磁場の制御なしに丁度量子臨界点上に位置していることを示した。Yb価数状態は一樣ではなく、2つの異なる価数のYbサイトが存在することも示した。

研究成果の概要(英文)：A quasiperiodic intermediate-valence system is realized in an icosahedral Yb-Au-Al quasicrystal. X-ray absorption spectroscopy indicates that quasiperiodically arranged Yb ions assume a mean valence of 2.61, between a divalent state and a trivalent one. At temperatures below 10 K, specific heat and magnetization measurements reveal non-Fermi-liquid behavior in this quasicrystal without either doping, pressure, or field tuning. Additionally, a heterogeneous valence state is likely to be realized.

研究分野：固体物理

キーワード：金属 準結晶 量子臨界現象 価数揺動 X線吸収分光

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、周期系にはない新奇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で実現されている一方で、電荷自由度を持つ準周期系は、その実現には至っていなかった。

しかし、本研究に先立ち我々は、Yb-Cd 正 20 面体型準結晶などの Yb 合金系準結晶に高圧力を加えることにより、準周期配列する Yb が 2 価と 3 価との中間価数である価数揺動状態をとる系を作り出した[1, 2]。つまり、電荷自由度を持つ準周期系の作製に成功した。

この電荷自由度を持つ準周期系が低温においてどのような状態をとるかは大変興味深い。特に、並進対称のない準周期系ではフェルミ液体状態を取りにくく、低温では電荷の動きが凍結した状態、例えば、準周期電荷秩序や電荷ガラスといった新奇な電荷状態の出現が期待された。

2. 研究の目的

(1) 価数揺動準結晶の探索

Yb 系価数揺動準結晶の探索を行なう。従来我々が行ってきた高圧利用による価数揺動状態の創製のみならず、常圧でも価数揺動状態をとる準結晶の発見を目指す。

(2) 価数揺動準結晶の低温状態の研究

電荷自由度を持つ準周期系において、電子系の自由度が低温になるに従ってどのような凍結に向かうのかを明らかにする。準周期電荷秩序や電荷ガラスといった電荷秩序が現れるのか、或いは、秩序化しにくく、且つ、フェルミ液体状態を取りにくい準結晶であることから、揺らぎが残り続ける非フェルミ液体状態をとるのかを明らかにする。

(3) 準結晶中の Yb 価数状態の決定

価数揺動準結晶において、Yb 価数状態がどのサイトも一様なのか、或いは、サイトによって異なるヘテロバレンス状態をとっているのかを明らかにする。Yb 系正 20 面体型準結晶において、局所構造の異なる 2 つの Yb サイトが存在する。両者で価数状態に違いがあるのかを明らかにする。

(4) 低温状態に対する価数揺らぎの関与の調査

価数揺動準結晶の低温物性に価数揺らぎが関与しているか否かを決定する。

(5) 価数揺動準結晶の価数範囲の拡大

価数揺動準結晶における Yb 価数範囲を拡大し、4f 電子系が遍歴的である 2 価状態から局所的な 3 価状態までの様々な価数状態の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) X線吸収分光法による Yb 価数評価

Yb 系準結晶について、Yb-L3 吸収端近傍の X 線吸収分光測定を大型放射光施設 SPring-8 で行なった。吸収スペクトルから Yb 価数評価を行い、常温常圧において Yb の価数揺動状態が実現されているか否かを決定した。

(2) 価数揺動準結晶の低温物性測定

Yb 系価数揺動準結晶について、低温における帯磁率および比熱、電気抵抗の温度依存性を決定した。

(3) 近似結晶との比較による準結晶の Yb 価数状態評価

準結晶の Yb 価数状態を割り出すため、近似結晶との比較を行った。近似結晶は準結晶と同一の原子クラスターで構成された周期系である。両者の価数および格子体積の温度依存性を、SPring-8 での X 線吸収分光測定および X 線回折測定で決定し、その差異から準結晶の Yb 価数状態を割出した。

(4) 量子臨界点近傍、低温磁場下での Yb 価数評価

Yb 系価数揺動準結晶について、低温磁場下での Yb 価数評価を、SPring-8 での X 線吸収分光測定により行なった。価数値の相対精度が 1/1000 以下の高精度測定を実施した。

(5) 高圧力利用による Yb 価数範囲の拡大

Yb 系価数揺動準結晶に高圧力を加えることにより、3 価に近い価数領域を実現させる。圧力発生はダイヤモンドアンビルセルで行ない、高圧下の価数評価は SPring-8 での X 線吸収分光測定によって行なった。

4. 研究成果

(1) 価数揺動準結晶の発見

Yb-Au-Al 準結晶の Yb が価数揺動状態であることを発見した。Yb 価数が 2.61+と、2 価と 3 価の間の価数状態をとることを明らかにした(図 1)。

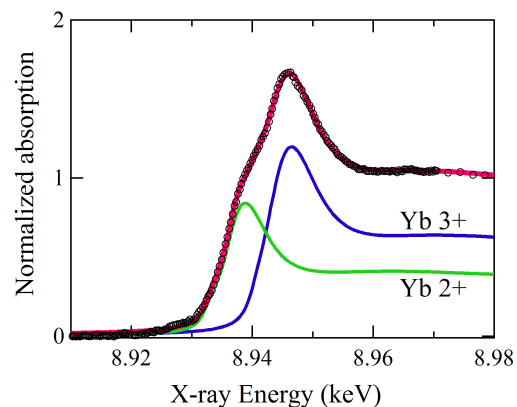


図 1 Yb-Au-Al 準結晶の X 線吸収分光スペクトル

常圧で価数揺動状態をとる準結晶として世

界初の例となった。対応する周期系である Yb-Au-Al 近似結晶も価数揺動系であることを明らかにした (Yb 価数 : 2.80+)。

(2) 非フェルミ液体状態の出現

Yb-Au-Al 準結晶が低温で非フェルミ液体的振舞いという特異な性質を示すことを明らかにした。0.38K に至る低温においても電子比熱係数 (電子系比熱/温度) および帯磁率が冷却とともに発散し続けるといった異常の振舞いを見出した (図 2)。電気抵抗は低温まで温度に対して線形の変化を示した。これらは、この準結晶が、磁場や圧力の制御なしに丁度量子臨界点上に位置し、スピン揺らぎが極低温まで発達し続けることを示した結果である。

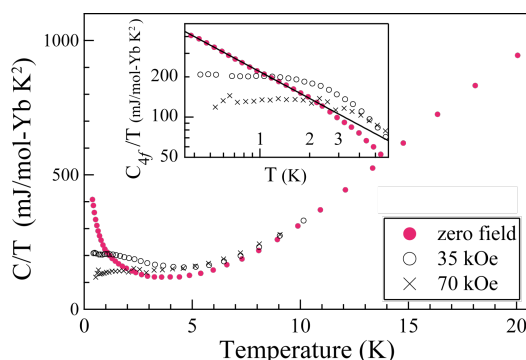


図 2 Yb-Au-Al 準結晶の比熱の温度依存性

(3) Yb-Au-Al 準結晶におけるヘテロバレンス状態

Yb-Au-Al 準結晶の Yb サイトの約 3 割が 2 価に近い状態であり、量子臨界現象に関与しない成分であることを示した。対応する周期系である Yb-Au-Al 近似結晶は一様価数の価数揺動系であるが、同じ特性温度を持つ Yb の密度が準結晶の方が約 3 割少ないことを明らかにした。温度範囲 5-300K における価数の温度依存性および格子体積の温度依存性測定から特性温度およびそれに関わる Yb の数密度を割出し結論付けた。量子臨界現象に関与する Yb サイトは原子クラスター内に位置し、関与しないサイトはクラスター間に位置することが示唆された。また、ヘテロバレンス状態を考えることにより、準結晶が近似結晶よりも Yb 価数が低いことや Yb の局在モーメントが小さい値をとることが説明できた。

(4) 量子臨界現象に対する価数揺らぎの関与

非フェルミ液体的ふるまいという量子臨界現象が、Yb の価数揺らぎに起因することを示した。温度 2K、磁場 10T までの低温磁場下で Yb 価数の精密評価を行い、価数揺らぎの理論で予想された異常を検出した。通常、磁場印加により磁性を持つ 3 価成分が増加す

るが、逆行する振舞いがゼロ磁場近傍で現れ、この異常は昇温とともに消失した。これらの振舞いは価数揺らぎの理論 [3] と合致するものである。

(5) 強相関領域の価数状態の実現

Yb が 3 価に近い状態、つまり、強相関領域で局在的性の高い状態の Yb 系準周期系を高圧力利用により実現させた。Yb-Au-Al 準結晶に 32 万気圧までの加圧を行なうことにより、常圧価数 2.61+ から 2.98+ とほぼ 3 価にまで価数増加をさせた。これまで、Yb-Cd-Mg 準結晶を 58 万気圧まで加圧することにより、常圧の 2 価から 2.71+ まで価数増加させている [2]。この 2 つを併せて、4f 電子系が遍歴的な 2 価から局在的な 3 価までの間の価数状態を準結晶において実現させることができた。

<引用文献>

D. Kawana and T. Watanuki et al., Intermediate-valence quasicrystal of a Cd-Yb alloy under pressure, *Physical Review B*, Vol. 81, 2010, 0220202(R)

T. Watanuki et al., Pressure-induced formation of intermediate-valence quasicrystalline system in a Cd-Mg-Yb alloy, *Physical Review B*, Vol. 84, 2011, 054207

S. Watanabe and K. Miyake, Quantum valence criticality as an origin of unconventional critical phenomena, *Physical Review Letters*, Vol. 105, 2010, 186403

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

T. Watanuki, S. Kashimoto, T. Ishimasa, A. Machida, S. Yamamoto, Y. Tanaka, M. Mizumaki, N. Kawamura, S. Watanabe, Thermal expansion of a Au-Al-Yb intermediate valence quasicrystal, *Solid State Communications*, 査読有, Vol. 211, 2015, 19-22, DOI:10.1016/j.ssc.2015.03.008

T. Watanuki, S. Kashimoto, D. Kawana, T. Yamazaki, A. Machida, Y. Tanaka, T. J. Sato, Intermediate-valence icosahedral Au-Al-Yb quasicrystal, *Physical Review B*, 査読有, Vol. 86, 2012, 094201(1-6)

綿貫 徹、川名 大地、町田 晃彦、蔡 安邦、中間価数状態を持つ Yb 系準結晶の実現、放射光、査読有、25 巻、2012、176-183

[学会発表](計 12 件)

綿貫 徹、中間価数 Yb 系近似結晶の価数の温度依存性、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 22 日、早稲田大学(東京都新宿区)

綿貫 徹、Yb-Au-Al 準結晶の低温における Yb 価数の磁場依存性、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 10 日、中部大学(愛知県春日井市)

T. Watanuki、Intermediate-valence Yb-based quasicrystals and approximants、23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography、2014 年 8 月 5 日~12 日、Montreal (Canada)

綿貫 徹、中間価数準結晶 Au-Al-Yb の Yb 価数の圧力依存性、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 30 日、東海大学(神奈川県平塚市)

綿貫 徹、中間価数準結晶 Au-Al-Yb の熱膨張、第 18 回準結晶研究会、2013 年 12 月 17 日、東京理科大学(東京都葛飾区)

綿貫 徹、価数揺動準結晶 Au-Al-Yb の価数の圧力依存性、第 54 回高圧討論会、2013 年 11 月 14 日、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市)

綿貫 徹、中間価数準結晶 Au-Al-Yb の熱膨張、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 26 日、徳島大学(徳島県徳島市)

綿貫 徹、Au-Al-Yb 中間価数系準結晶、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 29 日、広島大学(広島県東広島市)

T. Watanuki、Intermediate-valence Yb-based quasicrystals、JAEA Synchrotron Radiation Research Symposium "Magnetism in Quantum Beam Science"(招待講演)、2013 年 3 月 12 日、SPring-8、Sayo Hyogo (Japan)

綿貫 徹、Au-Al-Yb 中間価数系準結晶、第 17 回準結晶研究会、2012 年 12 月 19 日、近畿大学(大阪府東大阪市)

綿貫 徹、中間価数 Yb 系準結晶の価数決定と物性測定、第 53 回高圧討論会、2012 年 11 月 8 日、大阪大学(大阪府豊中市)

T. Watanuki、Intermediate-valence Yb-based quasicrystals、IUCr Commission on High Pressure 2012 Meeting "Advances in Crystallography

at High Pressures" & International Symposium of the Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency、2012 年 9 月 25 日、Mito Ibaragi (Japan)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

綿貫 徹 (WATANUKI, Tetsu)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹
研究者番号：30343932

(3) 連携研究者

石政 勉 (Ishimasa, Tsutomu)
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号：10135270

蔡 安邦 (Tsai, AnPang)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：90225681