

令和 4 年 9 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03715

研究課題名(和文) 価数揺動を利用したTsai型クラスターの磁性制御

研究課題名(英文) Controlling the magnetism of intermediate-valence Tsai-type clusters

研究代表者

井村 敬一郎 (Imura, Keiichiro)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：10444374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Tsai型クラスターと呼ばれる原子集団を構成要素に持つ、準結晶・近似結晶の電子状態と磁性について調べた。外部圧力や元素置換を施すことにより、Tsai型クラスターのサイズを変化させることで、クラスター中の希土類イオンの価数状態が急激に変化する、特徴的なサイズを明らかにした。また、その臨界サイズにおいて、磁化率が温度に対して暴発散する事を明らかにした。これにより、イオン価数の揺らぎと、特異な磁気的特性に強い関連性があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、強相関電子系の知見をベースに、希土類イオンを含む準結晶・近似結晶における電子状態と磁気特性を調べることで、価数揺らぎと量子臨界現象の関連について明らかにしたものである。その結果、準結晶が外部パラメータに対して強固な量子臨界性を示す事を明らかにした。本成果は、従来の周期結晶における考え方とは異なる概念を構築するものであり、新たな研究領域を確立できる学術的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have investigated the electronic structure and magnetic properties of quasicrystals and approximant crystals whose constituents are atomic clusters called Tsai-type clusters. By changing the size of Tsai-type clusters by applying external pressure or elemental substitutions, we have revealed a characteristic lattice parameter at which the mean-valence of the rare-earth ions in the cluster changes abruptly. We also found that the magnetic susceptibility diverges power-divergently with temperature at the critical lattice constant. This result indicates that there is a strong relationship between the fluctuation of the mean-valence and the unique magnetic properties.

研究分野：強相関電子物性

キーワード：価数揺動 準結晶 近似結晶 発光分光

1. 研究開始当初の背景

近代以降、我々は物質の源を追求するために、研究対象を身近な物質から原子・分子、原子核、素粒子へとミクロなサイズの世界へと進めた。これらの成果は、自然の階層秩序を明らかにした一方、各階層間における物質観の違いを際立たせる結果となった。例えば、我々の身近にあるマクロな磁石や超伝導といった相転移現象は、 10^{23} 個程度の原子による協力現象の結果であり、原子1個の性質を理解しても説明はできない。一方、100 個程度の原子で構成される「クラスター」は、これらミクロとマクロの世界をつなげ、我々に新たな物質観をもたらし得る物質群である。興味深いことに、クラスターの物性は、元素ドーピングによって大きく変わる。例えば、絶縁体であるバックミンスター型フラーレン (C_{60}) に対してアルカリ金属をドーピングすると (K_3C_{60}) 超伝導体になることが知られている。クラスターへのドーピング元素の選択は、新規材料開発の為の基本方針である一方で、ドーピング可能な元素に制限があるなど、連続的にマクロ物性をコントロールすることが困難であるというデメリットを持つ。

1984 年にシェヒトマンらによって発見された準結晶 (および近似結晶) も、複雑なクラスターによって構成されている。ここで準結晶とは、鋭い回折スポットを示す一方で並進対称性を持たず (準周期性)、通常の結晶には許されない回転対称性を持つ広義の結晶である。一方、近似結晶とは、準結晶と同一のクラスターが周期配列したものをいう。本研究で着目する Au-Al-Yb 準結晶・近似結晶は「Tsai 型クラスター」と呼ばれる、複数の多面体が入れ子状に重なり合っているクラスターによって構成されている。このうち、正 20 面体シェルを構成する希土類元素が、非整数の価数状態 (価数揺動状態) にあることが知られ、それらの電子状態の解明が進められている。

価数揺動の起源は、局在する 4f 電子と遍歴する伝導電子の混成であり、「重い電子系結晶」を形成する基本的メカニズムである。希土類の種類によっては、価数状態によって磁気的性質も異なり (例えば Yb^{2+} は非磁性であるが、 Yb^{3+} は磁性を持つ)、長年の研究により、圧力の印加によって電子状態が変わりうることが良く知られている。価数揺動準結晶 Au-Al-Yb は、磁化率の冪発散といった、非従来型量子臨界現象を示す系として近年注目されている。「価数揺動」と「準周期性」は、この系の特異な物性の起源を解明するための重要なキーワードとして広く認識されつつあるが、未だその詳細は明らかになっていない。

2. 研究の目的

上述した研究背景を踏まえ、本研究課題では特に以下の 2 点に着目する。

- ① クラスターサイズを外部パラメータ制御により連続チューニングし、ミクロな電子状態の変化を明らかにする。特にクラスターを構成する希土類元素の価数変化に着目する。
- ② それに伴い、マクロな磁気的性質がどのように変化するかを明らかにする。特に量子臨界現象 (磁化率の発散など) と、どのような関連があるかを詳細に調べる。

3. 研究の方法

アーク溶融法にて育成された Au-Al-Yb, Au-Ga-Yb 準結晶・近似結晶、およびこれらの部分置換系である (Au, Cu)-(Al, Ga)-Yb 系に対して、Yb イオンの価数測定および磁気特性を調べた。価数評価においては、SPring-8 の非弾性エックス線散乱ビームライン BL12XU を利用し、高エネルギー分解能蛍光検出型エックス線吸収スペクトル測定 (HERFD-XAS) を、常圧および高圧下において行った。圧力の発生には、He ガス加圧型のダイヤモンドアンビルセルを利用した。磁気特性の評価においては、磁気特性測定システム MPMS を用い、一様磁化率の温度依存性を調べた。高圧下における格子定数は、SPring-8 の BL12B2 を利用したエックス線回折法により評価した。

4. 研究成果

図 1(a) (b) は、300 K において測定された $(Au_{1-x}Cu_x)-(Al_{1-y}Ga_y)-Yb$ と、複数の Au/Ga 組成比を持つ Au-Ga-Yb 準結晶の HERFD-XAS である。吸収スペクトル中の 8938 eV のピークは Yb^{2+} の吸収端、8945 eV のピークは Yb^{3+} の吸収端にそれぞれ対応する。全てのスペクトルはダブルピーク構造を形成していることから、Yb イオンが 2 価と 3 価の中間状態 (価数揺動状態)

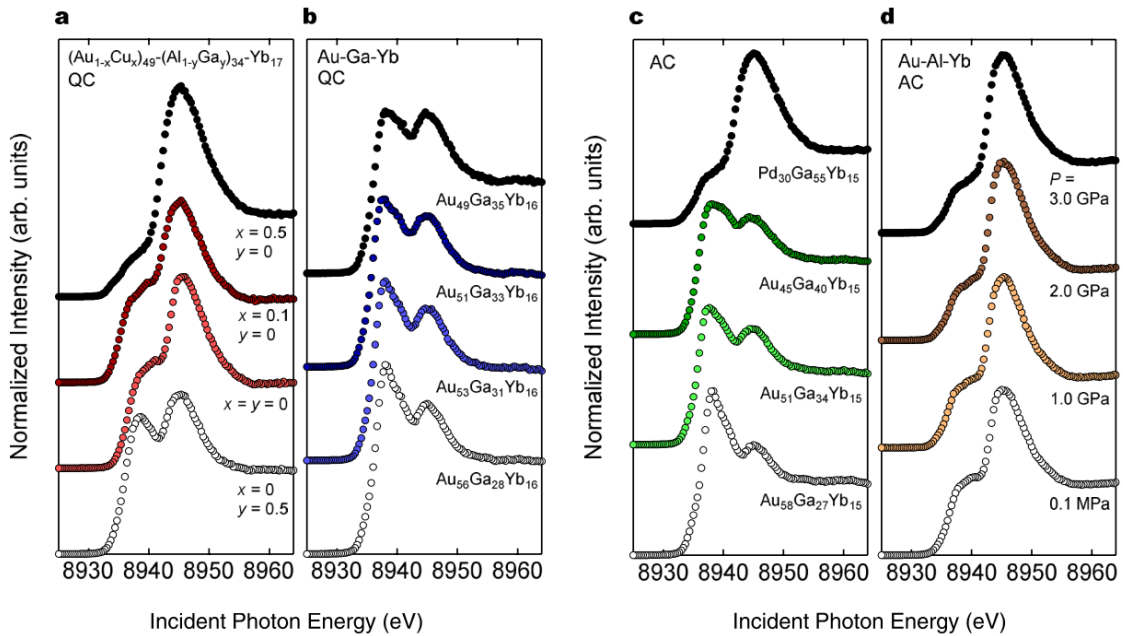


図 1: (a, b) Yb 系準結晶, (c, d) 近似結晶における HERFD-XAS. 元素組成や外部圧力の制御により, スペクトル形状は大きく変化する.

にある事が分かる. スペクトル形状は試料によって異なり, Yb イオンの平均価数が様々な値をとる事が分かる. 同様に, 図 1(c) (d)に示した近似結晶についても, ダブルピーク構造を持つ. この様なスペクトル形状の変化は, 重い電子系に対する圧力効果 (体積の収縮に伴い, 4f 電子と伝導電子の混成強度を変化させること) においてもしばしば見られる. これらの比較から, Yb 系準結晶・近似結晶においても, 組成制御による体積変化を通して, 4f 電子と伝導電子の混成強度が変化したことを示唆している.

図 2 (a)は, HERFD-XAS から評価された, 様々な準結晶における Yb 平均価数 ν を, 6 次元格子定数に対してプロットしたものである. 興味深いことに, 全てのデータ点は一つのカーブ上に乗っているように見える. 格子定数を 0.7443 nm 程度まで増大させると, ν は 3 価から 2.8 価程度まで徐々に減少する. ここで 0.7443 nm は, Au-Al-Yb 準結晶の 6 次元格子定数に対応する. 更に格子定数を増大させると, ν は 2.5 価程度まで急減した後, Yb²⁺である Cd-Yb の格子定数に連続的に近づく. ここで注目したいのは, 臨界格子定数 0.7443 nm において, 価数の変化率 $d\nu/da$ が不連続に変化する事である. このことは, 臨界格子定数において, 価数揺らぎが発散的に増大していることを意味している.

図 2 (b)に, Yb 系近似結晶における結果を示す. 図中の破線で示す通り, 準結晶と同じカーブを描き, 臨界格子定数 1.4424 nm において, 同様の価数異常が現れる. ここで 1.4424 nm は, 2 GPa の圧力下における Au-Al-Yb 近似結晶に対応する. これらの $\nu(a)$ 特性は, Tsai 型準結晶・近似結晶に共通して見られることから, 準周期性・周期性の違いに依らず, 個々の系を構成している共通要素である Tsai 型クラスターの性質に起因していることを強く示唆している.

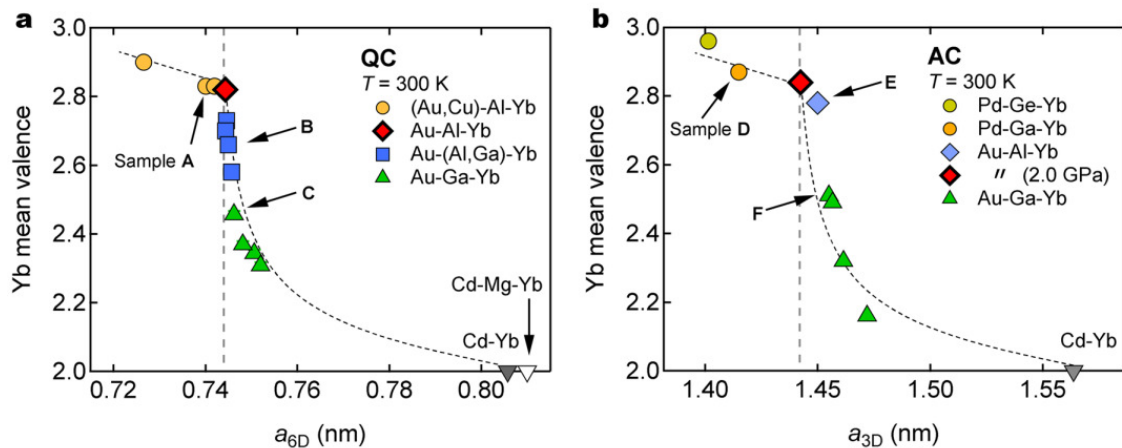


図 2: (a) 準結晶 (b) 近似結晶における Yb 平均価数の格子定数依存性. 縦の破線は, 価数異常が現れる臨界格子定数を示す.

元素組成比，外部圧力によって格子定数を制御した結果，Tsai 型クラスター中の Yb イオンの平均価数が，特異な振る舞いを示す事を見てきた．次にこうしたミクロな電子状態が，マクロな磁性とどのように関連しているかについて述べる．図 3 に，臨界格子定数近傍に位置する試料に対する逆磁化率の温度依存性を示す．図中の試料番号 (A, C, D, E) は，図 2 中における試料番号にそれぞれ対応しており，図 3(c)の試料は，図 2(b)の赤色の四角点で示された，臨界格子定数に位置する 2GPa における Au-Al-Yb 近似結晶である．

図 3(a)を見ると，いずれの試料についても逆磁化率が原点に外挿される．このことは，磁化率が絶対零度に向かって発散することを意味し，量子臨界現象が発現していることが分かる．常圧および 1.5 GPa 程度までの圧力下における Au-Al-Yb 準結晶が，圧力に対して強固な量子臨界性を示す事が知られていることから，外部圧力に加えて，組成置換に対しても強固な性質を持つことが明らかとなった．通常の周期結晶においては，このような現象の報告例は無く，準周期系特有の現象であると推察される．

一方，図 3(b)に示す近似結晶 D と E 及び，図 3(c)に示す圧力下の Au-Al-Yb 近似結晶を見ると，臨界格子定数に位置する試料のみが，量子臨界現象を示す事が分かる．このことから，Au-Al-Yb 系に見られる量子臨界現象は，臨界価数揺らぎを起源に持つことが実験的に明らかとなった．

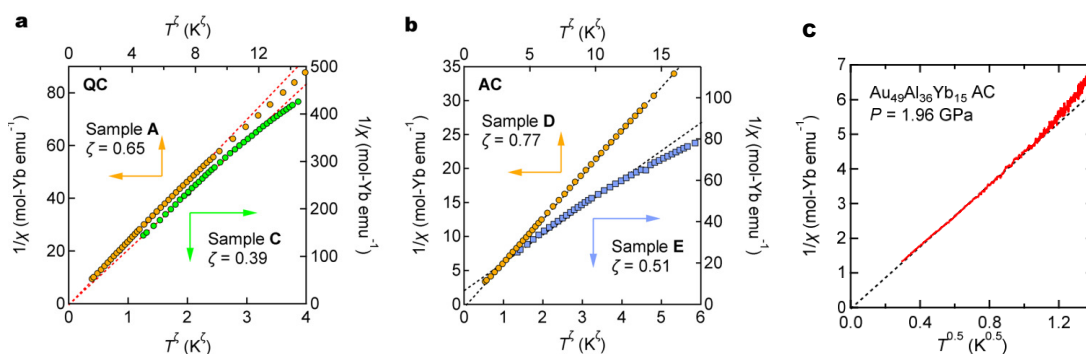


図 3: (a) 準結晶，(b, c) 近似結晶における逆磁化率の温度依存性．図中の原点への外挿は，一様磁化率が絶対零度に向かって発散する事を意味する．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Imura Keiichiro, Yamaoka Hitoshi, Yokota Shinjiro, Sakamoto Kazushi, Yamamoto Yoshiya, Kawai Takuma, Namba Keisuke, Hirokawa Shinnosuke, Deguchi Kazuhiko, Hiraoka Nozomu, Ishii Hirofumi, Mizuki Jun'ichiro, Ishimasa Tsutomu, Sato Noriaki K.	4. 巻 10
2. 論文標題 Concomitant singularities of Yb-valence and magnetism at a critical lattice parameter of icosahedral quasicrystals and approximants	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-74124-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Mazzone D.G., Dzero M., Abeykoon AM.M., Yamaoka H., Ishii H., Hiraoka N., Rueff J.-P., Ablett J.M., Imura K., Suzuki H.S., Hancock J.N., Jarrige I.	4. 巻 124
2. 論文標題 Kondo-Induced Giant Isotropic Negative Thermal Expansion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 125701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.125701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sawano Takuya, Shiino Takayuki, Imura Keiichiro, Deguchi Kazuhiko, Ohhashi Satoshi, Tsai An-Pang, Sato Noriaki K.	4. 巻 89
2. 論文標題 Local Quantum Fluctuations in Kondo Quasicrystal Approximant $Ag?In?(CexY1?x)$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 014703 ~ 014703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.014703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 佐藤憲昭、出口和彦、井村敬一郎	4. 巻 74
2. 論文標題 準結晶における強相関効果の発見—数学を具現化する物質で見つかった非従来型量子臨界現象	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 774-779
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11316/butsuri.74.11_774	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐藤憲昭・出口和彦・井村敬一郎	4. 巻 56
2. 論文標題 準結晶における電子相関効果 重いフェルミ液体と非フェルミ液体そして超伝導	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 611-620
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 井村敬一郎
2. 発表標題 Zn-Au-Yb近似結晶における価数クロスオーバー
3. 学会等名 第25回準結晶研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Imura
2. 発表標題 Valence instability and quantum criticality in Yb-based quasicrystals and approximant crystals
3. 学会等名 Interdisciplinary Symposium for Quasicrystals and Strongly Correlated Electron Systems (QSC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. K. Sato, T. Shiino, K. Imura, K. Deguchi, T. Ishimasa, A. P. Tsai
2. 発表標題 Strong electron correlation effects in Yb- and Ce-based quasicrystals and approximant crystals
3. 学会等名 14th International Conference on Quasicrystals (ICQ14) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井村敬一郎, 米山祐樹, 安藤秀行, 出口和彦, 山岡人志, 平岡望, 石井啓文, 石政勉, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Zn-Au-Yb準結晶・近似結晶における価数揺動と磁性
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 名古屋大学
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井村 敬一郎, 米山 祐樹, 安藤 秀行, 出口 和彦, 山岡 人志, 平岡 望, 石井 啓文, 石政 勉, 佐藤 憲昭
2. 発表標題 Magnetic property of mixed-valence Yb-based quasicrystals and approximant crystals
3. 学会等名 第24回準結晶研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井村敬一郎, 米山祐樹, 出口和彦, 石政勉, 佐藤憲昭
2. 発表標題 Tsai型クラスター構造を持つZn-Au-Yb準結晶及び近似結晶の磁性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋期大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>1000億分の1メートルの違いが物質の性質を劇的に変える！～正20面体クラスターの新機能を発見～ http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20201019_sci1.pdf 1000億分の1メートルの違いが物質の性質を劇的に変える！～正20面体クラスターの新機能を発見～ https://research-er.jp/articles/view/93151 美しき数学モデルが魅せる準結晶の不思議な性質 https://academist-cf.com/journal/?p=15430</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------