

中間価数状態を持つ Yb 系準結晶の実現

綿貫 徹

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

川名大地

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
現所属) 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

町田晃彦

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

蔡 安邦

東北大学 多元物質科学研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

要旨

高圧力を利用して中間価数状態の Yb 系準結晶を創り出した。これは、準周期格子の各格子点上に電荷自由度を持つという新しいタイプの準周期系である。我々は、Yb 系準結晶を加圧しながら放射光 X 線吸収分光実験を行なうことにより、準周期配列する Yb が常圧の 2 価状態から高圧下では 2 価・3 価の中間価数状態に変化することを実証した。Cd-Yb 正 20 面体型準結晶においては、31.7 GPa までの加圧により Yb 価数は 2.33 価まで増加し、そこでは準周期系の価数揺動状態が実現した。また、Yb 系では価数を増加させることによって電子相関を強くすることができるため、更なる価数増加を目指して Cd-Mg-Yb 正 20 面体型準結晶を 57.6 GPa まで加圧した。その結果、Yb 価数は 2.71 価に到達し、強相関電子系領域の価数値を示す準周期系を実現させることに成功した。

1. はじめに

準結晶は結晶でもアモルファスでもない第 3 の固体である。周期的ではない自己相似的な原子配列パターンを持ち、結晶では許されない 5 回対称などの回転対称性を示す。昨年、発見者の Shechtman がノーベル化学賞に輝き¹⁾、準結晶は再び注目されはじめている。1984年に Al-Mn の急冷合金として発見された準結晶²⁾は、当初、準安定の特殊な状態と考えられていた。しかし、その後、Al-Cu-Fe 準結晶をはじめとした熱力学安定な準結晶が発見され^{3,4)}、これらが安定条件下で「準」結晶成長を示したことにより (Fig. 1)、準結晶は結晶と同じく状態相図上に存在するものとして認識されるようになった。2000年に、2 元系の安定準結晶として初めての例となる Cd-Yb 準結晶⁵⁾が発見されてからは、安定準結晶合金の種類は飛躍的に増加し、その数は現在 100 種類を超える⁶⁻⁸⁾。最近では、ナノ粒子コロイド⁹⁾や高分子¹⁰⁾の準結晶も発見されており、準結晶が自然界で普遍的に発生する形態として認識されるようになってきた。分子動力学シミュレーションでも、合金の有効ポテンシャルをダブルウェル型に単純化したモデルを用いて計算機上での準結晶形成に成功している¹¹⁾。シンプルなモデルで形成可能であるということは、それだけ準周期配列が普遍的な存在であることを示し

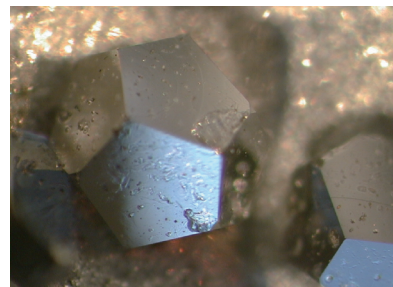


Fig. 1 (Color online) Optical micrograph of a single quasicrystal of Zn-Mg-Dy alloy (Tsai Lab.).

ている。また、Cd-Yb 準結晶については X 線回折法による構造解析で、長年の問題であった準結晶中の原子位置の決定がなされるに至っている¹²⁾。このように、準結晶の発見から今回のノーベル賞に至るまで、その存在に対する認識は次第に確固たるものとなっていった¹⁾。

その一方で、準結晶の物性については理解が思うようには進んでいないのが実情である。勿論、合金系準結晶では多数の実験的研究がなされており、例えば、電気伝導については高抵抗を示し、概ね弱局在モデルで説明できることが分かっている¹³⁻¹⁵⁾。また、Zn-Mg-Ho 準結晶などの磁性元素を含む準結晶^{16,17)}により準周期格子スピン系の研究も行なわれており^{18,19)}、低温においても長距離秩序が見ら

れない一方で、多くの場合でスピングラスが現れるという結果が得られている。これらの傾向は確かに周期系とは異なるものの、それが準周期性に起因するものであると簡単に結論することはできない。電気伝導については、準結晶合金中で多くの場合に存在する化学的配列無秩序（原子位置は決まっているが、元素種にランダムネスがあるタイプの無秩序）の影響が少なからずあるであろう²⁰。また、スピン系については局所的にもフラストレートする配列を含むため、準周期性の寄与を評価することが難しい状況にある²¹。

準周期系の理解を進めていくためには、準周期系の種類を増やしてその特性を突き出しやすくするのが方向性の一つである。準周期電子系の研究対象としては、非磁性元素合金系準結晶による伝導電子準周期格子系と、上述のスピン自由度を持つ準周期系の2つが既に実現されている系として挙げられる²²。そこで、我々は、各格子点で異なる価数状態が許されるような電荷自由度を持つ準周期系を新たに創り出そうと考えた。この電荷自由度の振舞いには格子の幾何学的性質が反映されるであろうし、また、それにより新たな電子状態の出現が期待される。本稿では、Yb系準結晶の加圧を通じて電荷自由度型準周期系を実現させた我々の研究について、その紹介をしたい。放射光は、高圧下における Yb の価数状態を観測する際に活躍する。

2. 電荷自由度を持つ準周期格子系

Fig. 2 のように準周期配列するイオンが異なる価数を取り得る状況を想定しよう。例えば、各格子点で2価・3価のどちらも取ることができ、全体としては2価・3価の割合が一定に保たれているような状況である。このような系は、各格子点での電荷が変動し得るという点で電荷自由度を持つ準周期系と云える。また、電荷が格子点を移り変わる自由度も生じるので、その結果、様々な状態が現れることが考えられる。電荷が格子点を遍歴的に移動する場合

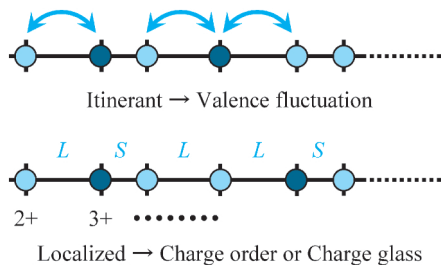


Fig. 2 Schematic illustration of a quasiperiodic lattice that contains a charge degree of freedom. Each lattice point can assume either a divalent form (light blue circles) or a trivalent one (dark blue circles), for example. Typically two kinds of charge motion are possible: an itinerant state and a localized one. “L” and “S” respectively denote the long segment and short one in the so-called Fibonacci chain that is a typical example of a quasiperiodic lattice.

は、いわゆる価数揺動状態が準周期系で生じることになる。このとき、各格子点では2価・3価の中間値の価数をとる。また、電荷の運動が凍結した場合は、各格子点は2価または3価を取り、その配列によって準周期の電荷秩序、或いは、電荷ガラスが生じることになる。いずれの場合もこれまでの準周期系では見られたことのない新しい状態が出現することとなる。

それでは、このような系はどのようにしたら実現できるだろうか。合金系準結晶では希土類元素 (RE) を含むものが Zn-Mg-RE 系¹⁶や Cd-Mg-RE 系¹⁷などで数多く合成されている。希土類イオンは2つの価数状態が混ざった非整数価数状態を取り得るので、これらは電荷自由度を持つ準結晶となる可能性がある。しかしながら、これまでのところいずれの場合も希土類イオンは整数価数値を示し、非整数価数状態をとるものは見つかっていない²³。そこで我々は、高圧力を利用して積極的に価数シフトさせることを考えた。既知の Yb 系準結晶において Yb 価数は2価 ($4f^{14}, J=0$) であるが、一般に、2価の Yb を加圧するとイオン半径の小さな3価の状態 ($4f^{13}, J=7/2$) へ向かって価数シフトを起こす^{24,25} (Fig. 3)。よって、Yb系準結晶を加圧すれば、準周期配列する Yb を2価状態から2価・3価の中間価数状態に変えることができる筈である。更には、2価成分と3価成分の割合を圧力で制御することもできるであろう。

我々は、まず、正確な原子位置決定がなされている Cd-

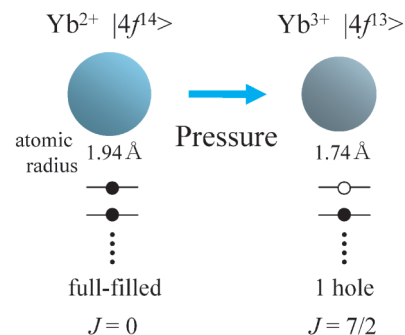


Fig. 3 Schematic illustration of a pressure effect on the Yb valence state.

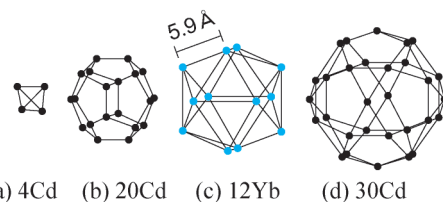


Fig. 4 Successive shells of the Tsai-type atomic cluster in a Cd-Yb icosahedral quasicrystal: (a) 4Cd tetrahedron, (b) 20Cd dodecahedron, (c) 12Yb icosahedron, and (d) 30Cd icosidodecahedron. A Cd-Mg-Yb quasicrystal is obtained by Mg substitution at the Cd sites.

Yb 正20面体型準結晶 ($\text{Cd}_{84}\text{Yb}_{16}$) を対象として選んだ。 Cd -Yb 準結晶の原子配列は、Tsai 型原子クラスター (Fig. 4) が τ^3 スケーリング (黄金比 $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1.618$) に従って空間充填されたものとして表される¹²⁾。Yb はクラスター内では正20面体状に12個のサイトを占めている。また、クラスター充填の隙間にも Yb サイトが存在し、準結晶中におけるクラスター内サイト数と隙間サイト数の比は $69 : 31$ ²⁶⁾ となっている。これら2つを合わせて、全体としては、規則正しい Yb 準周期格子が形成されている。本稿でもう一つ紹介する Cd -Mg-Yb 準結晶も Cd -Yb 準結晶と同型構造であり同様の Yb 準周期格子を持つ²⁷⁾。そして、この準周期配列する Yb を中間価数状態にしようというのが目標である。

3. 高圧下 X 線吸収分光測定

準結晶中の Yb が高圧下で実際に中間価数状態になっているのかは、放射光を用いた高圧下 X 線吸収分光実験によって調べた。加圧にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、Yb L_3 吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを得ることにより Yb の価数測定を行なった。この方法は、X 線をアンビルごと透過させて測定することができ、また、価数を直接的に決定できるため^{24,28)}、高圧下で大変有効な手段である。

測定は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL22XU で行なった。Fig. 5 のように、DAC で加圧した準結晶試料片に単色 X 線を照射して、その透過率を試料前後のイオンチャンバーを用いて計測した。これを、Yb L_3 吸収端 (8.94 keV) 近傍で入射 X 線のエネルギーをスキャンをしながら行なうことにより、XANES スペクトルを得た。測定圧力範囲は、 Cd -Yb 準結晶では 31.7 GPa まで、 Cd -Mg-Yb 準結晶では 57.6 GPa までである。より高圧まで測定した後者では、先端径 0.3 mm のアンビルを用いて、 $40 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 厚の合金試料片をメタノール・エタノール混合溶液の圧力媒体とともに DAC に封入した。その試料中心に $20 \mu\text{m}$ 径の入射光ビームを照射して計測を行なった。圧力はルビー蛍光法で決定した。また、セットアップには BL22XU の DAC 用回折計^{29,30)}を利用しており、検出器を透過 X 線モニター用のイオンチャンバーからイメージングプレートシステムに切替ることによって回折パターンを取得することも可能である。 Cd -Mg-Yb 準結晶については加圧による体積変化が未知だったので、XANES 測定と並行して回折測定も行なった。

以上の測定では、高圧発生および吸収分光測定のどちらも、それぞれの要素技術としては特段工夫の要らない標準的なものを用いている。標準的な手法がそのまま利用できるのは、Yb L_3 吸収端が都合のよいエネルギー領域に位置するからであり、その点で Yb 系は高圧下の価数測定を行なううえで有利な状況にあると云える。他の希土類元素と

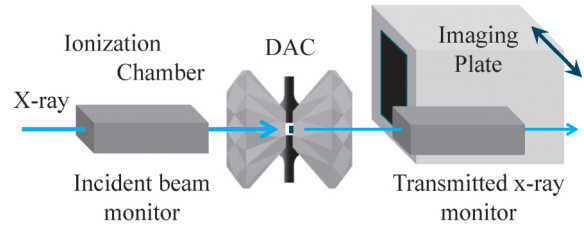


Fig. 5 Schematic illustration of the experimental setup for the x-ray absorption and diffraction measurements under high pressure at SPring-8 BL22XU.

比較してみると、その中では吸収端のエネルギーが高いため、比較的透過力のある X 線を測定に使用できることとなる。そのため、標準的な厚みのアンビルを用いることが可能となる。この実験で用いた 1.5 mm 厚のアンビルの場合、その透過率は対向アンビル 2 つ分で 4 % であるが、この程度の減衰であれば測定上大きな問題とはならない。しかし、例えば、Eu L_3 吸収端 (6.98 keV) の場合では、その透過率は 0.08 % と大きく減衰してしまう。測定には、X 線ビームパスに沿って穴を穿ったアンビルを使用したり、或いは、Be ガスケットを用いてそこから X 線を通すなどの工夫が必要となる。一方、X 線のエネルギーが高くなると、今度はアンビルの単結晶ダイヤモンドによるブラッグ散乱が問題となってくる³¹⁾。エネルギーをスキャン中にブラッグ条件を満たしてしまうと吸収スペクトルは大きく乱れるが、高エネルギー X 線の場合はその頻度が高くなる。この対策を含めて、SPring-8 で行なわれている最近の X 線吸収分光実験の技術開発については、文献 32, 33 が詳しい。

4. 中間価数状態の Yb 系準周期格子の実現

それでは、 Cd -Yb 準結晶について Yb 価数状態の観測結果を紹介する^{34,35)}。Fig. 6 は高圧下における Yb L_3 吸収端 XANES スペクトルである。Fig. 6 (a) に見られるように、常圧では 2 価の成分しか現れていない。しかし、加圧すると 3 価成分が出現し、それが圧力とともに増大していく様子が見てとれる。スペクトルから平均価数値を割出して、その圧力依存性をプロットしたものが Fig. 7 である。Yb 価数は圧力とともに連続的に増加し、最高圧の 31.7 GPa では 2.33 価に達した。つまり、最高圧においては 3 価成分が約 1/3 の割合で混入した系が出来上がったことになる。このようにして、中間価数状態の Yb 系準結晶、即ち、電荷自由度を持つ準周期系を期待通りに実現させることができた。なお、ここで見られた価数変化は可逆的であり、減圧過程でも Fig. 7 と同様の圧力依存性を示す。

さて、この中間価数 Yb 準周期格子において、どの Yb サイトも一様に平均価数値をとっているのであろうか、或いは、サイトによって異なる価数値をとっているのであろうか。結論は、前者のよう価数状態であった³⁴⁾。 Cd -Yb

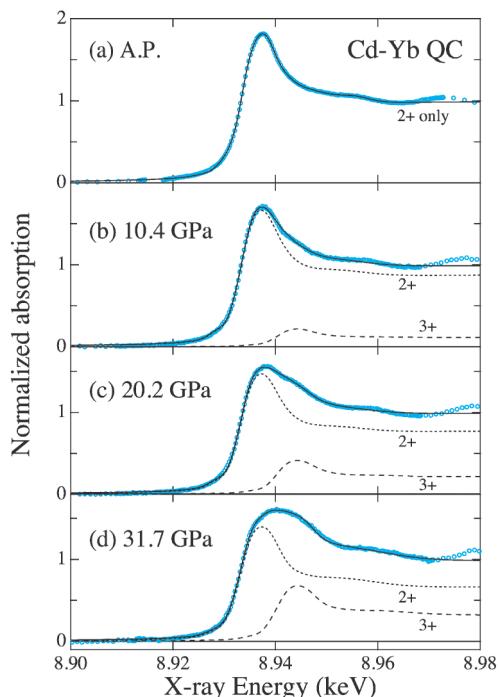


Fig. 6 Normalized Yb L_3 XANES spectra of Cd-Yb quasicrystal at select pressures at room temperature (open circles). Each spectrum is fitted by the sum (solid line) of the divalent (dotted line) and trivalent (dashed line) components.

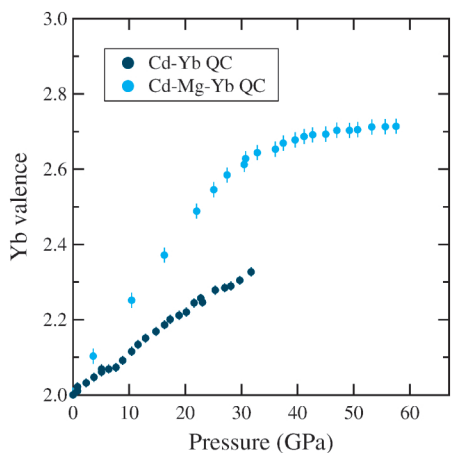


Fig. 7 Pressure dependence of Yb valence in a Cd-Yb quasicrystal (dark blue circles) and that in a Cd-Mg-Yb quasicrystal (light blue circles).

準結晶には、前述のように2種類の局所構造の異なるサイトがあり、更に、局所構造が同一でも結晶学的にはすべてのサイトが非等価であるため、後者の可能性も考えられた。しかし、どのYbサイトもCd原子に取囲まれていることには変わりはなく、且つ、その原子パッキングは稠密であることから、どのサイトのYbも一様にイオン半径が減少して、前者の結果を与えたものと考えられる。この結論に至る詳細は文献34に譲るとして、概要は次の通りである。Cd-Yb準結晶には対応する周期系である近似結晶 Cd_6Yb が存在し、Fig. 4の原子クラスターがbcc配列した

構造をとる¹²⁾。この近似結晶では全てのYbサイトがクラスター内サイトであり、且つ、結晶学的に等価であるため、これを用いてクラスター内サイトのみの寄与を知ることができる。実際に準結晶と同様の測定を行なったところ、Yb価数の圧力依存性が準結晶の場合とほとんど一致するという結果が得られた。この一致が生じるためには、準結晶においてクラスター隙間サイトがクラスター内サイトと同一の価数変化を示さなければならないという結論になる。また、局所構造の違いが価数差を与えていないのであれば、より影響の小さい結晶学的非等価性が効いてくることはない。つまり、この準結晶中のYbは一樣価数状態をとっていると結論される。

これに加えて、Cd-Yb準結晶中のYbが価数揺動状態をとっていることも結論される³⁴⁾。後述のように、一樣価数Yb系における遍歴性・局在性は価数値ではば分類することが可能であり、現在の場合は、電荷の運動が遍歴的な価数揺動状態に分類される。つまり、準周期格子系での価数揺動状態が実現しているのである。ところで、このYb準周期格子系は伝導電子に囲まれているという点で、Fig. 2に示した状況とは異なっており、現在の系の場合はアンダーソンモデルの準周期版に相当する系となっている。よって、Fig. 2では存在しない一樣価数で且つ局在的な場合、つまり、局在磁気モーメントが伝導電子で一部遮蔽されながらも各サイトに存在する状況も起こりえる。

ここで、XANES測定タイムウインドウについて触れておく。一樣価数の価数揺動状態という結論の一方で、XANESスペクトルは2価成分と3価成分の重ね合わせであり、よって、2価のサイトと3価のサイトとがそれぞれ存在するようにもみえる。しかし、XANESにおける光学遷移の素過程はおよそ 10^{-16} secと非常に速いものである。そのため、価数揺動状態についてもそのスナップショットをとることになり、やはり2価成分と3価成分の重ね合わせという結果を与える。つまり、XANES測定は、遍歴・局在に関する情報は与えない一方で、状態如何に関らず価数の平均値を与えるくれる手法であると云える。

5. 中間価数 Yb 準周期系における 価数範囲の拡張

次に我々は、中間価数Yb準周期系の価数範囲を3価に向かってより広げることを目指した。一樣価数状態の中間価数Yb系化合物の場合、価数増加は電子相関の増加に対応する。そこで、価数増加を通じて、強相関電子系となる準周期系を創ろうというのが狙いである。

Fig. 8は、代表的なYb化合物についてYb価数と電子比熱係数の関係をプロットしたものである^{35,36)}。電子比熱係数の大きさは電子相関の強さに対応するので、Fig. 8にみられる価数増加とともに電子比熱係数が増加する様子は、価数増加に従って電子相関が強くなっていることを示

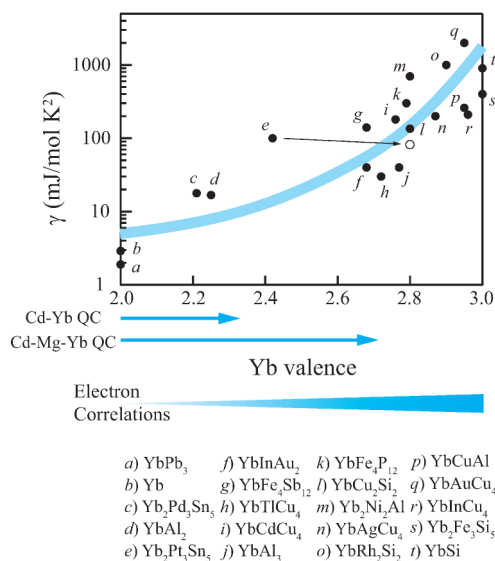


Fig. 8 Relationship between the electronic specific heat coefficient (γ) and the Yb valence in intermediate-valence Yb-based compounds. Light blue line is to guide the eye. The open circle denotes the contribution of the higher valence ions in $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Sn}_5$. Valence regions developed in the studies on a Cd-Yb quasicrystal and on a Cd-Mg-Yb quasicrystal are also shown. More detailed information regarding this plot is given in Ref. 35.

すものである。また、Yb系において価数増加は4fホールの導入に対応するので(Fig. 3)、ホール密度が高くなるにつれて電子相関が強くなっていると云える。Fig. 8で示した物質群の性質は価数値で分類することができ³⁵⁻³⁷⁾、およそ2.7価を境に、それより低価数のホール密度が希薄な領域では、ホールの運動は遍歴的であり価数揺動状態が実現している。一方、より高価数側のホール密度の高い領域では、強い電子相関により局在性の高い状態をとっている。近藤温度(T_K)は低温領域まで下がり、4fホールは T_K 以上では局在磁気モーメントを持つ一方で、 T_K 以下では電子比熱係数の大きい重い電子状態などの振舞いを示す。

Cd-Yb準結晶の場合、常圧における電子比熱係数は2.87 mJ/mol K²³⁸⁾と他のYb系化合物と同程度であり、加圧した際の電子比熱係数も同様に価数増加とともに増大していくものと考えられる。但し、最高圧においてもYb価数は2.33価であり、依然として遍歴的な価数揺動状態を示す価数範囲にとどまっている。そこで、我々は、強相関領域の目安となる2.7価以上にまで価数増加させることを目標とした。

実際の方法としては、加圧に対する価数増加率を高めるべく、Cd-Mg-Yb準結晶(Cd₂₃Mg₆₁Yb₁₆)を用いた。この準結晶はCd-Yb準結晶のCdサイトをより圧縮性の高い元素であるMgに置換したものである²⁷⁾(Fig. 4)。よって、準結晶が圧縮されやすくなり、その結果、価数増加率が向上するものと期待される。Cd_{84-x}Mg_xYb₁₆合金は $x=0\sim 61$ という幅広い置換範囲で安定準結晶を形成する

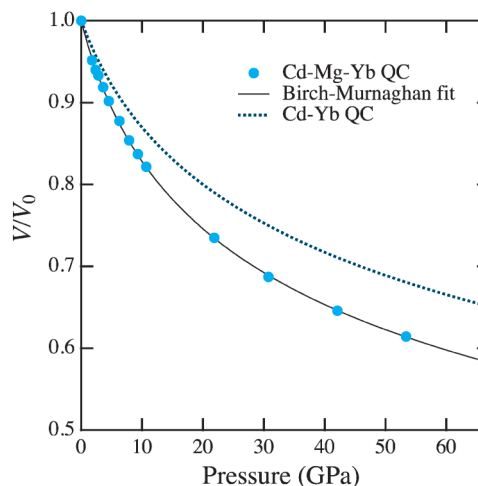


Fig. 9 The pressure-volume relationship of a Cd-Mg-Yb quasicrystal (closed circles). The solid line shows a fit of the Birch-Murnaghan equation of state. Compression curve of a Cd-Yb quasicrystal is also shown (dotted line, Ref. 39).

が²⁷⁾、本実験で用いた準結晶は、その上限である $x=61$ にまでMg置換を行なったものである。また、Cdはその約3/4が置換される一方で、Ybサイトは不変であり、Yb準周期格子の配列は前述の通りCd-Yb準結晶と同一である。Cd_{84-x}Mg_xYb₁₆準結晶の連続固溶範囲の広さはこの合金系特有のものだが、一般にTsai型クラスターの準結晶は元素置換に対する許容性が高く、そのためTsai型クラスターをテンプレートとして様々な合金系で準結晶合成が行なわれている⁶⁻⁸⁾。

Fig. 9にはCd-Mg-Yb準結晶の圧力に対する体積収縮を示した³⁶⁾。Cd-Yb準結晶に比べてMg置換により期待通り圧縮性が高くなっている。体積弾性率はCd-Yb準結晶が49.2 GPa³⁹⁾であるのに対して、Cd-Mg-Yb準結晶は33.9 GPaとその変化率は1.5倍である。Fig. 10には高圧下のYb L₃吸収端XANESスペクトルを示した³⁶⁾。Cd-Yb準結晶と同様に、常圧では2価成分しか見られないが、加圧とともに3価成分が増加していく様子が見られる。Fig. 7にはYb価数の圧力依存性を示した³⁶⁾。Mg置換により、加圧に対する価数増加率は大幅に上昇している。その上昇率は30 GPaまでの圧力範囲では2倍である。主要因である体積弾性率効果に加えその他の要因もプラスに働き、大きな効率上昇をもたらしたようである。30 GPa以上では価数増加率が急激に鈍ったものの、最高圧力の57.6 GPaにおいてYb価数は2.71価に到達した。このようにして、目標の2.7価にまで価数増加をさせることができた。更に3価に向かって価数増加させるには至らなかったが、強相関領域の入り口にまで価数範囲を拡げることができた(Fig. 8)。

ここで見られた30 GPa以上での価数増加の急激な鈍りについては、体積収縮に対する価数変化をみると現象がより明らかになる。Fig. 11のように、高密度領域において

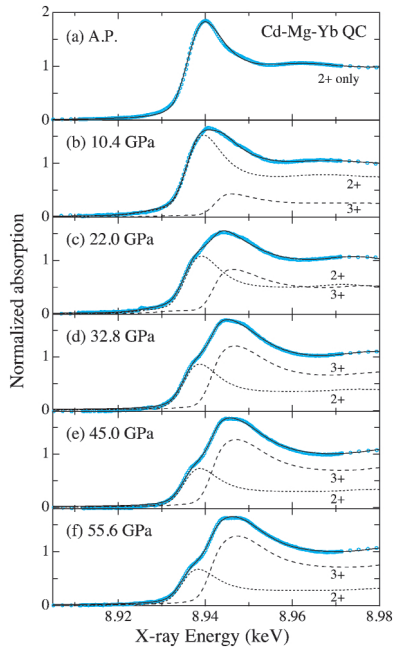


Fig. 10 Normalized Yb L_3 XANES spectra of Cd-Mg-Yb quasicrystal at select pressures (open circles). Each spectrum is fitted by the sum (solid line) of the divalent (dotted line) and trivalent (dashed line) components.

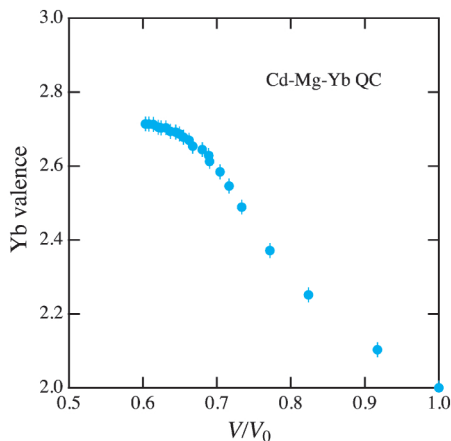


Fig. 11 Yb valence as a function of volume compression in a Cd-Mg-Yb quasicrystal.

は、体積収縮に対しても価数増加が頭打ちとなっている³⁶⁾。このことから、価数増加の鈍りは本質的なものであって、高圧領域で圧縮されにくくなることによる見かけのものではないことが分かる。つまり、圧縮によりイオン半径の小さな状態を実現させる (Fig. 3) という指針自体が高密度領域では成立たないことを示している。その理由は、圧力によるバンド幅の増大効果、つまり、非局在化効果が高密度領域で顕著になったためと考えられる。イオン半径が小さくなるという体積的な圧力効果は、Yb 系の場合は局在化へ向かわせるものでもある。よって、非局在化させるという電子論的な圧力効果が高密度化に従って増してくると、ついには体積的な圧力効果を打消すようになる

筈である。高密度領域におけるこのような2つの効果の拮抗は理論で指摘されているものであるが⁴⁰⁾、本研究では高圧領域までの測定を行なうことによって明瞭に観測されたものと考えられる。

6. 強相関領域の中間価数準周期系への期待

Cd-Mg-Yb 準結晶を加圧することにより、強相関領域に相当する Yb 価数を持つ準周期系を実現させることができた。それでは、準周期系の強相関領域では、どのようなことが期待されるのだろうか。例えば、準周期系の重い電子状態が実現するかもしれない。局在性が高くなるので、電荷不均化を起こして準周期電荷秩序が生じる可能性もある。或いは、準周期系では長距離秩序が起こりにくいので、電荷ガラスが出現することも大いに期待される。また、準周期系の秩序化しにくい性質、つまり、エントロピーを減らしにくい性質は強相関領域においてより顕在化する可能性がある。周期系の場合は、通常、フェルミ液体や磁気秩序を形成してエントロピーが減少する。但し、量子臨界点に近づくと、これらの状態が形成されるエネルギースケールは次第に小さくなっていく。このとき、準周期系では、エントロピーを減らしにくい効果が上回り、低温でも揺らぎが残る臨界的な状態が出現する可能性が考えられる。準結晶の逆格子点のパターンは入れ子構造が無限に続く自己相似図形であるが、スケールダウンするに従って逆格子点の強度も下がる^{2,41)}。つまり、エネルギースケールがいくら下がっても逆格子による散乱が起きる一方で、その散乱能自体も下がっていくため、高次の入れ子構造に属する逆格子の散乱が必ずしも反映される訳ではない。しかしながら、低エントロピー状態形成のエネルギースケールが下がってくれば弱い散乱も無視できなくなり、低温までも揺らぎの大きい状態を取り続けることがあり得るだろう。例えば、フェルミ液体になろうとしても低エネルギー散乱がいつまでも残って運動量 k がよい量子数となれない状況である。準周期系におけるこのような臨界的な状態は理論では予測されており^{42,43)}、その実現を期待したい。

強相関領域の興味的一方で、本研究は、伝導電子準周期系と準周期格子スピン系という既存の2つの系を電子相関によって繋ぐ役割を果たすものとして捉えることもできる。前者は Yb が2価の状態に相当し、後者は3価の状態に相当する。この2つの系を、電子相関を軸に繋ぎあわせてみれば、準周期系全体の性質が統一的に見えてくるのではないだろうか。電子相関を強くするに従って、例えば、「弱局在 (2 価) → 価数揺動 → 臨界的な状態 → 電荷ガラス → スピングラス (3 価)」のような系列が現われるかもしれない。また、「電子ガス → 重い電子 → 量子臨界点 → 磁気秩序」といった周期系の典型系列と比較していけば、準周期系の理解をより進められるのではないかと期待している。

7. まとめ

本稿では、高圧力を利用して新しいタイプの準周期系を創るという研究を紹介した。Yb系準結晶を加圧することにより、準周期配列するYbを常圧の2価状態から2価・3価の中間価数状態に変えることができる。この電荷自由度を持つ準周期系は、価数揺動状態や電荷秩序、或いは、電荷ガラスなどといった新しい電子状態をとり得る系である。我々は、実際に高圧下におけるYb価数を放射光X線吸収分光測定 (Yb L_3 吸収端 XANES) により決定し、中間価数の準周期系が実現していることを実証した。Cd-Yb正20面体型準結晶では、Yb価数は圧力とともに連続的に増加し、最高圧の31.7 GPaでは3価成分が約1/3となる2.33価に達した。実現された中間価数領域においてYb準周期系は価数揺動状態をとっている。また、Yb系においては、価数増加は電子相関を強くすることに対応するので、加圧による価数増加を通じて強相関電子系となるYb準周期系をつくることことができる。我々は実際にCd-Mg-Yb正20面体型準結晶を57.6 GPaまで加圧することにより、価数を2.71価にまで増加させ、強相関領域の目安である2.7価に到達させることに成功した。この強相関領域の準周期系では、新奇な電子物性の出現が期待される。更には、電子相関を軸に研究することによって、準周期系電子物性の全体像が見通せるようになっていくものと期待される。本稿を通じて、準周期系の物性研究に興味を持つ人が増えれば著者として幸甚である。

謝辞

本研究で高圧下X線吸収分光実験を行なうにあたり広島大学の石松氏から助言を頂きました。ここに感謝致します。また、本稿で紹介した実験はSPring-8利用研究課題(課題番号2007A3706, 2007B3704, 2008A3707, 2008B3701, 2009A3701, 2009B3702)において行ないました。

参考文献・注釈

- 1) S. Lidin: The Loyal Swedish Academy of Sciences, Oct., 1 (2011).
- 2) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn: Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- 3) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1505 (1987).
- 4) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1587 (1988).
- 5) A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura and T. J. Sato: Nature **408**, 537 (2000).
- 6) A. P. Tsai: Sci. Tech. Adv. Mater. **9**, 013008 (2008).
- 7) 蔡 安邦: 日本結晶学会誌 **49**, 12 (2007).
- 8) 石政 勉: 日本結晶学会誌 **49**, 18 (2007).
- 9) D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen and C. B. Murray: Nature **461**, 964 (2009).
- 10) K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano and Y. Matsushita: Phys. Rev. Lett. **98**, 195502 (2007).
- 11) M. Engel and H.-R. Trebin: Phys. Rev. Lett. **98**, 225505 (2007).
- 12) H. Takakura, C. P. Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, and A. P. Tsai: Nature Materials **6**, 58 (2007).
- 13) K. Kimura, H. Iwahashi, T. Hashimoto, S. Takeuchi, U. Mizutani, S. Ohashi and G. Itoh: J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2472 (1989).
- 14) M. Ahlgren, P. Lindqvist, M. Rodmar and Ö. Rapp: Phys. Rev. B **55**, 14847 (1997).
- 15) 水谷宇一郎, 竹内恒博: まてりあ **39**, 671 (2000).
- 16) A. P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, T. Matsumoto, Y. Nishida, K. Tsuda and M. Tanaka: Philos. Mag. Lett. **70**, 169 (1994).
- 17) J. Q. Guo, E. Abe and A. P. Tsai: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L770 (2000).
- 18) T. J. Sato, H. Takakura, A. P. Tsai and K. Shibata: Phys. Rev. Lett. **81**, 2364 (1998).
- 19) 佐藤 卓: 日本結晶学会誌 **49**, 74 (2007).
- 20) R. Tamura, T. Araki and S. Takeuchi: Phys. Rev. Lett. **90**, 226401 (2003).
- 21) 最近, 近似結晶においては長距離磁気秩序の報告がされている. R. Tamura, Y. Muro, T. Hiroto, K. Nishimoto and T. Takabatake: Phys. Rev. B **82**, 220201(R) (2010).
- 22) 最近では, 半導体準結晶として期待されるBoron系準結晶合成の報告がなされている. Y. Miyazaki, J. Okada, E. Abe, Y. Yokoyama and K. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 073601 (2010).
- 23) T. J. Sato, J. Guo and A. P. Tsai: J. Phys.: Cond. Matt. **13**, L105 (2001).
- 24) J.-P. Rueff and A. Shukla: Rev. Mod. Phys. **82**, 847 (2010).
- 25) 本稿では慣例に従い, 合金中ではあるが, Ybの $4f^{14}$ 状態を2価, $4f^{13}$ 状態を3価と表記している.
- 26) H. Takakura: private communication.
- 27) J. Q. Guo, E. Abe and A. P. Tsai: Philos. Mag. Lett. **82**, 27 (2002).
- 28) C. Dallera, E. Annese, J.-P. Rueff, A. Palenzona, G. Vankó, L. Braicovich, A. Shukla and M. Grioni: Phys. Rev. B **68**, 245114 (2003).
- 29) T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, A. Ohmura, H. Kaneko, K. Aoki, T. J. Sato and A. P. Tsai: Philos. Mag. **87**, 2905 (2007).
- 30) 綿貫 徹, 青木勝敏: 固体物理 **41**, 329 (2006).
- 31) X. Hong, M. Newville, V. B. Prakapenka, M. L. Rivers and S. R. Sutton: Rev. Sci. Instrum. **80**, 073908 (2009).
- 32) 河村直己, 石松直樹, 圓山 裕: 放射光 **23**, 349 (2010).
- 33) N. Kawamura, N. Ihimatsu and H. Maruyama: J. Synchrotron Rad. **16**, 730-736 (2009).
- 34) D. Kawana, T. Watanuki, A. Machida, T. Shobu, K. Aoki and A. P. Tsai: Phys. Rev. B **81** (2010) 220202(R).
- 35) T. Watanuki, D. Kawana, A. Machida and A. P. Tsai: J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. **80**, SA087 (2011).
- 36) T. Watanuki, D. Kawana, A. Machida and A. P. Tsai: Phys. Rev. B **84**, 054207 (2011).
- 37) S. Wada and A. Yamamoto: Physica B **403**, 1202 (2008).
- 38) R. Tamura, Y. Muraio, S. Kishino, S. Takeuchi, K. Tokiwa and T. Watanabe: Mater. Sci. Eng. A **375-377**, 1002 (2004).
- 39) T. Watanuki, T. J. Sato, and A. P. Tsai: J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 012019 (2010).
- 40) A. V. Goltsev and M. M. Abd-Elmeguid: J. Phys., Cond. Matt. **17**, 813 (2005).
- 41) V. Esler: Phys. Rev. B **32**, 4892 (1985).
- 42) M. Kohmoto, L. P. Kadanoff and C. Tang: Phys. Rev. Lett. **50**, 1870 (1983).
- 43) H. Tsunetsugu, T. Fujiwara, K. Ueda and T. Taokihiro: J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 1420 (1986).

著者紹介

**綿貫 徹**

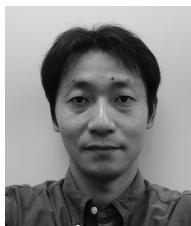
日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・副主任研究員

E-mail: wata@spring8.or.jp

専門：固体物理学

【略歴】

1997年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程終了，博士（理学），1997-1999年日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究プロジェクト・博士研究員，1999-2005年日本原子力研究所放射光利用研究部・研究員，2005-2007年日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・研究員，2007年7月より現職。

**町田晃彦**

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・副主任研究員

E-mail: machida@spring8.or.jp

専門：構造物性

【略歴】

2002年名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻博士課程修了，博士（工学），2002-2005年日本原子力研究所放射光科学研究センター・研究員，2005-2011年日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・研究員，2011年10月より現職。

**川名大地**

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 構造物性研究センター・研究員

E-mail: kawanada@post.kek.jp

専門：固体物理学

【略歴】

2007年東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了，博士（理学），2007-2010年日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・博士研究員，2010年4月より，現職。

**蔡 安邦**

東北大学多元物質科学研究所・教授

E-mail: aptsai@tagen.tohoku.ac.jp

専門：金属材料

【略歴】

1990年東北大学金属材料研究所博士課程修了，工学博士，1990-1993年東北大学金属材料研究所・助手，1993-1996年東北大学金属材料研究所・助教授，1996-2001年金属材料技術研究所・主任研究官，2001-2004年物質・材料研究機構・グループディレクター，2004年より現職。

Pressure-Induced Formation of Intermediate-Valence Quasicrystalline Systems in Yb-based alloys

Tetsu WATANUKI Condensed Matter Science Division, Japan Atomic Energy Agency
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Daichi KAWANA Condensed Matter Science Division, Japan Atomic Energy Agency
present address: Institute of Materials Structure Science, KEK
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

Akihiko MACHIDA Condensed Matter Science Division, Japan Atomic Energy Agency
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

AnPang TSAI Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Material, Tohoku University
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

Abstract Quasiperiodic intermediate-valence systems were prepared by applying pressure to Yb-based quasicrystals. In these systems, each quasiperiodic lattice point has a charge degree of freedom. Synchrotron radiation x-ray absorption spectroscopy experiments near the Yb L_3 -edge demonstrate that the Yb valence in a Cd-Yb icosahedral quasicrystal increases continuously upon compression from a divalent state at ambient pressure and reaches 2.33 at 31.7 GPa, where the quasiperiodically arranged Yb ions take a valence fluctuation state. For the case of a Cd-Mg-Yb icosahedral quasicrystal, the Yb valence reaches a value of 2.71 at 57.6 GPa. By following the trend of Yb-based intermediate-valence crystalline compounds, this large valence increase suggests that the $4f$ electron system in this quasicrystal varies from a valence fluctuation regime to a strong correlated electron regime.