

第99回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ
「X線発光分光・高エネルギー分解能 XAFS 分光による電子状態研究」
2024年3月22日 オンライン開催

Yb系準結晶・近似結晶における 価数揺らぎと量子臨界現象

Quantum Criticality in Mixed-Valence Yb-based Quasicrystals and Approximant Crystals

名古屋大学 教養教育院
井村 敬一郎

Institute of Liberal Arts and Sciences, Nagoya University
Keiichiro Imura



共同研究者

名古屋大学

横田晋次郎 坂本和司 米山祐樹 安藤秀行 難波慶介 廣川慎之介
出口和彦 佐藤憲昭

北海道大学

石政勉

理化学研究所

山岡人志

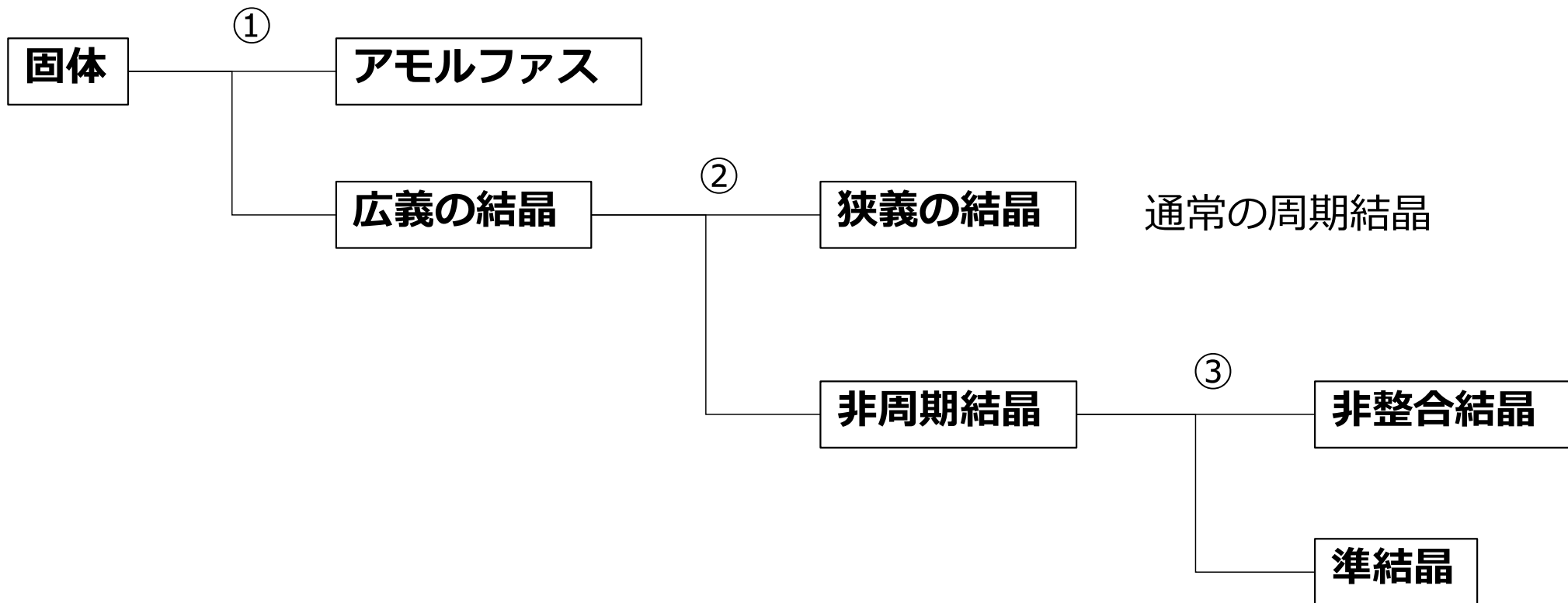
関西学院大学

山本義哉 川井拓真 水木純一郎

NSRRC台湾

平岡望 石井啓文

固体の分類と準結晶の定義



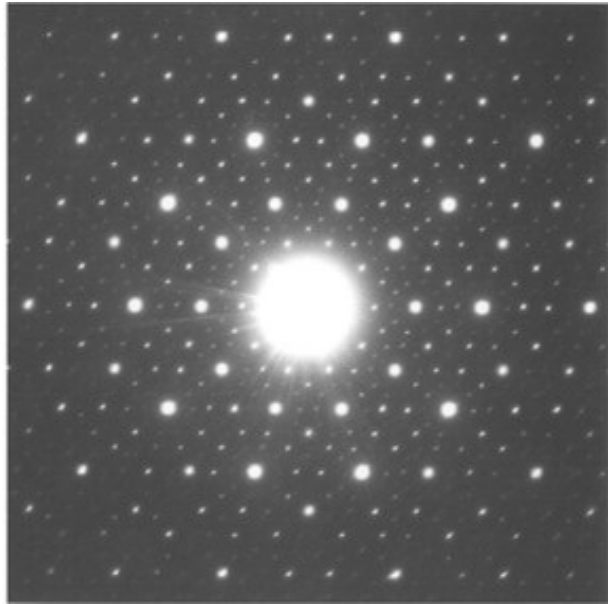
シェヒトマンにより発見(1984)
2011年ノーベル化学賞受賞

- ① 長距離秩序の有無
- ② 基本ベクトルの数と空間次元数の大小関係
- ③ 2, 3, 4, 6回以外の回転対称性の有無

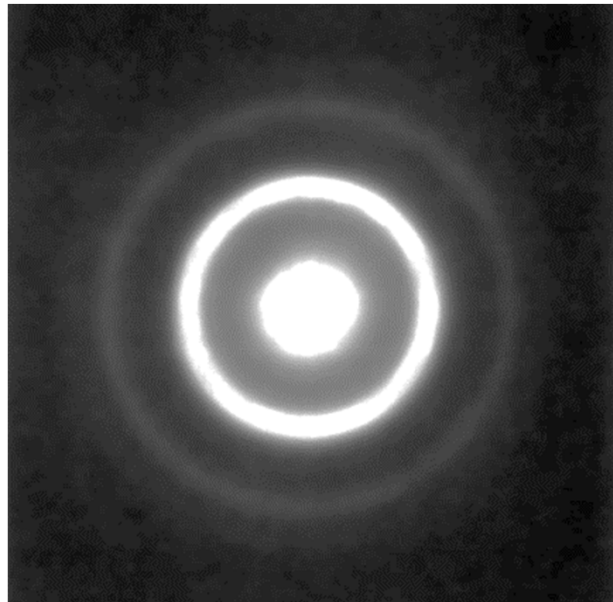
→ 準結晶

準結晶 = 乱雑な (乱れた) 系か？

準結晶の電子線回折パターン

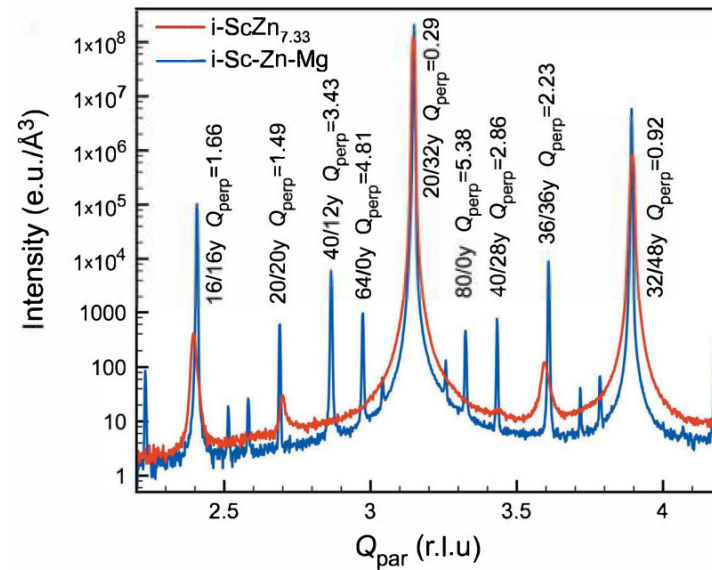
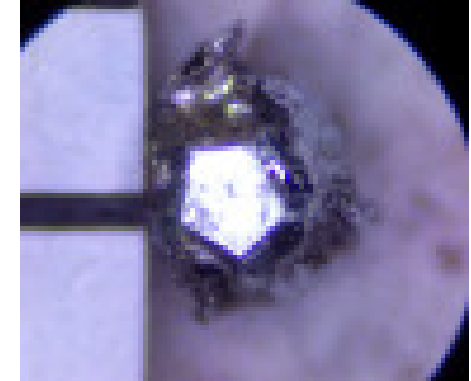
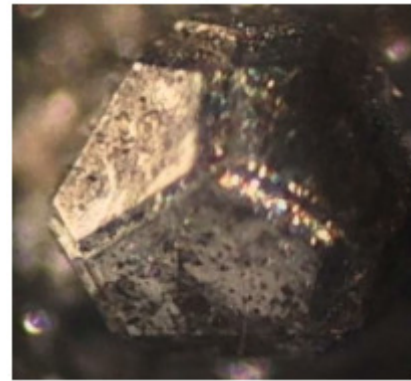


アモルファス of 電子線回折パターン



準結晶の単結晶 (単準結晶)

山下冬馬 修士論文 2016
林裕人 修士論文 2018



T. Yamada et al., IUCrJ 3, 247 (2016).

準結晶は「乱れた系」ではない

2次元正方格子から1次元準格子を作る (高次元射影法)

うさぎ算の問題 $L \rightarrow L, S$
 $S \rightarrow L$

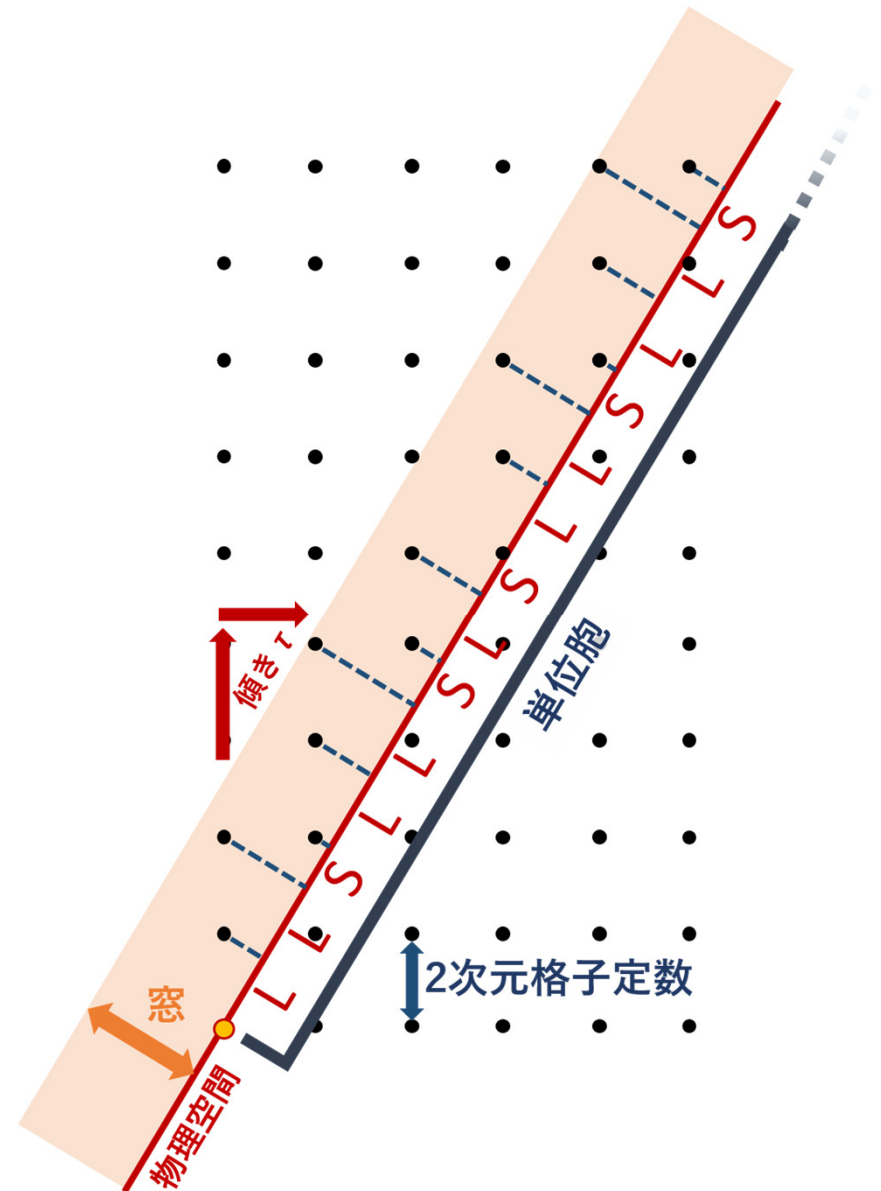
S
L
L, S
L, S, L
L, S, L, L, S
L, S, L, L, S, L, S, L
L, S, L, L, S, L, S, L, L, S, L, L, S
....

フィボナッチ数列

1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, ...

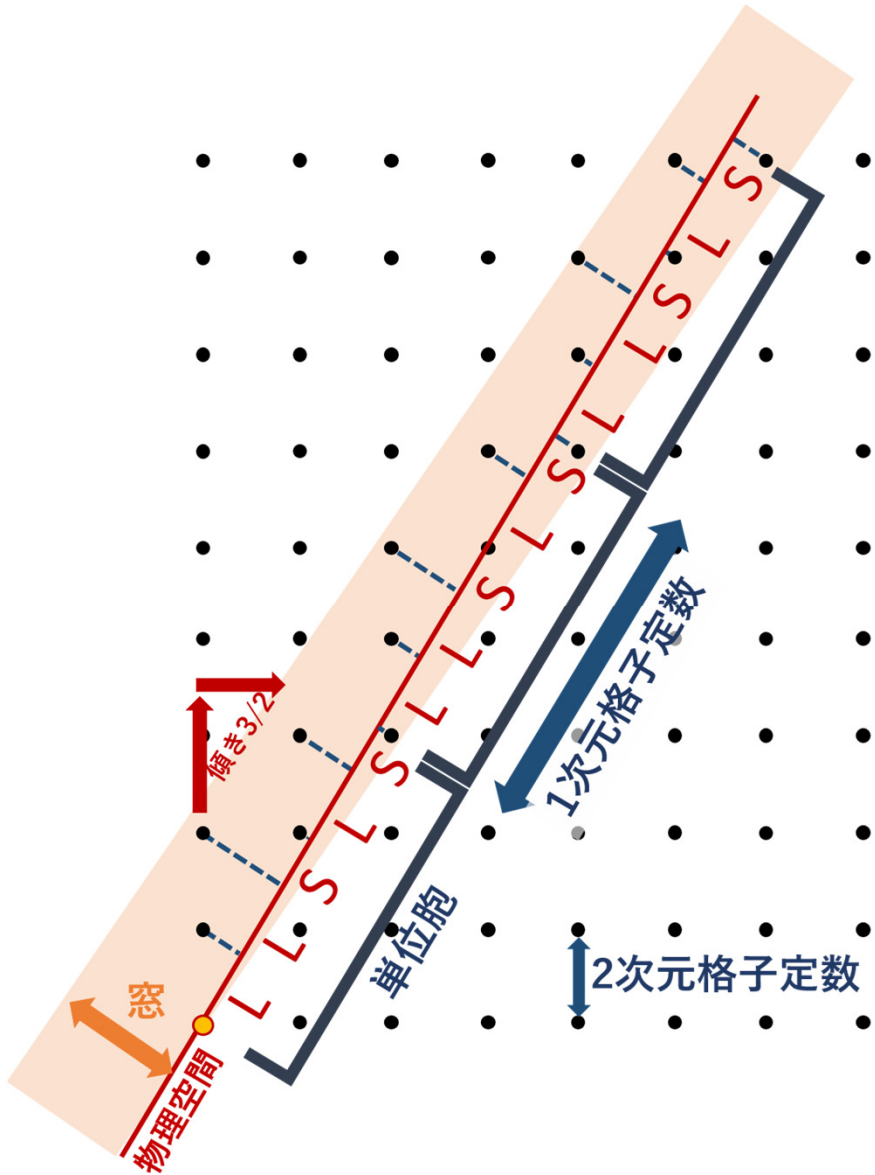
隣接項の比は黄金比に収束

$1/1, 2/1, 3/2, 5/3, \dots \tau = 1.618\dots$

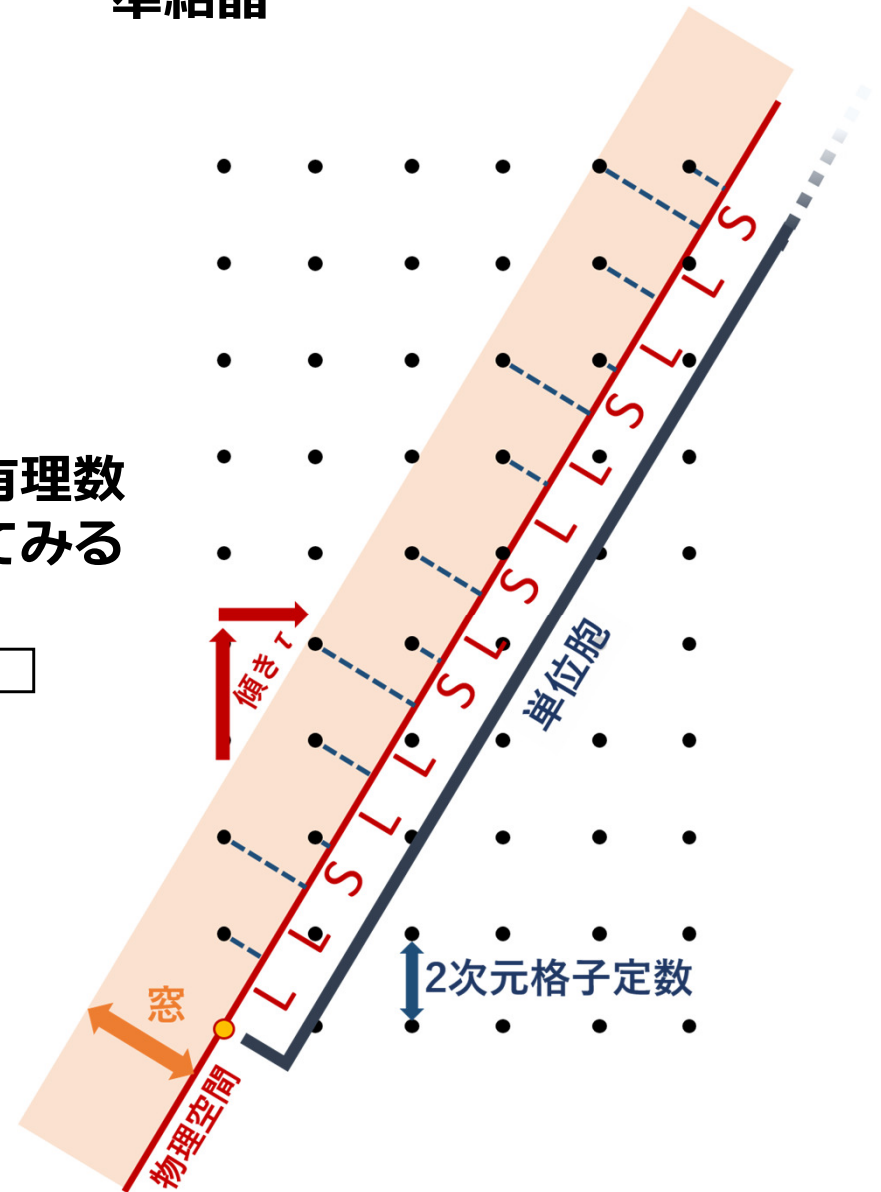


傾きを変えて周期結晶（近似結晶）を作る

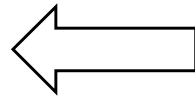
近似結晶



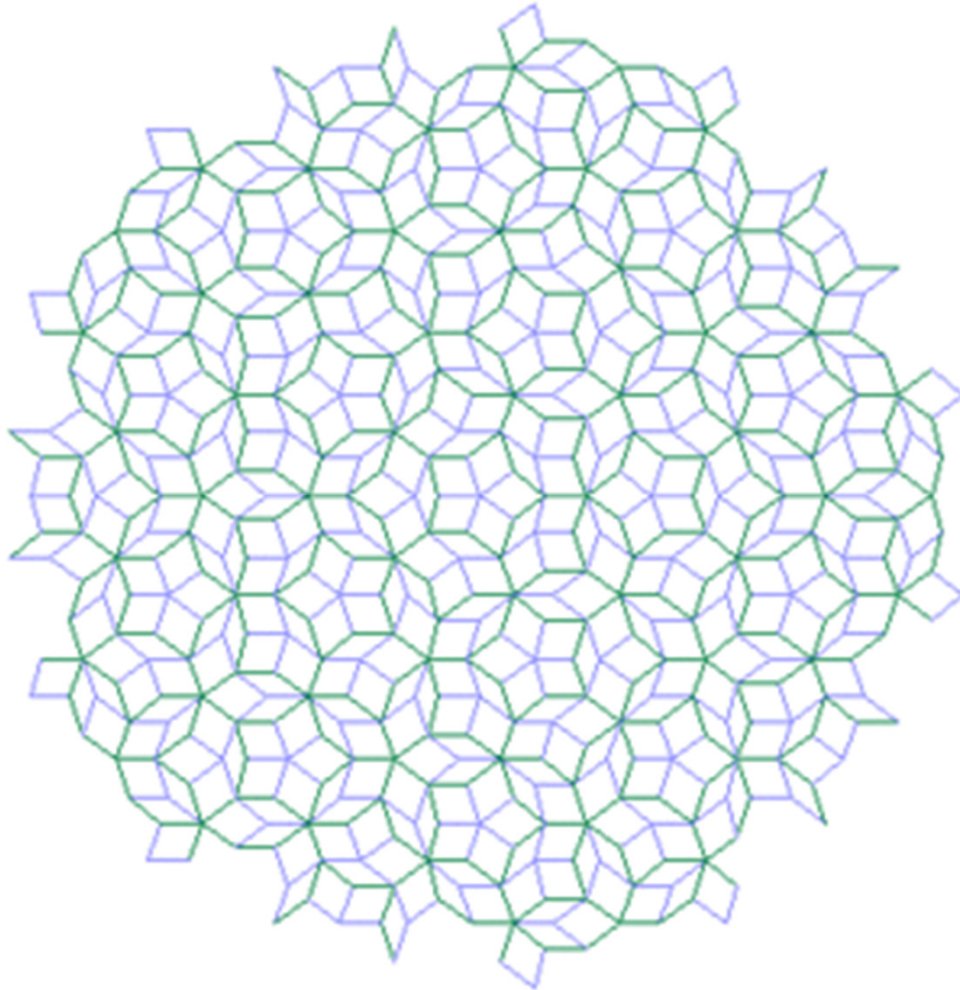
準結晶



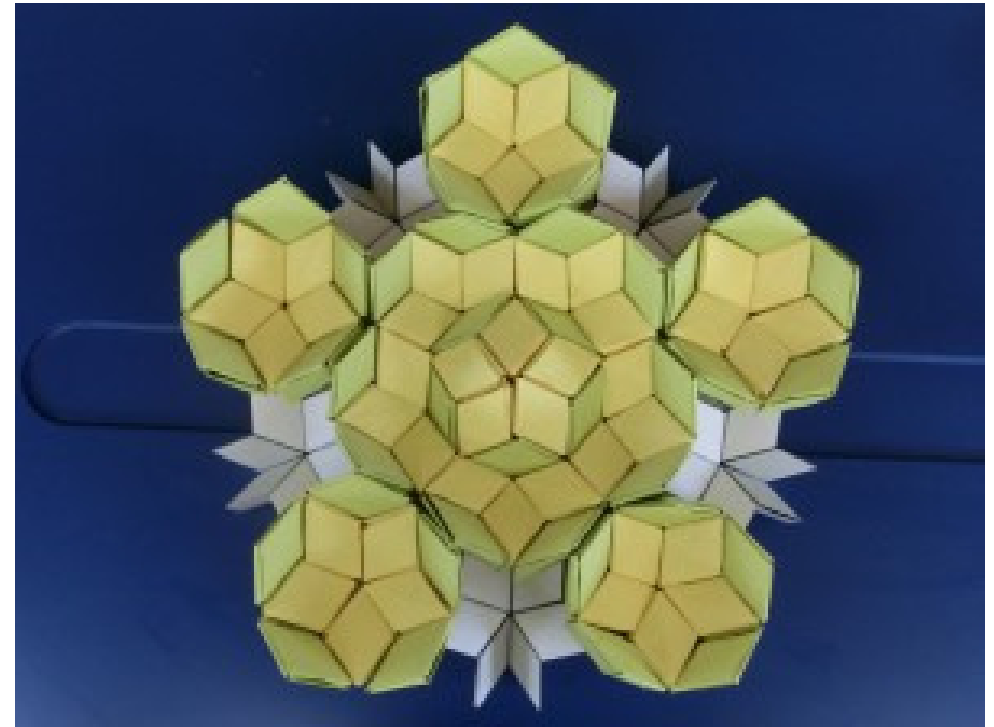
傾きを有理数
に変えてみる



2次元、3次元準周期格子の例（ペンローズパターン）

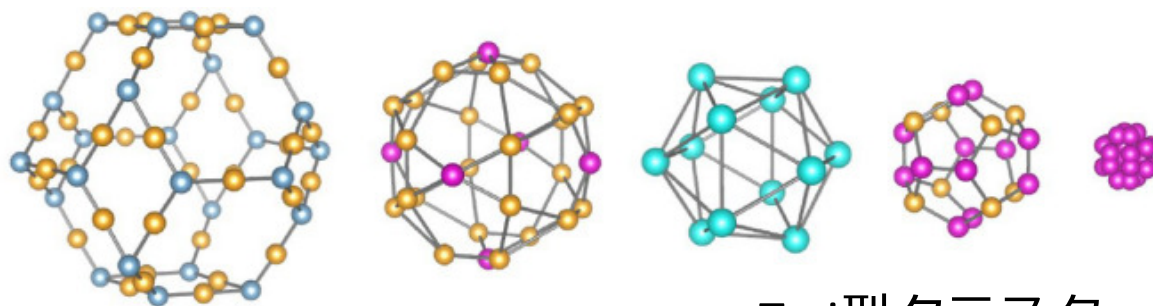
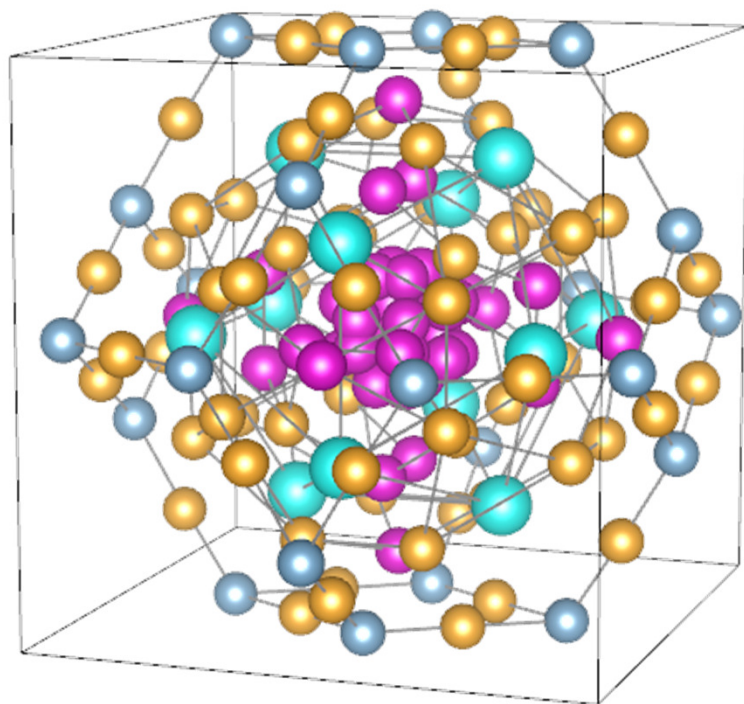


2種類の菱形で平面を埋め尽くす



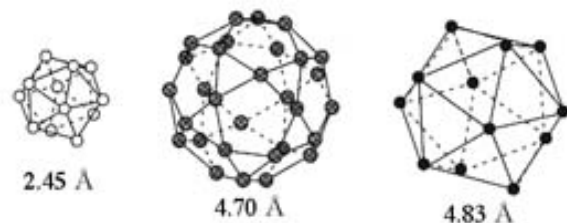
2種類の菱形6面体で空間を埋め尽くす
<http://www.imagemission.com/staff/2014/12/27/>

準周期格子点上に配置される原子集団：クラスター



Tsai型クラスター

b



2.45 Å

4.70 Å

4.83 Å

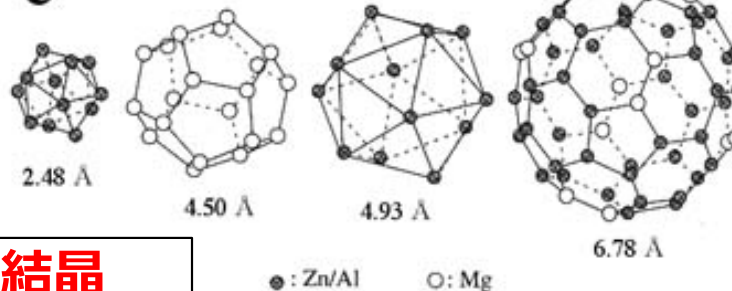
o: Al/Si

●: Al

●: Mn

Mackay型クラスター

c



2.48 Å

4.50 Å

4.93 Å

6.78 Å

●: Zn/Al

○: Mg

Bergman型クラスター

クラスターが準周期格子点上に配置 → 準結晶

クラスターが周期格子点上に配置 → 近似結晶

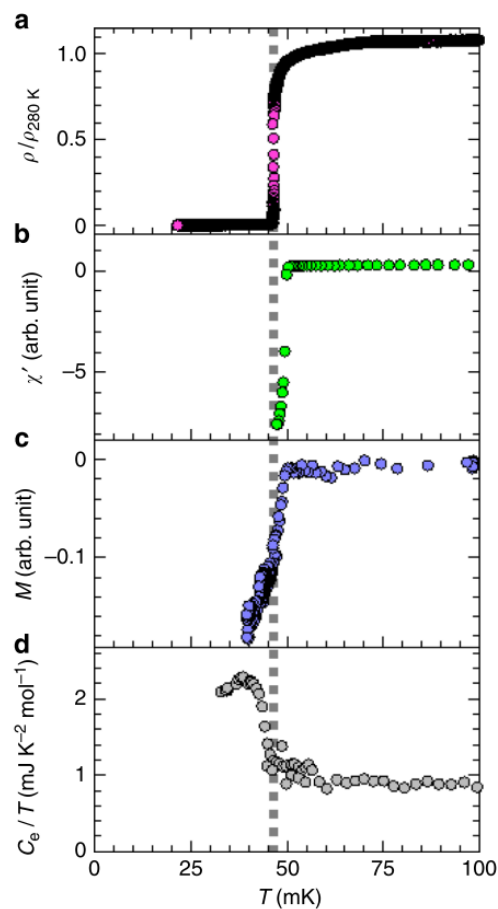
両者は共通の局所構造を持つ

準結晶の超伝導・強磁性

長距離秩序？
準結晶特有の物性？

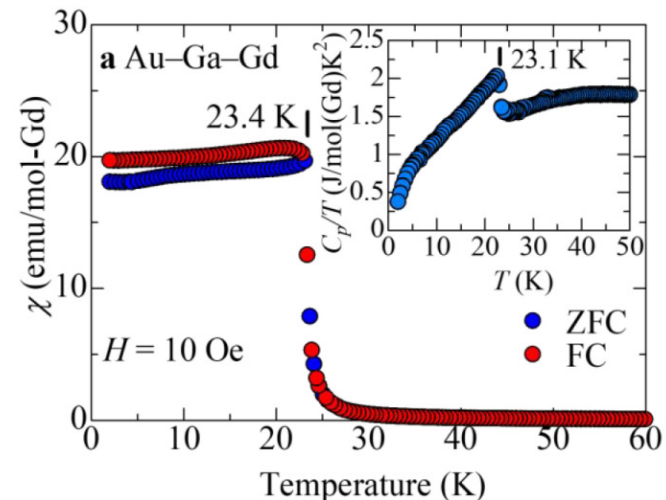
Al-Zn-Mg準結晶におけるバルク超伝導の発見

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



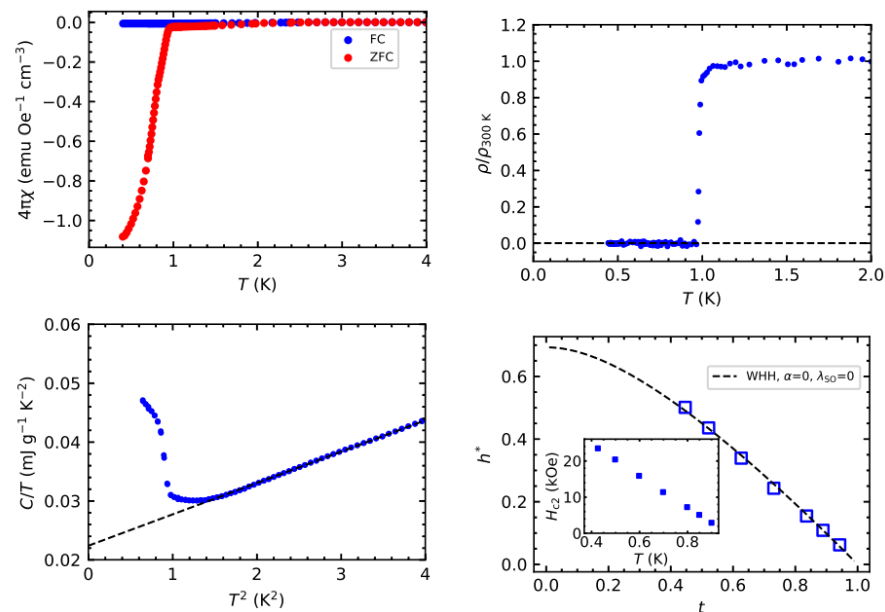
Au-Ga-Gd準結晶における強磁性の発見

R. Tamura et al., JACS **143** (2021) 19938.

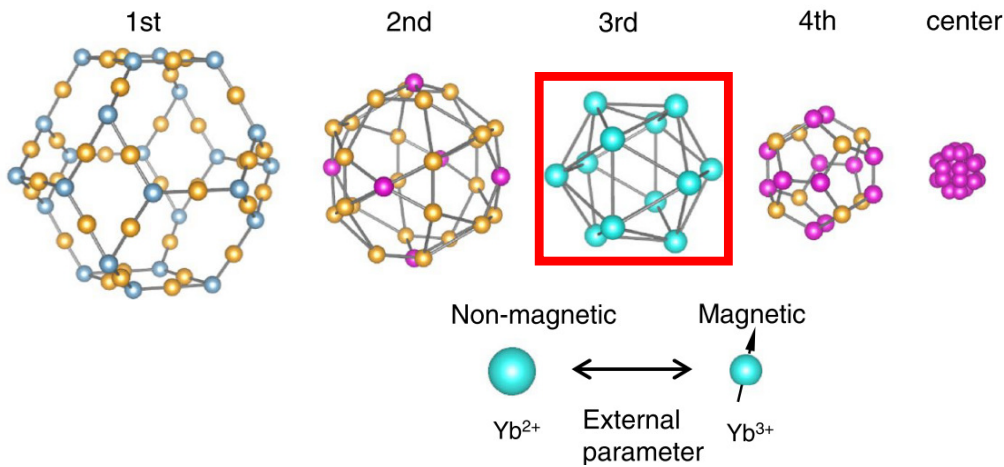


Ta-Te系2次元準結晶における超伝導の発見

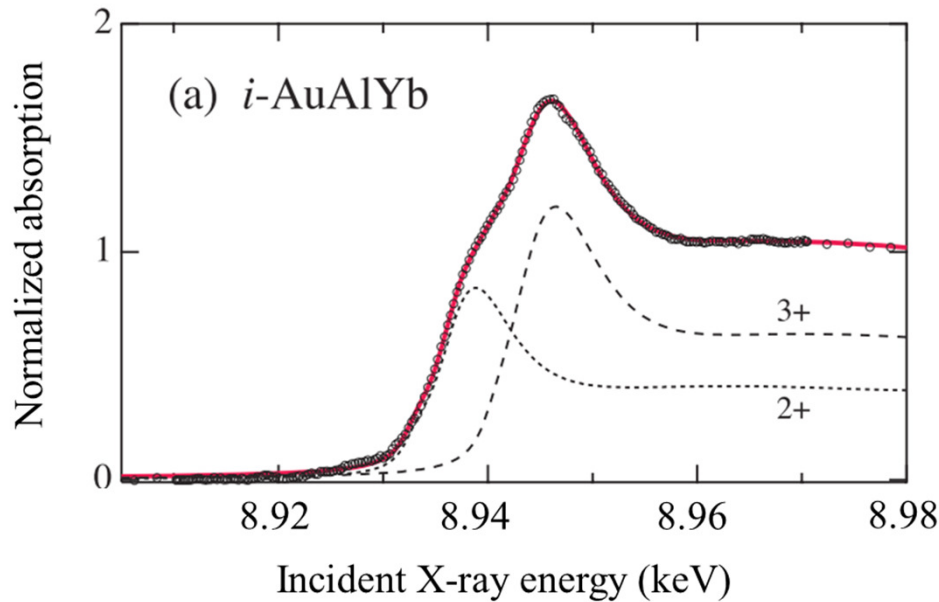
Y. Tokumoto et al., Nat. Commun. **15** (2024) 1529.



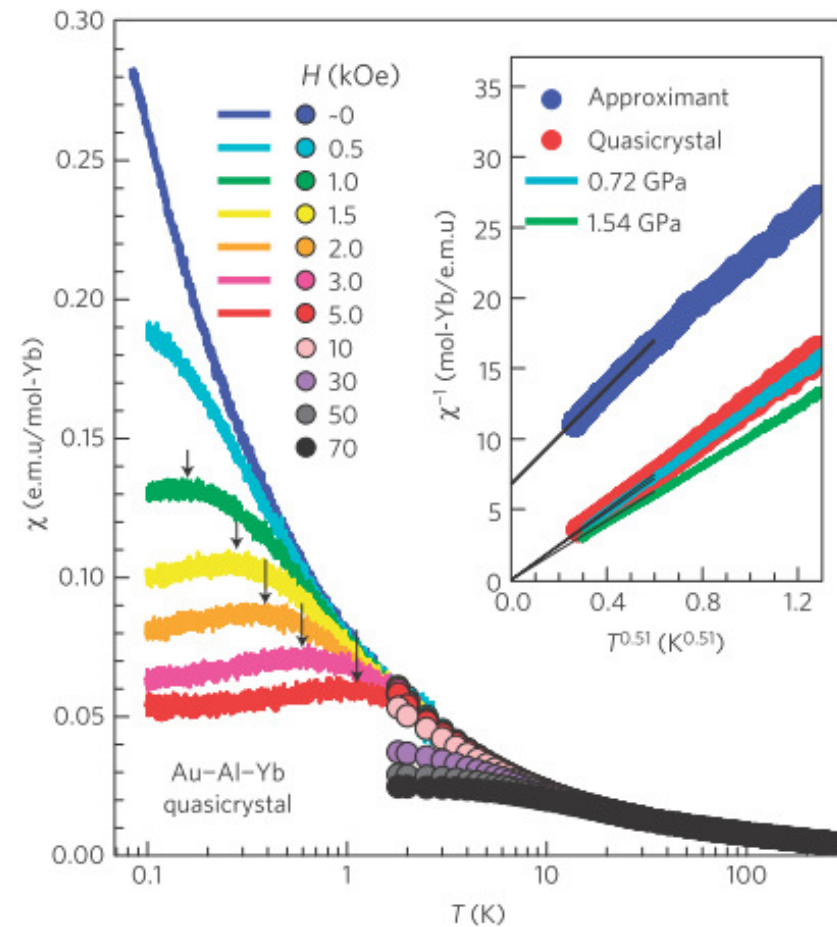
量子臨界状態にある価数揺動準結晶 Au-Al-Yb



T. Ishimasa et al., Phil. Mag. **91** (2011) 4218.
 T. Watanuki et al., PRB **86** (2012) 094201.
 K. Deguchi et al., Nat. Mat. **11** (2012) 1013.
 S. Matsukawa et al., JPSJ **85** (2016) 063706.



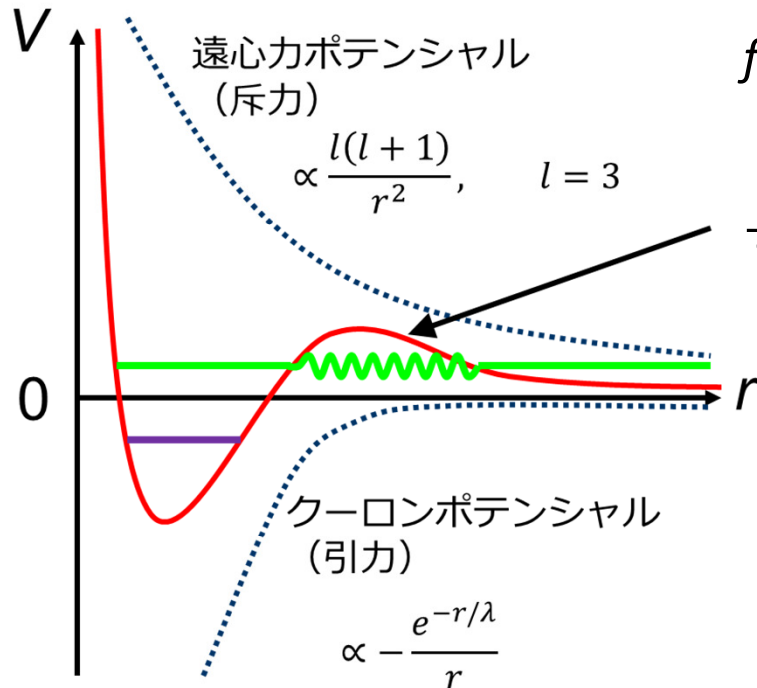
Yb L3端吸収スペクトル



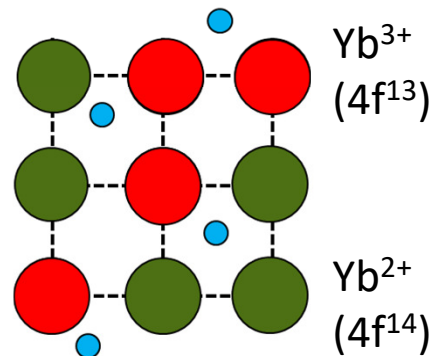
磁化率の温度依存性

価数揺動状態

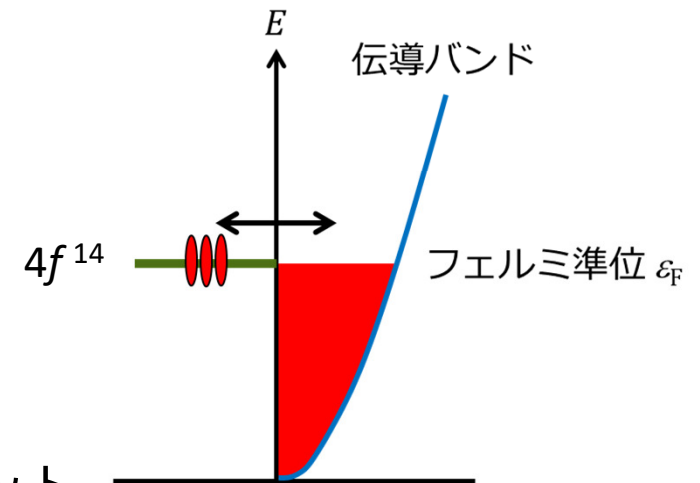
f 電子の感じるポテンシャル



f 電子は原子核付近に局在するが、トンネル効果により結晶中に広がり (遍歴性の獲得)、他の軌道と混成する。



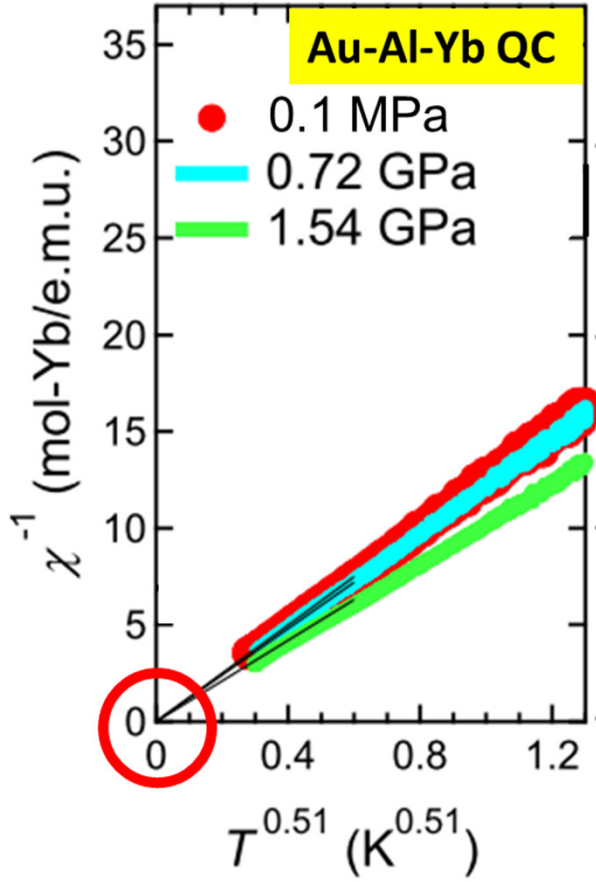
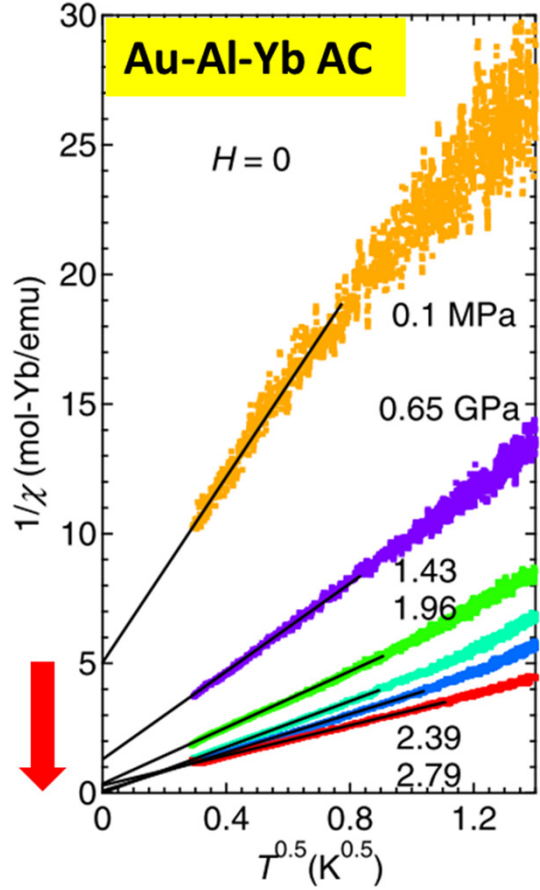
ある瞬間のスナップショット



時間的・空間的に価数が変化している
 平均として非整数の価数をとる
 上の例だと $\nu = 2.44$

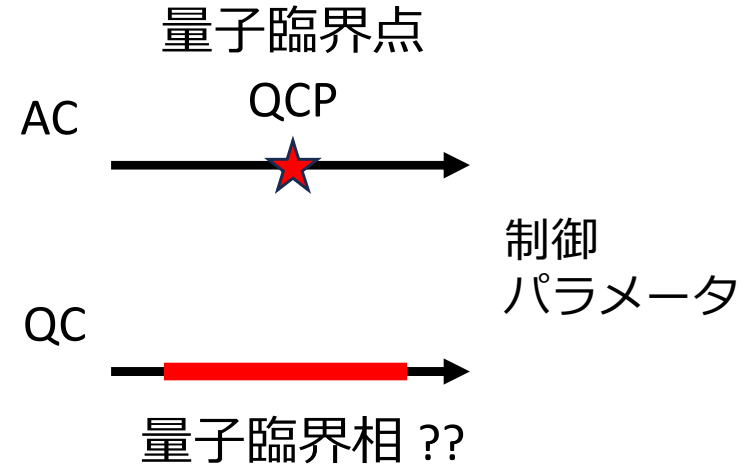
量子臨界点・量子臨界相？

T. Ishimasa et al., Phil. Mag. **91** (2011) 4218.
 T. Watanuki et al., PRB **86** (2012) 094201.
 K. Deguchi et al., Nat. Mat. **11** (2012) 1013.
 S. Matsukawa et al., JPSJ **85** (2016) 063706.



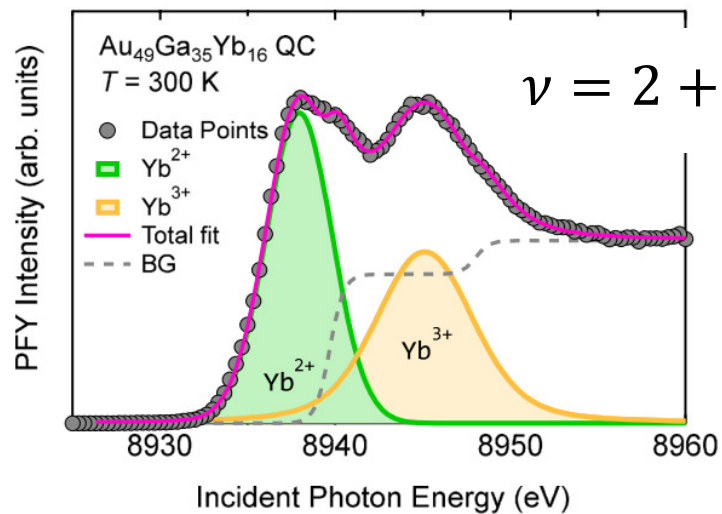
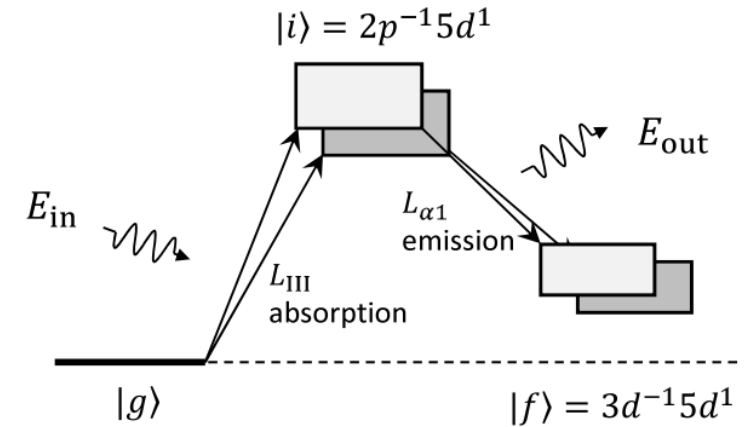
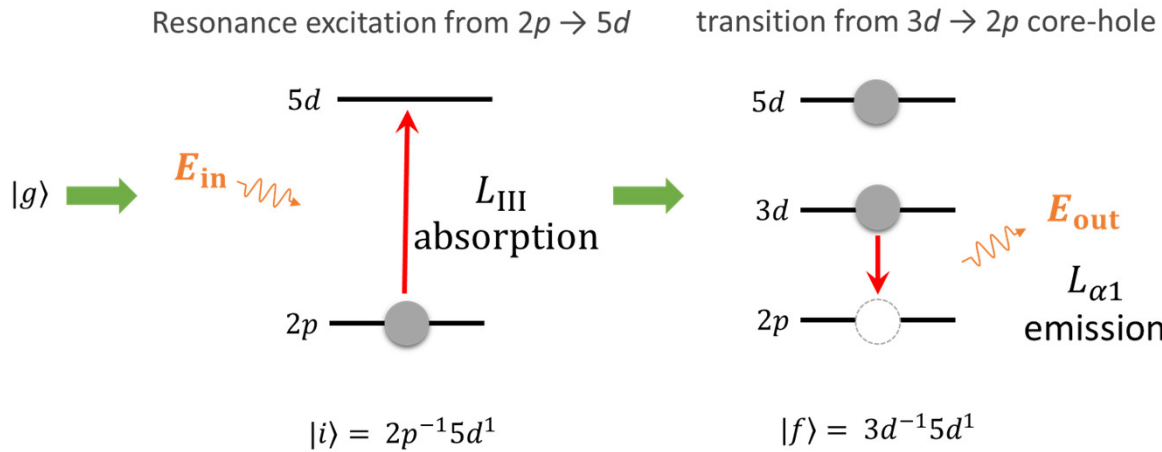
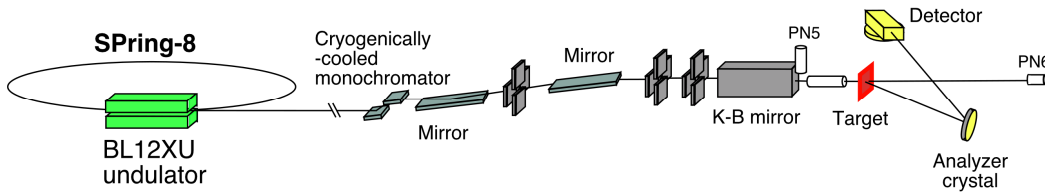
1. 同じ臨界指数 $\zeta \sim 0.5$
 → 同じ起源？
2. 異なる圧力応答
 → 準周期性の反映？

逆磁化率の温度べき乗則



High-Energy-Resolution Fluorescence-Detected XAS

K. Imura et al., Sci. Rep. **10** (2020) 17116.

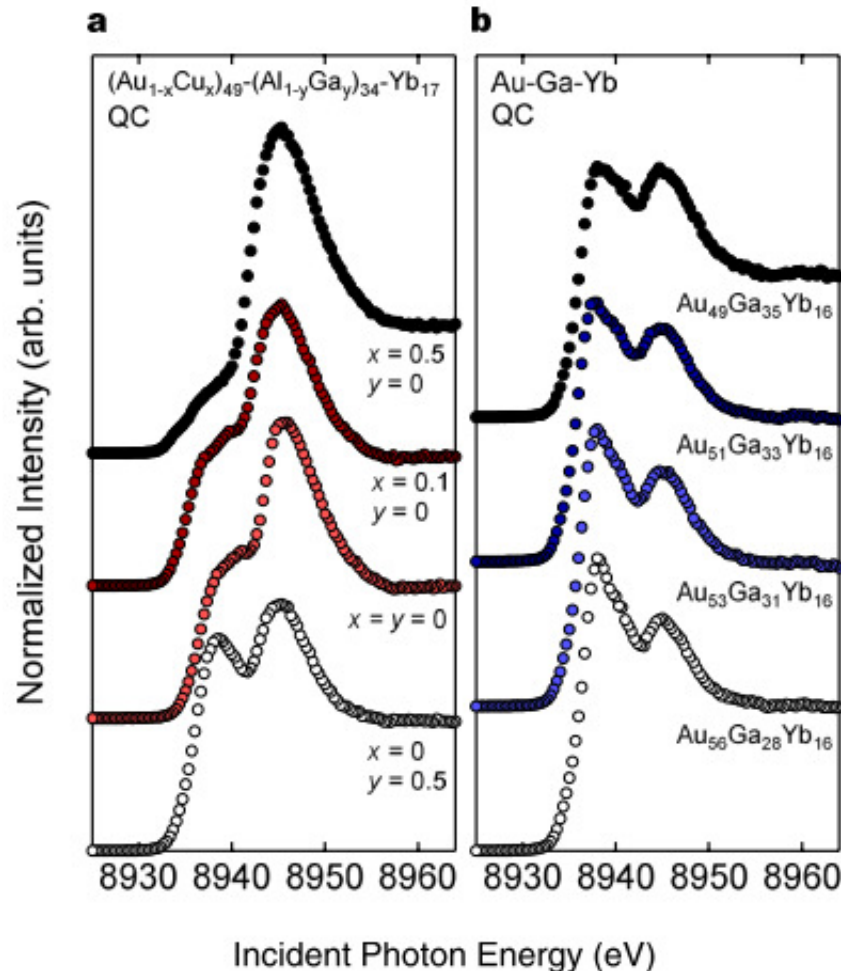


$$\nu = 2 + \frac{I_{Yb^{3+}}}{I_{Yb^{2+}} + I_{Yb^{3+}}} \sim 2.46$$

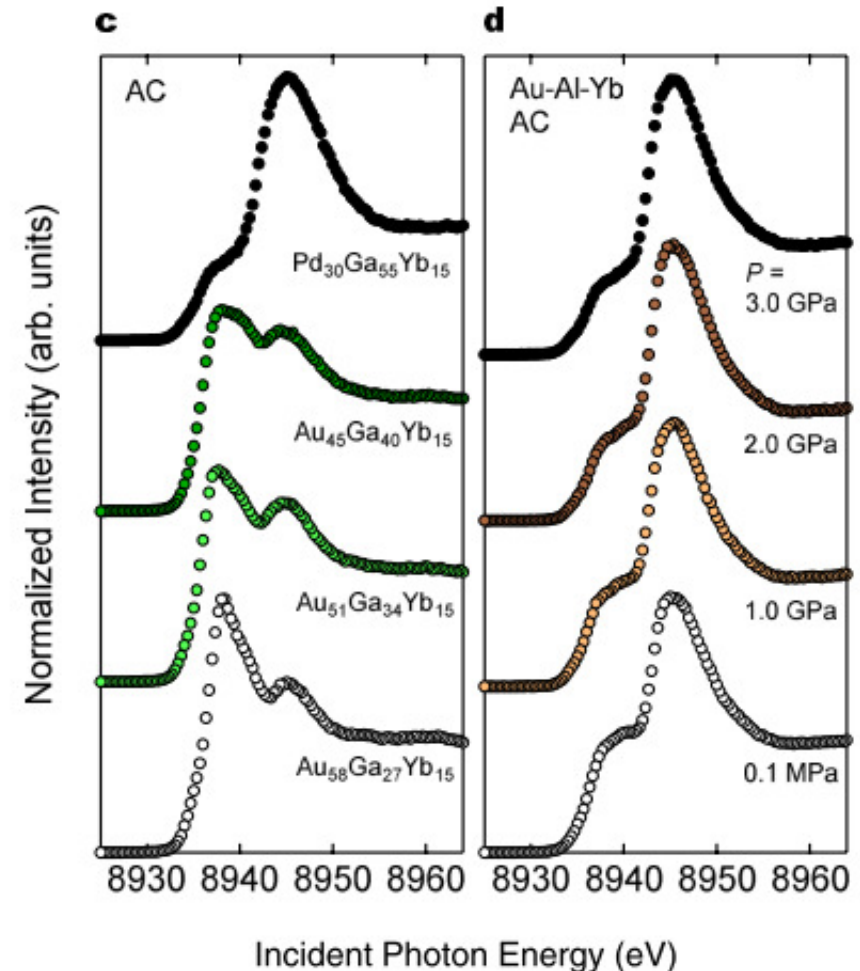
元素置換・物理圧力によるスペクトルの変化

K. Imura et al., Sci. Rep. **10** (2020) 17116.

様々な準結晶



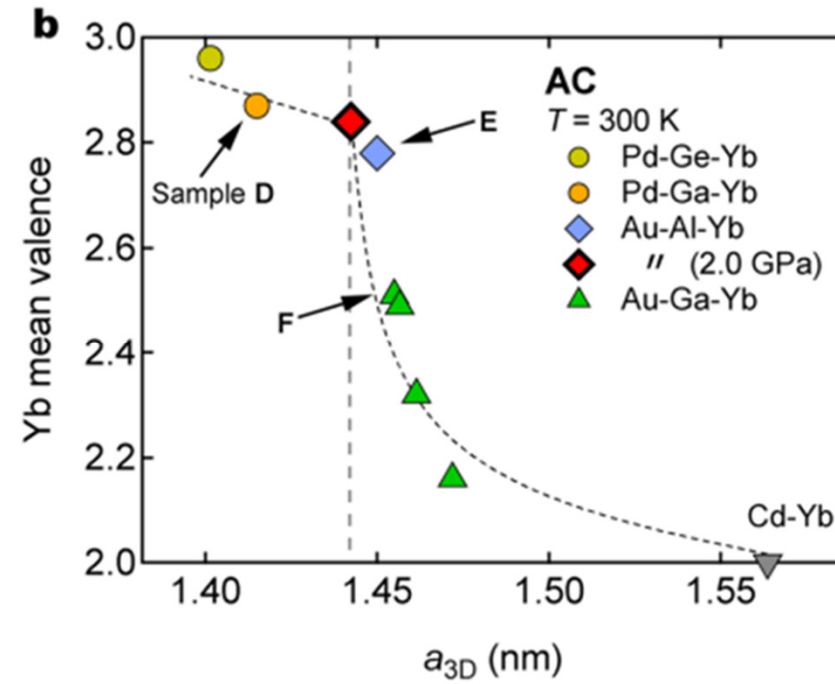
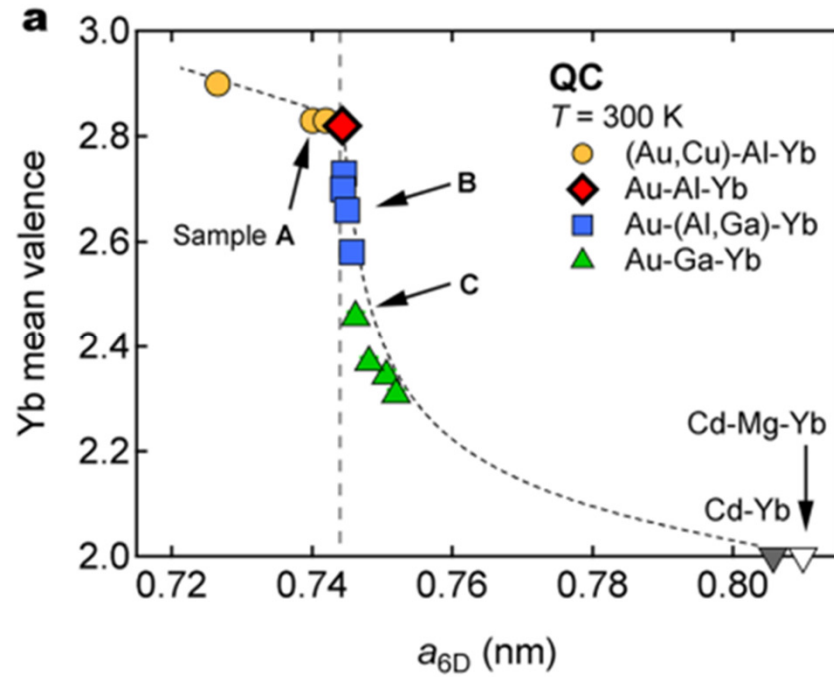
様々な近似結晶および圧力効果



- 元素置換や物理圧力でスペクトル形状が変化
→ Yb価数の変化

Yb価数 - 格子定数の関係

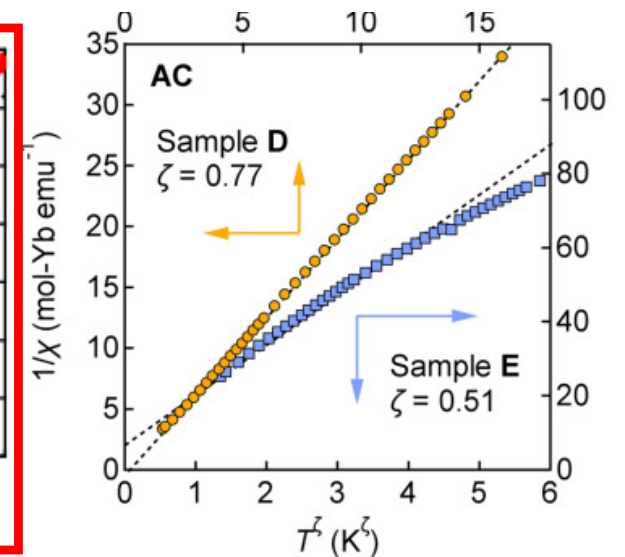
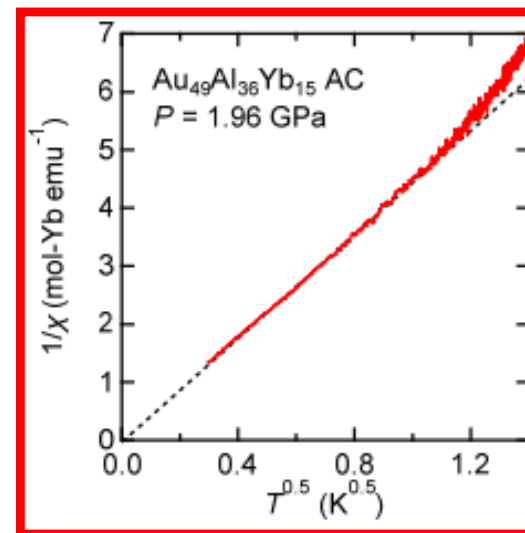
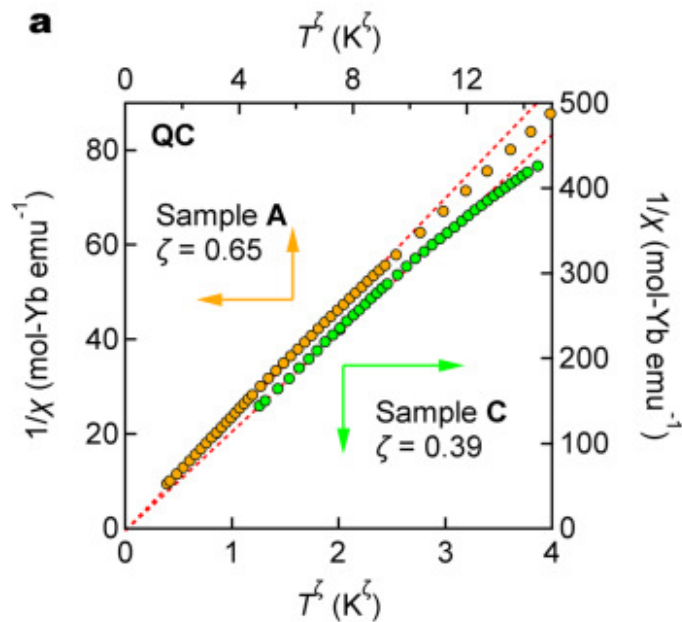
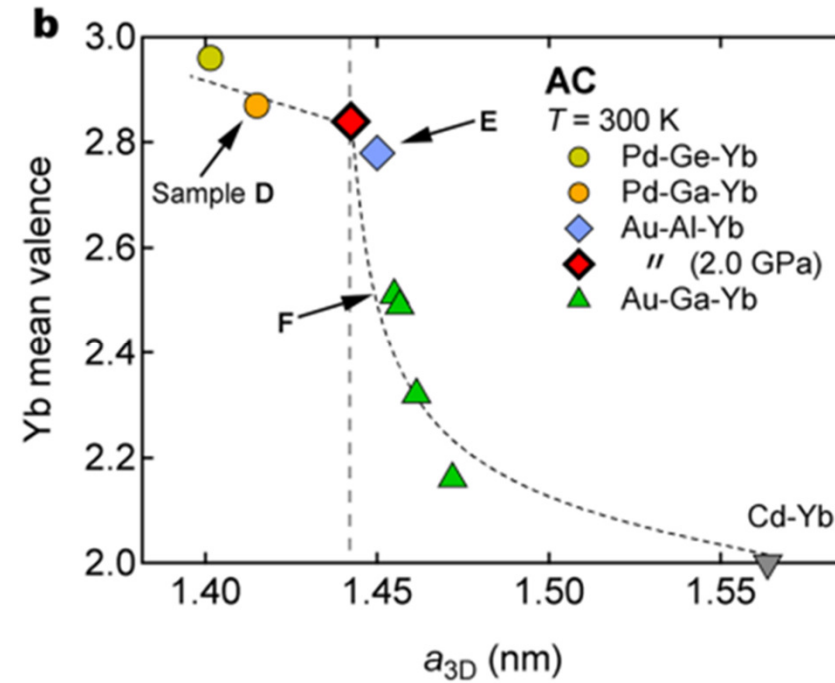
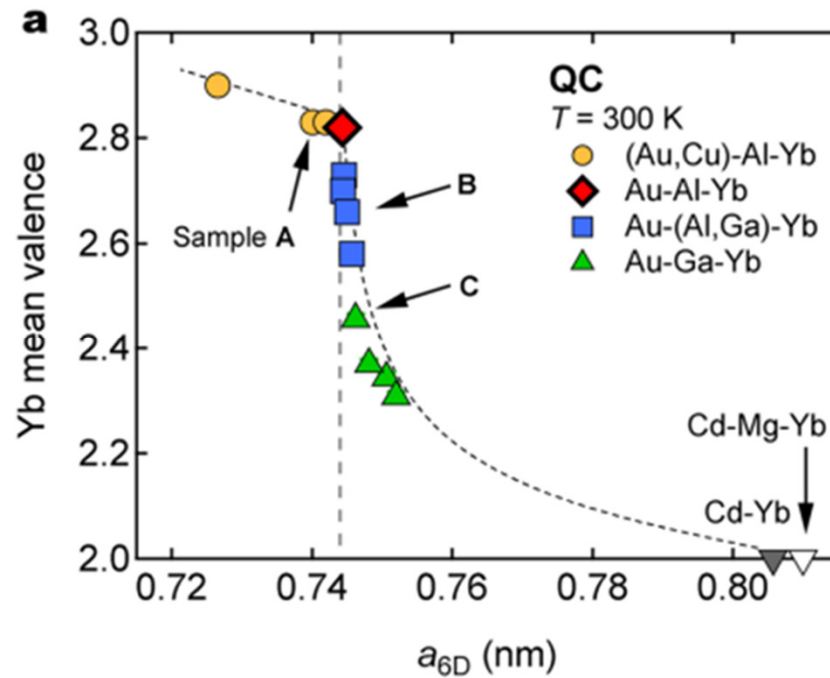
K. Imura et al., Sci. Rep. **10** (2020) 17116.



QC/ACともに、臨界格子定数 a_c において価数の異常

Yb価数と磁性の関係

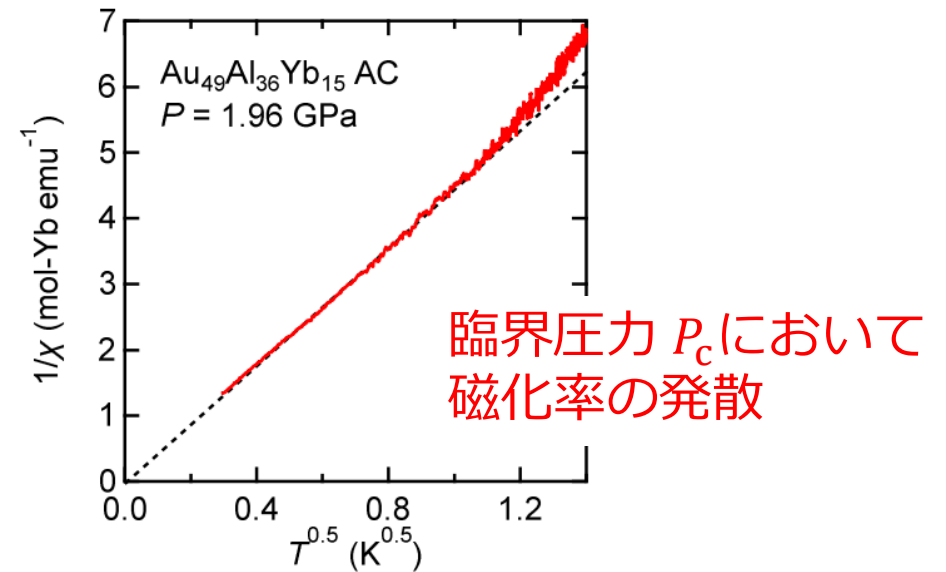
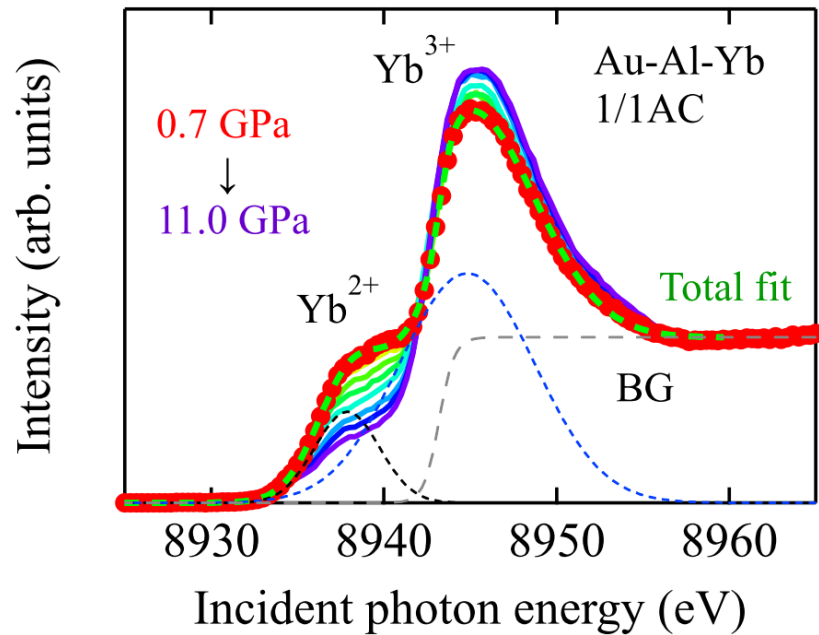
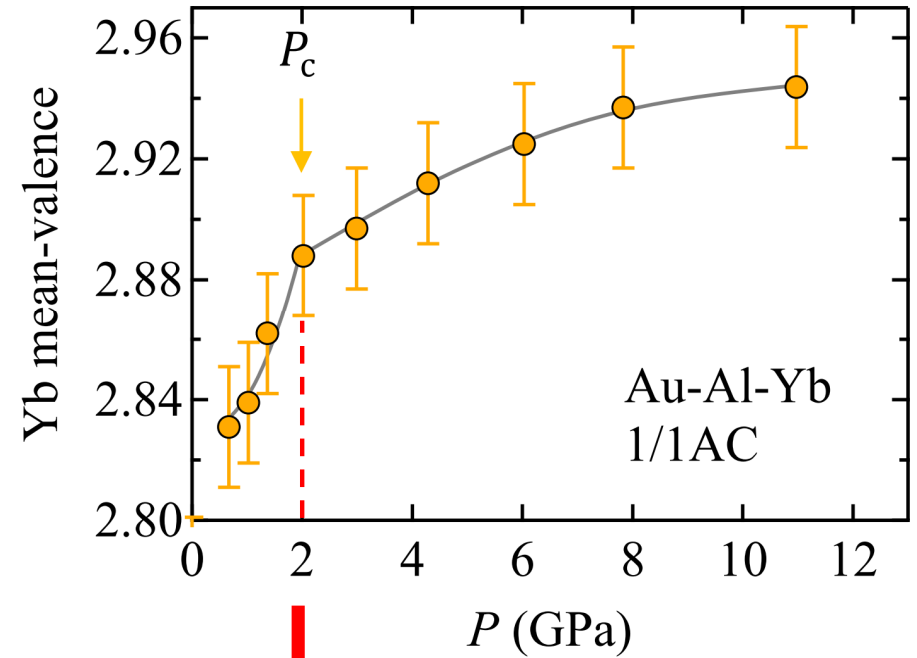
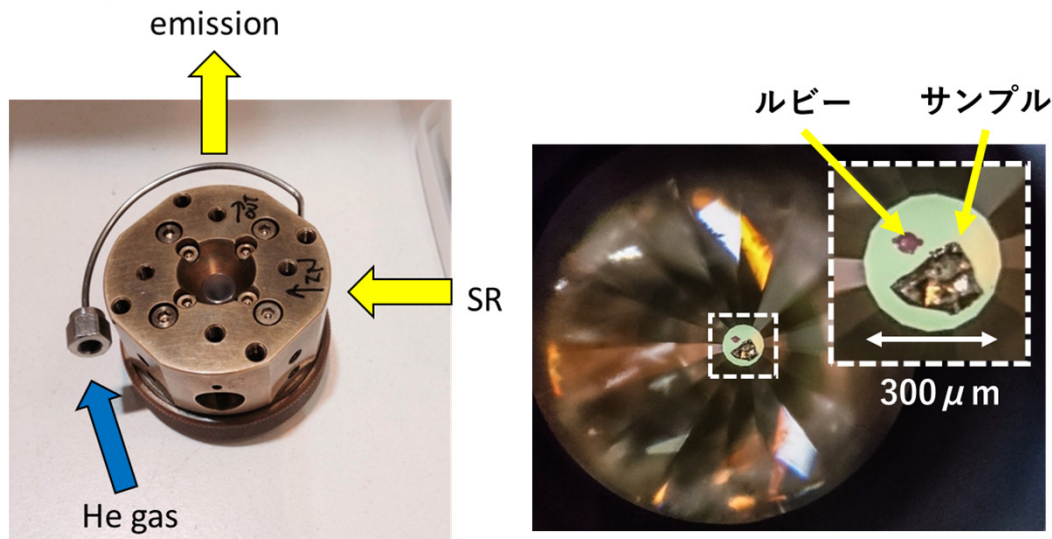
K. Imura et al., Sci. Rep. **10** (2020) 17116.



臨界格子定数 a_c において磁化率の発散

Au-Al-Yb近似結晶における圧力効果

K. Imura et al., JPSJ. **92**, 093701 (2023)

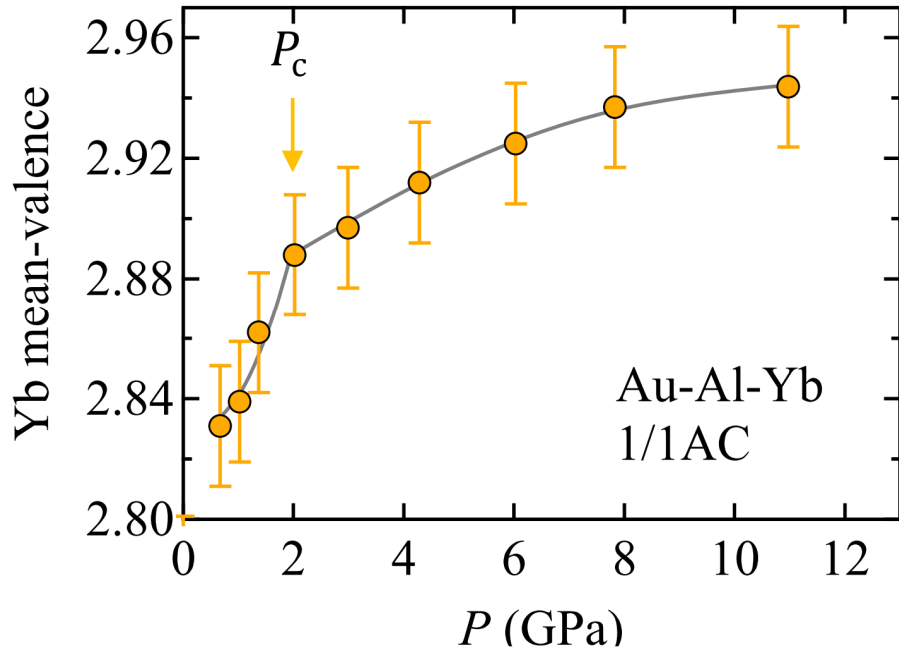


量子臨界現象の起源

K. Imura et al., JPSJ. **92**, 093701 (2023).

S. Watanabe and K. Miyake, JPCM **23**, 094217 (2011).

S. Watanabe and K. Miyake, JPCM **30**, 184001 (2018).

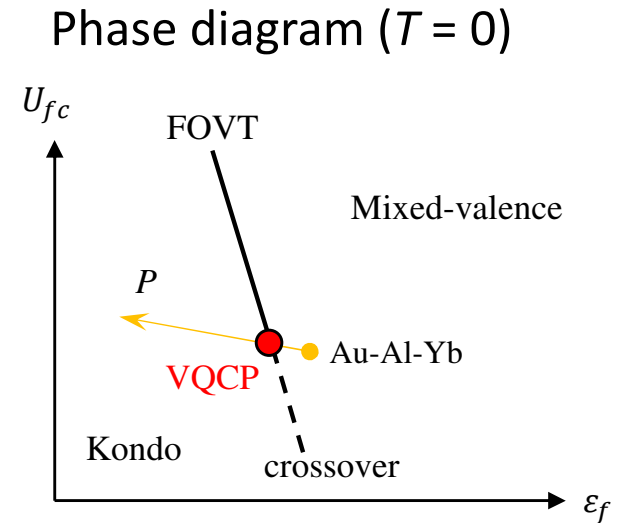
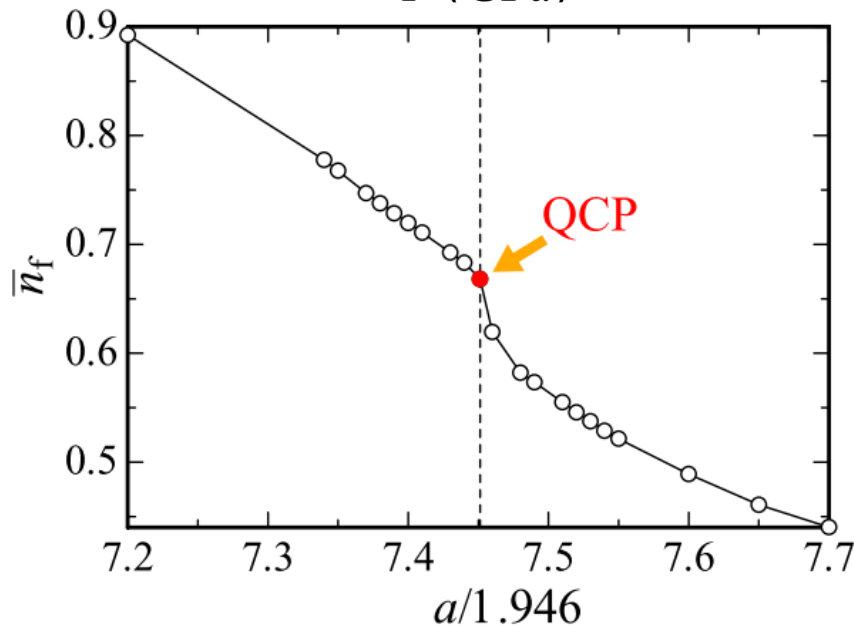


@ critical lattice constant a_c

$$\frac{dv}{da} \rightarrow \infty$$

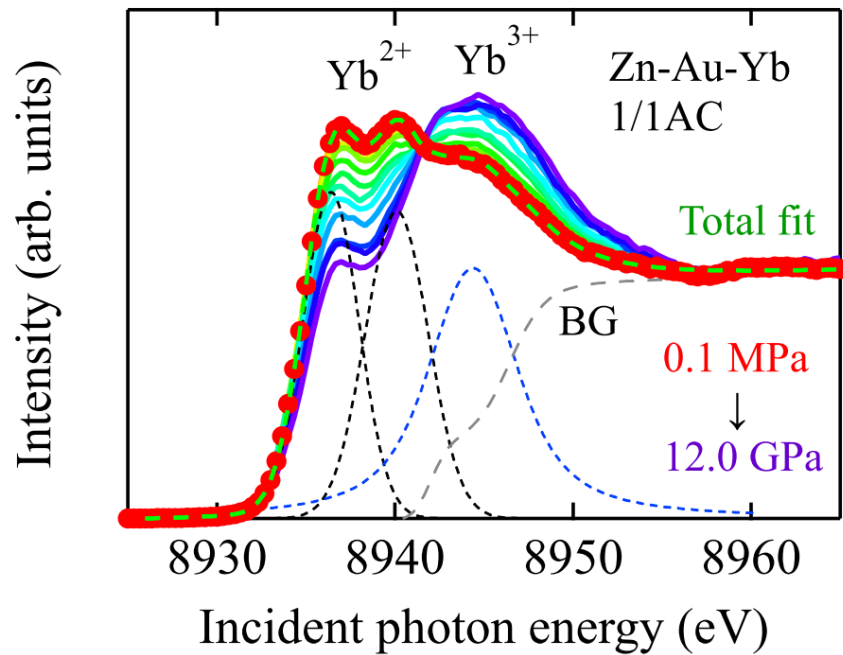
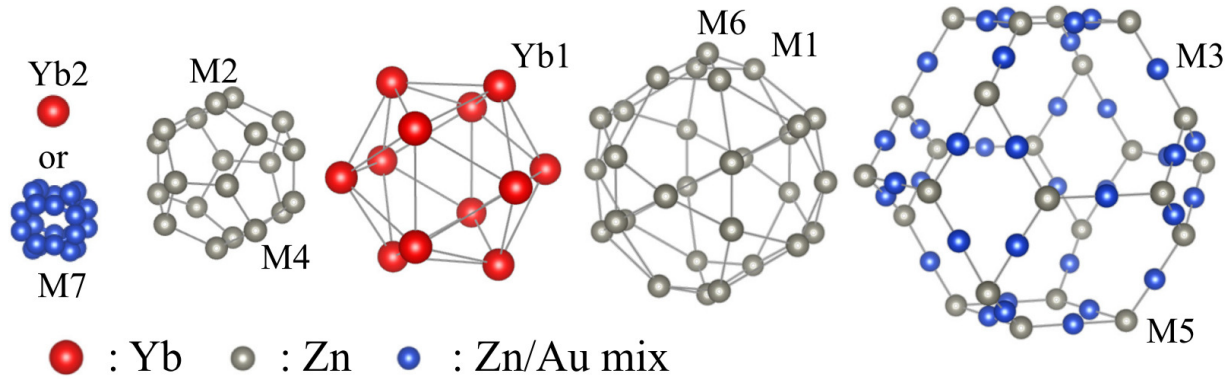
$$\chi^{-1} \sim T^\zeta \quad (\zeta \sim 0.5)$$

Au-Al-Yb ACの圧力誘起量子臨界現象は、
価数揺らぎの発散と直接関係する



新規価数揺動系 Zn-Au-Yb

K. Imura et al., JPSJ. **92**, 093701 (2023)



Tsai型クラスター構造を持つ

準結晶、1/1近似結晶に加えて、
高次の2/1近似結晶も存在する

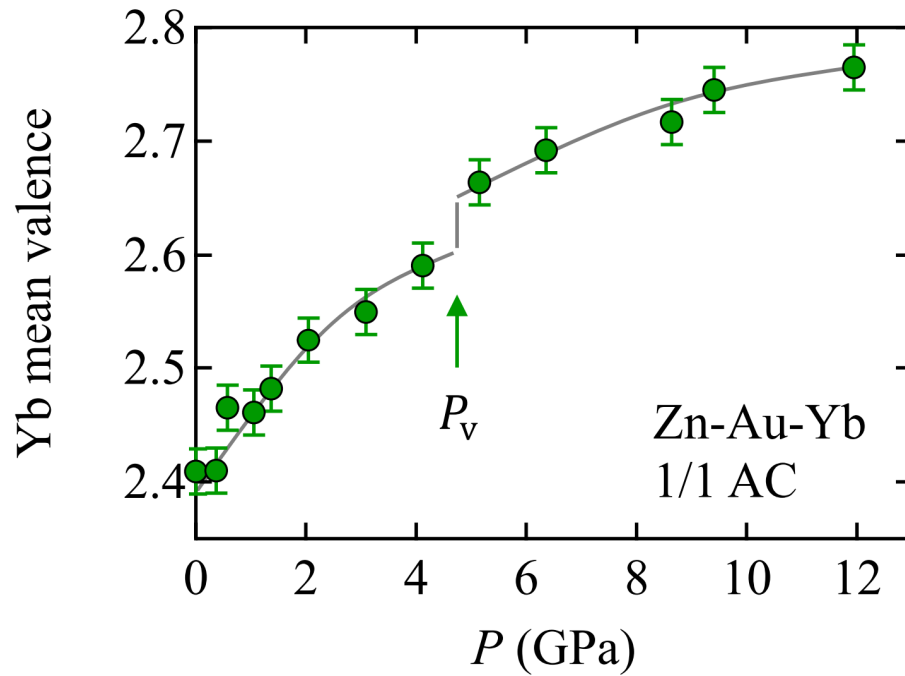
Au-Al-Ybに比べて低価数

Au-Al-Yb ~ 2.8

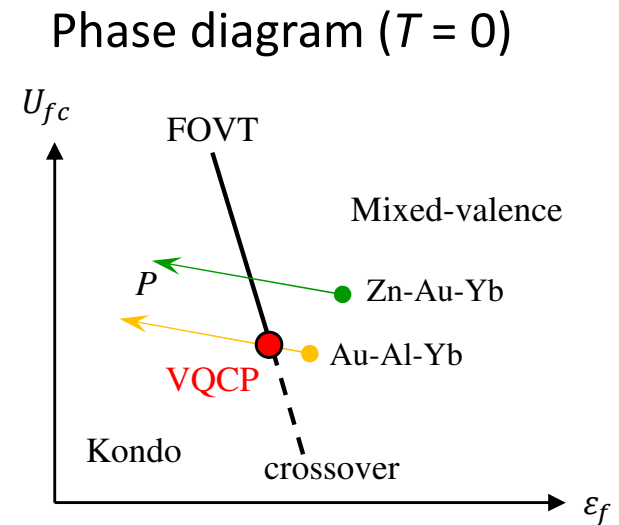
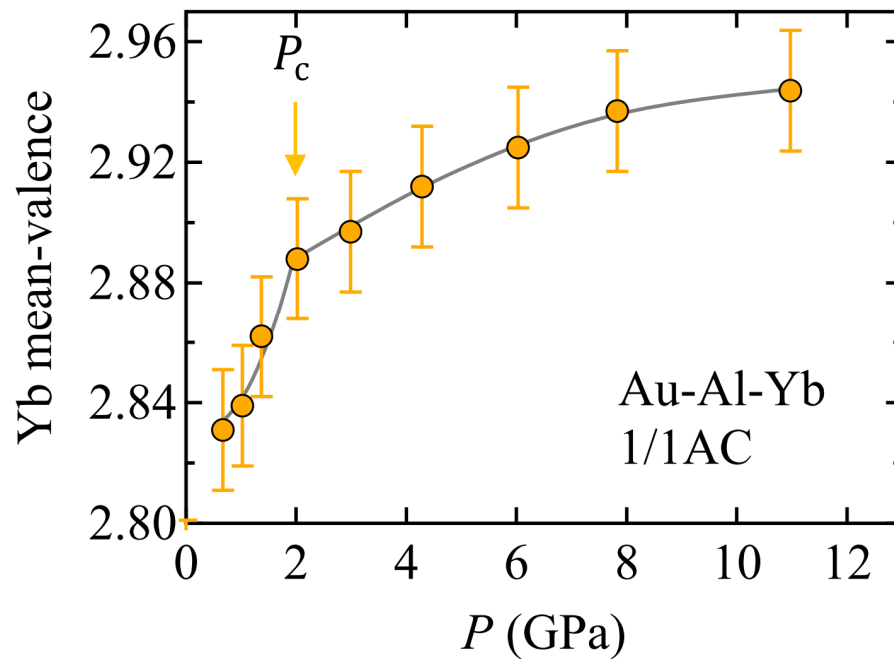
Zn-Au-Yb ~ 2.45

新しい価数揺動近似結晶 Zn-Au-Yb

K. Imura et al., JPSJ. **92**, 093701 (2023)

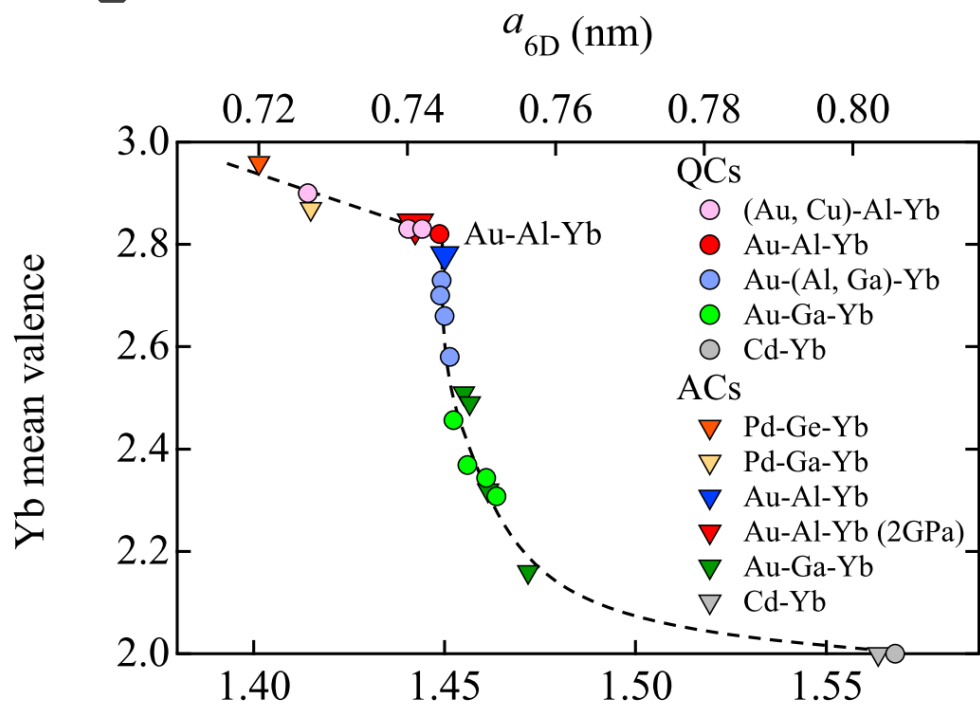


臨界圧力 $P_v \sim 4.5$ GPa で価数の飛び
→ 1次相転移

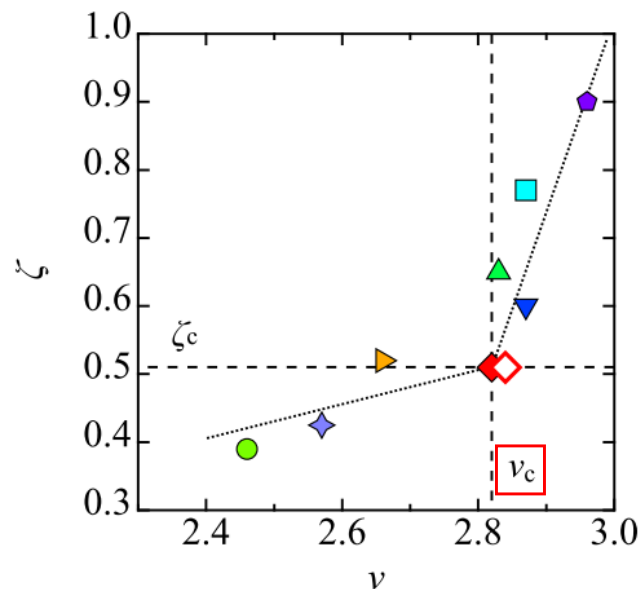


準結晶・近似結晶の共通点・相違点

N. K. Sato et al., JPSJ. 91, 072001 (2022)



Yb価数 ν と磁化率の冪 ζ の関係

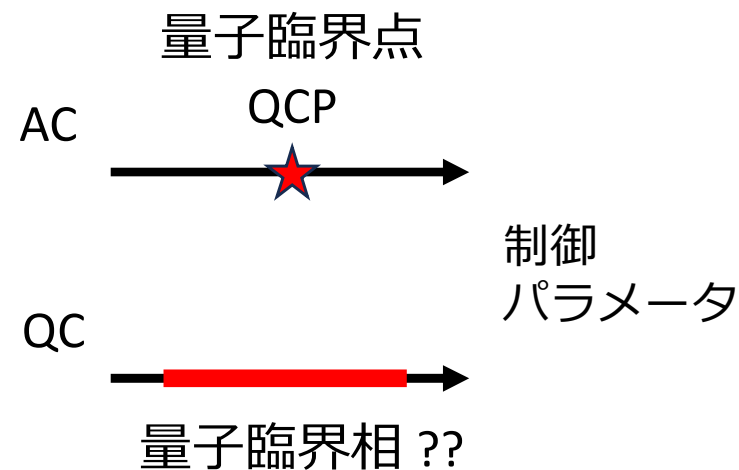


$$a_{1/1}(\text{nm}) \cong 1.946 a_{6D}$$

周期性・準周期性に寄らないクラスターの性質

$$a_{F_{n+1}/F_n} = \sqrt{2/(2 + \tau)} (F_n + \tau F_{n+1}) a_{6D}$$

準周期性の効果



まとめ

価数揺動準結晶・近似結晶における価数チューニング

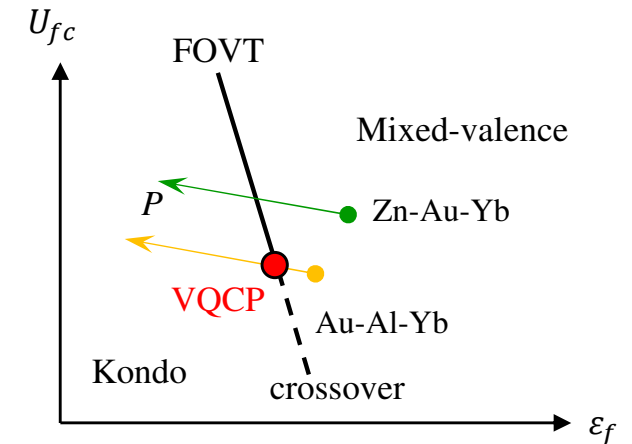
→ 量子臨界性が価数揺動に起因する

- @ 価数量子臨界点

$$\frac{dv}{da} \rightarrow \infty$$

$$\chi^{-1} \sim T^\zeta \quad (\zeta \sim 0.5)$$

- 1次の価数転移
- 価数クロスオーバー



今後の課題

→ 準結晶における量子臨界「相」の可能性の追求