

# 硬 X 線光電子分光と基礎物性測定により明らかにした価数の量子臨界現象

久我健太郎

豊田工業大学 〒468-8511 愛知県名古屋市長久方 2-12-1

松本洋介

Max Planck Institute for Solid State Research, Heisenbergstrasse 1, 70569 Stuttgart, Germany

大川万里生

東京理科大学 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

中辻 知

東京大学大学院 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

## 要旨

物質中の価数は通常整数値であるが、価数揺動系と呼ばれる物質群では時間にとめないイオンに電子の出入りがあり、イオンが持つ平均価数は非整数となる。基本的に、価数揺動系では磁性が強く抑制されるため通常金属の性質を示す。しかし、価数揺動物質である  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  や  $\beta\text{-YbAlB}_4$  において超電導を含む量子臨界現象が近年発見され、この起源説明が未解決問題となっていた。本稿では、新たに我々のグループで開発した価数揺動物質でありながら量子臨界現象を示す  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  を紹介し、硬 X 線光電子分光と電気抵抗、磁化、比熱等の基礎物性測定により量子臨界現象と臨界価数揺らぎの関係を世界で初めて実験的に確立したのでその詳細を説明する。

## 1. はじめに

物質中の電子には、波動関数の重なりによる隣通しの原子への移動する効果と電子同士のクーロン斥力による電子の移動を阻害する効果が働いている。波動関数の重なり効果が重要な例として重い電子系、電子同士のクーロン斥力が重要な例としてモット絶縁体、両者が重要な例として銅酸化物高温超電導体があり、これらの効果が本質的な役割を果たす物質を強相関電子系と呼ぶ。

最近、我々は局在電子と伝導電子の波動関数の重なり効果（近藤効果）と電子同士のクーロン斥力がともに重要な役割を果たす新たな例として、価数の量子相転移とそれに伴う量子臨界現象を確立した。量子相転移とは絶対零度で生じる連続的な相転移であり、そこでは相転移前後の状態が量子力学的に揺らぎ、量子臨界現象と呼ばれる超電導や非フェルミ液体といった特異な物性を示す。本稿では、SPring-8 BL29XU にて行った硬 X 線励起内殻光電子分光測定により示された臨界価数揺らぎの重要性と、100 mK 以下までの極低温にて行った電気抵抗や磁化や比熱測定により示された量子臨界現象について紹介する。

## 2. 価数揺動と価数の量子相転移

イオンは元素により複数の価数を持ち価数によって持ち

うる物性が大きく異なるが、通常その価数は整数である。しかし、希土類化合物において価数揺動系と呼ばれる物質群では、イオンが持つ局在した  $4f$  電子が伝導バンドへ往來することで価数が時間、空間的に揺らぎ、平均価数が非整数の値を持つ。この時の  $4f$  電子が伝導バンドへ移動する効果を混成と呼ぶ。一方で、 $4f$  電子には近隣の伝導電子とのクーロン斥力  $U_{fc}$  が働き、 $U_{fc}$  には価数が中間価数状態を取らないようにする効果がある。そのため、 $4f$  電子と伝導電子の間に非常に強いクーロン斥力が働く場合、価数がある整数から異なる整数へ一次相転移的に変化することがあると考えられる。

しかし、実際の物質中ではこれらの効果は競合しており、価数の一次相転移は混成効果により抑制され、臨界終点と呼ばれる条件で消失してクロスオーバーと呼ばれる一次相転移の名残りが現れることがある<sup>1)</sup>。その際の Yb 系化合物における温度-圧力相図を模式的に示したものが Fig. 1A である。混成効果に対応して磁場や圧力や化学的圧力を横軸としている。この相図は Fig. 1B に示す液体-気体の相転移における温度-圧力相図とよく似ており、その性質も次のように良い対応関係にある。

液体-気体の一次相転移は高温高压の臨界点にて消失して超臨界流体を形成し、その臨界点付近では粒子密度が激しく揺らぎ液体と気体の両方の特徴を持つ。さらに、一次相転移が消失した後も Widom line と呼ばれる一次相転移

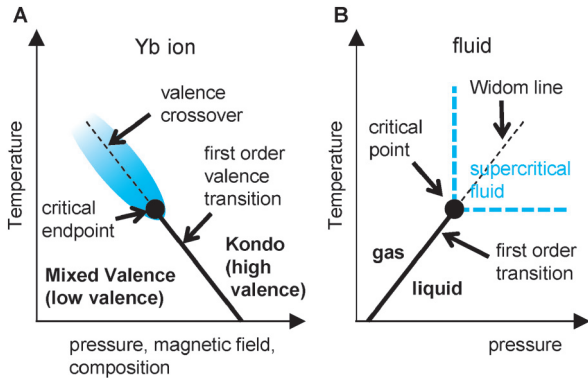


Fig. 1 (A) Phase diagram of Yb-based valence fluctuating systems. Blue region indicates the condition where critical valence fluctuation is strong. (B) Phase diagram of a typical gas-liquid phase transition including supercritical fluid state.

の名残が現れ、臨界点から離れても粒子密度揺らぎが Widom line 周辺に残っている<sup>2)</sup>。一方、価数の一次相転移の臨界終点周辺では電荷密度が強く揺らいでおり、大きな磁化を持ちながら（磁性イオン、Yb イオンの場合  $4f$  電子が不完全殻の  $\text{Yb}^{3+} 4f^{13}$ ）磁気秩序を示さない（非磁性イオン、 $4f$  電子が閉殻の  $\text{Yb}^{2+} 4f^{14}$ ）性質を持つ。臨界終点から離れたクロスオーバー近傍でも、この性質を保持している。超臨界流体では熱により励起された粒子密度揺らぎが特異な性質の鍵となっているが、一次相転移の消失が絶対零度で起こる量子相転移を起こすことは困難である。そのため、量子揺らぎがどのような性質を生み出すのかを調べることは難しい。一方で、価数揺動系においては、価数の一次相転移を磁場や圧力や組成により容易に調整可能であるため、量子相転移を起こす事が現実的に可能である。さらに、理論的に超電導を含めた量子臨界現象が予測されており<sup>1,3)</sup>、実験的に価数の量子相転移の詳細を調べることは重要である。

しかしながら、現実の物質において、 $4f$  電子と伝導電子の間に働くクーロン斥力は弱いため、Ce 単体金属<sup>4)</sup>や  $\text{YbInCu}_4$ <sup>5)</sup>等の限られた物質でしか価数秩序を伴わない価数の一次相転移が発見されていない。このような状況の中、我々は  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  において価数の一次相転移は観測されなかったものの、価数の一次相転移に関連した臨界価数揺らぎとそれに伴う量子臨界現象を確立したため、本稿にて詳細な解説を行う。

### 3. 実験方法

$\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  単結晶は Al のセルフフラックス法にて合成した。その組成比および格子定数は、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) や実験室の粉末 X 線回折装置を用いて決定した。電気抵抗率の測定について、2 K までの低温では温度可変インサート、50 mK までの極低温

では  $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$  希釈冷凍機を用いて試料を冷却し、4 端子法により交流電流を用いて測定した。磁化率の測定について、2 K までの低温、0.02 T から 1 T までの磁場中では超伝導量子干渉計 (SQUID) を搭載した MPMS (Quantum Design 社) を用いて測定した。さらに極低温において 0.05 T 以下の磁場中では  $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$  希釈冷凍機に装着した SQUID を用いて 25 mK までの測定を行った。その際、ミュンメタルと Nb 超電導シールドを用い、試料空間内の地球磁場を取り除いた。3 T 以上の磁場中ではファデー法<sup>6)</sup>を用いて 80 mK までの測定を行った。比熱測定は緩和法を用い、0.4 K までは PPMS (Quantum Design 社)、30 mK までは  $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$  希釈冷凍機に装着した手製の比熱測定セル<sup>7)</sup>を用いて測定を行った。硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定は、SPring-8 理研ビームライン BL29XU にて行った<sup>8,9)</sup>。7.94 keV の硬 X 線により光電子を励起し、半球型光電子分析器 (Scienta R4000-10 kV) を用いエネルギー分解能 250 meV で測定を行った。測定試料表面について、室温にて  $10^{-8}$  Pa の超高真空下で試料を破断し、20 K に冷やしたうえでその場測定を行った。フェルミレベルは、試料と電気的に接続した金蒸着薄膜のフェルミ端を測定することで決定した。

### 4. $\alpha\text{-YbAlB}_4$ と $\beta\text{-YbAlB}_4$ と $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ の基礎物性

$\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  の説明の前に、母物質である  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  と重要な参照物質である  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の紹介をする。 $\alpha\text{-YbAlB}_4$  と  $\beta\text{-YbAlB}_4$  は組成が同じで、その結晶構造は共に Yb-Al 層と B 層からなる層状構造を持つが、Fig. 2 で示すように隣接する Yb 原子が形成する歪んだ六角形の並びが異なっている<sup>10)</sup>。10 K 以上の高温では両者はよく似た物性を示すものの、10 K 以下では  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  は電子比熱係数  $\gamma \sim 130$  mJ/mol K<sup>2</sup> を持ち、電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性が極低温にて  $T^2$ 、磁化率  $\chi$ 、比熱  $C/T$  が一定となる通常の重い電子系フェルミ液体の性質を示す<sup>11)</sup>。一方、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  は、極低温にて  $\rho, \chi, C/T$  の温度依存性が  $T^{3/2}, T^{-1/2}, \log T$  であり、スピン揺らぎの理論<sup>12,13)</sup>で説明できない新奇な非フェルミ液体の性質を示すとともに 80 mK にて超電導となる量子臨界現象を示す<sup>14,15)</sup>。SPring-8 にて行った硬 X 線励起内殻光電子分光測定から、Yb イオンの価数が  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  は 2.73、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  は 2.75 の価数揺動物質であることが分かっており<sup>16)</sup>、価数揺動物質でありながら  $\beta\text{-YbAlB}_4$  に現れる量子臨界現象の起源の解明が重要な未解決問題である。

重い電子系フェルミ液体である  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の Al サイトの一部を Fe で置換する ( $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ ) ことにより、反強磁性秩序が誘起される<sup>17)</sup>。参照物質である  $\alpha\text{-LuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  (Lu: 非磁性) では磁気秩序を示さない (Fig. 9A) ため、この反強磁性秩序は置換した Fe イオンではなく

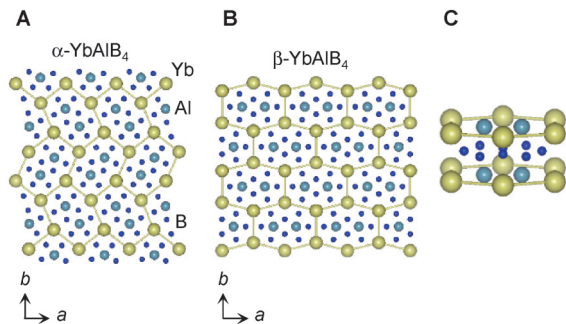


Fig. 2 (Color online) Crystal structure of (A)  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>, (B)  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>. (C) The perspective view of  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>.

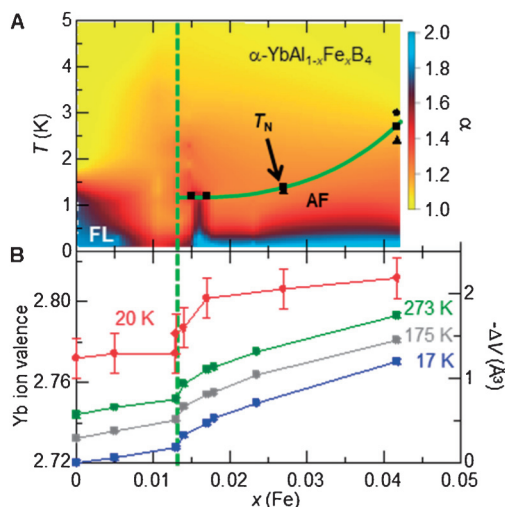


Fig. 3 (Color online) (A) Phase diagram of temperature versus Fe concentration  $x$  for  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> with the contour plot map of the power law exponent  $\alpha = \partial \ln(\rho_a(T) - \rho_a(0)) / \partial \ln T$  of the  $a$  axis resistivity  $\rho_a(T)$ .  $T_N$  denotes the AF Néel point determined by magnetization (closed circles), specific heat (closed squares), and resistivity (closed triangles). (B) Doping dependence of the Yb valence estimated from HAX-PES at 20 K (closed circle, left axis) and doping dependence of the unit cell volume measured by powder x-ray diffraction at several temperatures (closed square, right axis). (Ref. 18)

Yb イオンが担っている。興味深いことに、極低温にて  $x_c = 0.014$  では通常の重い電子系フェルミ液体ではなく非フェルミ液体 ( $\rho \sim T^{1.6}$ ) の振る舞いを示す。電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性の冪  $\alpha$  ( $\rho \sim T^\alpha$ ) を Fe 置換量と温度の関数としてカラープロットで示したものが Fig. 3A である。  $x_c$  近傍でのみ極低温まで非フェルミ液体 ( $\alpha < 2$ ) の振る舞いを示し、典型的な量子臨界点近傍の様相を呈している。四角、三角、丸点は、それぞれ比熱、電気抵抗率、磁化率の測定から決定した反強磁性秩序転移温度である。反強磁性秩序は、  $x > 0.015$  にて観測され、  $x_c$  近傍で一次相転移的に消失している。この反強磁性秩序消失について、後で詳しく議論する。

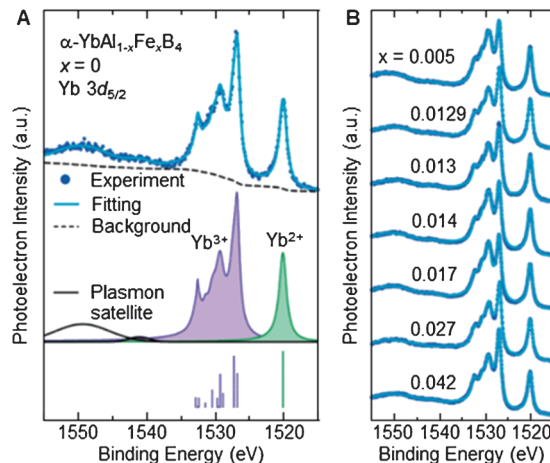


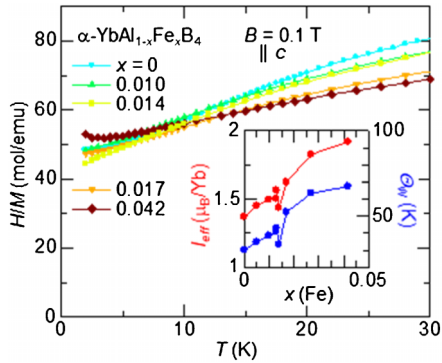
Fig. 4 (Color online) (A) Yb 3d<sub>5/2</sub> core level fitting based on the atomic multiplet calculation of pure  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>. (B) HAX-PES data and the fitting results of  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub>. (Ref. 18)

## 5. 価数のクロスオーバーと臨界価数揺らぎ

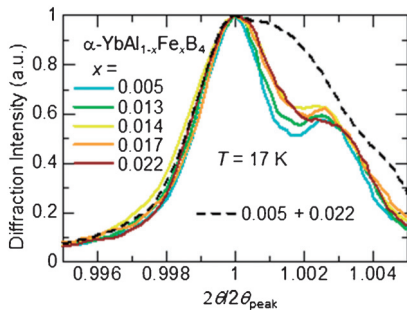
磁気秩序が誘起されたという事は磁性イオンである Yb<sup>3+</sup> の割合が増えたという事を示唆し、Fe 置換により Yb イオンの価数が増加することが期待される。そこで、20 K にて Yb 3d<sub>5/2</sub> 内殻光電子分光測定を行い、  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> における Yb イオンの価数を決定した。 Fig. 4A に  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の Yb 3d<sub>5/2</sub> 内殻光電子スペクトルとそのフィットを示し、 Fig. 4B に各 Fe 置換量  $x$  の試料の Yb 3d<sub>5/2</sub> 内殻光電子スペクトルを示す。 Yb 3d<sub>5/2</sub> 内殻光電子スペクトルは、 Yb<sup>2+</sup> に起因する 1520 eV のシングルピークと Yb<sup>3+</sup> に起因する 1530 eV 付近の多重項ピークに明確にスペクトルが分かれており、 Yb<sup>2+</sup> と Yb<sup>3+</sup> の成分の積分強度比から Yb イオンの価数を決定可能である。 Fig. 3B 左側縦軸に評価した価数の Fe 置換量  $x$  依存性を示す。  $x$  を増やすと価数が増加するが、興味深いことに非フェルミ液体の物性を示す  $x_c = 0.014$  近傍で価数が急激に 0.03 増加する (4f ホール密度が 3% 増加することに対応) ことが分かった。このような Fe 置換量を変えた際の急激な変化は、単位胞当たりの体積 (Fig. 3B 右側縦軸) や低温における磁化率の温度依存性から見積もった有効磁気モーメント (Fig. 5) でも確認されており、それぞれ Yb<sup>2+</sup> と Yb<sup>3+</sup> が持つイオン半径や磁気モーメントの違いに由来する。ここで、3% の 4f ホールの変化は相当量なものであり、価数の一次相転移を示す Ce 単体金属や YbInCu<sub>4</sub> (10 から 15% の 4f 電子あるいはホールの変化<sup>4,5)</sup>) のおよそ 20% である。

硬 X 線光電子分光測定から得られた急激であるが連続的な価数の変化は、価数のクロスオーバーあるいは弱い一次相転移のいずれかに由来する。後者の場合、連続的な価数の変化は一次相転移に起因した相分離における体積分率





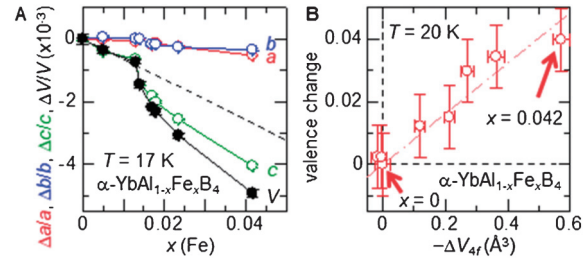
**Fig. 5** (Color online) Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility of  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  along  $c$ -axis below 30 K. The inset shows the Fe density dependence of the effective moment and the Weiss temperature estimated by the Curie-Weiss fitting between 5 K and 15 K. (Ref. 18)



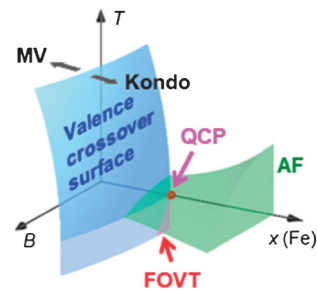
**Fig. 6** (Color online) Normalized powder X-ray diffraction data at around 400 peak of  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ , where the intensity and the scattering angle  $2\theta$  are normalized by those values at the main peak ( $2\theta/2\theta_{\text{peak}}$ ). The main peak and the hump at the higher angle correspond to the  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  and  $K_{\alpha 2}$  radiations, respectively. Broken line represents the situation where the phase separation should occur between  $x=0.005$  and  $0.022$ . (Ref. 18)

の変化に対応し、体積分率が  $x_c$  にて増大すると考えられるが、この可能性は以下の実験的証拠により無いと考えられる。17 K における粉末 X 線回折のスペクトル幅に広がり観測されなかった (Fig. 6)。さらに、 $\alpha\text{-LuAlB}_4$ <sup>10)</sup> と  $\alpha\text{-LuFeB}_4$ <sup>19)</sup> から見積もった格子の寄与 (Yb 4f 電子以外の寄与, Fig. 7A 破線に対応) を差し引くと、単位胞の体積変化が  $x_c$  近傍を含んだ全領域で価数に比例し (Fig. 7B), その傾き  $-12.4 \text{ \AA}^3/\text{valence}$  (Fig. 7B 破線) はイオン半径の違いから期待される  $-13.3 \text{ \AA}^3/\text{valence}$  に近い。これらの測定は全て 15 K 程度で行われているが、 $x_c$  にて 25 mK までの測定で相分離に起因する (部分的に価数が大きくなっていることによる) 磁気秩序が観測されていないため、極低温まで相分離は生じていない。

以上の実験結果は、Fig. 3B (左軸) にて示された価数の急激な変化が一次相転移に起因する相分離ではなく価数のクロスオーバーであることを示唆する。クロスオーバーは一次相転移と異なり連続的な変化であるため、 $x_c$  近傍で



**Fig. 7** (Color online) (A) Fe density dependence of the lattice constant and volume changes, which are normalized by those for pure  $\alpha\text{-YbAlB}_4$ . The broken line indicates the lattice contribution of the normalized volume change estimated by using the volume of  $\alpha\text{-LuAlB}_4$ <sup>10)</sup> and  $\alpha\text{-LuFeB}_4$ <sup>19)</sup>. (B) Valence change vs.  $4f$  (Yb ion) contribution to the volume change  $-\Delta V_{4f}$ . (Ref. 18)



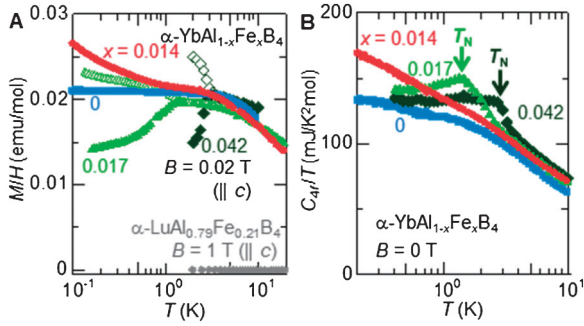
**Fig. 8** (Color online) Schematic phase diagram for the valence QC mechanism, which is shown as a function of temperature  $T$ , magnetic field  $B$ , and the Fe substitution of  $x$  in  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ . (Ref. 18)

は極低温にて臨界価数揺らぎが発達し量子臨界現象を誘起させることができる。一方、単位胞当たりの体積は Fig. 3B (右軸) に示すように 175 K や 273 K でもクロスオーバーに対応した急激な変化が見られる。これは価数のクロスオーバーのエネルギースケールが反強磁性のものよりずっと高いことを表し、 $x_c$  における量子臨界現象がスピン揺らぎよりも臨界価数揺らぎが支配的であることを示唆する。

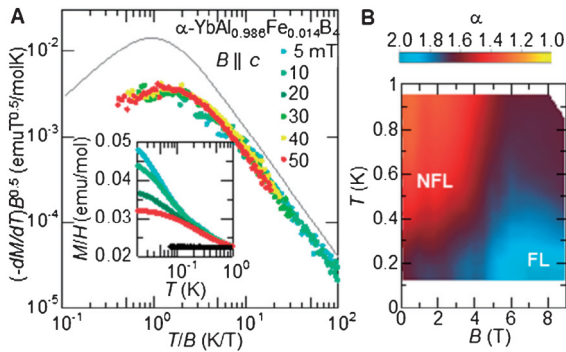
量子臨界現象が臨界価数揺らぎにより誘起されている場合、 $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  における相図の模式図は Fig. 8 のようになると考えられる。Fig. 1A に対応させて考えると、価数の一次相転移は絶対零度、あるいは、仮想的に負の温度にある。有限温度では、mixed-valent regime (MV) から Kondo regime へ変化する価数クロスオーバー面が反り立っている。Kondo regime では、磁気秩序が  $x$  に対して一次相転移的に現れる。

## 6. $\alpha\text{-YbAl}_{0.986}\text{Fe}_{0.014}\text{B}_4$ における非フェルミ液体

さらに量子臨界現象の性質を調べるため、 $x_c$  における非フェルミ液体の振る舞いの詳細を紹介する。Fig. 9A, 9B はそれぞれの Fe 置換量  $x$  の試料に対しての磁化率  $\chi = M/$



**Fig. 9** (Color online) Substitution dependence of (A) magnetic susceptibility and (B)  $4f$  electronic contribution to the specific heat divided by  $T$  in  $\alpha$ - $\text{YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ . In magnetic susceptibility, both zero-field-cooling (ZFC) (open symbols) and field-cooling (FC) (closed symbols) sequences were used. Magnetic susceptibility of  $\alpha$ - $\text{LuAl}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{B}_4$  is also shown. (Ref. 18)



**Fig. 10** (Color online) (A) Scaling observed for the magnetization  $M$  of  $x_c=0.014$  in the range of  $T < 2$  K and  $B < 50$  mT. The solid line is the fitted data for  $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$ <sup>16)</sup>. The inset is the temperature dependence of the DC susceptibility  $M/B$  for  $x_c$  under various fields. Data at  $x=0.042$  under  $B_N=3.5$  T are also shown (black line). (B) Contour plot of the power law exponent  $\alpha = \partial \ln(\rho_a(T) - \rho_a(0)) / \partial \ln T$  of the  $a$  axis resistivity  $\rho_a(T)$  as a function of magnetic field and temperature in  $x_c$ . (Ref. 18)

$B$  と  $4f$  電子の比熱を温度  $T$  で割った ( $C_{4f}/T$ ) ものである。ここで、 $C_{4f}$  について、格子比熱と核 Schottky 比熱の寄与は差し引いている。Fig. 9 から明らかのように、 $x_c$  にて  $\chi$  や  $C_{4f}/T$  が最も発散的になる。 $C_{4f}/T$  の温度依存性は絶対零度に向かい対数的に発散し、準粒子の質量が  $x_c$  にて発散していることが分かる。ここで、次に紹介する Maxwell の関係式と磁化の  $T/B$  スケーリングから、100 mK 以下で  $C_{4f}$  の対数発散が冪発散 ( $\beta \sim 0.5$ )、つまり  $C_{4f} \sim T^{-\beta}$  へと変遷すると予想される。

50 mT 以下の弱磁場中では、 $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$ <sup>20)</sup> と同様に磁化  $M/B$  の外場変化が有意に  $T/B$  でスケールする。Fig. 10A に示すように、 $M/B$  は  $T < 2$  K で以下の式で表される単一のスケール関数  $\phi(T/B)$  で表される。

$$-\frac{dM}{dT} = B^{\alpha-2} \phi\left(\frac{T}{B}\right) \quad (1)$$

$$\phi(t) = At(A+t^2)^{\alpha/2-2} \quad (2)$$

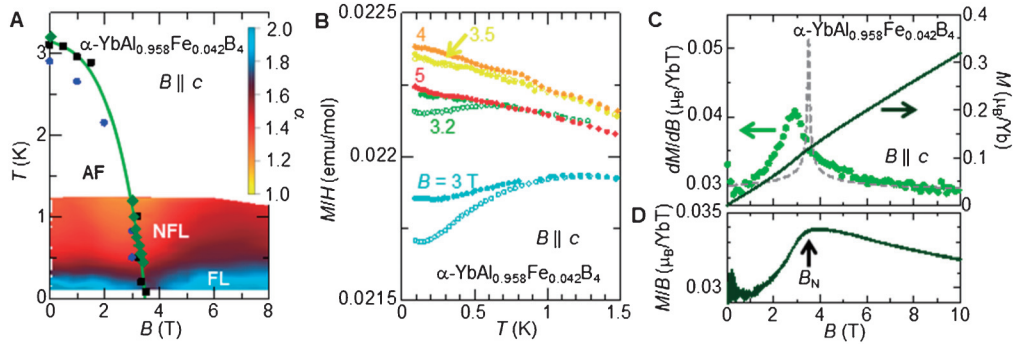
ここで、 $\alpha=3/2$  であり、充分強い磁場中ではフェルミ液体の特徴を満たす。この関係式より、磁化率の温度依存性  $\chi(T)$  は  $B \rightarrow 0$  の場合  $T^{-1/2}$  である。量子臨界点の位置を表す臨界磁場  $B_c$  が有限の場合はスケーリングが  $T/B$  ではなく  $T/(B-B_c)$  で表されるが、 $x_c$  の場合はほぼゼロである。磁場印加により系統的に非フェルミ液体からフェルミ液体へと変化する様子は、電気抵抗率の温度依存性の冪のカラープロット (Fig. 10B) から見て取れ、ゼロ磁場にて  $5 \text{ K} > T > 1 \text{ K}$  では温度に対して直線的、1 K よりも十分低温で  $T^{1.6}$  だったものが磁場中では  $T^2$  のフェルミ液体の振る舞いを示す。

$T^{-1/2}$  の温度依存性と  $T/B$  スケーリングを示す磁化率や、 $T$  から  $T^{1.6}$  に変遷する電気抵抗率は、臨界価数揺らぎから理論的に期待される量子臨界現象と一致している<sup>3,21)</sup>。また、磁気秩序がある場合、価数のクロスオーバーにて発達する価数の揺らぎのため磁気秩序転移温度が一次相転移的に消失することも理論的に予想されており<sup>22)</sup>、実験と理論は良い一致を示している。

## 7. 磁気的量子臨界点との比較

Fig. 3A に示すように、 $x_c=0.014$  と  $x=0.015$  の間で反強磁性秩序が突然  $T_N > 1.2$  K にて現れる。一次転移的に現れているとは言え、 $x_c$  における量子臨界現象にスピン揺らぎが影響を与えている可能性は否定できない。この可能性を検証するため、 $x=0.042$  の試料に対して磁場誘起反強磁性量子臨界現象の詳細を調べた。一般に、磁場は磁性的な Kondo regime を安定化させるため、Fig. 8 の模式図で示すように価数のクロスオーバー面は磁場により少ない Fe 置換量  $x$  の方向に曲がる。したがって、反強磁性相の充分内側では臨界価数揺らぎの影響を受けていないため、 $x=0.042$  の磁場誘起反強磁性量子臨界現象を調べることで  $x_c$  における量子臨界現象との違いを明確にすることが出来ると期待される。

Fig. 11A は  $x=0.042$  における反強磁性秩序転移温度の磁場依存性と電気抵抗の温度依存性の冪  $\alpha$  のカラープロットである。磁気秩序転移温度は磁場により抑制され、 $B_N \sim 3.5$  T にて消失するとともに、 $\alpha \sim 1.6$  の非フェルミ液体領域が  $B_N$  を中心に扇形に広がっている。その非フェルミ液体領域は、 $B_N$  前後の磁場でフェルミ液体である  $\alpha=2$  へと系統的に変遷しており、 $B_N$  が反強磁性量子臨界点であることが分かる。一方、磁化率は Fig. 11B に示すように  $B_N$  にて低温に向かって発散的な増加を示さず、 $x_c$  にて現れたゼロ磁場量子臨界現象と明らかに異なる。 $B_N$  より弱い磁場では、磁気秩序相転移のため、磁化を印加磁場で割



**Fig. 11** (Color online) (A) Field-temperature phase diagram of the antiferromagnetism and the contour plot of the power law exponent  $\alpha = \partial \ln(\rho_a(T) - \rho_a(0)) / \partial \ln T$  of the  $a$  axis resistivity  $\rho_a(T)$  in  $x=0.042$ . The Néel points determined by the specific heat  $C$  (circles), magnetization  $M$  (diamonds), and the resistivity  $\rho$  (squares) measurements are shown. (B)  $T$  dependence of the DC susceptibility  $M/B$  under various fields close to the critical field  $B_N$ . Both ZFC (open symbols) and FC (closed symbols) sequences were used. (C) Magnetization curve measured at  $T=80$  mK (right axis) and its field derivative  $dM/dB$  (left axis). The broken line is calculated from scaling Eq. (1) using the parameters determined for the fitting to the data of  $x_c$ . Note that the critical field  $B_c$  is shifted from zero field to  $B_N \sim 3.5$  T. (D) Magnetization divided by the magnetic field  $M/B$  at  $T=80$  mK as a function of  $B$ . (Ref. 18)

た  $M/H$  の温度依存性に磁場中冷却過程 (FC) とゼロ磁場中冷却過程 (ZFC) の間の分岐が現れる。 $B_N$  より強い磁場では、分岐が消失している。それに対応し、80 mK における  $M/B$  の磁場依存性は  $B_N$  で緩やかなピークを持ち (Fig. 11D),  $dM/dB$  は  $B_N$  より低い磁場の 2.9 T でピークを持つ (Fig. 11C)。一方、 $x_c$  の磁化測定から得られたスケールリング則 (式(1)) から計算される 80 mK における  $dM/dB$  の磁場依存性 (Fig. 11C 破線) は鋭く大きなピークを見せ、磁場誘起反強磁性量子臨界点における振る舞いと際立って異なる。 $T^{1.6}$  の電気抵抗率の温度依存性と発散的ではない温度依存性の磁化率 (Fig. 10A 挿図における黒線) は、どちらもスピン揺らぎの理論<sup>12,13</sup>)における反強磁性揺らぎから予測される振る舞いと一致する。これらの実験結果から、 $x_c$  にて現れた価数のクロスオーバーを伴ったゼロ磁場量子臨界現象は、反強磁性揺らぎの影響ではなく臨界価数揺らぎに起因していると実験的に結論付けられる。

## 8. おわりに

本研究結果は、実験的に臨界価数揺らぎと量子臨界現象の関係を確認した初めての例である。第2章で触れたように、臨界価数揺らぎの要因となる価数の一次相転移やクロスオーバーは、 $4f$  電子と伝導電子の間に働くクーロン斥力  $U_{fd}$  を原動力としており、価数の量子臨界現象の理解を深めるうえで  $U_{fd}$  の定量評価は大きな役割を果たす。この  $U_{fd}$  を実験的に決定する手段として、近年、 $2p-5d$  共鳴 HAXPES 測定系が SPring-8 BL09XU にて整備されてきた<sup>23)</sup>。この測定手法では、希土類化合物に対して  $L_3$  端付近の様々なエネルギーの励起光を用いて  $3d$  内殻光電子を測定し、 $2p$  電子が  $5d$  軌道へ励起された際に  $4f$  電子との

間に働くクーロン斥力  $U_{fd}$  の情報について、共鳴増大を通じて得ることが出来る。ここで、 $U_{fd}$  は  $U_{fc}$  の中の一つであるが、価数の一次相転移やクロスオーバーはオンサイト以外の影響を殆ど受けないため、 $U_{fc} \sim U_{fd}$  と考えてよい。 $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  は言うまでもなく、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  との比較も  $\beta\text{-YbAlB}_4$  に現れる超電導や量子臨界現象を理解する上で重要である。他にも臨界価数揺らぎの可能性が指摘されている量子臨界物質  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ <sup>24)</sup> や価数の一次相転移を示す  $\text{YbInCu}_4$ <sup>5)</sup> 等の情報を得ることで、価数の量子臨界現象の統一的理解が深まることが期待される。今後の様々な価数揺動物質に対する共鳴 HAXPES 測定に期待したい。

## 謝辞

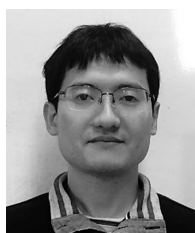
HAXPES 測定は高田恭孝氏 (理化学研究所), 松波雅治氏 (分子科学研究所, 現, 豊田工業大学), 江口律子氏 (岡山大学), 田口宗孝氏 (理化学研究所, 現, 東芝ナノナリシス), Chainani Ashish 氏 (理化学研究所, 現, National Synchrotron Radiation Research Center), 辛埴氏 (東京大学物性研究所), 玉作賢治氏 (理化学研究所), 西野吉則氏 (北海道大学), 矢橋牧名氏 (理化学研究所), 石川哲也氏 (理化学研究所) との共同研究により行われた。結晶構造解析は鈴木慎太郎氏 (東京大学物性研究所, 現, 東京理科大学), 曾根啓太氏 (東京大学物性研究所), 浜根大輔氏 (東京大学物性研究所) との共同研究により行われた。極低温磁化測定は志村恭通氏 (東京大学物性研究所, 現, 広島大学), 榊原俊郎氏 (東京大学物性研究所), 柄木良友氏 (東京大学物性研究所, 現, 琉球大学), 鈴木慎太郎氏との共同研究により行われた。その他本研究を遂行する上で、多くの方々と議論し助言を頂いた。この紙面を借りて感謝を申し上げたい。



## 参考文献

- 1) S. Watanabe A. Tsuruta, K. Miyake and J. Flouquet: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 104706 (2009).
- 2) G. G. Simeoni, T. Bryk, F. A. Gorelli, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro and T. Scopigno: Nat. Phys. **6**, 503 (2010).
- 3) S. Watanabe and K. Miyake: Phys. Rev. Lett. **105**, 186403 (2010).
- 4) J. Rohler, D. Wohlleben, J. P. Kappler and G. Krill: Phys. Lett. A **103**, 220 (1984).
- 5) H. Sato *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93**, 246404 (2004).
- 6) T. Sakakibara, H. Mitamura, T. Tayama and H. Amitsuka: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5067 (1994).
- 7) Y. Matsumoto and S. Nakatsuji: Rev. Sci. Instrum. **89**, 033908 (2018).
- 8) T. Ishikawa, K. Tamasaku and M. Yabashi: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **547**, 42 (2005).
- 9) Y. Takata *et al.*: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **547**, 50 (2005).
- 10) R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, K. Kuga, E. L. Thomas, Y. Machida, Y. Maeno, Z. Fisk and J. Y. Chan: Chem. Mater. **19**, 1918 (2007).
- 11) Y. Matsumoto, K. Kuga, T. Tomita, Y. Karaki and S. Nakatsuji: Phys. Rev. B **84**, 125126 (2011).
- 12) T. Moriya: Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism (Springer, 1985).
- 13) A. J. Millis: Phys. Rev. B **48**, 7183 (1993).
- 14) S. Nakatsuji *et al.*: Nat. Phys. **4**, 603 (2008).
- 15) K. Kuga, Y. Karaki, Y. Matsumoto, Y. Machida and S. Nakatsuji: Phys. Rev. Lett. **101**, 137004 (2008).
- 16) M. Okawa *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 247201 (2010).
- 17) K. Kuga, G. Morrison, L. Treadwell, J. Y. Chan and S. Nakatsuji: Phys. Rev. B **86**, 224413 (2012).
- 18) K. Kuga *et al.*: Sci. Adv. **4**, eaao3547 (2018).
- 19) O. M. Dub, Y. B. Kuz'ma and M. I. David: Poroshk. Metall. **26**, 563 (1987).
- 20) Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A. H. Nevidomskyy and P. Coleman: Science **331**, 316 (2011).
- 21) S. Watanabe and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 103708 (2014).
- 22) S. Watanabe and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 033707 (2010).
- 23) E. Ikenaga, A. Yasui, N. Kawamura, M. Mizumaki, S. Tsutsui and K. Mimura: Synchrotron Radiation News **31**, 10 (2018).
- 24) O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F. M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn and F. Steglich: Phys. Rev. Lett. **85**, 626 (2000).

## 著者紹介



### 久我健太郎

豊田工業大学 ポストドクトラル研究員

E-mail: kuga@toyota-ti.ac.jp

専門: 光電子分光, 試料合成

#### 【略歴】

2011年3月東京大学新領域創成科学研究科博士後期課程修了。博士(科学)。2011年4月東京大学物性研究所特任研究員, 2013年11月大阪大学大学院理学研究科特任研究員, 2015年8月理化学研究所放射光科学研究センター特別研究員, 2019年4月より現職。



### 松本洋介

マックス・プランク固体科学研究所 量子物質部門 研究員

E-mail: Y.Matsumoto@fkf.mpg.de

専門: 極低温測定, 熱力学量測定

#### 【略歴】

2004年3月東京大学大学院理学系研究科博士後期課程修了。博士(理学)。2004年4月日本学術振興会特別研究員(東京大学大学院理学系研究科), 2005年4月東京大学物性研究所リサーチフェロー, 2007年3月同助教, 2016年9月より現職。



### 大川万里生

東京理科大学 理学部第一部 応用物理学科 講師

E-mail: m-okawa@rs.tus.ac.jp

専門: 光電子分光

#### 【略歴】

2011年3月東京大学新領域創成科学研究科博士後期課程修了。博士(科学)。2011年4月東京理科大学理学部第一部応用物理学科助教, 2016年4月より現職。



### 中辻 知

東京大学 大学院理学研究科 教授

E-mail: satoru@phys.s.u-tokyo.ac.jp

専門: 試料合成, トポロジカル物性物理学, 超伝導, スピントロニクス

#### 【略歴】

2001年1月京都大学大学院理学研究科博士課程修了。博士(理学)。2001年1月日本学術振興会特別研究員(米国国立高磁場研究所), 2001年4月日本学術振興会海外特別研究員(米国国立高磁場研究所), 2003年4月京都大学大学院理学研究科講師, 2006年4月東京大学物性研究所助教(2007年4月から同准教授), 2016年4月同教授, 2019年6月より現職。

# Quantum valence criticality probed by HAXPES and physical property measurements

**Kentaro KUGA**

Toyota Technological Institute, 2-12-1 Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya 468-8511, Japan

**Yosuke MATSUMOTO**

Max Planck Institute for Solid State Research, Heisenbergstrasse 1, 70569 Stuttgart, Germany

**Mario OKAWA**

Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

**Satoru NAKATSUJI**

The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

**Abstract** Valence is usually integer in materials. However, in so-called valence fluctuating systems, the ion will have non-integer average valence due to the frequent charge transfer in ions. Basically, the valence fluctuating systems show normal metal properties due to the strong suppression of magnetism. However, recently quantum critical phenomena including superconductivity were discovered in valence fluctuating systems  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  and  $\beta\text{-YbAlB}_4$ . The origins of these interesting phenomena have been open questions. In this article, we will introduce the valence fluctuating and quantum critical material  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  which is newly discovered by our group, and we will show the first experimental evidence of the relation between a quantum critical phenomena and a critical valence fluctuation probed by HAXPES and physical property measurements, such as resistivity, magnetic susceptibility, and specific heat.