

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23840039

研究課題名（和文） 光電子分光によるイッテルビウム系近藤物質の量子臨界現象に関する研究

研究課題名（英文） Photoemission study on a quantum critical Yb-based Kondo system

研究代表者

大川 万里生 (OKAWA MARIO)

東京理科大学・理学部・助教

研究者番号：50609302

研究成果の概要（和文）：重い電子系 α -YbAlB₄ は、数%の Al-Fe 置換により非従来型の量子臨界現象と反強磁性秩序が誘起される。我々は、 α -Yb(Al,Fe)B₄ 系における特異な量子臨界現象の起源を明らかにするために、思い電子状態や磁性に関する Yb 価数状態の温度・Fe ドープ依存性を、硬 X 線光電子分光を用いて詳細に調べた。その結果、量子臨界領域において、Yb 価数の Fe ドープ変化に鋭いクロスオーバーが観測され、さらにそのクロスオーバーが約 100 K という特徴的な温度以下で発達することを発見した。

研究成果の概要（英文）：In a heavy fermion α -YbAlB₄, unconventional quantum criticality and antiferromagnetic order can be induced by a few % Al-Fe substitution. To clarify the nature of this quantum criticality in the α -Yb(Al,Fe)B₄ system, we investigate temperature- and Fe-doping-dependence of the Yb valence, which reflects heavy-electron and magnetic states, in detail using hard x-ray photoemission spectroscopy. As a result, we found the sharp crossover at the quantum critical region in the Fe-doping dependence of the Yb valence and its characteristic temperature of ~100 K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性II

キーワード：強相関電子系, 重い電子系, 価数揺動, 量子臨界点, 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

2次相転移点（あるいは1次相転移の臨界終点）の近傍では熱ゆらぎの影響が大きく、臨界現象と呼ばれる物理量の異常が生じる。一方、これらの転移点が0 Kに存在し、非熱的な外部パラメータ（圧力、磁場、化学置換）を用いて基底状態での相転移（量子相転移）を誘起できる場合がある。このような臨界点

は「量子臨界点（Quantum Critical Point: QCP）」と呼ばれ、その近傍では有限温度においても量子ゆらぎの効果が支配的となり非 Fermi 液体的な異常な金属状態を示す。このような領域では非従来型超伝導がしばしば実現しており、量子ゆらぎが超伝導電子対形成の起源である可能性が大きい。このような系は、重い電子系希土類化合物で多数発見

されており、QCP やそれに伴う非従来型超伝導の研究の重要な舞台となっている。

このような背景のもと、2008 年に報告された β -YbAlB₄ は重い電子系 Yb 化合物で初めて発見された超伝導体 ($T_c = 80$ mK) であり、外部パラメータ無しに QCP にある物質として注目を集めている。その量子臨界現象は、従来のスピン密度波 (SDW) 量子臨界点の理論では説明できない特異な振る舞いを示すことが分かっている。以前、研究代表者らが報告した硬 X 線光電子分光実験は、 β -YbAlB₄ の Yb 価数は 2.8+ 価以下という、QCP 近傍の物質としては強い価数揺動状態にあることを明らかにした。これらの研究は、 β -YbAlB₄ の QCP を理解するためには従来の Doniach 相図の描像を超える枠組みが必要であることを示している。さらに、超伝導特性は β -YbAlB₄ が非従来型の超伝導体である事を示唆しており、この超伝導が新しい QCP による臨界量子ゆらぎが起源である可能性がある。また、結晶構造の異なる α -Yb(Al,Fe)B₄ は、Al エンドでは基底状態は Fermi 液体金属であるが、数%の Fe ドープを行うことで QCP・反強磁性秩序を誘起することが可能である。 α -Yb(Al,Fe)B₄ の示す量子臨界現象も β 型と同様であることが分かっており、同様の機構の QCP であることが示唆される。YbAlB₄ 系で発見された新しい QCP の起源を解明するためにも、実験・理論両面からの研究が進展することが望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、重い電子系において磁性や重い電子状態の起源となる 4f 電子の数を直接反映する Yb 価数に着目した。基底状態が Fermi 液体金属にある重い電子系物質は、4f 電子と伝導電子の混成により Yb 価数は非整数値をとる (価数揺動)。一方、4f 電子が局在スピンとなり磁気秩序を形成している場合は、Yb 価数は 3 価となる。 α -Yb(Al,Fe)B₄ の Yb 価数を、温度・Fe ドープ量を変化させ精密に見積もる事ができれば、本系の QCP 近傍における 4f 電子の役割について重要な知見が得られると考えられる。

3. 研究の方法

Yb 価数の実験的見積もりには、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を用いた。この実験には、非常に高輝度な硬 X 線が必要なため、大型放射光施設 SPring-8 (ビームライン BL47XU) を利用することで可能となった。本研究において、HAXPES には以下の利点がある：

(1) エネルギーの大きい硬 X 線 (6 keV~8 keV) を用いることで、Yb²⁺ と Yb³⁺ の構造が完全に分離されて観測される Yb 3d 内殻準位

(結合エネルギー 1500~1600 eV) を測定することが出来る。

(2) 硬 X 線領域の光により励起された電子は、運動エネルギーが大きいので物質中での衝突断面積が小さく平均自由行程が長いことから、バルク敏感な測定が可能となる。これは、バルクと異なる表面電子状態を形成する 4f 系物質の測定において重要である。

(3) 光イオン化断面積は入射光エネルギーが上がると指数関数的に小さくなるが、SPring-8 の放射光硬 X 線は非常に高輝度なため、短時間の測定を可能とする。

以上の特徴により、HAXPES を用いることで Yb 価数を正確かつ容易に評価することができる。

4. 研究成果

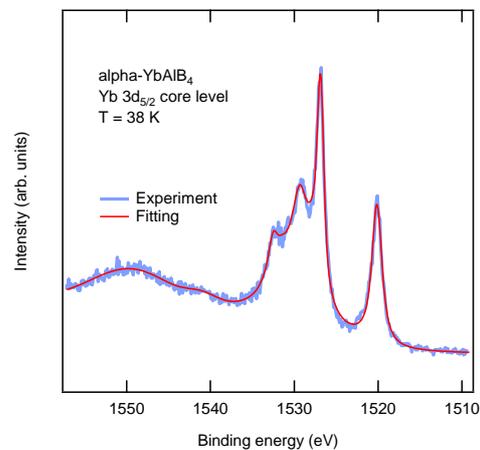


図 1 : α -YbAlB₄ の Yb 3d_{5/2} 内殻 HAXPES スペクトル。

図 1 に α -YbAl_{1-x}Fe_xB₄ の Yb 3d_{5/2} 内殻スペクトルを示す。1520 eV のピークは Yb²⁺ 成分、1524~1538 eV のピークは Yb³⁺ 成分の多重項構造である。原子多重項計算を元に、スペクトルをフィッティングした結果、Yb²⁺ と Yb³⁺ のピーク面積比を見積もる事で、Yb 価数を評価することが出来る。

様々な Fe ドープ量 (x)、温度において同様の測定・解析を行ったところ、

(1) 低温 (20 K) での x 依存性：量子臨界性を示す x = 0.01~0.02 の組成で、Yb 価数に鋭いクロスオーバーが存在する (図 2)。

(2) 温度依存性：量子臨界点近傍の低ドープ組成 (x=0~0.03) では価数の温度変化に特徴的な温度 T*~100 K を発見。反強磁性が基底状態の高ドープ組成 (x=0.12) では数十 K 約 2.9 価で飽和 (図 3)。

という振舞いが観測された。

これらの結果は、本系の量子臨界現象には従来考えられてきた磁気量子臨界点の加えて、価数の揺らぎが量子臨界現象で役割を持っていることを強く示唆している。さらに、

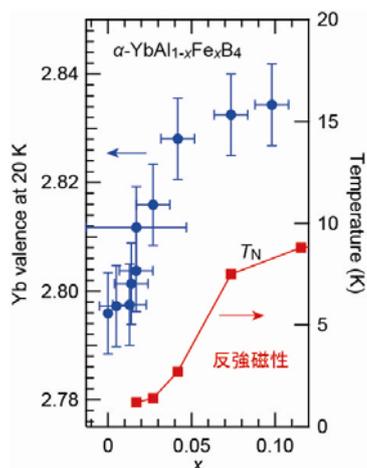


図 2: Yb 価数の Fe ドープ依存性 (20 K).

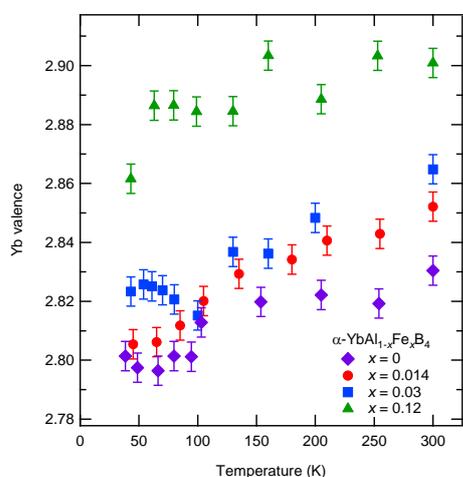


図 3: Yb 価数の Fe ドープ・温度依存性.

この量子臨界点近傍でのシャープな価数クロスオーバーは特徴的な温度 ~ 100 K 以下で発達することが明らかとなった。また、2.9 価を下回る強い価数揺動が磁気秩序と共存していることから、磁性を担う 4f 電子は遍歴的であることを示唆している。

これらの成果は、YbAlB₄系で発見された特異な量子臨界現象を理解するための理論的・実験的研究の進展に大きく寄与する知見となると考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① T. Hishida, K. Ohbayashi, M. Kobata, E. Ikenaga, T. Sugiyama, K. Kobayashi, M. Okawa, and T. Saitoh: Empirical relationship between x-ray photoemission spectra and electrical conductivity in a colossal magnetoresistive manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Journal of Applied Physics*, 査読あり・掲載

決定.

- ② T. Yokobori, M. Okawa, K. Konishi, R. Takei, K. Katayama, S. Oozono, T. Shinmura, T. Okuda, H. Wadati, E. Sakai, K. Ono, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Sugiyama, E. Ikenaga, N. Hamada, and T. Saitoh: Electronic structure of the hole-doped delafossite oxides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, *Physical Review B* **87**, 195124 (2013) [DOI: 10.1103/PhysRevB.87.195124] 査読あり.
- ③ T. Okuda, R. Kajimoto, M. Okawa, and T. Saitoh: Effects of hole-doping and disorder on the magnetic states of delafossite CuCrO_2 having a spin-3/2 antiferromagnetic triangular sublattice, *International Journal of Modern Physics B* **27**, 1330002 (2013) [DOI: 10.1142/S0217979213300028] 査読あり.
- ④ K. Koizumi, K. Ishizaka, T. Kiss, M. Okawa, R. Kato, and S. Shin: Bulk-sensitive angle-resolved photoemission spectroscopy on TTF-TCNQ, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 025004 (2013) [DOI: 10.7566/JPSJ.82.025004] 査読あり.
- ⑤ R. Yoshida, M. Fukui, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, M. Okawa, W. Malaeb, S. Shin, Y. Muraoka, and T. Yokoya: Observation of two fine structures related to the hidden order in the spectral functions of URu_2Si_2 , *Physical Review B* **85**, 241102(R) (2012) [DOI: 10.1103/PhysRevB.85.241102] 査読あり.
- ⑥ T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, W. Malaeb, T. Yoshida, S. Ideta, A. Fujimori, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, C.-T. Chen, S. Watanabe, Y. Nakashima, A. Ino, H. Anzai, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, M. Nakajima, S. Uchida, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, A. Chainani, and S. Shin: Angle-resolved photoemission study on the superconducting iron-pnictides of $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ with low energy photons, *Solid State Communications* **152**, 695 (2012) [DOI: 10.1016/j.ssc.2011.12.032] 査読あり.
- ⑦ Y. Ishida, H. Kanto, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Ito, Y. Ota, K. Okazaki, W. Malaeb, M. Mulazzi, M. Okawa, S. Watanabe, C.-T. Chen, M. Kim, C. Bell, Y. Kozuka, H. Y. Hwang, Y. Tokura, and S. Shin: Common origin of the circular-dichroism pattern in angle-resolved photoemission spectroscopy of SrTiO_3 and $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Physical Review Letters* **107**, 077601 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.077601] 査読あり.
- ⑧ A. F. Santander-Syro, M. Ikeda, T. Yoshida, A. Fujimori, K. Ishizaka, M. Okawa, S. Shin, R. L. Greene, and N. Bontemps:

Two-Fermi-surface superconducting state and a nodal *d*-wave energy gap of the electron-doped $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{4-\delta}$ cuprate superconductor, *Physical Review Letters* **106**, 197002 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.197002] 査読あり.

- ⑨ R. Yoshida, Y. Nakamura, M. Fukui, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, M. Okawa, S. Shin, M. Hirai, Y. T. Muraoka, and T. Yokoya: Ultrahigh-resolution laser photoemission study of URu_2Si_2 across the hidden-order transition, *Journal of physics and chemistry of solids* **72**, 580 (2011) [DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.10.048] 査読あり.
- ⑩ P. A. Bhobe, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, M. Matsunami, T. Ohtsuki, K. Ishizaka, M. Okawa, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, M. Isobe, Y. Ueda, and S. Shin: Electronic structure of an antiferromagnetic metal: CaCrO_3 , *Physical Review B* **83**, 165132 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevB.83.165132] 査読あり.
- ⑪ T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, C.-T. Chen, S. Watanabe, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Chainani, and S. Shin: Orbital-independent superconducting gaps in iron pnictides, *Science* **332**, 564 [DOI: 10.1126/science.1202150] 査読あり.

[学会発表] (計 4 件)

- ① M. Okawa: X-ray absorption spectroscopy of double-perovskite Co oxides with high-spin configuration, 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICISS-12), 2012 年 9 月 18 日, サンマロ, フランス.
- ② 大川万里生: 二重ペロブスカイト型 Co 酸化物の X 線吸収分光, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 27 日, 関西学院大学 (西宮市).
- ③ 大川万里生: 時間分解光電子分光から見た近藤半導体 YbB_{12} の混成ギャップ形成 II, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学 (富山市).
- ④ 大川万里生: Co 3d spin configuration in double-perovskite-type cobaltates studied by x-ray absorption spectroscopy, PF 研究会「軟 X 線分光・散乱測定を用いた物性研究の現状と展望」, 2011 年 9 月 13 日, 高エネルギー加速器研究機構 (つくば市).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/~tsaitohg/people/m-okawa.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大川 万里生 (OKAWA MARIO)

東京理科大学・理学部・助教

研究者番号: 50609362