ISSP ワークショップ

# 東京大学アウトステーション(SPring-8 BL07LSU) の現状と偏光制御実験への展開

日時:2013年2月15日(金) 10:00~17:40 場所:東京大学物性研究所6階大講義室

> 提案者:辛 埴、小森 文夫、松田 巌、原田 慈久 報告:小森 文夫

SPring-8 に設置された東京大学放射光アウトステーション物質科学ビームライン BL07LSU では、アンジュレータ ビームラインおよび時間分解光電子分光、3 次元ナノ光電子分光、軟 X 線発光分光の 3 つのエンドステーション実験設 備の建設が 2 年前に完了し、これらエンドステーションとフリーポートを利用した共同利用実験が行われています。ま た、平成 24 年度からは、各エンドステーションの建設チームによる長期課題が始まり新しい研究が展開されていると同 時に、一般課題の共同利用からも大きな成果が公表されつつあります。さらに、平成 25 年度にはアンジュレータの偏光 制御を用いた研究を本格的に始める予定です。そこで、今回のワークショップでは、この 1 年の共同利用実験で得られ た研究成果を報告するとともに、このアンジュレータビームラインで行われている高速偏光スイッチングへの改良に対応 した、偏光制御を用いた研究の展望を議論しました。1 日だけの研究会でしたが、参加者は 54 名であり、活発で有意義 な議論がなされました。VUV/SX 放射光コミュニティの皆様のご参加・ご支援に深く感謝したいと思います。以下にプ ログラムと、ビームライン・エンドステーションに関する現状報告を簡単にまとめました。

#### プログラム

| 10:00-10:10 | 東京大学アウトステーション計画の概要と共同利用について              | 東大             | 尾嶋 正治  |  |  |
|-------------|--|----------------|--------|--|--|
| [偏光スイッチング]  |  |                |        |  |  |
| 10:10-10:35 | BL07LSU アンジュレータ・ビームラインの現状と偏光制御に向けて       | 東大物性研          | 松田 巖   |  |  |
| 10:35-11:00 | BL07LSU アンジュレータの光源特性                     | JASRI/SPring-8 | 田中 隆次  |  |  |
| 11:00-11:25 | 磁性材料研究における軟 X 線円偏光スイッチングの利活用と将来展望        |                |        |  |  |
|             | JASRI/SF                                 | Pring-8 中村 哲也  | (東大客員) |  |  |
| 11:25-11:50 | ダイヤモンド移相子による硬 X 線領域での偏光制御                | JASRI/SPring-8 | 鈴木 基寛  |  |  |
|             |  |                |        |  |  |
| [偏光利用]      |  |                |        |  |  |
| 13:00-13:25 | 円偏光 X 線を用いた共鳴回折 : カイラリティ構造研究の展開          | 理研/SPring-8    | 田中 良和  |  |  |
| 13:25-13:50 | 高分解能広立体角2次元光電子顕微分光器(DELMA)の開発とその応用       | NAIST          | 大門 寛   |  |  |
|             |  |                |        |  |  |
| [各実験ステーション] |  |                |        |  |  |
| 13:50-14:15 | <s課題>時間分解光電子分光法による半導体表面キャリアダイナミクスの</s課題> | 研究 東大物性研       | 山本 達   |  |  |
| 14:15-14:40 | アナターゼ型 TiO2 単結晶表面における光励起キャリアの緩和過程        | 東工大            | 小澤 健一  |  |  |
| 15:00-15:25 | <s 課題="">三次元 nanoESCA 装置の現状 KEK-PF</s>   | 堀場 弘司、東大       | 永村 直佳  |  |  |
| 15:25-15:50 | 三次元 nanoESCA によるグラフェン・デバイスのその場観察に向けて     | 東北大            | 吹留 博一  |  |  |
|             |  |                |        |  |  |

 15:50-16:15二酸化バナジウム薄膜におけるナノ空間金属-絶縁体相分離状態の電子状態マッピング 阪大 神吉 輝夫16:15-16:40<S 課題>In situ 超高分解能軟 X 線発光分光東大物性研 原田 慈久16:40-17:05リチウムイオン電池電極材料の In situ 軟 X 線発光分光産総研 朝倉 大輔17:05-17:30Mg2FeH6の軟 X 線非弾性散乱における水素の同位体効果筑波大 関場 大一郎17:30-17:35まとめ東大物性研 小森 文夫

#### (1) BL07LSU アンジュレータおよびビームラインの現状

SPring-8 蓄積リングには 8 台の水平/垂直偏光型 8 の字アンジュレータを組み合わせた長尺アンジュレータが設置されている。現在、以下の性能が実現されている。

①エネルギー範囲(hv):250~2000 eV

②エネルギー分解能:>10,000

③集光サイズ: <10µm(ゾーンプレートを用いた場合は70nm)

④フラックス:> $10^{12}$  photon/s/0.1%BW

本光源はクロス型アンジュレータであり、その特徴を活かせば偏光制御及び高速スイッチングが可能である。そこで、 挿入光源から発生する円偏光エリプソメトリー測定を元に調整・評価した結果、4 台の水平/垂直偏光型 8 の字アンジュ レータを組み合わせた場合、シミュレーション計算通り 90-95%の円偏光度が発生することが分かった。また、蓄積リン グから移相器を取り外して、高速スイッチングに向けて電磁石移相器の調整を開始している。今後、ギャップサイズ及び 磁場調整を実施し、SPring-8 蓄積リングにおいて 20Hz 以上のスイッチングを目指す。

#### (2)時間分解軟X線分光実験ステーションの現状

時間分解軟 X 線分光実験ステーションでは、様々な光誘起の動的現象(起電力効果、相転移、表面化学反応など)における電子状態・化学状態・振動状態・原子構造の変化をモニターし、その機構を解明することを目的としている。現在、 超高真空下で作製した表面試料を対象に、高輝度軟 X 線パルスと超短レーザーパルスを組み合わせたポンプ・プローブ 時間分解光電子分光測定が *in situ* で可能である。

図 1 に、シリコン結晶の清浄及び原子吸着表面の光起電力効果における電子状態の動的過程がリアルタイムで観測の 結果を示す。単原子層以下の吸着量で劇的に振舞いが変化することが分かった。これらの結果を表面構造、表面電子構造 と系統的な比較により、妥当な緩和モデルの構築ができた。また、共同研究と合わせて光触媒材料及び電子相関系である いくつかの酸化物(TiO<sub>2</sub>、ZnO、SrTiO<sub>3</sub>)の表面光起電力効果の時間分解実験を総合的に行い、各試料の光起電力の発生と その緩和過程を追跡した。シリコンの研究で構築した緩和モデルと比較しながらその緩和機構を解析し、光触媒設計への 展開を考察している。

図 1. Si(111)7x7 表面上に(a)0.3 原子層を吸着して生成する Si(111) $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ -In表面と(b)単原子層を吸着して生成する Si(111)4x1-In 表面の光起電力緩和過程における時間分解光電 子スペクトル。両者とも速い(fast)過程と遅い(slow)過程を経る が、両表面の間で緩和にかかる時間が大きく異なる。



#### (3) 3次元ナノ ESCA ステーションの現状

3 次元ナノ ESCA ステーションは、ナノメータースケールの空間分解能で、物質の電子・化学状態分布を 3 次元的に 可視化するための実験ステーションである。ビームラインからの超高輝度放射光をフレネルゾーンプレート(FZP)で集光 することにより得られる放射光ナノビームを用いて、空間分解(x,y)した光電子スペクトルを測定し、さらに、そのスペ クトルの放出角度依存性を最大エントロピー法で解析することにより深さ方向分析(z)を行っている。これらの技術の融 合により、3 次元(x,y + z)空間解析を行うことができる。面内空間分解能としては走査型光電子顕微鏡における世界最高 レベルの 70 nm を達成し、また同時に、ゾーンプレート集光した状態での 60° にわたる光電子放出角度依存性を一括し て取得することが可能である。

本装置を利用して、抵抗変化型ランダムアクセスメモリ等のナノデバイス、剥離グラフェン等のナノ材料、リチウムイ オン電池正極触媒のナノ粒子等の電子状態解析を行っている。剥離グラフェンの FET デバイスに対する測定では、3 次 元ナノ ESCA を用いてグラフェン/金属界面の化学ポテンシャルの空間分布を精密に測定することにより、グラフェン/金 属電極接合界面における電荷移動領域の直接観測に初めて成功した。共同利用実験と並行して、ナノデバイスの動作時電 子状態・化学状態を解析するために、この 3 次元ナノ ESCA ステーションにおいて試料中にバイアスを印加し、デバイ ス動作中の operando 解析が可能となるよう試料ステージの改造を進めている。図 2 に、作製したバイアス印加用試料ス テージを示す。試料ホルダーは、これまで用いていた通常の者と互換性を持ち、超高真空中を試料搬送することが可能で ありながら 5 つの独立した電極プレートを有しており、それぞれはアルミナプレートで絶縁されている。三次元ナノ ESCA 側の試料ステージは、試料ホルダーの 5 つの電極に対して、こちらも独立した 5 つの金属バネでコンタクトされ るようになっており、このバネが真空外の電流導入端子にそれぞれ接続されている。この機構により、試料上に最大 5 端子で独立の電位を与えることが可能となる。現在このステージを 3 次元ナノ ESCA に実装し、ナノデバイス電圧印加 中のオペランド測定のテスト実験を開始しているところである。



図 2. 三次元ナノ ESCA 用バイアス印加試料ホルダー。左から試料ホルダーの模式図、作製した試料ホルダー の写真、およびバイアス印加試料ホルダー用の三次元ナノ ESCA 試料ステージの写真。

#### (4) 超高分解能軟X線発光分光ステーションの現状

本実験ステーションは 400 eV~750 eV で E/Δ E> 8000 の世界最高エネルギー分解能で軟X線発光分光が行えるのみ ならず、種々の試料セルを用いて超高真空と大気圧下の両方で分光が行えるという特長を有している。H24 年度は in situ/オペランド測定時のセルの交換作業と真空引きによる時間のロスを無くすため、交換作業時に吸収測定の行えるシ ステムを後置鏡直上に構築した。

H24年度は発光ステーションでは、リチウムイオン電池の正極材料 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電極セルを用いた電池環境下の Mn 3d 電子状態観測(産総研)、水素吸蔵合金の水素同位体効果の検出(筑波大)、CdSe ドープ TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の触媒活性発現機 構解明(Advanced Light Source/USA)、TiOCl のオービトン観測及び LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>酸化物ヘテロ界面伝導層の Ti 3d 遍歴電子状態の観測(Würzburg 大)、In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>As のキャリア誘起強磁性の起源解明(東大)などの共同利用を受け入れた。 いずれもこれまで通りの分光性能にて実験を実施することができた。特に水素吸蔵合金では同位体効果と温度効果を分離 して、Fe との軌道混成に対する明らかな同位体効果を見出すことに成功した(図 3)。

S 課題では、非白金系燃料電池正極触媒(カーボンアロイ触媒)のオペランド分光およびモデル触媒(窒素ドープ HOPG) を用いた酸素ガス吸着の in situ 実験が行われた。オペランド分光では、実燃料電池環境である膜電極複合体(MEA)を用 いて、FePc/フェノール樹脂混合体を熱焼成した酸素還元触媒の Fe 2p XAS/XES による酸素吸着特性評価を行い、粉末 では全く酸素と反応しない鉄が電池環境下では明らかに酸素吸着する様子を捉えることに成功した(図 4)。またこの反応 は正極の電位にほとんど依存しないことも見出した。これは実触媒環境において各元素の触媒に対する作用を解明する第 一歩となる成果である。また 2012A 期に初めて観測に成功した純水の超高分解能 O 1s 再結合発光について同位体効果 (H<sub>2</sub>O/HDO/D<sub>2</sub>O)の測定が行われ、いずれの系においても吸収端励起で水素結合の切れた水分子が選択されること、重水 素側(OD)の方が水素結合を形成しやすい傾向が見出された。



図 3. Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>/Mg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub>の Fe 2pRIXS による Fe dd 励起の観測結果。dd 励起に Fe-H(D)間の混成による同位 体効果が見られた。



図 4. FePc/フェノール樹脂由来燃料電池正極触媒の Fe に対する酸素吸着効果。正極が O<sub>2</sub> 充填の場合(上) と N<sub>2</sub> 充填(下)の場合。それぞれ正極電位を開放電位(OCV)と発電条件(0.4V)で測定した。

## ISSP ワークショップ

## 強相関電子系における価数揺らぎと量子臨界性

## 日時:2013年2月25日(月) 午前9時20分~午後5時30分 場所:東京大学物性研究所本館(本館A615室)

強相関電子系における量子臨界現象は、異常金属相や異方的な超伝導など新しい量子相の発現から広く関心を集めてき た。なかでも、純良な単結晶試料が得られる重い電子系は、磁場・圧力等による基底状態の精密な制御がクリーンリミッ トで可能であるため、量子臨界現象が最も集中的に研究され、反強磁性臨界点近傍の異方的超伝導や非フェルミ液体の 数々の典型例を与えてきた。その重い電子系の研究においてこれまで主役を担ってきたのは、整数価数の近藤格子系と考 えられる物質群である。一方で、比較的近藤温度が高い価数揺動系は磁性や量子臨界現象とは無関係であると考えられて きた。ところが、その価数揺動系において、近年、4f 電子の局在的な振る舞いや、量子臨界現象、超伝導が見つかり、 注目を集めるようになっている。さらに、最近のさまざまな実験技術の進展により、巨視的、微視的な視点から、その異 常性が価数の揺らぎと強くカップルしていることが分かってきた。まさに、この新しい量子臨界現象の興味深い側面が 次々と明らかになってきたこの時期に、関連する研究者が一堂に会して議論を行うことは、その現状と課題を明らかする ために大変意義深いと思われる。

ワークショップの提案が開催の一か月まえに行われ、アナウンスに時間がなかったにも関わらず、当日は予想を大きく 上回る総勢 38 名の方が学外、学内から参加された。まず、量子臨界価数揺らぎの理論について阪大の三宅氏による特別 講演が行われ、その物理描像について活発な議論が行われた。また、実験からは価数揺らぎの量子臨界現象の可能性が、 β-YbAlB4 の系を中心に、さまざまな測定手段の結果をもとに議論が行われた。熱力学的特性による臨界性の異常のみな らず、電気・熱輸送特性による明瞭な量子臨界性が磁場中、圧力下で観測され、それらが従来型の反強磁性に隣接した磁 気量子臨界現象と明瞭に異なることが報告された。また、メスバウアーや核磁気共鳴などの微視的な実験手段の立場から の議論も活発に行われた。特に、兵庫県立大学の小林氏からは最近初めて可能になった放射光を用いたメスバウアー分光 についての最新結果が報告され、極めてゆっくりとした価数揺らぎの存在が指摘された。また、価数の磁場制御の現状が 物性研の松田氏より紹介され、価数変化と量子臨界現象について議論が活発になされた。さらには、新しい価数揺らぎの ダイナミックスの測定方法として時間分解光電子分光による実験例が紹介された。また、Zigzag 格子を持つ異常物性と 超伝導についての議論が神戸大学の播磨氏から提供され、新しい方向性が指摘された。以上を通じて、今後、この新しい 量子臨界現象についての知見をますます深めていくための方向性がはっきりした。 プログラム

| 2月25日(月)               |                        |   |  |  |
|------------------------|------------------------|---|--|--|
| $9:20 \sim 9:25$       | 中辻 知(物性研)              | Opening   |  |  |
| 中辻 知 (物性研)             |                        |   |  |  |
| $9{:}25 \sim 10{:}15$  | 三宅 和正 (阪大)             | Valence Quantum Criticality, Thoery Overview                                |  |  |
| $10{:}15 \sim 10{:}40$ | 松本 洋介(物性研)             | Overview of Experiments on Intermediate Valent $\mathrm{YbAlB}_4$ systems   |  |  |
| 休み 10:40~10:50         |                        |   |  |  |
| $10:50 \sim 11:25$     | 町田 洋(東工大)              | Thermal Transport Properties of the Quantum Critical $\beta\mbox{-YbAlB}_4$ |  |  |
| $11{:}25 \sim 12{:}00$ | 小林 寿夫 (兵庫県立大)          | Valence Fluctuation probed by Mossbauer Spectroscopy                        |  |  |
| 休み 12:00~13:00         |                        |   |  |  |
| 松田 康弘 (物性研)            |                        |   |  |  |
| $13:00 \sim 13:35$     | Mihael Grbic (物性研)     | Low temperature NMR study on YbAlB <sub>4</sub>                             |  |  |
| $13{:}35 \sim 14{:}05$ | 冨田 崇弘(日大)              | Strange Metal Phase Without Magnetic Criticality                            |  |  |
| $14{:}05 \sim 14{:}30$ | E.T.C. O'Farrell (物性研) | Anisotropic Metamagnetism in YbAlB <sub>4</sub>                             |  |  |
| $14:30 \sim 14:55$     | 久我 健太郎(物性研)            | Valence Instability and Quantum Criticality                                 |  |  |
| 休み 14:55 ~ 15:20       |                        |   |  |  |
| 瀧川 仁(物性研)              |                        |   |  |  |
| $15{:}20 \sim 15{:}50$ | 松田 康弘(物性研)             | High Magnetic Field Effect on Valence in Yb systems                         |  |  |
| $15:50 \sim 16:10$     | 辛 埴(物性研)               | Photoemission Spectroscopy as a Probe for Valence Fluctuations              |  |  |
| $16:10 \sim 16:40$     | 播磨 尚朝(神戸大)             | Local symmetry effect on electronic structure in the zigzag structure       |  |  |
|                        |                        | material $YbAlB_4$  |  |  |
| 16:40 ~ 17:40          | Discussion/Summary     |   |  |  |

### Abstracts

#### Valence fluctuations and quantum criticality

K. Miyake <sup>1</sup> and S. Watanabe <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University <sup>2</sup>Department of Basic Sciences, Kyushu Institute of Technology

Some Yb-based heavy fermion compounds exhibit non-Fermi liquid behaviors which cannot be understood as those near magnetic quantum critical points. They are  $\beta$ -YbAlB4,  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub>, YhRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, YbAuCu<sub>4</sub>, YbCu<sub>3.5</sub>Al<sub>1.5</sub>, Yb<sub>15</sub>Au<sub>51</sub>Al<sub>31</sub>, and so on. The behavior of CeCu<sub>5.9</sub>Au<sub>0.1</sub> also cannot be understood as that of magnetic quantum critical phenomena. On the other hand, anomalous properties of CeCu<sub>2</sub>(Si,Ge)<sub>2</sub> under pressures can be understood in a unified way if those are triggered by sharp valence crossover of Ce ion from the Kondo regime to valence-fluctuation one.

In this talk, I will discuss that non-Fermi liquid behaviors of Yb-based compounds above can be explained in a unified way if it is assumed that those compounds are located near the critical point of valence transition of Yb ion [1,2]. Namely, this implies that there exists a new universality class of quantum critical phenomena other than that based on magnetic quantum critical point.

S. Watanabe and K.Miyake, J. Phys.: Condens. Matter 24, 294208 (2012).
 S. Watanabe and K.Miyake, Solid State Physics 47, 511 (2012), in Japanese.

#### **Overview of experiments on Intermediate Valent YbAlB4 systems**

<u>Yosuke Matsumoto</u>, K. Kuga, Y. Karaki, T. Tomita, E.T.C. O'Farrell, J. Hong, K. Sone and S. Nakatsuji Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

Quantum criticality has been frequently discussed based on critical spin fluctuations associated with magnetic quantum critical point. In particular, 4f electron based heavy fermions have provided the prototypical examples, which have been restricted to the Kondo lattice systems with integer valence. This is because local moments in intermediate valence systems are supposed to be screened at high temperatures. However, in sharp contrast to the conventional understandings,  $\alpha$ -,  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> provide unique examples of quantum criticality in the intermediate valence systems. Here we overview the experiments on these materials focusing on how these systems are different from the normal intermediate valence compounds. The unconventional zero-field quantum criticality in  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>[1] and large anisotropy in the both systems and *T*-*B* phase diagram will be discussed.

 Yosuke Matsumoto, Satoru Nakatsuji, Kentaro Kuga, Yoshitomo Karaki, Yasuyuki Shimura, Toshiro Sakakibara, Andriy H. Nevidomskyy, Piers Coleman, Science 331, 316 (2011).

#### Thermal Transport Properties of the Quantum Critical β-YbAlB<sub>4</sub>

<u>Y. Machida<sup>1</sup></u>, K. Tomokini<sup>1</sup>, C. Ogura<sup>1</sup>, K. Izawa<sup>1</sup>, G. Lapertot<sup>2</sup>, G. Knebel<sup>2</sup>, J.-P. Brison<sup>2</sup>, J. Flouquet<sup>2</sup>,
 K. Kuga<sup>3</sup>, and S. Nakatsuji<sup>3</sup>
 <sup>1</sup>Department of Physics, Tokyo Institute of Technology
 <sup>2</sup>INAC, SPSMS, CEA Grenoble
 <sup>3</sup>Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

Understanding quantum criticality realized in strongly correlated electron systems is a fascinating and yet unresolved issue. We have addressed this issue by means of thermal transport coefficients as promising probes of low-energy itinerant electronic excitations near a quantum critical point (QCP). Here we present comparative thermal transport studies on the two representative Yb-based quantum critical materials,  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> and YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. In the vicinity of their QCPs, significant differences in the behaviors of the thermal transport coefficients are revealed between the two systems. We will discuss possible distinct type of critical fluctuations influenced on their non-Fermi liquid properties.

#### Valence Fluctuation probed by Mössbauer Spectroscopy

#### H. Kobayashi, and Y. Sakaguchi

Graduate School of Material Science and Center for Novel Material Science under Multi-Extreme Condition, University of Hyogo

In Mössbauer spectroscopy using synchrotron radiation, SR, the forward scattering from nuclei excited by a pulsed X-ray of SR is observed in the time domain. So, this nuclear forward scattering, NFS, method is sensitive to the time dependent properties of resonant isotopes in samples. In 4*f* electron systems, valence fluctuation phenomena are observed in Ce, Eu, Sm and Yb compounds. Unfortunately, there is no Mössbauer isotope in a Ce atom. The NFS method is effective for Mössbauer isotopes for <sup>151</sup>Eu and <sup>149</sup>Sm but is not easy to be applied to those for <sup>170</sup>Yb and <sup>174</sup>Yb. A new method has been developed that yields Mössbauer absorption spectra measured in the time domain using SR. We have applied this new method to <sup>174</sup>Yb Mössbauer isotope to investigate the electronic states of  $\alpha$ - and  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>. We have measured <sup>174</sup>Yb Mössbauer spectra of YbAlB<sub>4</sub> at 5 K using single crystalline samples and evaluated timescales of valence fluctuations in Yb ions from high quality <sup>174</sup>Yb Mössbauer spectra.

#### Low temperature NMR study of YbAlB<sub>4</sub>

<u>M. S. Grbić</u>, K. Kimura, T. Shun, K. Tajima, M. Yoshida, M. Takigawa, K. Kuga, E. C. T. O'Farrell and S. Nakatsuji Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

Quantum critical behavior is a perfect playground of condensed matter physics as it can lead to discovery of new phases of matter and better understanding of strongly correlated systems. Two structural isomorphs of YbAlB<sub>4</sub> ( $\alpha$  and  $\beta$ ), show an interesting sensitivity of quantum criticality on local symmetry of B ring which encircles the Yb ion. While at ambient pressure and zero magnetic field  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> shows non-Fermi-liquid properties of quantum criticality [1],  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> has a Fermi-liquid ground state.

.....

We will present most recent results of an NMR study in both compounds, in particular the low temperature behavior of the spin-lattice relaxation rate. While in  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> magnetic field suppresses quantum criticality, in  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> at finite magnetic field we find a clear change from the Fermi-liquid temperature dependence to a divergent non-Fermi-liquid behavior. Existence of a quantum critical point in both isomorphs is a stringent constraint for possible mechanisms of the Kondo-lattice physics in these compounds.

[1] Y. Matsumoto, S. Nakatsuji et al., Science 331, 316 (2011).

#### **Strange Metal Phase Without Magnetic Criticality**

<u>T. Tomita<sup>1, 2</sup>, K</u>. Kuga<sup>1</sup>, Y. Uwatoko<sup>1</sup>, P. Coleman<sup>3,4</sup>, S. Nakatsuji<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>Nihon University, Japan <sup>2</sup>Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Japan <sup>3</sup>Rutgers University, USA <sup>4</sup>London University, UK.

Recently discovered heavy fermion superconductor  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> exhibits a field tuned quantum criticality despite strong mixed valiancy.[1] We performed the electrical resistivity of single crystals $\beta$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> at the low temperature down to 40 mK under pressure and decided the pressure vs temperature phase diagram as a function of the Fe concentration. Here we observed a strange metal phase detached from the magnetic ordering and will discuss unconventional type of quantum criticality in this lecture.

 Yosuke Matsumoto, Satoru Nakatsuji, Kentaro Kuga, Yoshitomo Karaki, Yasuyuki Shimura, Toshiro Sakakibara, Andriy H. Nevidomskyy, Piers Coleman, Science 331, 316 (2011).

#### Anisotropic meta-magnetism in α-YbAlB<sub>4</sub>

<u>E. O'Farrell<sup>1</sup></u>, K. Kuga<sup>1</sup>, J. Hong<sup>1</sup>, Y. Matsumoto<sup>1</sup>, D.A. Tompsett<sup>2</sup>, M.L. Sutherland<sup>2</sup>, and S. Nakatsuji<sup>1</sup>
 <sup>1</sup>I.S.S.P., University of Tokyo, Kashiwanoha 5-1-5, Kashiwa, Chiba.
 <sup>2</sup>Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, U.K.

We present quantum oscillation measurements of a magnetic field induced Fermi surface reconstruction in  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>. At the reconstruction we observe non-Fermi liquid behavior that strongly depends on the quasiparticle momentum. These behaviors suggest that the Fermi surface reconstruction is driven the same features of the electronic structure that give rise to the anisotropy.

We discuss these findings in the light of other experimental and theoretical works on YbAlB<sub>4</sub>.

- Y.Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A.H. Nevidomskyy, P. Coleman. Science 331, 316 (2011)
- [2] E. C. T. O'Farrell, Y. Matsumoto, and S. Nakatsuji. Phys. Rev. Lett. 109, 176405 (2012)
- [3] Y.Matsumoto, K. Kuga, T. Tomita, K. Karaki, S. Nakatsuji. Phys Rev. B 84, 125126 (2011)
- [4] M.Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku,
  Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kuga, N. Horie, S. Nakatsuji, S. Shin. Phys. Rev. Lett. 104, 247201 (2010)

#### Valence Instability and Quantun Criticality in a-YbAlB4

<u>K. Kuga</u>, K. Sone, Y. Matsumoto, E.T.C. O'Farrell, and S. Nakatsuji Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

Quantum critical phenomena in f-electron systems have been studied enthusiastically by both experiments and theories in the light of spin fluctuation. In mixed valence systems, valence fluctuation generally promotes the screening of local moments and suppresses the critical phenomen. However, recently, we discovered non Fermi liquid behavior and superconductivity in the mixed valence system  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> [1,2]. Additionally, we found that mixed valence system  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> shows valence crossover by doping Fe with accompanying quantum critical behavior. This result provides us the importance of valence fluctuation for the quantum critical phenomena. We will discuss the detail of the physical properties in  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> induced by Fe doping.

S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G.G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee, Z. Fisk, Nature Physics 4, 603 (2008).

[2] K. Kuga, Y. Karaki, Y. Matsumoto, Y. Machida, and S. Nakatsuji, Physical Review Letters 101, 137004 (2008).

#### High Magnetic Field Effect on Valence in Yb systems

#### Y. H. Matsuda

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

Since the electronic state of matter can precisely be controlled by magnetic fields, a high magnetic field is a powerful tool to investigate the quantum phenomena at low temperatures. Valence fluctuation is a phenomenon due to the strong hybridization of wave functions between localized and itinerant electrons. Phase transitions or crossover of the valence in some rare-earth compounds are observed by applying a high magnetic field.

In this presentation, recent results of synchrotron x-ray absorption spectroscopy and high-field magnetization process at pulsed magnetic fields in some Yb-based intermetallic compounds are presented. We found that the valence increased with increasing magnetic field in YbInCu<sub>4</sub>, YbAgCu<sub>4</sub>, YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and  $\alpha$ - and  $\beta$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub>. The valence changes  $\Delta v$  of  $\alpha$ - and  $\beta$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> are very small ~ 0.01 at 30-40 T compared to that in a typical valence transition compound YbInCu<sub>4</sub> ( $\Delta v \sim 0.13$  at 41 T [1]).

 Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang and K. Yoshimura, J. Phys. Soc. Jpn. 76 034702, (2007).

#### Photoemission Spectroscopy as a Probe for Valence Fluctuations

S. Shin<sup>1</sup>, M.Okawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, <sup>2</sup>Department of Applied Physics, Tokyo University of Science

Electronic structures of the quantum critical superconductor  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> and its polymorph  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> are investigated by using bulk-sensitive hard x-ray photoemission spectroscopy. From the Yb 3d core level spectra, the values of the Yb valence are estimated to be 2:73 and 2:75 for  $\alpha$ - and  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>, respectively, thus providing clear evidence for valence fluctuations. The valence band spectra of these compounds also show Yb2+ peaks at the Fermi level. These observations establish an unambiguous case of a strong mixed valence at quantum criticality for the first time among heavy fermion systems.

I would like to talk about a plan of the time-resolved photoemission using SX-laser, which will give us the new information about the relaxation time for valence fluctuation in YbAlB<sub>4</sub>. We think time-resolved photoemission might be a direct experimental method to know the quantum criticality by valence fluctuation.

 M.Okawa, M.Matsunami, K.Ishizaka, R.Eguchi, M.Taguchi, A.Chainani, Y.Takata, M.Yabashi, K.Tamasaku, Y.Nishino, T.Ishikawa, K.Kuga, N.Horie, S.Nakatsuji, S.Shin, Phys Rev. Lett., 104, (2010) 247201 (1-4)

#### Local symmetry effect on electronic structure in the zigzag structure material YbAlB4

#### Hisatomo Harima

Department of Physics, Graduate School of Science, Kobe University,

Band structure calculations have been performed both for  $\beta$ -type and  $\alpha$ -type  $RAlB_4$  (R=Yb, Lu). The crystal structure of  $\beta$ -type and  $\alpha$ -type  $RAlB_4$  belong to space group #65 Cmmm  $D_{2h}^{19}$  and #55 Pbam  $D_{2h}^{9}$ , respectively. Both are orthorhombic lattices, but the former is the base-center lattice, so contains two (four) R atoms in the primitive (conventional) unit cell, the latter does four R atoms in the primitive cell. However, the local structures of the two crystals are very similar, and then the calculated density of states is very similar. This fact helps us to understand the similar behavior of both Yb-compounds. The  $\beta$ -type has higher symmetric, so the symmetry might be the key issue to distinguish the physical property of these compounds in lower temperatures.