<table>
<thead>
<tr>
<th>項目</th>
<th>内容</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>タイトル</td>
<td>研究ノート</td>
</tr>
<tr>
<td>著者</td>
<td>笠原 成</td>
</tr>
<tr>
<td>引用</td>
<td>低温物質科学研究センター誌  LTMセンター誌 17:10-18</td>
</tr>
<tr>
<td>発行日</td>
<td>2010-12-01</td>
</tr>
<tr>
<td>URL</td>
<td><a href="https://doi.org/10.14989/153265">https://doi.org/10.14989/153265</a></td>
</tr>
<tr>
<td>学部</td>
<td>部門紙 ()</td>
</tr>
<tr>
<td>出版者</td>
<td>京都大学</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Non-Fermi Liquid Charge Transport Properties and Quantum Critical Point Behaviors as Seen in BaFe$_2$(As$_{1-x}$P$_x$)$_2$ Iron-Pnictide Superconductor

Shigeru Kasahara
Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

Non-Fermi liquid like charge transport properties and quantum critical behaviors observed in high-quality single crystals of BaFe$_2$(As$_{1-x}$P$_x$)$_2$ are reviewed. Near the SDW end point, charge transport coefficients, including resistivity, Hall coefficient and magnetoresistance, exhibit striking deviations from the conventional Fermi liquid properties. De Haas-van Alphen effect measurements in a wide range of superconducting dome reveal that the volume of the Fermi surfaces shrink and the effective masses are enhanced as $x$ approaches the critical concentration with highest $T_c$. It is also shown that antiferromagnetic fluctuations deduced from $^{31}$P-NMR measurements are notably enhanced near this optimal composition, where magnetically ordered temperature $\theta$ deduced from relaxation rate is found to vanish. It is likely that these trends originate from the many-body interaction which gives rise to high-temperature superconductivity in iron-pnictides.

1. はじめに

鋼酸化物や重い電子系化合物など、強相関電子系に位置づけられる物質では、従来のフェルミ液体論から大きく逸脱した輸送現象がしばしば見出されている。特に、このような非フェルミ液体的な輸送現象は、強磁性体や強磁性秩序が消失するいわゆる“量子臨界点”の近傍で多く観測され、強い磁気揚げによって準粒子の有効質量や散乱断面積が大きな変調を受けることが議論されている。さらに興味深いことに、このような非フェルミ液体的輸送現象を示す系には超伝導状態を示す物質が多く発見されており、電子系の強い相互作用を反映して、超伝導秩序関数が従来の BCS 超伝導とは異なる非従来型超伝導が出現することが多く見出されていいる。強相関電子系における非フェルミ液体的な挙動は、量子臨界点や非従来型の超伝導の発現機構と深く関わった重要な問題となっている。

本稿で紹介する鉄硫系化合物における超伝導は、2008 年の鉄オキシナイト LaFeAs(O,F) における超伝導発見を端とする新しい系である [1]。その後、次々に類縁構造物質での超伝導が発見され、超伝導転移温度($T_c$)は発見から僅か数年ほ
月で55Kにまで至っている。これは銅酸化物を除いた超伝導体の中で最も高い値であり、鉄ニクタイト
ドが新しい高温超伝導物質体系であることは明らかである。鉄系超伝導体における高いTcでの電子対
形成について発現機構を理解し、又、その前に、より高温での超伝導の可能性を探る上でも、物理的に
起きている現象を明らかにすることが不可欠となる。特にこの系では、一部の例外を除き、母物質が共
通して正方晶から斜方品への構造相転移と反強磁性的スピン密度波(SDW)-相転移を示し、これに
隣接して超伝導が出現する。理論的には、この系に共通して存在するホールと電子からなる非連続フ
ェルミ面間でのネスティングに由来した反強磁性揺らぎを介して、各フェルミ面間で超伝導秩序関数
の符号が異なったφ状態を呼ばれる新しい超伝導対状態が発見されており提案されている[2,3]。この
ような揺らぎと超伝導の相関を調べた上でも、常伝導状態の変動現象が従来のフェルミ液体的なもの
か、それともこれらから大きく外れた非フェルミ液体的挙動を示すかは重要な問題となっている。

様々な類縁構造を舞台に起こる鉄系超伝導の物理を理解するには、その中から明快なモデル物質
となるものを見出し、且つ、物理の本質を侵すことのない純粋な単結晶を舞台とした議論が不可避と
なる。この観点からAEFe2As2 (AE = Ba, Sr, Ca)を母物質とした“122”系鉄ニクタイトは単結晶試料を得
やすく、鉄系超伝導を理解する為の重要な系として活発に研究がなされている。図1はBaFe2As2を母
物質とした代表的元素置換効果の概要図である。Ba サイトを K で置換することによりホールが、Fe サ
イトを Co 等へ置換することにより電気がキャリアとしてドープされ、これに伴って構造相転移と
SDW転移が抑制され超伝導が出現する[4,5]。他の系では母物質へへの圧力印加によっても超伝
導が誘起されることが知られており[6]、更に、元素置換においてもAsサイトを等原子価のPで置き換
えることで化学的圧力が系に導入される超伝導が出現する[7]。又、Fe 面内を Ru で置換した場合にも超
伝導が出現することが知られている[8]。筆者らはこのうち BaFe2(As1-xP)x2 に着目し、純粋単結晶の作
製と常伝導状態での輸送現象、超伝導ギャップ構造に関する実験を行なってきた[9-18]。等原子価の元
素置換で SDW 相からの超伝導相まで基底状態を変化可能なこの系は、他のキャリアドープ誘起のもの
とは異なり、x の値によらず補償金属条件が成り
立ち、鉄系超伝導体の輸送現象などを議論する
上で重要なモデル物質となる。その最適置換試料
での超伝導転移は鉄系超伝導体の中でも極めて
急峻であり、更に、超伝導を誘起する為には元素
置換が必要な鉄酸素系の超伝導体の中にあるって、
広い置換範囲で磁気量に振動(dHvA 振動)に観測
されるほどの純良さを示す。従って、この系は鉄
系超伝導の物理を理解する上で極めて好適な系
であると言える。本稿では等原子価元素置換系で
ある BaFe2(As1-xP)x2 をモデル物質として、非フェ
ルミ液体的輸送現象と量子臨界点的な振る舞い
を紹介したい。

2. BaFe2(As1-xP)x2単結晶の相図

この系での異常な輸送現象について述べる前
に、まずは相図について触れてもおきたい。図2(a)
及び(b)はBaFe2(As1-xP)x2の各組成試料における面

図2: (a)-(b) BaFe2(As1-xP)x2 単結晶のρ(T)曲線。 (b) x=0.33 での Tc 近傍のρ(T)及び M(T)曲線。 (d) 各置換量の試料におけるR(T) [9]。
内電気抵抗率の温度依存性 \( \rho_0(T) \) である。\( x = 0 \) の \( \text{BaFe}_2\text{As}_2 \) では、\( T_0 = T_{\text{SDW}} = 137 \) K において構造及び SDW の同時転移に伴う異常が見られる。As サイトの P 元素への置換により、この構造/磁気相転移は低温側へと抑制され、それぞれ \( T_0 \) における \( \rho_0(T) \) の増大と、\( T_{\text{SDW}} \) におけるピーク構造という形で現れる。同様の振る舞いは電子ドープ型の \( \text{Ba(Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{)}_2\text{As}_2 \) においても報告されているが、構造/磁気相転移より低温でも \( \rho_0(T) \) は減少してい
く様子は多少異なる [19-21]。\( x = 0.2 \) 程度において超伝導によるゼロ抵抗が観測され、\( x > 0.3 \) で構造/磁気相転移が見られ \( T_c \leq T_{\text{m}} \approx 31 \) K の超伝導転移を示す。図 2(c) は超伝導転移近傍における \( \rho_0(T) \) と dc 磁化の温度依存性 \( M(T) \) である。超伝導転移は極めて急峻であり、数多くの磁気超伝導体の中でも最良のものである。より高濃度の P 置換によって \( T_c \) は徐々に低下し、\( x = 0.71 \) 程度において超伝導相が消失する。図 2(d) はホール係数の温度依存性 \( R_H(T) \) である。この組成の試料についても \( R_H(T) \) は負の値であり、キャリアを支配しているのは電子である。P 置換量が少ない試料では、\( T_{\text{SDW}} \) において \( R_H(T) \) に大きな増大がみられ、これはフェルミ面において SDW ギャップが形成されていることを反映していると考えられる。ただし、\( R_H(T) \) は非磁性状態においても強い温度依存性を示していることに注目してお
きたい。

図 3 は \( \rho_0(T) \) により決定した \( \text{BaFe}_2\text{(As}_{1-x}\text{P}_x\text{)}_2 \) の \( T-x \) 相図である。\( 0.14 \leq x \leq 0.71 \) の広い置換範囲において超伝導相が存在し、\( 0.14 \leq x \leq 0.3 \) では SDW と超伝導、両者の相転移がみられる。\( x = 0.3 \) の近傍において構造/磁気相転移は消失する。

3. 非フェルミ液体的輸送現象

ここで注目をしたいのが構造/磁気相転移の抑制された非磁性常伝導状態における \( \rho_0(T) \) の変化である。\( T_c \) が最大値を示す最適
置換近傍、即ち、構造/磁気相転移消失の直
近では \( \rho_0(T) \) が温度の一乗に比例する異常
な振る舞い \( \rho_0 \sim T \) が観測される [図 4(a)]。
電気抵抗率の温度変化を

\[
\rho_0(T) = \rho_0 + AT^a
\]

(1)

と表すと \( a = 1 \) であり、これはランダムのフ
ェルミ液体論において電子-電子散乱によ
って導かれる \( a = 1 \) から大きく逸脱してい
る。\( x \) が大きくなり、\( T_c \) が低くなると、\( a \) の値は 2 へと次第に近づき、フェルミ液体的な振る舞いへと移行する。図 3 の \( T-x \) 相図上に、ベクトルの変化をイメージプロットとして表した。\( x = 0.33 \) の最適置換近
傍を中心に \( a = 1.0 \rightarrow 2.0 \) への変化が低温側から V 字状に広がっている。尚、最適置換近傍の試料において \( T > 150 \) K の高温域で \( \rho_0 \sim T \) から僅かにずれる上凸の振る舞いが現れるが、これはキャリアの散乱極限 (Ioffe-Regel 極限) に近づいているためと考えることができる。一般に金属は高温で電気抵抗が散乱によって飽和し、このとき \( k_F l_m \sim 1 \) に当たる (\( k_F \) はフェルミ波数、\( l_m \) はキャリアの平均自由行程)。
第0近似として単純な二次元のフェルミ面を考慮すると，この系の5つのフェルミ面による伝導度は\( \sigma = 5e^2/\hbar k_f n_f \)と見積もられ，\( \rho_0 \sim 350 \mu \Omega \mathrm{cm} \) で \( k_f n_f \sim 1 \) となると考えられる[22]。

上述のように\( \rho_0(T) \)は最適置換近傍で従来のフェルミ液体的輸送現象から逸脱した振る舞いを示す。それ以外の輸送係数はどうであろうか，第二の輸送現象の異常として，\( \rho_e \sim T \)が観測される組成域では，非磁性常伝導状態でもホール係数 \( R_H \)が低温に向けて，\( |R_H(T)| = C_1 T + C_2 \)で近似されるような増大を示すことが挙げられる[図4a]。この温度依存性は\( x \)が大きくなるに従い小さくなっていく。このように\( \rho_0(T) \)\( R_H(T) \)の振る舞いは他の鉄系超伝導体でも報告されているが[19-21,23]。鉄系超伝導体は複数の電子および正孔によるフェルミ面を持つマルチバンド物質であり，このようなマルチバンド系ではホール係数が温度に依存しても良いとの議論がされている。では，上記のような温度に比例した抵抗率の変化やホール係数の増大は，本当に従来の多バンドによる効果か，それとも鉄系超伝導体の特徴を反映した非従来型の輸送現象なのであろうか。

まず簡単なモデルとして電子及びホールからなる2バンドの系を考える。等原子価置換系である\( BaFe_2(As_1-xP_x)2 \)の場合，キャリアドープにより超伝導が誘起されるものとは異なり，この組成においても系は補償金属条件を保つという強い制約が存在する。この場合，ホール係数は電子（正孔）の電気伝導度\( \sigma_1(\sigma_2) \)を用いて

\[ R_H = 1/\nu (\sigma_1 - \sigma_2) = (\sigma_1 + \sigma_2) \text{というシンプルな形で記述できる。この式はいかなる状況でも} |R_H| \leq 1/\nu \text{であることを制約しており，ホール係数の絶対値に関して上限を与えることができる。} \]

しかし実験で観測される絶対値はバンド計算から見積もられるキャリア濃度で期待されるものよりも数倍大きく，通常の多バンドの効果では説明が困難である[7]。又，詳細な議論はしないが，仮にこの系の異常な輸送現象を多バンドの効果で説明しようとするならば，幾つかの異なるバンドがそれぞれ異なる温度依存性を示し，更にそれがキャリアドープで誘起される鉄系超伝導や，等原子価置換や圧力誘起の系，それ以上に様々な異なる領域構造物質で成立つという不自然な仮定をしなければならなくなってしまう。

更に，鉄系超伝導体の異常な常伝導状態を特徴付ける第三の輸送現象として磁気抵抗率\( \Delta \rho_y(\rho_y \rho_x = [\rho_x(H) - \rho_x(H=0)][\rho_y(H=0)] \)が挙げられる。従来のフェルミ液体では，\( \Delta \rho_y(H) / \rho_x \)はキャリアの軌道の彎曲効果によって生じ，サイクロトロン周波数\( \alpha_0 \)と散乱時間\( \tau \)を用いて\( \Delta \rho_y(H) / \rho_x = F(\alpha_0 H) \text{となるコーラー則が成立する。} \alpha_0 \approx H, \tau \propto \rho_x^{-1} \text{であるから，フェルミ液体状態ではコーラー則によって} \Delta \rho_y(H) / \rho_x = F(\mu_0 H/\rho_x(H=0)) \text{のように磁気抵抗がスケールされていく。これを用いて} x = 0.33 \text{の最適置換試料における磁気抵抗をプロットしたものが図4(b)である。各温度での} \Delta \rho_y(H) / \rho_x \text{はスケールされていない。明らかにコーラー則は破れている。} \),\( \text{実は，このような非フェルミ液体の輸送現象を示す強相関電子系においては，磁気抵抗はホール角} \Theta_H[= \tan^2(\rho_y / \rho_x)] \text{を用いてスケールされ，} \Delta \rho_y(H) / \rho_x \propto \tan^2 \Theta_H \text{の形の修正コーラー則が成立つことが知られている[24,25]。そこで図4(b)挿入図にホール角に対するプロットを示した。コーラー則に対してはスケールされない} \Delta \rho_y(H) / \rho_x \text{が同一線上に乗り，この系において修正コーラー則が成立つことが示される。} \)

これまで示したように鉄系超伝導体\( BaFe_2(As_1-xP_x)2 \)は，\( \rho_0(T), R_H(T), \text{及び} \rho_e(H) / \rho_x \text{の全ての輸送現象において，従来のフェルミ液体的振る舞いから逸脱した挙動を示すことが明らかになった。このような非フェルミ液体的輸送現象は，鋼酸化物超伝導体や準二次元重電子系化合物などいわゆる反強磁性近傍にある強相関電子系において共通に観測されている特徴である[26,27]。これか鉄系超伝導体の最適置換近傍においても観測されたことは極めて興味深い。又，類似の系として，圧力下にある\( CaFe_2As_2 \)や化学的圧力の導入された系である\( CaFe_2(As_1-xP_x)2 \)では，collapsed tetragonal (cT)相という結晶対称性は同じでありながら格子がc軸方向に拡げられた構造を低温で相転移を示すが，このcT相では超伝
導が起こらず、上記の全ての一連の現象測定で通常のフェルミ液体的状態が実現していることが最近の研究によって明らかになっている[28]。このことも鉱系超伝導と非フェルミ液体的輸送現象をもたらすような非従来型の散乱機構の間には、強い相関が存在していることが明らかである。重い電子系や鋼酸化物高温超伝導体では、このような非フェルミ液体的輸送現象の起源として、準粒子が特定の波数の反強磁性推定によって強く散乱されることにより、このパックフローという緩和時近似における電流項の補正が生じ、それによって多くが説明可能であるとの議論がされている[24, 27]。これらの系と同じく反強磁性近傍に位置する鉱系超伝導体においても、このような効果がどのように取り入れられるか、今後の研究が待たれるところであろう。

4. dhvA振動と量子レジオン的振る舞い

価数操作によるキャリアドープを伴わずに基底状態が変化可能な BaFe$_2$(As$_{1-x}$P$_x$)$_2$ では、結晶構造の変化と、これに伴うフェルミ面のトポロジーの変化が重要な役割を果たしていると考えられる。図5(a)-(b)はインデックスの異なる BaFe$_2$As$_2$ 及び BaFe$_2$P$_2$ について、LDA 帯計算により得られたフェルミ面の図である。両インデックス値も2 枚の電子面を持つが、BaFe$_2$As$_2$ は二次元的な 3 枚のホール面を持ち、一方 BaFe$_2$P$_2$ はホール面が 2 枚でうち 1 枚が強い三次元性を持つ点が異なる。スピノ構造因子の立場に立って単純な解釈をするとならば、P 置換に伴い図5(c)-(e)のようにホール面に三次元性が現れ、ネスティング条件が悪化することで SDW 相転移が抑制され超伝導が誘起されると考えることができる。

さて、バンド計算から予測される電子状態に対する実験の結果がどのようにになってい るかを実験的に明らかにし、その差異を調べることで電子の多体効果に関する重要な情報を得ることが出来る。このようなフェルミ面の情報を持つ手段の一つに量子振動の観察がある。筆者らは BaFe$_2$(As$_{1-x}$P$_x$)$_2$ についてマイクロカウンターレバーを用いた高磁場磁気トールク測定を行い、\( x = 0.41 \cdot \)という実に広い置換範囲 (\( T_c \geq 0.87T_{c\max} \)) において、ドーハース・ファン・アルフェン (dhvA) 振動を観測することに成功した[10]。

図6(a)はフーリエ変換された磁気トールクの振動スペクトルである。dhvA 周波数 \( F \) は、オンサーガーの関係式 \( F = (h/2\pi)A_h \) によってフェルミ面の極値断面積 \( A_h \) を与える。又、dhvA 振動の振幅からは、リ ночьキ-コセビッチの式により準粒子の有効質量が算出される[29]。実験では 2 つの dhvA 周波数が観測された。その磁場方向依存性は、疑二次元フェルミ面に対して期待される \( F = 1/\cos\theta(\theta = c\text{ 軸からの磁場印加角度}) \) に従い、バンド計算から予測される 2 つの電子面を観測しているとアサインされる。しかしながら、バンド計算では電子面の極値断面積が、\( x \) にほぼ依存しないと予測されるのに対し、実験結果は大きく異なり、\( x \) が小さくなると共に極値断面積が連続的に減少している。同時に、実験から求められる準粒子の有効質量にもバンド計算との大きな差異が見られる。各 \( x \) の試料について有効質量を観測すると、バンド計算から観測される質量 \( m_b \) と観測された有効質量 \( m^* \) の比は \( x = 1 \) において \( m^*/m_b = 2 \) であったもので、\( x \) の減少とともに連続的に大きくなり、\( x = 0.41 \) では \( m^*/m_b \approx 4 \) となる(図3)。このようなフェルミ面の縮小と有効質量の增大は、単純な LDA 計算を大きく異なっており、高い \( T_c \) を
もつような鉄系超伝導体では、電子系に対する多重効果が重要であることを示唆している。尚、dHvA振動から導かれる電子状態と同じ描像が、最適置換試料に対する角度分解光電子分光測定からも得られている [14]。このような有効質量の増大は、非フェルミ液体的輸送現象を示す準二次元重い電子系の反強磁性量子臨界点近傍においても観測されている [30]。

最後に、反強磁性揺らぎの大きさの変化について述べたい。これに関しては核磁気共鳴(NMR)測定により、核スピン-格子緩和率 1/T1 を通じて動的帯磁率の低エネルギー成分に関する情報を得ることができる。特に、BaFe2(As1−xPx)2の場合、組成による状態密度の変化が殆どなく、1/T1 から反強磁性揺らぎの大きさについての明快な議論が可能となる。実験結果は 1/T1 が高温で組成によらずほぼ一定値を示し、最適置換近傍では低温に向かって大きな上昇を示す。これに対して x が大きくなる Tc が低くなると 1/T1 の上昇が抑えられる結果が得られている（図 7）。この結果を 1/T1 = a + b(T + θ)1 という式でフィッティングすることより、磁気揺らぎの大きさを特徴付ける温度 (θ: ワイス温度) が求められ、興味深いことに、最適置換近傍で θ ≈ 0 となることが示される（図 3）。これは BaFe2(As1−xPx)2に磁気量子臨界点 (θ → 0) が存在することにコンシスントな挙動を与えている [11]。

以上に示したように鉄系超伝導体 BaFe2(As1−xPx)2 は構造、磁気相転移に関連する直近で、従来のフェルミ液体的輸送現象とは大きく異なる非フェルミ液体的な輸送現象を示す。同時に、このような領域では有効質量の增大とフェルミ面の縮小、反強磁性揺らぎの増大、ワイス温度の消失が観測され、そこで超伝導は最高の Tc を示す。これらは何れも電子系に対する多重効果、即ち反強磁性揺らぎを起源にすると思われ、構造、磁気相転移の消失点に量子臨界点があると考える描像にコンシスントである。この系の超伝導と反強磁性揺らぎとの間には強い相関関係が存在し、電子対形成がスピン揺らぎによるとする機構と矛盾しない。但し、最近、鉄系超伝導の別の理論モデルとして、一方で、弱い shear フォノンが軌道揺らぎの臨界的な増大をもたらし、この軌道揺らぎが符号反転のない s± 波超伝導を実現
5. おわりに

本稿では、鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ を例にして、純粋単結晶にみる非フェルミ液体的な輸送現象と量子臨界点的な振る舞いに焦点を当てて紹介した。このような振る舞いは鋼酸化物超伝導体や、準二次元重電子系化合物でも観測されている現象であり、鉄系超伝導体ではこれらの系との共通な異常が様々みられる。一方、本稿では紹介しなかったが、$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ではフェルミ面上に超伝導ギャップ構造が閉じたノード（節）構造を持ち、鉄系超伝導体は物質によってノーダルとノーダレスの 2 種類の超伝導ギャップ構造で現実しているという、これまでの超伝導体系には新しい側面が明らかになっている[10,11,35-47]。筆者らは、鉄系超伝導を理解するためにには超伝導相周辺での異常な常伝導状態の理解と多様なギャップ構造を与える因子の二点を明らかにすることが、今後の研究の鍵となると考えている。

謝辞

本研究は、寺嶋孝仁、松田祐司、芝内孝祥、橋本顕一郎、山下穂、宍戸茂明、池田浩章、中村祐介、石田憲二（京都大学）、A. Carrington（Bristol Univ.）、A. Coldea（Oxford Univ.）、吉田鉄平、藤森淳、下志万貴博、辛雄（東京大学）の各氏、及び各研究室の大学院生との共同研究に基づくものです。又、前野悦輝、矢持秀起、陰山洋（京都大学）の各位方には実験面での多くのサポートを賜っております。縄谷浩（名大）、黒木和彦（電通大）の両先生には貴重なご議論を多々して頂きました。本研究は、低温物質科学研究センターの共同利用機器であるグローブボックスや X 線回折装置、そして安定かつ多量の寒剎供給の御尽力の上に成り立っております。ここに深く感謝を致します。

参考文献


著者略歴

笠原 成 (Shigeru KASAHARA)
京都大学低温物質科学研究センター 研究員 (研究機関)

1975年生、1998年 東邦大学理学部物理学科卒業。2003年 同大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了、博士 (理学)。同年 東京大学大学院工学系研究科 学術研究支援員。2004年 東京大学大学院工学系研究所 研究機関研究員。2005年 獨立行政法人物質・材料研究機構 特別研究員。2008年より京都大学低温物質科学研究センター 研究員 (研究機関)（現職）。日本物理学会、米国物理学会所属。