

戦略的創造研究推進事業

研究領域「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究課題「鉄ヒ素系超伝導体の転移温度決定因子の解明と物質設計への適用」

研究終了報告書

永崎洋

(独)産業技術総合研究所・主任研究員

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究課題は、鉄ヒ素系高温超伝導体研究における次の中心テーマ

(1) なぜ、鉄とヒ素の組み合わせが高温超伝導にとって最適か

(2) 高温超伝導を最適化するパラメーターは何か

(3) 更なる転移温度 (T_c) の向上は可能か

に対して明確な回答を与えることをその目的とし、高圧合成法をベースとした新超伝導物質の開発および純良単結晶・多結晶試料の作製を行う「物質開発・合成」グループ、静水圧高圧下電気抵抗測定や光学反射率測定等の輸送特性評価や中性子を用いた磁気特性、結晶構造評価を物質横断的に遂行する「物性測定・評価」グループ、および第一原理計算に基づく実験結果の理論的解析および新物質探索指針の提案を行う「理論」グループが互いに連携することで、様々な角度から鉄系高温超伝導体の新物質開発と物性解明を推進した。更に、平成 22 年度には岩手大学吉澤正人教授を研究代表者とする「超音波物性」グループが新たに加わり、鉄系超伝導体の弾性常数の精査を行った。

本研究で取り上げた代表的なテーマは以下の通りである。

- ・ 酸素欠損型 $Ln1111$ 系 ($LnFeAsO_{1-y}$; Ln =希土類元素)を対象とした新合成手法の開発、電子相図の確定、 T_c 向上指針の確立
- ・ $Ln1111$ 系 ($SmFeAsO_{1-y}$)、 $Ba122$ 系 ($(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$)における同位体効果の検証
- ・ 高圧合成法と理論計算に基づく $CaAlO_3$ ペロブスカイト相を含む新鉄系超伝導体物質開発
- ・ 静水圧下高圧輸送現象測定による、鉄系超伝導体の電子相図確立、 T_c 向上の試み
- ・ $Ln1111$ 系多結晶 ($LnFeAsO_{1-y}$)、 $Ba122$ 系単結晶 ($(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ 、 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ 、 $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$)を用いた精密輸送現象測定、光学測定(東大内田グループとの共同研究)、特に T_c と輸送現象との関連性の解明、母物質近傍におけるネマティック相の電荷ダイナミックスの特徴の抽出等
- ・ $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ における弾性常数測定

本研究で得られた成果は § 2 で詳述するが、それらはいずれも、鉄系高温超伝導体におけるユニークな「散乱(電荷ダイナミックス)」、「構造(フォノン)」、「磁性(スピンドイナミックス)」の特徴を抽出するものであり、それらの要素の複合的な寄与が鉄系超伝導体の特徴的な電子相図、および高温超伝導を生み出す源となっていることを強く示唆するものである。本研究で得られた各要素、およびそれら相互の関連を示す結果を図 1 に示す。例えば、「構造(フォノン)」の観点から本系を概観すると、その特徴は「正四面体配置における T_c 最適化」、「構造的量子臨界性」という 2 つのキーワードに集約される。前者は現在では「Lee Plot」としてすでに広く定着しているが、本研究では同指針が実際の物質(たとえば $LaFeAsO_{1-y}$)の T_c 向上に有効である(T_c が 28K から 35K へ上昇)ことを実証した。更に、構造の制御は T_c の変化をもたらすだけにとどまらず、電気伝導の振る舞い(高 T_c 物質になるほど T に比例する散乱が支配的となる)にも顕著な影響を与えていることが示さ

れた。本結果は、電荷キャリアの散乱機構と超伝導対形成機構が同一の起源を有することを強く示唆するものである。一方、後者の量子臨界性は弾性常数の顕著なソフト化として観測され、母物質から低ドーブ領域に至る領域の物性を強く支配することが示された。この領域では、電荷ダイナミクスは「電子ネマティック相」とも称される特徴的な異方性を有する。同結果は、本系の構造揺らぎ、およびその原因として考えられる軌道揺らぎが超伝導発現に本質的役割を果たしていることが示された。

本研究の結果を元に、上述の研究課題への回答は以下のようにまとめられる。

(1) 鉄ヒ素の組み合わせ

の特異性: 特徴的な結晶(軌道)・磁気構造を有する隣接秩序相の存在が鍵であり、その揺らぎを利用した強い電子散乱が対形成を促している。

(2) T_c 決定要因は?: 鉄ヒ素系の T_c は基本的に「Lee Plot」に支配され、正四面体配置において実現する強い電子散乱が最高 T_c に必須と考えられる。一方、他の鉄リン系と比べて小さな P-Fe-P ボンド角を有する $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ において、鉄リン系の最高 T_c となる 17K が得られたことから、鉄リン系では構造敏感性は存在しないことが示された。

(3) 更なる T_c 向上は?: 既知の構造を有する物質については、ブロック層のチューニングによる FeAs_4 の正四面体化によってそれぞれの物質群が有するポテンシャルの最大値まで上昇させることが可能。 Ln1111 に関してはその上限値は 55K にとどまるが、ペロブスカイト含有型においては更なる上昇の余地があると思われる。更に、本研究では達成できなかったが、新たなブロック層の開発も T_c 向上には有効と期待される。

(2) 顕著な成果

① 高压合成法を基盤とする鉄系超伝導体の新物質開発、特性向上指針の確立、および同位体効果の検証

高压合成を用いた新物質開発、構造および物性評価、更にバンド計算に基づく理論的評価の連携を通じて、 Ln1111 系およびペロブスカイト含有型鉄ヒ素系超伝導体において、 FeAs_4 四面体が正四面体配置となる時に T_c が最大となることを実証した。更に、 Ln1111 系および $(\text{Ba},\text{K})122$ 系において、その Fe 同位体効果が、通常の電子-格子相互作用から期待される振る舞いから著しく逸

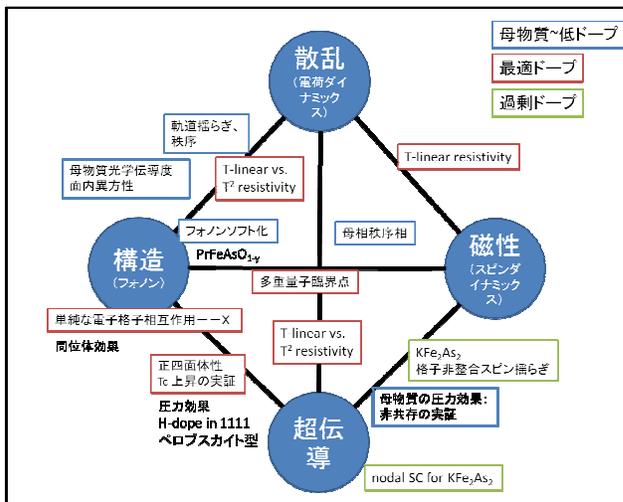


図 1. 本研究で明らかとなった鉄系超伝導体の「構造」、「散乱」、「磁性」、「超伝導」の関連性を特徴づける実験結果

脱することを示した。

②鉄系超伝導体の相図の理解と特徴的電荷・スピンドYNAMICKSの抽出

概要: $Ln1111$ 系、 $Ba122$ 系の良質多結晶、単結晶を対象とした系統的物性評価を行い、反強磁性、超伝導両秩序相において出現する特徴的な電荷・スピンドYNAMICKSの様相、特に、 T_c と電荷ダイナミクスとの関連、構造・磁気相転移近傍の異方的電子状態を明らかにした。

③鉄系超伝導体における構造的量子臨界現象の発見および軌道揺らぎと超伝導発現機構の関連性の解明

概要: 鉄系超伝導体 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ の弾性定数測定から、「構造的量子臨界現象」とも称せられる特徴的な C_{66} 弾性定数の弾性軟化現象を発見した。更に、この弾性異常が本系の T_c と密接に相関することを明らかにし、鉄系超伝導体における構造揺らぎおよびその原因である軌道揺らぎと超伝導発現機構との関係の重要性を指摘した。

§ 2. 研究実施内容

2-1: 高压合成法を用いた物質開発

2-1-1: $Ln1111$ 系

高压合成法を用い、 $LnFeAsO_{1-y}$ 多結晶試料の作製を行い、 T_c の結晶構造パラメータ依存性を明らかにするとともに、 T_c の向上へ向けた結晶構造最適化・新規ドーピング手法の開発を行った。常圧下では良質試料の合成が不可能であった重希土類 ($Lr=Th, Dy$) においてもその T_c が 50K を超えること [5]、OH 基の添加が本系の T_c 上昇に大きく寄与すること [22] 等を見いだした。特に、OH 基添加により、 $La1111$ では、その T_c を従来の 28 K から 35 K まで上昇させることに成功した。本結果により、 $Ln1111$ 系の T_c と a 軸長との関係が、 $a=3.95 \text{ \AA}$ 付近において最大値を有するドーム型の依存性を有することが示された。(図 2-1) $a=3.95 \text{ \AA}$ は、鉄ヒ素 4 面体がちょうど正四面体となる軸長であり、最高 T_c が正四面体配置で実現するという傾向が改めて実証された。

2-1-2: ペロブスカイト含有系

高压合成法を用い、新たなペロブスカイト型鉄系新超伝導体 $Ca_4Al_2O_6Fe_2Pn_2$ (42622) および $Ca_3Al_2O_5Fe_2Pn_2$ (32522) ($Pn=As, P$) の合成を行った [24], [32]。これらは $Pn=As, P$ の両

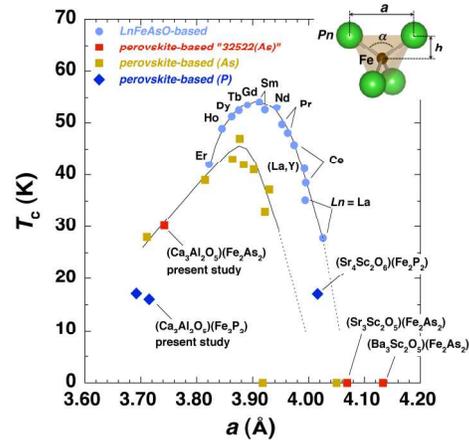


図 2-1 $Ln1111$ 系およびペロブスカイト含有型鉄ヒ素化合物の a 軸長と T_c の関係

方で10K以上の超伝導を示す初めての物質群であり、その T_c は、それぞれ 28K (42622(As))、30K (32522(As))、17K(42622(P))、16K (32522(P)) である。42622(P) の T_c は、 $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ と並び、鉄リン系超伝導体では最高値である。本物質群は鉄ヒ素系超伝導体で最も a 軸長が短く (3.70Å)、それに伴い鉄ヒ素四面体の As-Fe-As ボンド角が最も小さい ($\alpha=102^\circ$) という特徴を有する。この小さなボンド角が、本物質の T_c がペロブスカイト含有構造における最高値(44K)よりも低く抑えられている理由と考えられる。(図 2-1)。又、本系に対するバンド計算の結果より、ペロブスカイト含有型鉄系超伝導体のフェルミ面のトポロジーは α に大きく依存すること、また、ペロブスカイト型と $Ln1111$ 系は(0,0)付近のバンド構造に著しい差異が存在することが示された [13]。

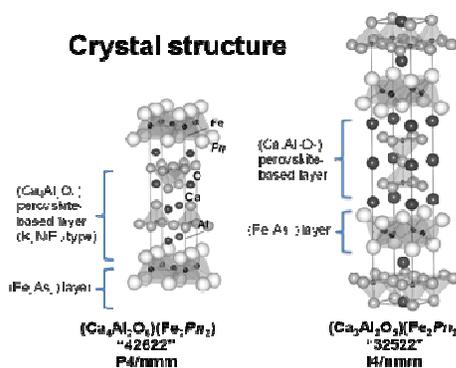


図 2-2 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ ($\text{Pn}=\text{As}, \text{P}$) の結晶構造

2-2. 鉄ヒ素系超伝導体の鉄同位体効果

鉄系超伝導における電子-格子相互作用を検証するため、 $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ および SmFeAsO_{1-y} を対象とした鉄同位体(^{57}Fe , ^{54}Fe)置換を行った。その結果、最適ドープの $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (K40%, $T_c=38\text{K}$) においては、通常同位体効果とは逆に、原子量が大きくなる程 T_c が高くなることを見いだした ($T_c \sim M^\alpha$ において、 $\alpha=-0.18$) [10]。一方、 $T_c=54\text{K}$ を有する SmFeAsO_{1-y} においては、 T_c が鉄の原子量の変化に全く依らない ($\alpha=-0.0$, ここで $T_c \sim M^0$) ことを明らかにした [25]。これらの結果は、鉄系の超伝導機構が通常電子-格子相互作用以外であることを強く示唆する。

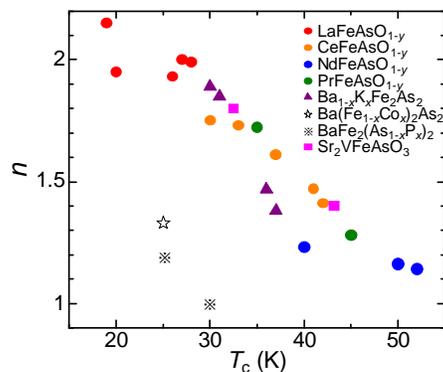


図 2-3 電気抵抗率におけるベキ n と T_c の相関関係

2-3. 鉄系超伝導体の特徴的電荷ダイナミクスの評価

2-3-1: $Ln1111$ 系の輸送現象

LaFeAsO_{1-y} ($T_c \sim 28\text{K}$) から NdFeAsO_{1-y} ($T_c \sim 52\text{K}$) までランタノイド元素を変化させた多結晶試料に対する輸送現象測定を行い、 T_c と電気抵抗率のベキ $\rho(T) \sim T^n$ の間に相関があることを見いだした。 LaFeAsO_{1-y} に代表される低 T_c の系では、ベキ n がおよそ 2 であり、電子-電子散乱が主要な散乱機構であると考えられる。一方、 T_c が 52K の NdFeAsO_{1-y} では、 n はほぼ 1 となり、銅酸化物高

温超伝導体で見られた電気抵抗の振る舞いと類似している。上記の結果を含め、様々な鉄系超伝導体のベキ n と T_c の相関関係をまとめたものが図2-3である。 T_c と n の間に明瞭な相関関係が存在し、 T_c が高い物質ほど n は1に近づいていることが見て取れる。本結果は、高い T_c を実現するには、 n が1になる散乱機構が必須であることを示している。その起源としてはスピン揺らぎが最も有力であると考えられる。本結果と、 T_c の結晶構造敏感性を合わせた説明を[27]において提唱した。

2-3-2: 構造・磁気秩序相における異方的電気伝導

122系の母物質であるBaFe₂As₂は、 $T_N \sim 140\text{K}$ において、鎖状(C型)反強磁性秩序を生じ、同時に、正方晶($a_0 \sim 3.96\text{Å}$, $c_0 \sim 13.02\text{Å}$ (297K))から斜方晶($a_0 \sim 5.61\text{Å}$, $b_0 \sim 5.57\text{Å}$, $c_0 \sim 12.95\text{Å}$ (20K))への構造転移を起こす。この構造転移に伴い、斜方晶の ab 面内には双晶が形成されるが、我々はYBa₂Cu₃O_{7- δ} の場合と同様にして、非双晶化を試み、 ab 面内の異方性について調べた。構造転移温度以下の抵抗率は、鎖状(C型)反強磁性構造のスピンが平行にそろった b 軸方向の方がむしろ高くなるが、残留抵抗の小さい良質な単結晶試料では、 a 軸・ b 軸についてはほぼ等方的になることが分かった。本結果は、良質な母物質の電気抵抗は移動度の高い等方的なキャリアに支配されており、温度を上げたりCoをドーピングすることでこのキャリアの移動度が抑制され、異方的な成分の影響が現れることで説明が付く[29]。

一方、有限のエネルギー領域においては、BaFe₂As₂の光学伝導度スペクトルは広いエネルギー領域に渡って異方性を示す。その異方性は磁気・構造秩序に伴う異方的なギャップの出現に関連づけられる。 b 軸のスペクトルに注目すると、257cm⁻¹ に鋭いスパイク、340cm⁻¹ にカスプが現れる。これらの特徴は理論的に説明づけることは出来ておらず、その起源について詳細は不明であるが、前者は軌道の自由度と結びついた光学フォノンモード、後者は隠れた励起に起因していると考えられる[37]。

2-4 圧力効果

$Ln1111$ の結晶構造と T_c の相関をより詳細に理解するため、圧力装置として最も静水圧性の高いキュービックアンビル装置を用い、 $Ln = \text{La, Ce, Nd, Tb}$ について T_c の圧力依存性を評価した。図2-4に示されるように、Ndよりも小さい Ln では、系統的な負の T_c 圧力依存性が観測されるのに対して、LaやCeの場合では全く異なる特異な変化を示すことが明らかになった[3]。とくにCeFeAsO_{1- y} において、 T_c の圧力依存性が異常に大きく、4GPa程度の圧力で超伝導性が失われるという他の $Ln1111$ とは違う振る舞いを示すことがわかった。また、FeSe系においては、FeSeおよびFeSe_{0.5}Te_{0.5}

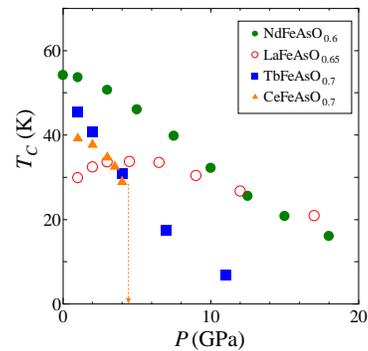


図2-4 $Ln\text{FeAsO}_{1-y}$ の T_c の圧力依存性

における詳細な圧力相図を構築した[4]。

2-5 超音波測定による鉄ヒ素系超伝導体の研究

Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 大型純良単結晶の弾性定数測定を行い、その C₆₆ 弾性定数が、図2-5に示すような、系統的で大きな弾性軟化現象が存在することを見いだした[35]。22.4%試料は超伝導も構造相転移も存在せず、この試料の測定値をバックグラウンドとすることで、この系の弾性コンプラナンス S₆₆(=1/C₆₆)の異常部分の逆数の温度依存性は図2-6のように示される。S₆₆ はアンダードープ領域では構造相転移に向かって発散し、Co の増加と共に構造相転移温度 T_S は低下し、x=0.069 に存在する量子臨界点に近づく。更なる Co の増加によって、オーバードープ領域では、Curie-Weiss 的振る舞いからある温度 T*で離れて行く。このような S₆₆ の振る舞いは、磁気量子臨界点における磁化率の振る舞いと非常に似ている。また、超伝導転移温度より高温側の T_{max} では S₆₆ に極大が存在することが明らかとなった。T*と T_{max} の物理的起源は明らかではないが、これまでに行われてきた量子臨界性と重い電子系の研究から類推すると、T*は Fermi 液体から非 Fermi 液体への移行温度、T_{max} は低温での新たな電子状態への移行を示唆していると考えられる。

これらの弾性測定の実験結果は、この系の量子臨界性は、磁気量子臨界点系で担っていた磁化率の役割を S₆₆ が担うこと、従って、S₆₆ の異常の原因がこの系の超伝導の発現に重要な役割を担っていることを表している。この系は、NMR の研究でスピン磁化率にもやはり量子臨界性が現れることが報告されている。このスピンと構造に二重に現れる量子臨界性の起源を解くことがこの系の超伝導の全貌解明に重要であることが明らかになった。

2-6 第一原理計算による理論的考察

最局在ワニエ軌道を用いて6種類の鉄系超伝導体の母物質の第一原理有効模型を構築した。その結果、ニクトゲン/カルコゲン原子が鉄原子面に近づくにつれて擬ギャップが形成されることや、11系では他のファミリーより電子相関が強いとの結論を得た[9]。

上記で得られた LaFeAsO の第一原理有効模型を動的平均場理論(DMFT)で解き、強電子相関効果を議論した。その結果、フェルミ準位近傍で準粒子バンドが良く定義され、有効質量

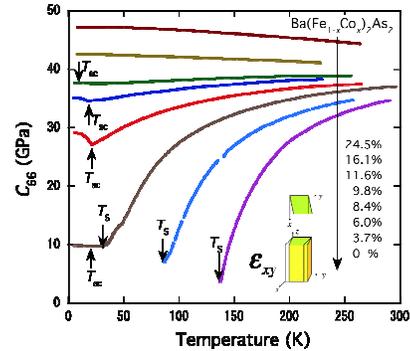


図2-5 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の C₆₆ 弾性定数の温度依存性

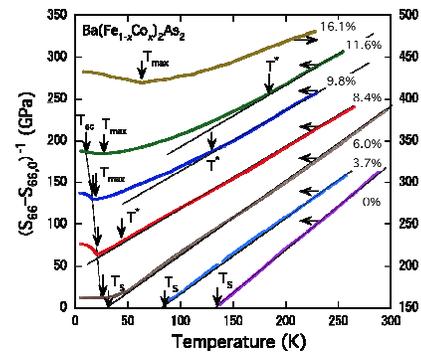


図2-6 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 大の弾性コンプラナンス S₆₆ の異常部分の逆数の温度依存性

の繰り込みが 1.6 と中程度の相関をもつ物質であることがわかった[2]。

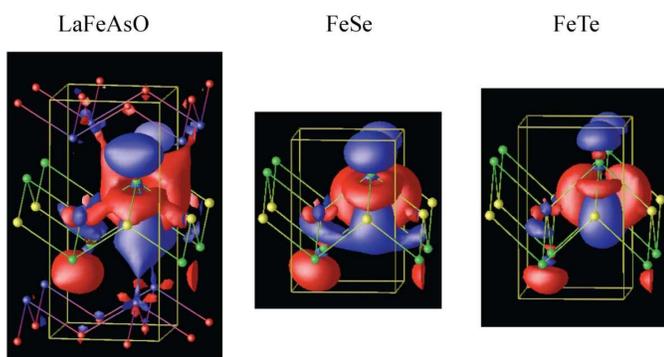


図2-7 LaFeAsO, FeSe, FeTe の d 模型の最局在ワニエ軌道。Fe-d と As-p の強い軌道混成のため LaFeAsO のワニエ軌道は11系のものより広がっている。

2-7 その他、共同研究等

上記の研究に加え、

- ・ 単結晶試料を用いたオーバードープ KFe_2As_2 の電氣的・磁氣的特性評価[20],[30]
- ・ 類縁物質 $BaNi_2P_2$ の単結晶育成および輸送現象の評価[11]
- ・ X線非弾性散乱による $(Ba,K)Fe_2As_2$ のフォノンダイナミックスの評価[18]

等の測定を行った。また、本事業協同研究者、研究グループとの共同研究として、本グループにより合成された多結晶、単結晶試料を用いた ARPES (吉田チーム)、中性子、X 線散乱 (社本チーム)、dHvA (寺嶋チーム)、NMR (小堀チーム、宮坂チーム)、ラマン散乱 (宮坂チーム、生田チーム)、臨界電流評価 (下山チーム)、強磁場輸送現象 (宮坂チーム) 等の測定評価を行った。

§ 3. 研究実施体制

(1) 「物質開発・合成」グループ

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	永崎洋	(独) 産業技術総合研究所	研究グループ長	H20.10～
	伊豫彰	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～
	鬼頭聖	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～
*	木方邦宏	(独) 産業技術総合研究所	特別研究員	H20.10～
	宮澤喜一	(独) 産業技術総合研究所 東京理科大学大学院基礎工学 研究科	大学院学生	H20.10～H22.3

② 研究項目

鉄ヒ素系超伝導体の純良多結晶、単結晶試料合成手法の確立、および良質試料を用いた鉄系超伝導体の電子相図の確立。高圧合成法を用いた新物質開発。

- ・ 酸素欠損型Ln1111系の良質合成手法の確立と物質構造パラメータの最適化による T_c 上昇の試み。Ln1111系の相図（酸素欠損依存性、Ln依存性）の確立。
- ・ 高圧合成法を用いた新ペロブスカイト含有型鉄系超伝導体の開発
- ・ 良質多結晶試料を用いた鉄イオン同位体効果の検証
- ・ フラックス法によるK、Co、As置換Ba122系大型純良単結晶育成手法の開発と単結晶試料を用いた122系のドーピング相図の決定
- ・ BaNi₂P₂、BaFe₂P₂等の鉄系超伝導体類縁化合物の単結晶育成

(2)「物性測定・評価」グループ(研究機関別)

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	伊藤利充	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～
	富岡泰秀	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～
	竹下直	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～
	熊井玲児	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～
	松畑洋文	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～
	李哲虎	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～
	石田茂之	(独) 産業技術総合研究所、 東京大学大学院理学系研究科	大学院学生	H20.10～
	中島正道	(独) 産業技術総合研究所、 東京大学大学院理学系研究科	大学院学生	H20.10～

② 研究項目

精密構造・物性評価に基づく鉄系超伝導体の電子状態解明と T_c 決定因子の抽出

- ・ 直流（電気抵抗、ホール係数等）、交流（光学伝導度）輸送現象測定による鉄系超伝導体の電荷ダイナミクス、超伝導特性の評価
- ・ 鉄系超伝導体母物質の非双晶化と異方的電子状態評価
- ・ 粉末中性子回折による鉄系超伝導体新物質の結晶構造の同定
- ・ 中性子散乱による鉄系超伝導体の静的、動的スピン構造の決定
- ・ 高圧輸送測定による鉄系超伝導体の圧力下電子相図の決定

(3)「理論」グループ

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	石橋章司	(独) 産業技術総合研究所	研究グループ長	H20.10～
	三宅隆	(独) 産業技術総合研究所	主任研究員	H20.10～

② 研究項目

密度汎関数法による鉄系超伝導体の第一原理電子状態計算および制限 RPA による有効パラメータの導出

- ・ 圧力下、あるいは、ドーパントや原子空孔導入時の結晶構造・電子状態の第一原理計算予測およびそれに基づく物質開発・新機能発現への提言
- ・ 最局在ワニエ関数によるフィッティングや制限 RPA 法によるハバード U やとび移り積分などの有効パラメータの見積りに基づく格子模型の第一原理的導出、強電子相関効果の理論的評価
- ・ 現実の結晶構造パラメータを用いた新鉄系超伝導体の電子状態計算

(4)「超音波物性」グループ

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	吉澤正人	国立大学法人岩手大学大学院 工学研究科	教授	H22.9～
	中西良樹	国立大学法人岩手大学大学院 工学研究科	准教授	H22.9～
	Abdusalam Ismayil	国立大学法人岩手大学大学院 工学研究科	大学院生	H22.9～
	神谷亮輔	国立大学法人岩手大学大学院 工学研究科	大学院生	H22.9～H23.3
	木村大地	国立大学法人岩手大学大学院 工学研究科	大学院生	H22.9～H23.3
	千葉泰司	国立大学法人岩手大学大学院 工学研究科	大学院生	H22.9～H23.3

② 研究項目

鉄ニクタイド系超伝導物質における格子不安定性と軌道状態の研究

- ・ 弾性定数測定をプローブとした鉄系超伝導体の電子相図の確定：構造的量子臨界現象の検証
- ・ 鉄系超伝導体における軌道揺らぎと超伝導発現機構との関係の検証

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

① 発表総数(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 34 件):

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際(欧文) 3 件)

③ 論文詳細情報

1. R. Kumai, N. Takeshita, T. Ito, H. Kito, A. Iyo, and H. Eisaki, "Pressure-Induced Modification of Crystal Structure in NdFeAsO_{1-y} ($1-y = 0.85$), Accompanied by Remarkable Suppression of T_c ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78, 013705 (2009).
DOI: 10.1143/JPSJ.78.013705
2. M. Aichhorn, L. Pourovskii, V. Vildosola, M. Ferrero, O. Parcollet, T. Miyake, A. Georges and S. Biermann, "Dynamical Mean-Field Theory within Augmented Plane-Wave Framework: Assessing Electronic Correlations in LaFeAsO ", *Phys. Rev. B* 80, 085101 (2009) [15 pages].
DOI: 10.1103/Phys.RevB.80.085101
3. Nao Takeshita, Kiichi Miyazawa, Akira Iyo, Hijiri Kito, and Hiroshi Eisaki, "Gigantic Effect of Pressure in CeFeAsO_{1-y} ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (2009) 065002.
DOI: 10.1143/JPSJ.78.065002.
4. K. Horigane, N. Takeshita, C. H. Lee, H. Hiraka and K. Yamada, "First Investigation of Pressure Effects on Transition from Superconductive to Metallic Phase in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 063705 (2009)
DOI: 10.1143/JPSJ.78.063705
- *5 K. Miyazawa, K. Kihou, Parasharam M. Shirage, Chul-Ho Lee, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, "Superconductivity above 50 K in LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, and Dy}$) Synthesized by High-Pressure Technique", *J. Phys. Soc. Jpn.* vol. 78 no. 3, p. 34712, (2009)
DOI: 10.1143/JPSJ.78.034712
産総研が開発した酸素欠損型 $\text{Ln}1111$ 系鉄砒素超伝導体について、高圧合成法を用いることによって幅広い Ln のバリエーションで良質試料が合成可能であることを示した。特に、 $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Tb}$ について、その T_c が 50K を越えることを実証した。
6. Kiichi Miyazawa, Kunihiro Kihou, Motoyuki Ishikado, Parasharam M Shirage, Chul-Ho Lee, Nao Takeshita, Hiroshi Eisaki, Hijiri Kito, Akira Iyo, "Synthesis of LnFeAsO_{1-y} superconductors ($\text{Ln} = \text{La and Nd}$) using the high-pressure technique", *New J. Phys.* vol. 11 no. 4, p. 45002, (2009)
DOI:10.1088/1367-2630/11/4/045002
7. P.M. Shirage, K. Miyazawa, M. Ishikado, K. Kihou, C.H. Lee, N. Takeshita, H. Matsuhata, R.

- Kumai, Y. Tomioka, T. Ito, H. Kito, H. Eisaki, S. Shamoto, A. Iyo, "High-pressure synthesis and physical properties of new iron (nickel)-based superconductors", *Physica C* vol. 469 no. 9-12, p. 355-369, (2009) DOI:10.1016/j.physc.2009.03.027
8. P. M. Shirage, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, "Search for new iron oxypnictide superconductors by using high-pressure synthesis technique", *Physica C* vol. 469 no. 15-20, p. 898-900, (2009)
DOI:10.1016/j.physc.2008.12.012
(Proceedings of the 21st International Symposium on Superconductivity (ISS 2008): Tsukuba, Japan, 27-29, Oct. 2008)
 9. T. Yanagisawa, K. Odagiri, I. Hase, K. Yamaji, Parasharam M. Shirage, Y. Tanaka, A. Iyo, H. Eisaki, "Isotope Effect in Multi-Band and Multi-Channel Attractive Systems and Inverse Isotope Effect in Iron-Based Superconductors", *J. Phys. Soc. Jpn.* vol. 78 no. 9, p. 94718, (2009)
DOI: 10.1143/JPSJ.78.094718
 10. Parasharam M. Shirage, Kunihiro Kihou, Kiichi Miyazawa, Chul-Ho Lee, Hijiri Kito, Hiroshi Eisaki, Takashi Yanagisawa, Yasumoto Tanaka, Akira Iyo, "Inverse Iron Isotope Effect on the Transition Temperature of the (Ba,K)Fe₂As₂ Superconductor", *Phys. Rev. Lett.* vol. 103 no. 25, p. 257003, (2009)
DOI:10.1103/PhysRevLett.103.257003
 11. Y. Tomioka, S. Ishida, M. Nakajima, T. Ito, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Uchida, "Three-dimensional nature of normal- and superconducting-states in BaNi₂P₂ single crystals with the ThCr₂Si₂-type structure", *Phys. Rev. B* 79, 132506-1~132506-4 (2009).
DOI:10.1103/PhysRevB.79.132506
 12. T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada, "Ab initio Low-Energy Models for Iron-Based Superconductors LaFePO, LaFeAsO, BaFe₂As₂, LiFeAs, FeSe and FeTe", *J. Phys. Soc. Japan* 79, 044705 (2010) [20 pages].
DOI: 10.1143/JPSJ.79.044705
 13. T. Miyake, T. Kosugi, S. Ishibashi and K. Terakura, "Electronic Structure of Novel Superconductor Ca₄Al₂O₆Fe₂As₂", *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 123713 (2010)
DOI: 10.1143/JPSJ.79.123713

14. M. Aichhorn, S. Biermann, T. Miyake, A. Georges and M. Imada, "Theoretical evidence for strong correlations and incoherent metallic state on FeSe", *Phys. Rev. B* 82, 064504 (2010)
DOI:10.1103/PhysRevB.82.064504
15. S. Ishibashi and K. Terakura, "A systematic study of relationship between the Fe-As network and electronic structures of SrFe₂As₂", *Physica C* 470, S336 (2010)
DOI:10.1016/j.physc.2009.11.035
16. H. Okabe, N. Takeshita, K. Horigane, T. Muranaka, and J. Akimitsu, "Pressure-induced high- T_c superconducting phase in FeSe: Correlation between anion height and T_c ", *Phys. Rev. B* 81 (2010) 205119. (24 May 2010)
DOI: 10.1103/PhysRevB.81.205119.
17. H. Yamaoka, I. Jarrige, A. Ikeda-Ohno, S. Tsutsui, JF Lin, N. Takeshita, K. Miyazawa, A. Iyo, H. Kito, H. Eisaki, N. Hiraoka, H. Ishii, KD Tsuei, "Hybridization and suppression of superconductivity in CeFeAsO_{1-y}: Pressure and temperature dependence of the electronic structure", *Phys. Rev. B* 82 (2010) 125123. (23 September 2010)
DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125123
18. C. H. Lee, K. Kihou, K. Horigane, S. Tsutsui, T. Fukuda, H. Eisaki, A. Iyo, H. Yamaguchi, A. Q. R. Baron, M. Braden and K. Yamada, "Effect of K Doping on Phonons in Ba_{1-x}K_xFe₂As₂", *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 014714 (2010)
DOI: 10.1143/JPSJ.79.014714
19. S. Tsutsui, C. H. Lee, C. Tassel, Y. Yoshida, Y. Yoda, K. Kihou, A. Iyo and H. Eisaki, "Observation of Softened Fe Modes in K-Doped BaFe₂As₂ via ⁵⁷Fe Nuclear Resonant Inelastic Scattering", *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 013706 (2010)
DOI: 10.1143/JPSJ.79.013706
20. K. Kihou, T. Saito, S. Ishida, M. Nakajima, Y. Tomioka, H. Fukazawa, Y. Kohori, T. Ito, S. Uchida, A. Iyo, C. H. Lee, and H. Eisaki, "Single Crystal Growth and Characterization of the Iron-Based Superconductor KFe₂As₂ Synthesized by KAs Flux Method", *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 124713 (2010)
DOI: 10.1143/JPSJ.79.124713

21. K. Kihou, C. H. Lee, M. Miyazawa, P. M. Shirage, A. Iyo, and H. Eisaki, "Thermoelectric Properties of LaFeAsO_{1-y} at Low Temperature", J. Appl. Phys. 108, 033703 (2010)
DOI: 10.1063/1.3466990
22. K. Miyazawa, S. Ishida, K. Kihou, P. M. Shirage, M. Nakajima, C. H. Lee, H. Kito, Y. Tomioka, T. Ito, H. Eisaki, H. Yamashita, H. Mukuda, K. Tokiwa, S. Uchida, A. Iyo, "Possible hydrogen doping and enhancement of T_c (=35 K) in a LaFeAsO -based superconductor", Appl. Phys. Lett. vol. 96 no. 7, p. 72514 (2010)
DOI:10.1063/1.3319508
23. P. M. Shirage, K. Kihou, K. Miyazawa, C. H. Lee, H. Kito, Y. Yoshida, H. Eisaki, Y. Tanaka, A. Iyo, "Iron isotope effect on T_c in optimally-doped (Ba,K)Fe₂As₂ (T_c = 38 K) and SmFeAsO_{1-y} (T_c = 54 K) superconductors", Physica C vol. 470 no. 20, p. 986-988, (2010)
DOI:10.1016/j.physc.2010.05.016
(Proceedings of the 22nd International Symposium on Superconductivity (ISS 2009): 2-4, Nov. 2009, Tsukuba, Japan)
24. Parasharam M. Shirage, Kunihiro Kihou, Chul-Ho Lee, Hijiri Kito, Hiroshi Eisaki, Akira Iyo, "Superconductivity at 28.3 and 17.1 K in (Ca₄Al₂O_{6-y})(Fe₂Pn₂) (Pn = As and P)", Appl. Phys. Lett. vol. 97 no. 17, p. 172506 (2010)
DOI:10.1063/1.3508957
25. Parasharam M. Shirage, Kiichi Miyazawa, Kunihiro Kihou, Hijiri Kito, Yoshiyuki Yoshida, Yasumoto Tanaka, Hiroshi Eisaki, Akira Iyo, "Absence of an Appreciable Iron Isotope Effect on the Transition Temperature of the Optimally Doped SmFeAsO_{1-y} Superconductor", Phys. Rev. Lett. vol. 105 no. 3, p. 37004 (2010)
DOI:10.1103/PhysRevLett.105.037004
26. Parasharam Shirage, Kiichi Miyazawa, Kunihiro Kihou, Chul-Ho Lee, Hijiri Kito, Kazuyasu Tokiwa, Yasumoto Tanaka, Hiroshi Eisaki, Akira Iyo, "Synthesis of ErFeAsO-based superconductors by the hydrogen doping method", Europhys. Lett. vol. 92 no. 5, p. 57011 (2010)
DOI:10.1209/0295-5075/92/57011
- *27 Ishida, M. Nakajima, Y. Tomioka, T. Ito, K. Miyazawa, H. Kito, C. H. Lee, M. Ishikado, S. Shamoto, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima and S. Uchida, "Strong carrier-scattering in

- iron-pnictide superconductors $LnFeAsO_{1-y}$ ($Ln = La$ and Nd) studied by charge transport”, *Phys. Rev. B* 81, 094515-1~094515-6 (2010).
DOI:10.1103/PhysRevB.81.094515
- 酸素欠損量を系統的に変化させた $Ln1111$ 系の試料について、輸送現象の電子ドーピング量依存性を調べた。抵抗率の温度依存性は、 $LaFeAsO_{1-y}$ ($T_c=28K$) の場合、電子-電子散乱による T^2 、 $NdFeAsO_{1-y}$ ($T_c=53K$) の場合、 T -linear でスケールされることを明らかにした。
28. M. Nakajima, S. Ishida, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, K. Miyazawa, H. Kito, C. H. Lee, M. Ishikado, S. Shamoto, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima and S. Uchida, “Evolution of the optical spectrum with doping in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ”, *Phys. Rev. B* 81, 104528-1~104528-9 (2010).
DOI:10.1103/PhysRevB.81.104528
29. S. Ishida, T. Liang, M. Nakajima, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Kida, M. Hagiwara, Y. Tomioka, T. Ito, and S. Uchida, “Manifestations of multiple-carrier charge transport in the magnetostructurally ordered phase of $BaFe_2As_2$ ”, *Phys. Rev. B* 84, 184514-1~184514-7 (2011).
DOI:10.1103/PhysRevB.84.184514
30. C. H. Lee, K. Kihou, H. Kawano-Furukawa, T. Saito, A. Iyo, H. Eisaki, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki and K. Yamada, “Incommensurate spin fluctuations in hole-overdoped superconductor KFe_2As_2 ”, *Phys. Rev. Lett.* 106, 067003 (2011)
DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.067003
31. H. Kawano-Furukawa, C. J. Bowell, J. S. White, R. W. Heslop, A. S. Cameron, E. M. Forgan, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, R. Cubitt, C. D. Dewhurst, J. L. Gavilano and M. Zolliker, “Gap in KFe_2As_2 studied by small-angle neutron scattering observations of the magnetic vortex lattice”, *Phys. Rev. B* 84, 024507 (2011)
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.024507
32. Parasharam M. Shirage, Kunihiro Kihou, Chul-Ho Lee, Hijiri Kito, Hiroshi Eisaki and Akira Iyo, “Emergence of Superconductivity in “32522” Structure of $(Ca_3Al_2O_{5-y})(Fe_2Pn_2)$ ($Pn = As$ and P), *J. Am. Chem. Soc.* 133, 9630–9633 (2011)
DOI: 10.1021/ja110729m
33. P.M. Shirage, K. Kihou, C.H. Lee, H. Kito, Y. Tanaka, H. Eisaki, A. Iyo, “Stabilization of

- ErFeAsO-based superconductor by hydrogen doping under high pressure”, *Physica C* vol. 471 no. 21-22, p. 597-599 (2011)
DOI:10.1016/j.physc.2011.05.004
(Proceedings of the 23rd International Symposium on Superconductivity (ISS 2010): 1-3, Nov. 2010, Tsukuba, Japan)
34. A. Ismayil, R. Kamiya, R. Onodera, D. Kimura, T. Chiba, Y. Nakanishi, K. Kihou, M. Nakajima, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, S. Uchida, and M. Yoshizawa, “Elastic Anomalies Associated with superconducting phase transitions in Iron-based Superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”, *J. Phys.: Conf. Ser.* (4 pages) [refereed] accepted.
- *35 M. Yoshizawa, D. Kimura, T. Chiba, A. Ismayil, Y. Nakanishi, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, and S. Uchida, “Structural quantum criticality and superconductivity in iron-based superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, [refereed] accepted.
 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性定数測定から、「構造的量子臨界現象」とも称せられる特徴的な C_{66} 弾性定数の弾性軟化現象を発見した。更に、この弾性異常が本系の T_c と密接に相関することを明らかにし、鉄系超伝導体における構造揺らぎおよびその原因である軌道揺らぎと超伝導発現機構との関係の重要性を指摘した。
36. M. Yoshizawa, A. Ismayil, K. Sakano, Y. Nakanishi, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, S. Uchida, “Large elastic anomalies and strong electron-lattice coupling in iron-based superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”, *Solid State Commun.: Special edition*, [refereed] accepted.
37. M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, S. Uchida, "Unprecedented anisotropic metallic state in undoped iron arsenide BaFe_2As_2 revealed by optical spectroscopy", *P.N.A.S.*, *PNAS* 108, 12238 (2011)
DOI: 10.1073/pnas.1100102108

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 2 件、海外 0 件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

本研究では、高压合成法を基盤技術とした新物質探索・開発による T_c の向上、および純良多結晶、単結晶試料を用いた系統的物性評価に基づく鉄ヒ素系における高温超伝導機構の解明を目的として研究を行った。 $\text{Ln}1111$ 系、 $\text{Ba}122$ 系、あるいはペロブスカイト含有型と行った様々な物質を対象とした多面的物質開発・物性測定、さらには、本事業協同研究者、研究グループとの共同研究を通して、鉄

系超伝導体における普遍性と特殊性という観点においては統一的な結果が得られつつあると考えている。本研究で得られた結果は、鉄系高温超伝導体では「散乱(電荷ダイナミクス)」、「構造(フォノン)」、「磁性(スピンダイナミクス)」が互いに絡み合い、それらが複合的に寄与することで特徴的な電子相図、および高温超伝導を生み出す源となっていることを強く示唆するものである。例えば、Ba122系において、磁氣的量子臨界性に加えてその弾性異常が量子臨界的振る舞いを示すという実験事実は、この系の構造揺らぎが磁氣的揺らぎと密接に関わっており、さらには両者が相乗して超伝導を産み出している証拠ととらえることができよう。その起源として、軌道の重要性を指摘したことにより、多くの理論家を刺激し、その結果、軌道揺らぎをベースとした理論体系の活性化につながったことは本研究の大きな成果として特筆される。一方、物質開発の観点からも、「正四面体構造における T_c 最適化」という極めて単純な開発指針が、実際の高温超伝導物質開発、 T_c 向上に直接役立つことが実証された。本研究において、「構造」、「磁性」、「散乱」、「超伝導」の相互の関連性が定量的に明らかとなったことにより、鉄系超伝導体の物理現象を統一的に理解する足がかりが整ったと考えられる。

(5-2) その他

本課題では、本事業協同研究者、研究グループとの緊密な共同研究を通し、短期間に極めて多くの結果を得ることができた。特に、当研究課題では、途中から岩手大学吉澤グループが加入することによって、本系の弾性異常に関する集中的な研究を遂行することができたことは極めて有意義であった。研究の現場への配慮に富んだ、弾力的なプロジェクト運営に改めて謝意を表したい。

本研究事業では、鉄系超伝導体の基礎物性の評価および新物質開発といった基礎的側面に主眼をおいて研究を行ってきたが、本系の異方性が小さいこと・界面特性が良好であること・不純物置換に強いことなど、銅酸化物高温超伝導体を凌駕する様々な特性を有しており、その特性を活かした応用が十分に期待される魅力的な物質群であることが明らかになりつつある。本研究事業において培われた良質試料作製技術や加工技術、あるいは材料設計指針は、今後の応用展開における要素技術として重要な役割を果たすと期待できる。鉄系超伝導体のポテンシャルを更に拡大し、真に役に立つ材料に育て上げるために、引き続き長期的な支援をお願いしたい。