

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「精密物性測定による鉄系超伝導体の電子状態解明」

## 研究終了報告書

大串 研也

東京大学 物性研究所 新物質科学研究部門・特任講師

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

鉄系高温超伝導という衝撃的発見から広がる材料科学は、新超伝導体探索・超伝導特性強化・デバイス化など様々であろうが、あらゆる研究展開の礎となるのが電子状態の微視的理解である。電子相図・フェルミオロジー・超伝導波動関数・素励起・集団励起といった重要な事柄を徹底的に究明するためには、純良単結晶に対し様々な精密物性測定を適用する必要がある。従って本研究課題においては、電荷の情報を得る手法（輸送現象・光電子分光）とスピンの情報を得る手法（核磁気共鳴・中性子散乱）を組み合わせ、低エネルギー励起を敏感に検知する手法（輸送現象・核磁気共鳴）と高エネルギーの素励起にアクセス可能な手法（中性子散乱・光電子分光）を相補的に用いた。さらには通常環境下では乱れに覆い隠されている本質的特性を、極限環境下（超高圧・強磁場）で詳らかにすることを目指した。こうした総合的研究を単一の研究所内における緊密な連携の下迅速に推進すること、これが本プロジェクトの骨子である。

約3年半に亘る各チームの協働の末に得られた鉄系超伝導体に関する物理描像を一言に要約するならば、「密接に結合する内部自由度が織り成す多彩な量子秩序」と纏められる。 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ の軌道秩序を伴う反強磁性相が典型例であり、高圧下の $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ で出現する超伝導-反強磁性ハイブリッド相、 $\text{NaFeAs}$ と $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ で見られる非整合磁気相関と格子整合により生じる反強磁性相、ひいては $\text{BaMn}_2\text{As}_2$ の電気磁気効果を示す反強磁性相も具体例として挙げられる。特に興味を惹かれるのは、複合自由度の静的秩序と動的相関が連動している点である。例えば、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ におけるドーピングに伴う磁気励起の変遷は、超伝導相の発現・フェルミ面の有無といった電荷自由度に纏わる静的性質の変化と対応している。他の例としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ における光電子スペクトルの擬ピーク励起で特徴付けられる“隠れた秩序相”、あるいは鉄系超伝導体から離れるが本プロジェクトを通じて新たに発見した新超伝導体 $\text{Hg}_x\text{ReO}_3$ におけるラットリングフォノンが挙げられる。異なる量子秩序相がエネルギー的に拮抗していることは鉄系超伝導体発見の経緯からも明らかであるが、本研究を通じて多彩な制御手法があることが明らかとなった。ドーピング以外にも圧力・磁場・乱れが反強磁性相を抑制し超伝導相を誘起するが、特に興味深い手法として $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ におけるEuの価数転移を見出した。

「内部自由度を有する量子液体」という見方は決して新しいものではなく、超流動 $^3\text{He}$ ・量子ホール系・Mn酸化物などで繰り返し議論されてきたものである。しかし驚くべき点は、遍歴性の高い伝導電子により内部自由度の個性が薄らいでいると認識されてきた金属間化合物でも、電荷・スピン・軌道・格子という内部自由度が密接に絡み合いつつも顕に物性に顔を覗かせている点である。今後はFe以外の遷移金属を含む物質群に展開が図られることが予想されようが、 $\text{BaMn}_2\text{As}_2$ における非線形磁気光学効果の研究はその先駆となることを目指したものである。

## (2) 顕著な成果

### ① BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>の磁気励起

概要：中性子散乱をBaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>に適用することで、反強磁性状態の磁気励起が~10 meVのギャップを有し面内/面間速度の異方性が約5倍であるスピン波励起と、~15 meVのギャップを持つストーナー励起からなることを明らかにした。

### ② SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>における磁性と超伝導の共存

概要：SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>に対する圧力下のNMR測定により、反強磁性相-超伝導相境界近傍において、正方晶超伝導相と斜方晶反強磁性相がナノスケールで空間的に分布する特異な共存相が自発的に形成されることを発見した。

### ③ BaMn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>における磁気第二高調波発生

概要：鉄系超伝導体関連物質BaMn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>において、反強磁性磁気秩序に由来する磁気第二高調波発生を観測し、新たに室温遍歴電気磁気効果物質として認識することに成功した。

## § 2. 研究実施内容

### 1. BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>におけるスピン軌道秩序

核磁気共鳴法・中性子散乱・光電子分光を組み合わせることで、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>が示す反強磁性秩序とその揺らぎと励起を明らかにした<sup>1,2,8)</sup>。反強磁性転移温度よりはるかに高温である室温付近から2次元的なスピン揺らぎが発達し、~140Kにおいてストライプ型の反強磁性秩序相へ一次相転移を示す。反強磁性相において、面内/面間速度の異方性が約5倍であるスピン波励起の他に、反強磁性ゾーンセンターで~15 meVのギャップを持つストーナー励起を見出した。これらのことから、母相は擬二次元的な遍歴反強磁性体であることを確立した。転移が一次であることは正方晶-斜方晶構造変態を伴うことの反映であるが、実はこれは $xzyz$ 軌道の縮退が解け単一軌道のフェルミ面が形成されることに起源があることを明らかにした(図1)。軌道秩序はAsサイトの電場勾配テンソルの異方性にも現れており、これらの結果より鉄系超伝導体における軌道物理の礎を築いた。さらに、スピン波励起は~9.8 meVのギャップを有しており、 $3d$ 遷移金属化合物であるにも関わらずスピン軌道相互作用が卓越していることが判明した。これらの研究を通して、鉄系超伝導体は電荷・スピン・軌道が強く結合した複合自由度系であるとの描像を確立した。

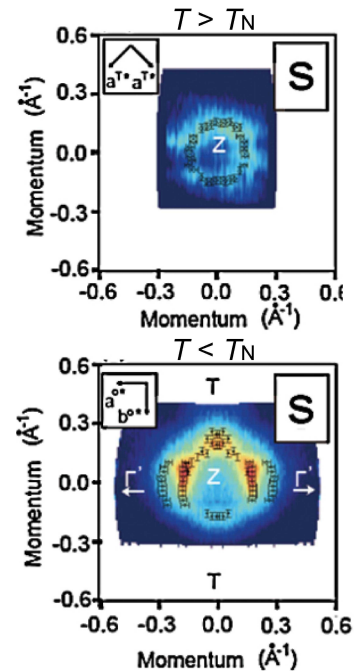


図1. BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>のフェルミ面。

## 2. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の電子相図と超伝導対称性

組成を精密制御した  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  単結晶を育成し、輸送現象測定を通して電子相図を解明した(図 2)。反強磁性・超伝導相転移温度は多結晶試料に対する先行研究と一致した一方で、新たに“隠れた秩序相”を発見した。この未知相は最適ドープ領域の  $\sim 100\text{K}$  以下で発達し、この温度以下でホール係数が増加から減少に転じると共に、光電子分光スペクトルの  $12\text{meV}$  付近に超伝導とは無関係の擬ピーク構造が現れる(図 3)。その微視的起源として、磁気励

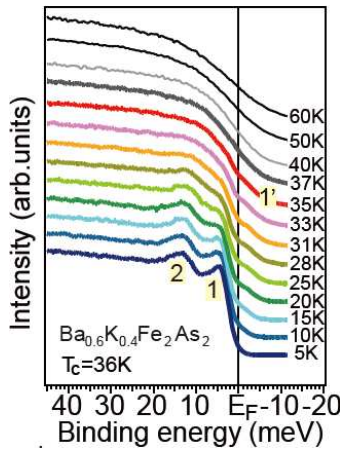


図 3.  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の ARPES。

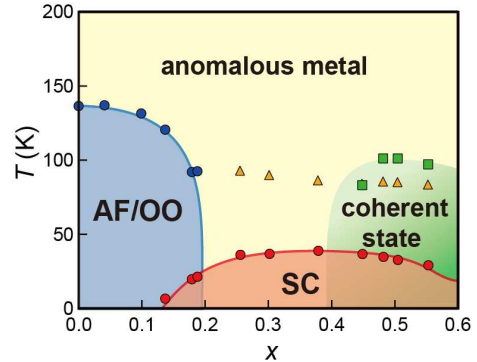


図 2.  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の電子相図。

起あるいは軌道励起などのボゾンと結合した重い電子状態形成を提案した。さらに、常磁性相のホール係数を詳細に解析することで、電子面の方がホール面より有効質量が軽い散乱を受けやすいことを解明した。

アンダードープから最適ドープに至る広い領域の超伝導試料に対し、ARPES を実施し超伝導波動関数を決定した<sup>23)</sup>。 $\Gamma$  点近傍に存在する 3 枚のホール面において、超伝導ギャップは方位依存性を示さず超伝導波動関数は  $s$  波的事であることを明瞭に示した。特に、最適ドープ組成においては、3 枚のホール面においてほぼ同程度の超伝導ギャップサイズを見出したが、これは電子対形成にスピン揺らぎのみならず軌道揺らぎも関与していることを示唆している。

## 3. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の電子相図と磁気励起

中性子散乱を用いて、電子ドープ系  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  における常磁性相の磁気励起スペクトルを詳細に調べた(図 4)<sup>17)</sup>。母体から最適ドープ  $x = 0.06$  にかけてのスペクトルは、ローレンツ型準弾性散乱で良く再現され、その波数依存性も含めて遍歴反強磁性体を記述する SCR 理論での範疇で理解できる。一方で、超伝導消失組成  $x = 0.24$  では磁気揺動が完全に消失する。ARPES の結果も鑑みると、電子ドープによるフェルミ面のトポロジー変化が、磁気揺らぎひいては超伝導不安定性を支配することを意味しており、これらの事実により鉄系超伝導体の微視的発現機構が遍歴反強磁性体における磁気揺らぎであることを確立した。

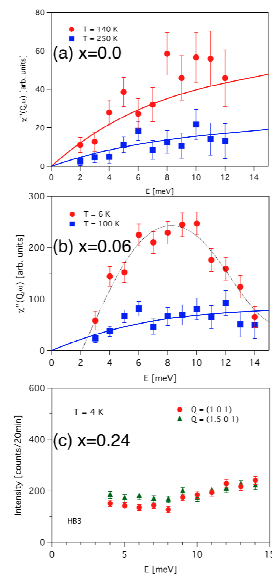


図 4.  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の磁気励起。

#### 4. SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>における磁性と超伝導の共存

高い静水圧性を確保したキュービックアンビル型高圧発生装置を用いて、電気抵抗率・交流比熱・交流磁化率・中性子散乱実験を実施し、圧力をパラメータとした SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の電子相図を構築した<sup>5)</sup>。さらに、対向アンビル型圧力セルを用いて NMR 測定を実施した (図 5)<sup>7)</sup>。5.4 GPa において約 30 K において常磁性常伝導相から正方晶超伝導相と斜方晶反強磁性相が共存する秩序相への転移を観測した。共通の転移温度を持つことから、二相の共存はこの系に本質的なものである。バルク超伝導は 2 GPa 程度の狭い圧力範囲に限られ、磁性相との共存のため低温でも 3 割程度の大きな残留状態密度を示すことを見出した。これらの性質は、磁気相近傍の超伝導研究において従来から議論されてきた単純なマイクロ共存・マクロ共存とは異なる、新しいタイプの共存状態が自己組織化されていることを意味している。

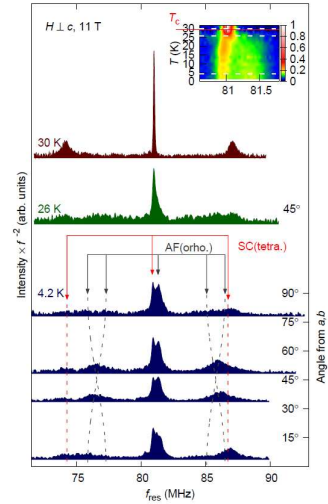


図 5. SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の NMR スペクトル。

#### 5. Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の電子相図

ホールドーブと電子ドーブの組み合わせられた系 Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> を新たに開発し、その電子相図を構築した (図 6)<sup>14)</sup>。キャリア補償域で反強磁性秩序が安定されるとの予想とは裏腹に、 $y = 2x$  直線上で反強磁性—超伝導—常磁性と相変化することが判明した。こうした基底状態変化の要因として、元素置換に伴うランダムネスがバンド構造の特異性を平滑化させることで反強磁性相を不安定化させ、拮抗する超伝導相を発現させているというシナリオを提案した。

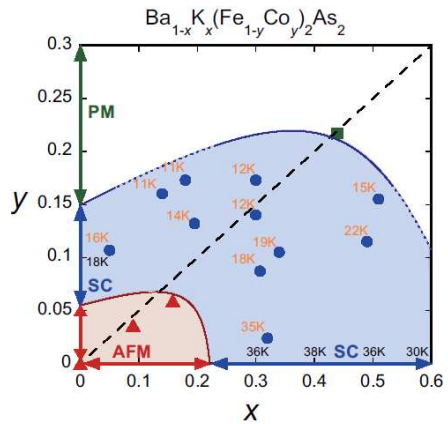


図 6. Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の電子相図。

#### 6. 極限環境下における EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の物性

Fe の *d* 電子に加え Eu の *f* 電子の自由度を有する EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に関して、圧力をパラメータとした電子相図を構築した (図 7)<sup>31)</sup>。加圧に従い Fe の反強磁性秩序は抑制されるが、高圧領域で安定な Eu の磁気秩序との競合により超伝導は約 2.5 GPa 付近の狭い圧力範囲のみ発現することを明らかにした。高圧下で Eu の価数が 2 価から 3 価に緩やかに移行することを見出したが、これは Eu の価数転移を通じて Fe の電子状態を制御可能であることを示唆している。さらに、Fe の反強磁性秩序は磁場によっても抑制可能であることを、55 T までの非破壊パルスマグネットを用いた磁気抵抗測定により明らかにした (図 8)<sup>11)</sup>。

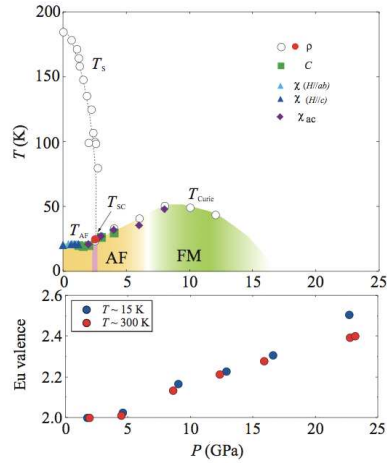


図 7.  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  の圧力下電子相図。

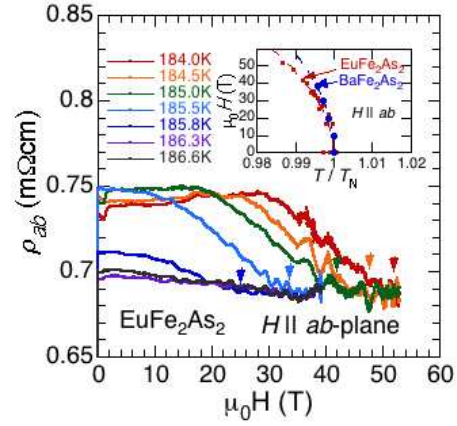


図 8.  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  の強磁場電子物性。

## 7. NaFeAs の電子物性

$\text{NaFeAs}$  に対し、高圧下基礎物性および NMR 測定を実施した<sup>22)</sup>。常圧では構造相転移と磁気相転移が逐次的に生じるが、高圧下では二つの転移が同時に生じ、秩序相が抑制された 4 GPa 以上の圧力領域でバルク超伝導が発現することを解明した。常圧下における磁気秩序相においては、降温と共に非整合スピン密度波からストライプ型の整合反強磁性秩序へクロスオーバーが生じることを明らかにした (図 9)。

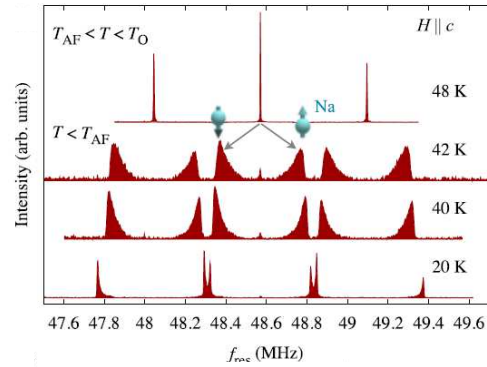


図 9.  $\text{NaFeAs}$  における NMR スペクトル。

## 8. 梯子型化合物 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ の磁性と局所歪み

梯子型構造を有する  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  の電子状態を解明した。正方格子を有する鉄系超伝導体と対照的に絶縁体的に振る舞うが、電気抵抗の温度依存性から見積もられた活性化エネルギーは非常に小さく ( $\Delta = 0.13 \text{ eV}$ ) 金属-絶縁体転移近傍に位置する事を明らかにした。さらに、粉末中性子散乱により 250 K 付近に反強磁性相転移を見出し、モーメント長  $2.8 \mu\text{B}$  のスピンの 4 個で強磁性ブロックを成し、それが梯子方向に反強磁性的に配列するという特異な磁気構造が実現していることを解明した (図 10)。これらの性質は近年話題の  $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  と類似しており、鉄系超伝導体における電子相関効果の包括的理解に繋がる成果である。磁気転移に伴い梯子内の Fe ボンド長が非等価になることを見出し、磁性と構造の強い相関の存在を解明した。

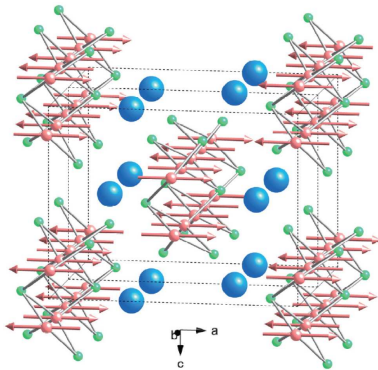


図 10.  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  の磁気構造。



## 9. BaMn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>の磁気第二高調波発生

鉄系超伝導体関連物質 BaMn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> にチタンサファイアレーザーを用いた実験を適用することで、磁気第二高調波発生を観測に成功した(図 11)。結晶点群からは禁止されている二次の非線形光学定数の出現は、反転対称性で結び付く異なる FeAs<sub>4</sub> 正四面体でスピンの反平行に配列する反強磁性磁気構造に由来している。転移温度 620 K の遍歴反強磁性体と知られてきた本物質を、室温遍歴電気磁気効果物質として新たに認識することができた。

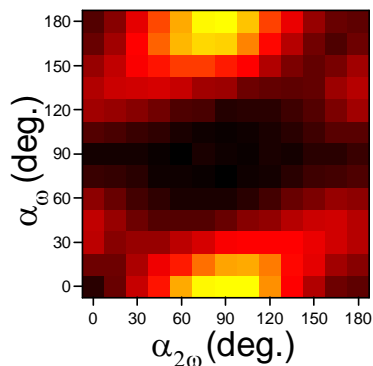


図 11. BaMn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の非線形磁気光学応答。

## 10. K-Cu-Se 系の多層効果

鉄系超伝導体の転移温度を向上する指針の一つとして、銅酸化物超伝導体で有効であった伝導面の多層化が挙げられる。そうした試みは現在までには成功していないが、その潜在的可能性を調査するために、伝導パスが一枚の CuSe<sub>4</sub> 層からなる KCu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> と二枚の CuSe<sub>4</sub> 層からなる KCu<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> の物性を比較した(図 12)。その結果、電子比熱・帯磁率などの熱力学特性は類似している一方で、輸送特性に反映される不純物散乱が二層系において著しく抑えられていることを観測した。不純物散乱はクーパーペアの形成を妨げ転移温度を抑制するため、多層化は鉄系超伝導体においても転移温度向上を促すと考えられる。

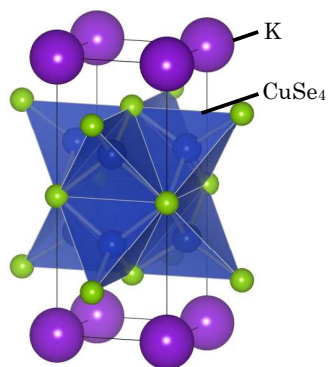


図 12. KCu<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> の結晶構造。

## 11. 新超伝導体 Hg<sub>x</sub>ReO<sub>3</sub> の高圧合成

高圧合成法を駆使することで新物質 Hg<sub>x</sub>ReO<sub>3</sub> ( $x = 0.44$ ) を発見した<sup>20)</sup>。常圧下で 7.7 K、高圧下で 11.1 K において超伝導転移を示すことを明らかにし、六方晶ブロンズファミリーの転移温度更新に成功した(図 13)。格子比熱の解析から ReO<sub>3</sub> フレームワークが作るトンネル構造内に位置する Hg のラットリング運動が顕著であることを示し、これが高温超伝導の起源となっている可能性を提案した。Re の 5d 電子に加えて Hg の 6s 電子も電気伝導を担っていることが予想され、「伝導電子を付帯するラットリング原子」という新しいパラダイムを提示した。

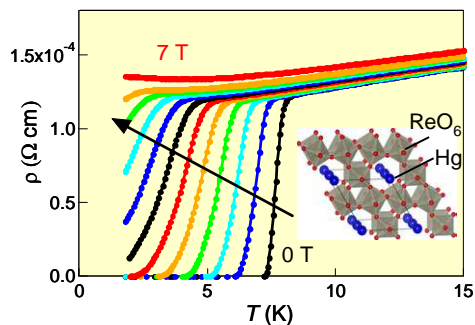


図 13. Hg<sub>x</sub>ReO<sub>3</sub> の電気抵抗率。

### § 3. 研究実施体制

#### (1)「物質合成」グループ

##### ① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	大串 研也	東京大学	特任講師	H20.10～H24.3

##### ② 研究項目

鉄系超伝導体の単結晶育成と基礎物性評価

#### (2)「物質開発」グループ

##### ① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	上田 寛	東京大学	教授	H20.10～H24.3
	磯部 正彦	東京大学	技術専門職員	H20.10～H24.3
	鈴木 峻平	東京大学	大学院生(修士)	H21.4～H23.3

##### ② 研究項目

鉄系超伝導体の良質試料合成と新超伝導体の開発

#### (3)「核磁気共鳴」グループ

##### ① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	瀧川 仁	東京大学	教授	H20.10～H24.3
	吉田 誠	東京大学	助教	H20.10～H24.3
	北川 健太郎	東京大学	特任研究員	H22.4～H24.3

##### ② 研究項目

核磁気共鳴による構造・磁性・超伝導特性の評価

#### (4)「超高压」グループ

##### ① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	上床 美也	東京大学	准教授	H20.10～H24.3
	松林 和幸	東京大学	助教	H20.10～H24.3
	宗像 孝司	東京大学	技術職員	H20.10～H23.3
	寺井 達哉	東京大学	大学院生(修士)	H22.4～H24.3
	平山 貴士	東京大学	大学院生(修士)	H22.4～H24.3
	山中 里奈	東京大学	大学院生(修士)	H22.4～H24.3
	佐々木 龍	東京大学	大学院生(修士)	H23.4～H24.3
	藤原 哲也	山口大学	助教	H22.4～H24.3



	山田 篤	埼玉大学	大学院生(博士)	H21.4~H22.3
	田中 斗志貴	日本大学	大学院生(博士)	H23.4~H24.3

②研究項目

鉄系超伝導体の探索と圧力効果

(5)「中性子散乱」グループ

①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	佐藤 卓	東京大学	准教授	H20.10~H24.3
	南部 雄亮	東京大学	助教	H22.4~H24.3
	<b>Kittiwit Matan</b>	東京大学	特任研究員	H20.10~H22.2
	山崎 照夫	東京大学	特任研究員	H22.10~H24.3
	森永 礼	東京大学	大学院生(博士)	H20.10~H21.3
	井深 壮史	東京大学	大学院生(博士)	H21.4~H24.3

②研究項目

鉄系超伝導体の磁気秩序と磁気励起

(6)「強磁場」グループ

①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	徳永 将史	東京大学	准教授	H20.10~H24.3

②研究項目

鉄系超伝導体の強磁場磁気・輸送特性研究

## § 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) 33 件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際 (欧文)0 件)
- ③ 論文詳細情報
  1. K. Kitagawa, N. Katayama, K. Ohgushi, M. Yoshida, and M. Takigawa, J. Phys. Soc. Jpn **77**, 114709 (2008).  
“Commensurate Itinerant Antiferromagnetism in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: <sup>75</sup>As-NMR Studies on a Self-Flux Grown Single Crystal”  
DOI: 10.1143/JPSJ.77.114709
  2. \*K. Matan, R. Morinaga, K. Iida, and T. J. Sato, Phys. Rev. B **79**, 054526 (2009).  
“Anisotropic itinerant magnetism and spin fluctuations in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: A neutron scattering study”  
DOI: 10.1103/PhysRevB.79.054526  
BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 単結晶の非弾性中性子散乱を実施し、磁気秩序相における磁気励起(スピン波とストーナー励起)と常磁性相における磁気揺らぎの詳細を明らかにした。
  3. R. Morinaga, K. Matan, H. S. Suzuki, and T. J. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 013004 (2009).  
“Single-Crystal Growth of the Ternary BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Phase Using the Vertical Bridgman Technique”  
DOI: 10.1143/JJAP.48.013004
  4. K. Kitagawa, N. Katayama, K. Ohgushi, and M. Takigawa, J. Phys. Soc. Jpn **78**, 063706 (2009).  
“Antiferromagnetism of SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Studied by Single-Crystal As-75-NMR”  
DOI: 10.1143/JPSJ.78.063706
  5. K. Matsubayashi, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn **78**, 073706 (2009).  
“Intrinsic Properties of AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = Ba, Sr) Single Crystal under Highly Hydrostatic Pressure Conditions”  
DOI: 10.1143/JPSJ.78.073706

6. N. Katayama, Y. Kiuchi, Y. Matsushita, and K. Ohgushi, *J. Phys. Soc. Jpn* **78**, 123702 (2009).  
 “Variation in Electronic State of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  Alloy as Investigated in Terms of Transport Properties”  
 DOI: 10.1143/JPSJ.78.123702
7. \*K. Kitagawa, N. Katayama, H. Gotou, T. Yagi, K. Ohgushi, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257002 (2009).  
 “Spontaneous Formation of a Superconducting and Antiferromagnetic Hybrid State in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  under High Pressure”  
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.257002  
 圧力下の  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  で、正方晶超伝導相と斜方晶反強磁性相が空間的に分布する共存状態が自発的に形成されることを見出した。
8. T. Shimojima, K. Ishizaka, Y. Ishida, N. Katayama, K. Ohgushi, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, X.Y. Wang, C.T. Chen, S. Watanabe, R. Kadota, T. Oguchi, A. Chainani, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057002 (2010).  
 “Orbital-Dependent Modifications of Electronic Structure across the Magnetostructural Transition in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ”  
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.057002
9. H. Okada, H. Takahashi, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and H. Takahashi, *Phys. Rev. B* **81**, 054507 (2010).  
 “Pressure Dependence of the Superconductor Transition Temperature of  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$  Compounds: A Comparison with the Effect of Pressure on  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ”  
 DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054507
10. T. Sudayama, Y. Wakisaka, K. Takubo, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Mizokawa, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 177002 (2010).  
 “Band Structure of the Heavily Electron-doped FeAs-based  $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$  Superconductor Suppresses Antiferromagnetic Correlations”  
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.177002
11. M. Tokunaga, I. Katakura, N. Katayama, and K. Ohgushi, *J. Low. Temp. Phys.* **159**, 601 (2010).  
 “High-field Studies on Single Crystals of  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ”  
 DOI: 10.1007/s10909-010-0169-4

12. I. Katakura, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kawaguchi, K. Kindo, M. Hitomi, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 043701 (2010).  
 “Development of high-speed polarizing imaging system for operation in high pulsed magnetic field“  
 DOI:10.1063/1.3359954
  
13. M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 064713 (2010).  
 “High-Field Study of Strong Magnetoelectric Coupling in Single-Domain Crystals of BiFeO<sub>3</sub>“  
 DOI: 10.1143/JPSJ.79.064713
  
14. Shunpei Suzuki, Kenya Ohgushi, Yoko Kiuchi, and Yutaka Ueda, *Phys. Rev. B* **82**, 184510 (2010).  
 “Transition from antiferromagnetism to superconductivity in the compensated metallic state of Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>”  
 DOI:10.1103/PhysRevB.82.184510
  
15. K. Matsubayashi, M. Hedo, I. Umehara, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012187 (2010).  
 “High-pressure ac specific heat technique with cubic anvil apparatus”  
 DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012187
  
16. Ikuya Yamada, Yuka Takahashi, Kenya Ohgushi, Norimasa Nishiyama, Ryoji Takahashi, Kohei Wada, Takehiro Kunimoto, Hiroaki Ohfuji, Yohei Kojima, Toru Inoue, and Tetsuo Irifune, *Inorg. Chem.* **49**, 6778 (2010).  
 “CaCu<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: The First Perovskite with the B Site Fully Occupied by Pt<sup>4+</sup>“  
 DOI: 10.1021/ic100474x
  
17. K. Matan, S. Ibuka, R. Morinaga, S. Chi, J.W. Lynn, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, and T. J. Sato, *Phys. Rev. B* **82**, 054515 (2010).  
 “Doping dependence of spin dynamics in electron-doped Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>”  
 DOI: 10.1103/PhysRevB.82.054515  
 T. J. Sato, K. Matan, S. Ibuka, R. Morinaga, S. X. Chi, J. W. Lynn, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, *Phys. Rev. B* **83**, 059901 (2011).  
 “Errata: Doping dependence of spin dynamics in electron-doped Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (vol 82, 054515, 2010)”  
 DOI: 10.1103/PhysRevB.83.059901

18. T. Sudayama, Y. Wakisaka, K. Takubo, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Mizokawa, *Physica C* **470** Suppl. 1, S449 (2010).  
 “Evolution of Fermi surface and superconducting gap by electron doping in  $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ ”  
 DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.017
19. Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Mizokawa, *Physica C* **470**, S435-S437 (2010).  
 “Signature of excitonic effect in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy”  
 DOI:10.1016/j.physc.2009.11.019
20. \*Kenya Ohgushi, Ayako Yamamoto, Yoko Kiuchi, Chandreyee Ganguli, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Hidenori Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 017001 (2011).  
 “Superconducting Phase at 7.7 K in the  $\text{Hg}_x\text{ReO}_3$  Compound with a Hexagonal Bronze Structure”  
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.017001  
 新超伝導体  $\text{Hg}_x\text{ReO}_3$  を発見し、六方晶ブロンズの転移温度を約四半世紀振りに更新した。伝導電子を付帯する原子のラットリング、および超伝導発見 100 年目に発見された Hg を含む超伝導体という観点から注目を浴びている。
21. Kenya Ohgushi, Jun-ichi Yamaura, Masaki Ichihara, Yoko Kiuchi, Takashi Tayama, Toshiro Sakakibara, Hirotada Gotou, Takehiko Yagi, and Yutaka Ueda, *Phys. Rev. B* **83**, 125103 (2011).  
 “Structural and electronic properties of pyrochlore-type  $A_2\text{Re}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{and Pb}$ )”  
 DOI:10.1103/PhysRevB.83.125103
22. K. Kitagawa, Y. Mezaki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 033705 (2011).  
 “Crossover from Commensurate to Incommensurate Antiferromagnetism in Stoichiometric  $\text{NaFeAs}$  Revealed by Single-Crystal  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{75}\text{As}$ -NMR experiments”  
 DOI: 10.1143/JPSJ.80.033705

23. 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, *Science* **332**, 564 (2011).  
“Orbital-Independent Superconducting Gaps in Iron-Pnictides”  
DOI: 10.1126/science.1202150
24. T. Sudayama, Y. Wakisaka, T. Mizokawa, S. Ibuka, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi and N. L. Saiani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 113707 (2011).  
“Doping-dependent and orbital-dependent band renormalization in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  superconductors”  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.113707
25. T. Mizokawa, T. Sudayama, Y. Wakisaka, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. L. Saini, *J. Supercond. Novel Magn.* **24**, 1133 (2011).  
“Electronic structure of  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy”  
DOI: 10.1007/s10948-010-1095-z
26. A. Kismarhardja, JS. Brooks, A. Kiswandhi, K. Matsubayashi, R. Yamanaka, Y. Uwatoko, J. Whalen, T. Siegrist and HD. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 056602 (2011).  
“ $\text{CoV}_2\text{O}_4$ : A Spinel Approaching the Itinerant Electron Limit”  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.056602
27. S. Ishiwata, T. Nakano, I. Terasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Uwatoko M. Takano, *Phys. Rev. B* **83**, 020401 (2011).  
“Uniaxial colossal magnetoresistance in the Ising magnet  $\text{SrCo}_{12}\text{O}_{19}$ ”  
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.020401
28. Y. Imai, H. Takahashi, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, N. Nakai, Y. Nagai, Y. Uwatoko, M. Machida A. Maeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 013704 (2011).  
“Microwave Surface Impedance Measurements of  $\text{LiFeAs}$  Single Crystals”  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.013704



29. N. Kurita, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, A. Kismarahardja, ES. Choi, JS. Brooks, Y. Uwatoko, S. Uji and T. Terashima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 013706 (2011).  
 “Determination of the Upper Critical Field of a Single Crystal LiFeAs: The Magnetic Torque Study up to 35 Tesla”  
 DOI: 10.1143/JPSJ.80.013706
30. K. Kitagawa, Y. Mezaki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 033705 (2011).  
 “Crossover from Commensurate to Incommensurate Antiferromagnetism in Stoichiometric NaFeAs Revealed by Single-Crystal  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{75}\text{As}$ -NMR Experiments”  
 DOI: 10.1143/JPSJ.80.033705
31. K. Matsubayashi, K. Munakata, M. Isobe, N. Katayama, K. Ohgushi, Y. Ueda, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, M. Hedo, I. Umehara, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B.* **84**. 024502 (2011).  
 “Pressure-induced changes in the magnetic and valence state of  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ”  
 DOI: 10.1103/PhysRevB.84.024502
32. Y. Imai, H. Takahashi, T. Okada, T. Yoshinaka, S. Komiya, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, I. Tsukada, Y. Uwatoko, and A. Maeda, *Physica C* **471**, 21-22, 630 (2011).  
 "Microwave surface impedance measurements of LiFeAs, LiFe(As,P) and  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  single crystals"  
 DOI: 10.1016/j.physc.2011.05.013
33. I. Yamada, K. Tsuchida, K. Ohgushi, N. Hayashi, J. Kim, N. Tsuji, R. Takahashi, M. Matsushita, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune, K. Kato, M. Takata, and M. Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6579 (2011).  
 "Giant Negative Thermal Expansion in a Novel Iron Perovskite  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ "  
 DOI: 10.1002/anie.201102228
34. Yusuke Nambu, Kenya Ohgushi, Shunpei Suzuki, Fei Du, Maxim Avdeev, Yoshiya Uwatoko, Koji Munakata, Hiroshi Fukazawa, Songxue Chi, Yutaka Ueda, and Taku Sato, *Phys. Rev. B*, **85** 064413 (2012).  
 "Block magnetism coupled with local distortion in the iron-based spin-ladder compound  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ "

35. Kenya Ohgushi, and Yoko Kiuchi, Phys. Rev. B 85, 064522 (2012).

"Doping dependence of Hall coefficient and evolution of coherent electronic state in the normal state of Fe-based superconductor  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ "

#### (4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 0 件、海外 0 件)

## § 5. 結び

### (5-1) 研究成果の意義、今後の展開

鉄系超伝導体の純良単結晶に対し多岐に亘る精密物性測定を適用することで、電荷・スピン・軌道・格子という内部自由度が複雑に絡み合い、高温超伝導・遍歴磁性・軌道秩序などの多彩な量子秩序が創発される様を詳らかにした。金属間化合物を舞台に「多自由度系の量子秩序研究」が展開できる点を実証したことは、従前の物質観の刷新を迫るものであり、弱相関から強相関領域に亘る広範な物質群を包括的に扱う物質研究を促している。実際、本プロジェクトの初期に発見した遍歴反強磁性相における軌道秩序は、ネマチック相の物理として現在世界を席卷しているが、その物理は強相関極限における銅酸化物・マンガ酸化物と並列的に語られることが多い。こうした電子相関効果に関する包括的理解に至る途上では、モット絶縁体である鉄系超伝導体関連物質  $BaFe_2Se_3$  が重要な地位を占めており、本プロジェクトでその礎を築いた。遍歴反強磁性体におけるストーナー励起、磁性と超伝導の競合といった古くから存在する問題に本質的な進展を得たのも本プロジェクトの特長である。これは、近年長足の進歩を遂げた先端分光顕微鏡が威力を発揮したためであり、特に前者に関しては J-PARC における eV スケールでの非弾性散乱実験により、今後数年の間に飛躍的な展開が望めるだろう。物性開拓については、 $BaMn_2As_2$  の遍歴反強磁性相で非線形磁気光学効果を観測するという成果が挙げられたが、今後この相特有の磁気伝導現象探索に興味が増え広がっていくことが予想される。ニクタイトにおいては熱電材料としての応用展開が従前から知られていたが、反転対称性に纏わる材料開発を行う上で格好のプラットフォームだということが新たな認識である。肝心の超伝導については、六方晶ブロンズの転移温度更新に成功した。これが約四半世紀振りの快挙であることを考えると、鉄系超伝導体の特性向上も少し長い時間スケールで捉えると容易なことなのではないかと楽観している。本プロジェクトは当初計画から基礎科学的なものであり現段階で社会に還元できる成果は無いが、中長期的には革新的な新材料創製に繋がるものだと確信している。

### (6-2) その他

本プロジェクトは基本的には当初計画に添った形で遂行したものであるが、その上で新たにテ

ーマが追加されることがあったため、期待以上の成果が挙げられたものと自負している。新物質開発および強磁場物性測定では所定の成果に留まったが、これは人員不足による部分が大きかった。申請に人件費を組み込むべきだったと悔やんでいる。しかしながらも、単一の研究所で「ドアをノックすれば物事が進む」環境を最大限に活かし、構成メンバーが一丸となって楽しく研究を遂行することができた。代表者は若いリーダーなりの苦労があったが、総括の福山秀敏先生およびアドバイザーの先生方による厳しくも温かい叱咤激励に救われたことが幾度となくあった。こうした事業が今後も末永く続くよう願っている。