

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「遷移金属ニクタイト系超伝導体の開発と物性研究」

## 研究終了報告書

氏名 宮坂茂樹

所属・役職 大阪大学大学院理学研究科・准教授

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究課題では、Fe ニクタイト超伝導体の様々な物質系を研究対象として、物質開発、輸送現象、分光研究、核磁気共鳴、強磁場物性の多角的な実験手法を用いて、本物質系の超伝導発現機構の解明と、その超伝導の特性を明らかにしてきた。本物質系の超伝導ギャップに関しては、物質ごとに個性があり、LaFeAsO1111 系、BaK122 系、ペロフスカイトブロック層をもつ鉄系超伝導体 ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{6,y}$ )  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  はフルギャップを持つことが、核磁気共鳴の実験から明らかとなっている。また、これらの物質の超伝導状態は等方的なギャップを有するマルチギャップ符号反転  $S_{\pm}$ 波モデルを用いると説明できることが NMR の実験から明らかとなった。一方で、価数不変ドープ系  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ではノード構造を持つことを比熱、核磁気共鳴の実験から明らかにしてきた。

本物質系における超伝導転移温度  $T_c$  を決めているキーファクターに関しては、次のような結果を得ている。RFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>O<sub>1-y</sub>F<sub>y</sub> の 1111P/As 固溶系の輸送現象の研究結果は、反強磁性の相関が強ければ高い転移温度  $T_c$  が観測されるわけではないことを示している。この物質系では FeP1111 系から FeAs1111 系へのフェルミ面の変化を示唆するホール係数の異常が観測されており、 $T_c$  を決めている要因として、フェルミ面の形状とそれに付随する異なる波数ベクトルを持つ反強磁性ゆらぎの存在が予想される。NMR からも高い  $T_c$  を示す物質系が必ずしも  $1/T_1T$  を通して観測される反強磁性のゆらぎが強いわけではないことが判明している。BaK122 系、( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{6,y}$ )  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  では明確な反強磁性揺らぎの存在が観測されたが、La1111 系ではドープ量に依らず明確な反強磁性の発達は見られなかった。これらの結果は、本系の超伝導状態の起源が反強磁性ゆらぎだけでは説明できないことを示唆している。Fe 系物質特有のマルチバンドに起因する何らかの要因が  $T_c$  を決定する重要な要素となっていると予想される。

パルスマグネットを用いての強磁場中での電気抵抗率測定からは、本系の上部臨界磁場  $H_{c2}$  とその異方性に関する情報を得ている。11 系  $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$  ( $T_c \sim 14$  K) では  $H_{c2}$  は約 45 T であり、その異方性係数  $\Gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  は超伝導転移温度  $T_c$  の近くから温度が下がるに従って小さくなり、最低温度あたりでほぼ 1 になることがわかった。122 系  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $x=0.35$ ) ( $T_c \sim 30$  K) では異方性係数は  $T_c$  近傍の 2.5 から低温で 1 へと減少する。1111 系は酸素欠損型の  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  ( $y=0.15$ ,  $T_c = 44$  K) および  $\text{LaFeAsO}_{1-y}$  ( $y=0.11$ ,  $T_c = 28$  K) を研究対象とした。 $H_{c2}$  の異方性係数は  $T_c$  近傍で約 5 であり、11 系や 122 系に比べて大きいことが判明した。

### (2) 顕著な成果

#### ① 1111P/As 固溶系における超伝導転移温度と反強磁性ゆらぎ、電子構造の関係

概要: 1111P/As 固溶系 RFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>O<sub>1-y</sub>F<sub>y</sub> (R=La,Pr,Nd) の電気抵抗率、ホール係数の測定から、本系の  $T_c$  が反強磁性ゆらぎの強さだけで決まるわけではなく、フェルミ面の形状とそれに付随したネステイングが k 空間内のどこで生じているかにも依存していることを明らかにした。

## ②鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造の解明と超伝導発現機構と磁性ゆらぎの関係

概要: BaK122 系がフルギャップ超伝導体であることを核磁気共鳴の手法により明らかにした。また、1111 系、122 系、ペロフスカイトブロック層をもつ鉄系物質の NMR 緩和率の測定を通して、反強磁性揺らぎが必ずしも超伝導転移温度の上昇に関係してないことを示した。

## ③11 系鉄系超伝導体の上部臨界磁場の決定

概要: 50 テスラ級非破壊型パルスマグネットを用いた強磁場中電気抵抗測定により、11 系鉄系超伝導体の低温までの  $H_{c2}$  を調べたところ、この系の支配的な Pair-breaking が常磁性対破壊効果であり、低温で  $H_{c2}$  の異方性が小さくなることを明らかにした。

## § 2. 研究実施内容

各研究グループの実施内容を以下に述べる。

### (I) 物質開発研究グループ

本研究グループでは Fe ニクタイト超伝導体の超伝導発現機構、特に超伝導転移温度  $T_C$  を決めるキーファクターが何であるかを探索してきた。本系では結晶構造や磁性ゆらぎなどが、 $T_C$  や超伝導発現機構が密接に関係していることが示唆されている。 $T_C$  を決めるキーファクターを明らかにするためには、系統的に大きく  $T_C$  や結晶構造を変化させることが可能な系を対象として、様々な物性研究を通して  $T_C$  と関連性のある物理量を抽出する必要がある。そこで、本研究グループでは 122 系の  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶と 1111 系の  $\text{RFeP}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.1}$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) 多結晶を対象として、輸送現象の研究を行ってきた。これらの系は As と P を固溶させているため、置換量に対して線形に結晶構造を大きく変化させると同時に  $T_C$  も大きく変化させることが可能である。

図1に  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶で得られた相図を示す。

25) 母物質  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  で観測される SDW 状態は P 濃度の増加とともに抑制され、 $x=0.30\sim 0.35$  付近で SDW 相は消失し、超伝導相が出現する。 $T_C$  は  $x=0.35$  で最高値の約 30K を示す。更に P 濃度を増加させると  $T_C$  は減少し、 $x=0.50$  以上の組成では超伝導相が消失する。図1のインセットには、低温の電気抵抗率を  $\rho = \rho_0 + AT^n$  でフィッティングした際の温度のべき  $n$  を示してある。 $x=0.35$  では電気抵抗率は T-linear 的な振る舞いを示しており、これは反強磁性のゆらぎが強いことを示唆している。一方、P 濃度の増加とともに  $n$  は増大し  $n=2$  へと近づき、反強磁性のゆらぎが弱まり、系が通常のフェルミ液体へと変化していくことを示している。このように、本系では反強磁性のゆらぎと  $T_C$  との間に相関があるように見える。その他に、この系では比熱の  $\gamma$  の値が磁場  $H$  に

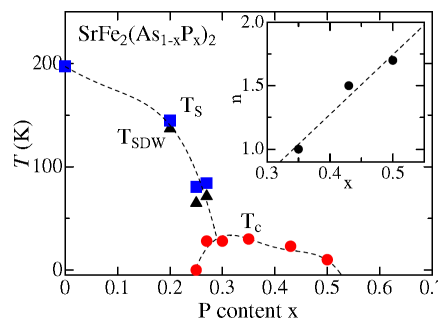


図 1 :  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶による相図。インセットは電気抵抗率を  $\rho = \rho_0 + AT^n$  でフィッティングした時のべき  $n$  の組成依存性。

対して $H^{0.6} \sim H^{0.7}$ に比例した増加を示している。これは一般的なnodeがある場合の $\gamma \sim H^{1/2}$ の振る舞いに近く、本系の超伝導ギャップにnodeが存在していることを示唆している。

$RFeP_{1-x}As_xO_{0.9}F_{0.1}$  ( $R=La, Pr, Nd$ )でも122系と同様にFeP系からFeAs系へと組成を変化させることにより、結晶構造の変化と同時に反強磁性ゆらぎの制御が可能である。図2には1111系の電気抵抗率とホール係数の温度依存性を示す。<sup>15,20,24</sup>これらの物質系はFが導入されているため母物質の $x=0$ と $x=1.0$ はともに低温で超伝導を示す。 $R=La, Pr, Nd$ の全ての系で、 $x=0$  ( $RFePO_{0.9}F_{0.1}$ )では低温の電気抵抗率はフェルミ液体的な $T^2$ に比例した振る舞いを示す。Asの組成 $x$ の増大とともに、電気抵抗率の温度依存性は $T^2$ 的な振る舞いから $x=0.6$ 付近でのT-linear的な振る舞いへと連続的に変化し、それと関連するように $T_c$ も連続的に上昇する。更に高いAs濃度では、低温での電気抵抗率の温度依存性はT-linear的な振る舞いから、 $T^n$  ( $n \sim 1.5$ )となる。一方で、 $T_c$ の上昇は $x=0.6$ 付近で緩やかになり、更にAsの濃度を増加させると、 $R=Pr, Nd$ の系では $T_c$ は再度上昇し、一方で $R=La$ では $T_c$ はほとんど変化しなくなる。これらの結果は、全ての系で $0 \leq x \leq 0.6$ の範囲では反強磁性のゆらぎと $T_c$ の上昇との間に相関があるが、 $x > 0.6$ 以上の組成領域では相関がないことを示唆している。この $x=0.6$ の組成付近でホール効果にも変化が観測される。 $x=0$ と $1.0$ 付近の組成ではホール係数の絶対値は小さく、また温度依存性もほとんどない。ところが、 $x=0.6$ 付近の組成では大きな温度依存性を示し、またその絶対値も大きい。このような組成 $x=0.6$ 付近を境に生じる物性の変化は、 $x=0.6$ 付近を境にフェルミ面の形状が変化していることを示唆している。 $x < 0.6$ ではFeP系のフェルミ面のまま反強磁性ゆらぎが変化している。 $x=0.6$ 付近でより高い $T_c$ を出現させるFeAs系のフェルミ面が出現し、同時に超伝導に関わる反強磁性相関のネスティングも、 $x < 0.6$ のものとは異なっていると予想される。この結果は、Fe系超伝導体の高い $T_c$ の発現には反強磁性ゆらぎだけではなく、フェルミ面の形状などの他の要素も不可欠であることを示唆している。

## (II) 核磁気共鳴研究グループ

鉄系超伝導発現機構の解明には、超伝導のクーパー対とギャップの対称性、および、超伝導発現の背景となる常伝導状態の電子状態を知ることが極めて重要であり、我々はさまざまな鉄系超伝導物質、LaFeAsO系(La1111系)の最適ドーブ( $T_c = 28K$ )<sup>1,2</sup>から超過剰ドーブ域( $T_c$

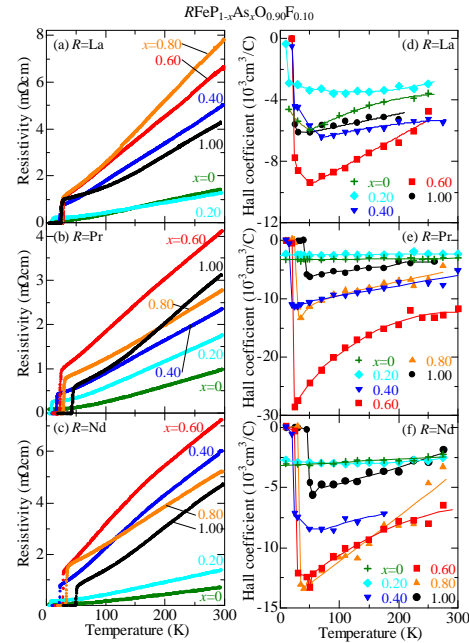


図 2 :  $RFeP_{1-x}As_xO_{0.9}F_{0.1}$  ( $R=La, Pr, Nd$ ) ( $0 \leq x \leq 1.0$ )の電気抵抗率とホール係数の温度依存性。

$=5\text{K})^{5,13}$ まで、La サイトの部分置換した 30K 以上の高い  $T_c$  をもつ物質群<sup>12)</sup>、ホールをドーピングした  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系(BaK122 系,  $T_c = 38\text{K}$ )<sup>6)</sup>、価数不変ドーピング系  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $x=0.35$ )<sup>26)</sup>、ペロフスカイトブロック層をもつ鉄系超伝導体 ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{6-y}$ )  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  (Al-42622 系,  $T_c = 27\text{K}$ )<sup>22)</sup>などの Fe 系超伝導物質を系統的に調べ、超伝導・常伝導状態の特徴を明らかにした。図 3(a)は  $1/T_1$  の温度依存性で、超伝導状態には、 $T_c$  の高いものに共通して、 $1/T_1$  の温度依存性にコヒーレンスピークがないこと、低温のべきに特徴がないことが見られた。これら Fe 系超伝導体の NMR 緩和率の温度依存性は、超伝導状態は等方的なギャップを有するマルチギャップ符号反転  $S_{\pm}$ 波モデルを用いると、系統性よく説明できることを示した(図 3(a)参照)。中でも、Al-42622 系<sup>22)</sup>、BaK122 系<sup>6)</sup>、La1111 系<sup>1,2,5,13)</sup>ではフルギャップ状態であることを明らかにし、 $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  では、ノード構造をもつこと<sup>26)</sup>など、超伝導状態のギャップ構造の物質依存性があることがわかってきた。

常伝導状態は、図 3(b)に示すように、 $1/T_1T$  の温度依存性は、低温に向かって上昇するものからそうでないものが幅広く見られた。中でも Al-42622 系<sup>22)</sup>、BaK122 系<sup>6)</sup>では明確な反強磁性揺らぎの存在が観測されたのに対し、La1111 系ではドーピングに依らず明確な反強磁性の発達は見られない<sup>1,2,5,13)</sup>こともわかった。このように鉄系全体を見渡したとき、反強磁性揺らぎが強いほど  $T_c$  が高いというような関係にはなっておらず、この新奇な超伝導状態の起源として、反強磁性ゆらぎだけでは説明できないことを示唆している。Fe 系物質特有の軌道縮重効果などが何らかの役割を果たしていると予想され、それを明らかにするのは残された重要な課題である。

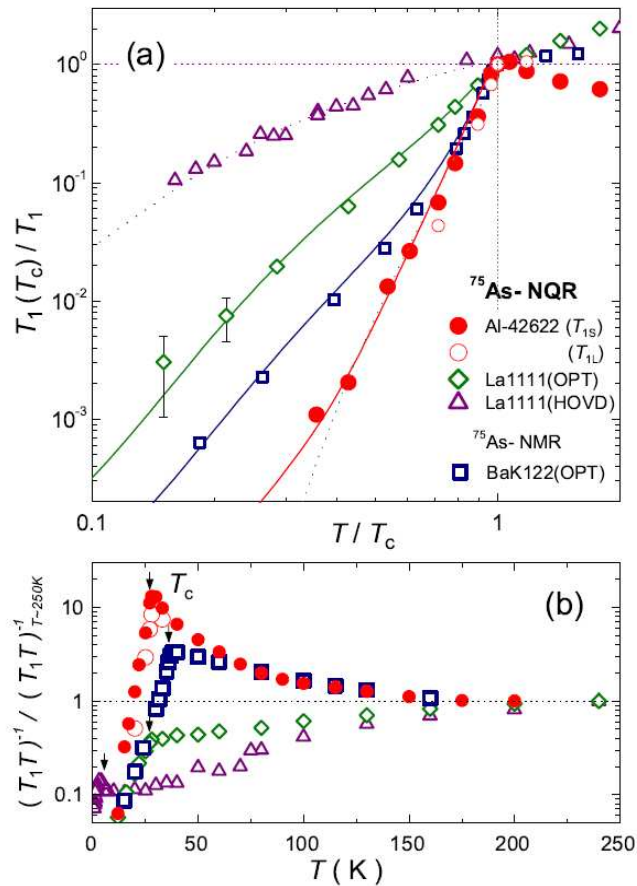


図 3 : Al-42622、BaK122、La1111 系の NMR 緩和率

### (III)超強磁場物性研究グループ

本グループでは、50 テスラを超える磁場が発生可能な非破壊型パルスマグネットを用いて様々な鉄系超伝導体の強磁場中電気抵抗を測定し、この系の上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) およびその異方性について調べた。この測定に際して、高速ロックインアンプと高速デジタイザを組み込んだパルス磁場中 AC 電気抵抗測定装置を開発し、DC 測定に比べて S/N 比を一桁程度向上させることに成功した。以下に 11 系、122 系および 1111 系の  $H_{c2}$  測定で得られた成果について述べる。

11 系  $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$  ( $T_c \sim 14$  K) は  $T_c$  近傍での  $H_{c2}$  の傾き ( $dH_{c2}/dT$ ) が大きく、1 バンド描像の WHH モデルによると 100 T を超えることが予想された。しかし、低温の  $H_{c2}$  は強く抑制され、図 4 に示すように  $H_{c2}^{ab}$  ( $H \parallel ab$ ) および  $H_{c2}^c$  ( $H \parallel c$ ) は 1.4 K でも約 45 T であることが明らかになった。この結果は、11 系の支配的な Pair-breaking が常磁性対破壊効果 (Pauli limit) であり、少なくとも本試料は一重項超伝導であることを示している。また、異方性係数  $\Gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  は超伝導転移温度  $T_c$  の近くから温度が下がるに従って小さくなり、最低温度あたりではほぼ 1 になることがわかった。<sup>11)</sup>

122 系は As サイトを等原子価の P で置換した  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  について強磁場中電気抵抗測定を実施した。この系はキャリア注入を伴わずに構造・磁気相転移が抑制され、最高で  $T_c \sim 30$  K の超伝導が発現し、最適ドーブ ( $x=0.35$ ) 試料の金属相では非フェルミ液体的な電子輸送現象が観測される。最適ドーブ試料では、 $H \parallel c$  の  $H_{c2}(T)$  が温度低下とともに直線的に上昇するのに対し、 $H \parallel ab$  では上に凸で上昇する振る舞いが観測され、異方性係数は  $T_c$  近傍の 2.5 から低温で 1 に近づくことがわかった。同様の結果は  $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  でも報告されており、この系に共通した特徴であると考えられる。

1111 系は酸素欠損型の  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  ( $y=0.15$ ,  $T_c = 44$  K) および  $\text{LaFeAsO}_{1-y}$  ( $y=0.11$ ,  $T_c = 28$  K) について  $H_{c2}$  測定を実施した。Pr1111 は  $T_c$  が高いため十分低温での  $H_{c2}$  を決定するのは容易ではなかったが、図 5 に示すように温度低下とともに  $H_{c2}$  が下に凸で上昇する振る舞いが観測され、2 バンドモデルを用いた解析で実験結果を良く説明できることが明らかになった。同様な結果は La1111 についても得られ、1111 系の異方性係数は  $T_c$  近傍で約 5 であり、11 系や 122 系に比べて大きいことがわかった。

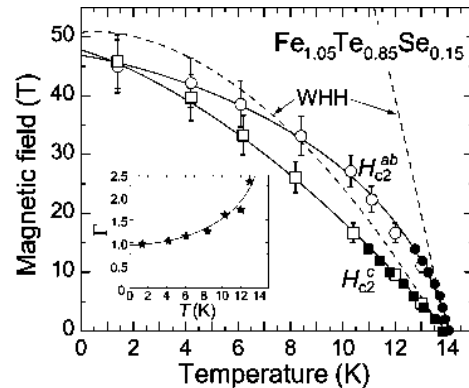


図 4:  $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$  の磁場-温度相図。挿入図は異方性係数  $\Gamma$  の温度依存性。

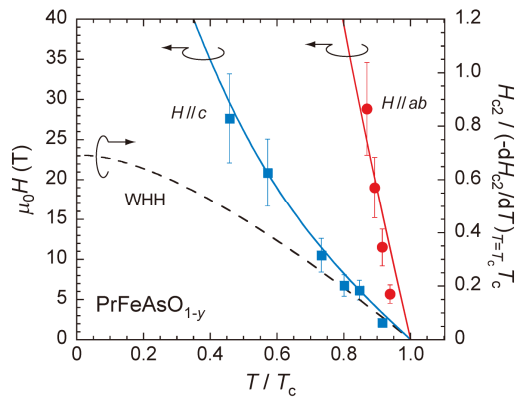


図 5: Pr1111 の  $H$ - $T$  相図。実線は 2 バンドモデルによるフィッティング曲線。

その他として、BaAs アニール処理を施した 122 系母物質  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の輸送現象について研究を行った。このアニール処理により、残留抵抗が as grown の 1/10 程度に低下し、面内電気抵抗率の異方性が低温で非常に小さくなり、ほぼ等方的になることが知られている。この良質な単結晶試料について磁気輸送特性を測定したところ、非線形なホール抵抗と低温・強磁場で 800% を超す大きな磁気抵抗が観測された(図 6)。この結果は、図中の破線で示したように、3 キャリアモデル(2 つの電子と 1 つのホール)で非常に良く説明できることが明らかになった。<sup>23)</sup>

また、本グループでは強磁場中輸送現象の研究以外に、鉄系超伝導体のフェルミ面の直接観測を目的としてパルス磁場中でのド・ハース-ファン・アルフェン効果測定装置の開発を行った。この装置では、34 mmφ の広いサンプルスペースを確保できる 40 テスラ級非破壊型ワイドボアパルスマグネット(内径約 50 mmφ)と市販のマイクロカンチレバーを組み合わせた磁気トルク法で測定され、差動ギア方式の二軸回転機構を組み込んだことで磁場に対する試料の方位を自由に変えられる特徴がある。最初の試みとして Pb 単結晶のパルス磁場中磁気トルクを測定したところ、 $T = 1.5 \text{ K}$ 、 $\mu_0 H < 16 \text{ T}$  で明瞭な dHvA 振動を観測することに成功した。

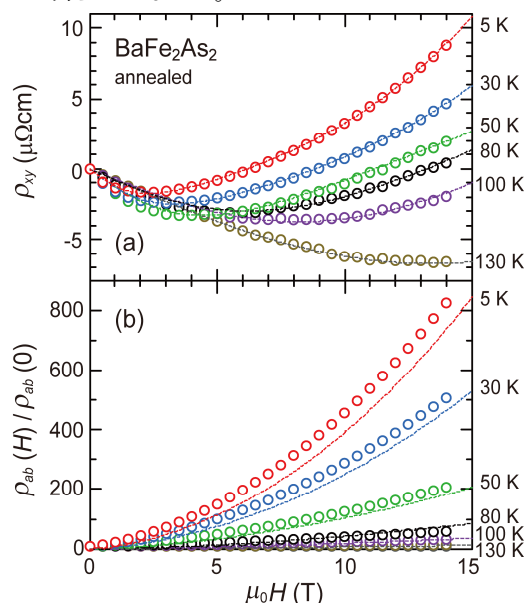


図 6: BaAs アニール後の  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の (a) ホール抵抗率、(b) 面内磁気抵抗。

### § 3. 研究実施体制

(1)「新規超伝導物質開発・低エネルギー分光研究」グループ(研究機関別)

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	宮坂茂樹	大阪大学	准教授	H20.10～
	田島節子	大阪大学	教授	H20.10～
	増井孝彦	大阪大学	助教	H20.10～
	田中清尚	大阪大学	助教	H20.10～

② 研究項目

遷移金属ニクタイト系超伝導物質開発と低磁場輸送特性・光学的性質の研究

(2)「超強磁場物性研究」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
○	萩原政幸	大阪大学	教授	H20.10～
	木村尚次郎	大阪大学	助教	H20.10～H22.9
	木田孝則	大阪大学	特任研究員 助教	H20.10～

② 研究項目

遷移金属ニクタイト系超伝導体における強磁場物性

(3)「核磁気共鳴研究」グループ(研究機関別)

③ 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	椋田秀和	大阪大学	准教授	H20.10～
	八島光晴	大阪大学	助教	H21.4～
	三宅和正	大阪大学	教授	H21.4～

④ 研究項目

核磁気共鳴法による遷移金属ニクタイト超伝導の発現機構の解明

## § 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) 23件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 4件)
- ③ 論文詳細情報
  1. H. Mukuda, M. Yashima, S. Miyasaka, S. Tajima *et al.*, “<sup>75</sup>As-NQR/NMR Studies on Oxygen-Deficient Iron-Based Oxypnictide Superconductors LaFeAsO<sub>1-y</sub> (y = 0; 0.25; 0.4) and NdFeAsO<sub>0.6</sub>”, *J. Phys.Soc.Jpn.*, 77, 093704(2008), DOI: 10.1143/JPSJ.77.093704.
  2. N. Terasaki, H. Mukuda, M. Yashima *et al.*, “Spin Fluctuations and Unconventional Superconductivity in the Fe-Based Oxypnictide Superconductor LaFeAsO<sub>0.7</sub> Probed by <sup>57</sup>Fe-NMR”, *J. Phys.Soc.Jpn.*, 78, 013701(2009), DOI: 10.1143/JPSJ.78.013701 .
  3. J. P. Carlo, Y. J. Uemura, T. Goko, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, W. Yu, G. M. Luke, Pengcheng Dai, N. Shannon, S. Miyasaka, S. Suzuki, S. Tajima, G. F. Chen, W. Z. Hu, J. L. Luo, N. L. Wang, “Static magnetic order and superfluid density of RFeAs(O,F) (R=La,Nd,Ce) and LaFePO studied by Muon spin relaxation: Unusual similarities with the behavior of cuprate superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* 102, 087001 (2009), DOI:10.1103/PhysRevLett.102.087001.
  4. S. Miyasaka, S. Suzuki, S. Saijo, Y. Mikasa, T. Masui, S. Tajima “Resistivity, magnetic



- susceptibility and specific heat studies in superconductor  $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, *J. Phys. : Conf. Ser.* 150, 052164 (2009), doi:10.1088/1742-6596/150/5/052164 .
5. H. Mukuda, N. Terasaki, N. Tamura, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, “Doping Dependence of Normal-State Properties in Iron-Based Oxypnictide Superconductor  $\text{LaFeAsO}_{1-y}$  Probed by  $^{57}\text{Fe}$ -NMR and  $^{75}\text{As}$ -NMR/NQR”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 084717/1-7, (2009). DOI: 10.1143/JPSJ.78.084717
  6. \*M. Yashima, H. Nishimura, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, K. Kihou, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, “Strong-Coupling Spin-Singlet Superconductivity with Multiple Full Gaps in Hole-Doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  Probed by  $^{57}\text{Fe}$ -NMR”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 103702 /1-4 (2009). DOI: 10.1143/JPSJ.78.103702  
鉄系高温超伝導体における超伝導ギャップ構造の解明に関する研究で、NMR では初めてフルギャップの可能性を明確に示した。
  7. T. Kida, T. Matsunaga, M. Hagiwara, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and K. Kindo, “Upper Critical Fields of the 11-System Iron-Chalcogenide Superconductor  $\text{FeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 113701-1-4 (2009). DOI: 10.1143/JPSJ.78.113701
  8. S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, T. Kida, M. Hagiwara, “Systematic Study on Fluorine-doping Dependence of Superconducting and Normal State Properties in  $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 114712/1-6 (2009). DOI: 10.1143/JPSJ.78.114712
  9. H. Mukuda, N. Terasaki, M. Yashima, H. Nishimura, Y. Kitaoka, and A. Iyo, “Novel Superconducting Characteristics and Unusual Normal-State Properties in Iron-based Pnictide Superconductors:  $^{57}\text{Fe}$ -NMR and  $^{75}\text{As}$ -NQR/NMR studies in  $\text{REFeAsO}_{1-y}$  (RE = La, Pr, Nd) and  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ”, *Physica C* 469, 559–565 (2009). DOI:10.1016/j.physc.2009.03.009
  10. 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, and A. Iyo, Possible hydrogen doping and enhancement of  $T_c$  ( $= 35$  K) in a  $\text{LaFeAsO}$ -based superconductor, *Appl. Phys. Lett.* 96, 072514 (2010) , DOI:10.1063/1.3319508.
  11. \*T. Kida, M. Kotani, Y. Mizuguchi, Y. Takano, M. Hagiwara, “Upper Critical Fields of the 11-System Iron-Chalcogenide Superconductor  $\text{FeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 74706 (2010). DOI: 10.1143/JPSJ.79.074706.  
強磁場中電気抵抗測定により、11系の $H_{c2}$ を調べたところ、この系のPair-breakingが常磁性対破壊効果であり、低温で $H_{c2}$ の異方性が小さくなることを明らかにした。
  12. H. Yamashita, H. Mukuda, M. Yashima, S. Furukawa, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H. Eisaki, A. Iyo, “Origin of  $T_c$  Enhancement Induced by Doping Yttrium and Hydrogen into  $\text{LaFeAsO}$ -Based Superconductors:  $^{57}\text{Fe}$ -,  $^{75}\text{As}$ -,  $^{139}\text{La}$ -, and  $^1\text{H}$ -NMR Studies”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 103703 (2010). DOI: 10.1143/JPSJ.79.103703

13. H. Mukuda, M. Nitta, M. Yashima, Y. Kitaoka, P. M. Shirage, H. Eisaki, A. Iyo, “Coherence Effect of Sign-Reversing  $s_{\pm}$ -Wave Cooper Pair State in Heavily Overdoped LaFeAsO-based Superconductor:  $^{75}\text{As}$ -Nuclear Quadrupole Resonance”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 113701 (2010). DOI: 10.1143/JPSJ.79.113701.
14. S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, “Effect of Impurity Doping on Fe Site of  $\text{LaFePO}_{0.95}\text{F}_{0.05}$ ”, *Physica C* 470, S330 (2010). DOI: 10.1016/j.physc.2010.03.006.
15. S. Saijo, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, “Non-monotonic change of electronic properties by As substitution in  $\text{LaFePO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ ”, *Physica C* 470, S298 (2010). DOI: 10.1016/j.physc.2010.04.004.
16. H. Yamashita, M. Yashima, H. Mukuda, Y. Kitaoka, P. M. Shirage, A. Iyo, “NMR study of Fe-oxypnictide superconductors RE-Fe-As-O (RE = Nd, Pr,  $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}$ )”, *Physica C* 470, S375, (2010). DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.125.
17. H. Nishimura, M. Yashima, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P.M. Shirage, K. Kiho, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, “Superconducting state of iron arsenide  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ :  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{75}\text{As}$  NMR studies”, *Physica C* 470, S466 (2010). DOI: 10.1016/j.physc.2009.12.034.
18. H. Mukuda, N. Terasaki, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, “ $^{57}\text{Fe}$ -NMR study on Iron-oxypnictide Superconductor  $\text{LaFeAsO}_{1-y}$ ”, *Journal of Physics: Conference Series* 200 (2010) 012132, DOI: 10.1088/1742-6596/200/1/012132.
19. T. Okuda, W. Hirata, A. Takemori, S. Suzuki, S. Saijo, S. Miyasaka, S. Tajima, “Thermoelectric properties of  $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$  and  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  –Possibility of the hidden mass enhancement of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ –”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 80, 044704 (2011). DOI: 10.1143/JPSJ.80.044704.
20. \*S. Miyasaka, A. Takemori, S. Saijo, S. Suzuki, S. Tajima, “Search for Key Parameter for Determining  $T_c$  in Fe-based Superconductors : Study of As/P Substitution in  $\text{RFe}(\text{As}, \text{P})(\text{O}, \text{F})$  [R = La and Nd]”, *J. Phys. Chem. Solid* 72, 414 (2011), DOI: 10.1016/j.jpccs.2010.10.059.  
1111P/As 固溶系  $\text{RFeP}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$  の輸送現象の測定から、本系の  $T_c$  が反強磁性ゆらぎの強さだけで決まるわけではなく、フェルミ面の形状などにも依存している可能性を示した。
21. Y. Kitaoka, H. Mukuda, S. Shimizu, S.-i. Tabata, P. M. Shirage, A. Iyo, “Novel superconducting phases in copper oxides and iron-oxypnictides: NMR studies”, *J. Phys. Chem. Solids* 72, 486 (2011), DOI: 10.1016/j.jpccs.2010.10.020.
22. H. Kinouchi, H. Mukuda, M. Yashima, Y. Kitaoka, P. M. Shirage, H. Eisaki and A. Iyo, “Antiferromagnetic Spin Fluctuations and Unconventional Nodeless Superconductivity in an Iron-based New Superconductor  $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{6-y})(\text{Fe}_2\text{As}_2)$  :  $^{75}\text{As}$ -NQR Study”, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 047002, DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.047002
23. 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 magnetotstructurally ordered phase of  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ”, Phys. Rev. B 84, 18514-1-7 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.184514.
24. A. Takemori, S. Saijo, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, “Correlation between  $T_c$  and transport properties in  $\text{RFeP}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ ” J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. In press.
  25. T. Kobayashi, S. Miyasaka, S. Tajima, “Single crystal growth and physical properties in  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. In press.
  26. T. Dulguun, H. Mukuda, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, T. Kobayashi, S. Miyasaka, and S. Tajima, “Unconventional Multiband Superconductivity with Nodes in  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ :  $^{31}\text{P}$ -NMR Study on Single Crystal”, Submitted to Phys. Rev. B (arXiv:1108.4480)
  27. N. Haberkorn, B. Maiorov, I. Usov, M. Weigand, T. Hirata, S. Miyasaka, S. Tajima, T. Chikumoto, K. Tanabe, L. Civale, “Influence of random point defects introduced by proton irradiation on the critical current density and the vortex dynamics of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  single crystals” Submitted to Phys. Rev. B.

#### (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

本研究課題では、Fe ニクタイト超伝導体の超伝導機構の解明のために、物質開発、輸送現象、分光研究、核磁気共鳴、強磁場物性の多角的な実験的アプローチを行ってきた。これらの系統的な研究により、本物質系の超伝導、常伝導状態に関して幾つかの知見を得ることができた。超伝導状態は、 $\text{BaK122}$  系、 $\text{La1111}$  系、ペロブスカイトブロック層を持つ系ではフルギャップ状態であり、 $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ではノード構造を持っており、超伝導状態のギャップ構造に大きな物質依存性があることを示した。本物質系における超伝導転移温度  $T_c$  を決めているキーファクターとしては、反強磁性ゆらぎがその一つの候補であることを示唆する結果を得ている。しかし、広く Fe ニクタイト系全体を俯瞰すると、反強磁性ゆらぎが強い物質系で必ずしも転移温度  $T_c$  は高いわけではなく、他にも  $T_c$  を決めている要因があると予想される。1111 系の P/As 固溶系の結果などでは、フェルミ面の形状なども  $T_c$  を決めている要因であることを示唆する結果を得ている。本系の新奇な超伝導状態の起源として、反強磁性以外の軌道縮重効果やフェルミ面の多重性などの本系の特徴が  $T_c$  決定の付加的な要素である推測され、それをより明確にしていくことは残された重要な課題である。

#### (5-2) その他

本研究では新たなドハースファンアルフェン効果測定系の構築を目指していた。このような精密測定装置の開発には時間と多大な労力がかかるが、今回の研究費は開発専任のポストドク研究者

をプロジェクト期間中雇うのに十分な金額とは言えなかった。今後、短期的な成果だけではなく、先に述べたような長期にわたる機器開発の専任研究者を雇い入れるための研究費に関しても、充足させていく必要があるのではないかと考えている。また、そのような対応をして頂くことを希望したい。