

充填スクッテルダイト化合物の超伝導

室蘭工大 工学部 城谷一民

充填スクッテルダイト化合物の化学式は一般形で MT_4X_{12} ($M =$ 金属、 $T =$ 遷移金属、 $X =$ プニコゲン)とあらわされ、多くの化合物が合成されている。スクッテルダイトという名前は、ノルウェーのオスロ北西部のある地名 (Skutterud) に由来する。ここにあったコバルト鉱山において、鉱石である $CoAs_3$ が 1845 年に産出され、それが Skutterudite と命名されたのである。図 1 にすでにつくられている充填スクッテルダイト化合物の単位胞の体積と原子番号の関係を示す^{1,2)}。M はアルカリ土類、ランタニド、アクチニド元素で、T には Fe, Ru, Os などの遷移金属が、X には P, As, Sb などのプニコゲン元素が入る。軽希土類入った充填スクッテルダイト化合物はいろいろと合成されているが、重希土類の化合物はほとんどつくられていない。 $CoAs_3$ のように M 元素が欠けた 2 成分系の TX_3 も知られている。T には Ni, Co, Rh, Ir などの元素が入る。このようにスクッテルダイト化合物にはきわめて多くの化合物が知られている上、今後更なる新物質が開発される可能性の高い物質群である。

1. 合成と構造

図 2 に充填スクッテルダイト化合物 MT_4X_{12} の結晶構造を示す。立方晶系に属し、空間群は $Im-3$ である。M 原子は体心立方格子を組み、T 原子は $(1/4, 1/4, 1/4)$ に位置する。X 原子は T 原子のまわりにやや歪んだ八面体状態に配列し、また見方を変えれば長方形の X_4^+ クラスター形成するという興味深い構造を取る¹⁻⁸⁾。これは酸化物のペロブスカイト構造に対応し、酸素に比べて X 原子の共有結合性が増すためこのような構造になったと考えられている。M 原子のまわりには 12 個の X 原子が 20 面体を形成して配列している。 TX_3 の構造は図 2 から M 原子を除く。

スクッテルダイト化合物は主にフラックス法と高圧法により合成される。どちらの方法にも一長一短があり、目的に応じて使い分ける必要がある。単結晶はフラックス法の方が作りやすいが、全てのものが出来るわけではなく、小さな結晶しかできないものも多い。高圧法はほとんどの化合物に適用できるが、単結晶が作りにくい。

1-1) フラックス法による LnT_4P_{12} ($Ln =$ lanthanide) の合成

高純度の Ln, T と赤リンの粉末とスズを石英管(直径 20 mm、長さ 20 cm)に取り、 10^{-5} Torr に真空ポンプで引いて管をシールする。出発物質のモル比は $Ln : T : P : Sn = 1 : 4 : 20 : 50$ である。これらを 50 .C / hour の速度で 780 .C まで加熱し、1 週間放置する。その後 2 .C / hour の割合で 460 .C まで温度を下げて、室温まで急冷する。生成物に塩酸を加えてスズを溶解する^{2,4)}。スズフラックス法では軽希土類の LnT_4P_{12} の合成しか報告されていない。重希土類の入った化合物としては $GdFe_4P_{12}$ のみが NaCl-KCl フラックスを用いて合成されている⁵⁾。アンチモン化合物ではアンチモンがフラックスとして使われている⁵⁾。

1-2) 高圧合成法による LnT_4P_{12} の合成

Ln, T と赤リンを化学量論的に取り、キュウビックプレスを用いて 4GPa (1GPa = 1 万気圧) まで加圧し、約 1 時間かけて 1000 - 1100 .C に加熱し、約 30 分間保持すると化合物が合成できる。良質な焼結体として得られる。生成物を石英管に封入し、1000 .C に加熱して 1 週間保持した後急冷する^{7,9)}。希土類元素が重希土類の時は高圧合成法でなければできない化合物が多い¹⁰⁾。

2. 性質

図3に $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$, Yも含む)の希土類元素の原子番号と格子定数の関係を示す。Fe系では放射性元素の Pm を除いて、すべての希土類化合物が合成された。Y は Dy と原子半径がほぼ等しく重希土類と同じように振舞うので、 $\text{YFe}_4\text{P}_{12}$ も合成できる¹⁰⁾。図3には Y で表示されている。Ru系の $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ は物性的に興味深い化合物が多い。残念ながら重希土類の入った化合物の合成は容易でなく、いままでの所 Tb までしか合成できていない⁸⁾。Os系の $\text{LnOs}_4\text{P}_{12}$ では Ho まで報告されており、Ru系よりは合成しやすい¹¹⁾。重希土類の化合物はまだ合成が始められたばかりであるが、高压合成法でしかつけない物が多い。これはランタニド収縮のため希土類元素のイオン半径が小さくなることと関係があると思われる。格子定数は原子番号の増加とともに減少するが、Ce, Eu, Yb のところで異常が見られる。通常の Ln 元素は+3価であるが、Ceは+3,+4を、Euは+2を、Ybは+2,+3を取りやすい。それ故、格子定数の異常は Ln 元素の酸化状態と密接に関係しているものと思われる。

スクッテルダイト化合物は元素の組み合わせにより、超伝導^{9,12)}、半導体⁷⁾、金属—絶縁体転移¹³⁾、強磁性や反強磁性^{14,15)}、価数揺動¹⁶⁾、heavy-fermion¹⁷⁾、non-Fermi liquid¹⁸⁾など固体物理学の教科書に書かれている種々の現象があらわれる。また熱電変換材料など応用の立場からも注目される極めて興味深い物質群である^{19,20)}。高压合成された $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$)の物性は系統的に調べられ興味深い電氣的、磁氣的性質を示す。表1に結果をまとめる⁸⁾。

表1 $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$)の電氣的、磁氣的性質⁸⁾

Compound	格子定数 (Å)	Ln^{3+} 電子配置	μ_{exp} (μ_{B})	μ_{eff} (μ_{B})	Θ (K)	T_c (K)	性質
$\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$	8.0611	$4f^5s^2p^6$	—	—	—	7.2	SU
$\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$	8.0428	$4f^5s^2p^6$	—	—	—	—	S
$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$	8.0497	$4f^5s^2p^6$	3.83	3.58(Pr^{3+})	-7	60	M-I
$\text{NdRu}_4\text{P}_{12}$	8.0484	$4f^5s^2p^6$	3.87	3.62(Nd^{3+})	-20	1.6	F
$\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$	8.0405	$4f^5s^2p^6$	—	0.84(Sm^{3+})	—	15	M-I, AF
$\text{EuRu}_4\text{P}_{12}$	8.0516	$4f^5s^2p^6$	8.35	7.94(Eu^{2+})	-25	20	F
$\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$	8.0375	$4f^5s^2p^6$	7.97	7.94(Gd^{3+})	5	21	AF
$\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$	8.0338	$4f^5s^2p^6$	9.82	9.72(Tb^{3+})	6	20	AF

SU: superconductivity; S: semiconductor; M-I: metal-insulator transition

F: ferromagnetic; AF: antiferromagnetic

3. スクッテルダイト化合物の超伝導

Meisnerらは1980年に充填スクッテルダイト化合物 $\text{LaT}_4\text{P}_{12}$ ($T = \text{Fe, Ru, Os}$)の超伝導を発表している²¹⁾。 T_c はFeで4.1 K、Ruで7 K、Osで1.8 Kである。特に $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ は強磁性元素Feの入った超伝導体

として注目されたが、酸化物の高温超伝導体の発見により、関心は酸化物に移り忘れられた。我々は金属リン化合物に注目して新超伝導体の開発を進め⁹⁾、あらためて充填スクッテルダイト化合物取り上げ、 $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ で T_c が 10 K をこす新超伝導体を発見した²²⁾。これはスクッテルダイト化合物の中で最も T_c が高い。また $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$ が 2.4 K 付近で超伝導になる事を見出した。充填スクッテルダイト化合物としては Pr 元素の入った初めての超伝導体である²²⁾。また $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は超伝導を示さず、60K 付近で金属から絶縁体に転移する^{6,13)}。

すでに超伝導が観測されている 12 個のスクッテルダイトの T_c と格子定数を表 2 に示す。希土類元素が La, Pr, Y の時にのみ超伝導が観測されている。 T_c の最も高いのが $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ である。強磁性元素である Fe を含んだ超伝導体が 2 つあり、f 電子を持つ Pr を含んだ超伝導体が 3 つ見つかっている。

表 2 超伝導を示すスクッテルダイト化合物の T_c と格子定数

	T_c (K)	格子定数 (Å)	文献
$\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$	4.1	7.8316	14) 21) 23) 24)
$\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$	7.2	8.0605	8) 9) 21) 25) 26)
$\text{LaOs}_4\text{P}_{12}$	1.8	8.0844	21) 24) 25)
$\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$	10.3	8.5081	22) 26)
$\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$	3.2	8.5437	27)
$\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$	3.58	9.2781	26) 28)
$\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$	0.74	9.3029	29) 32)
$\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$	2.4	8.4963	9) 22)
$\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$	1.1	9.2648	28)
$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$	1.85	9.2994	30) 31) 32)
$\text{YFe}_4\text{P}_{12}$	7	7.789	10) 33)
YO_4P_{12}	3	8.0615	11)

3-1) $\text{LaT}_4\text{X}_{12}$ (T = Fe, Ru, Os; X = P, As, Sb) の超伝導

La 系化合物の超伝導は比較的よく調べられているが、 $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ と $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ の超伝導は室温から 2 K の間では観測されていない。 $\text{LaT}_4\text{X}_{12}$ (T = Fe, Ru, Os; X = P, As, Sb) の T_c と格子定数を整理して表 3 に示す。

表 3 $\text{LaT}_4\text{X}_{12}$ (T = Fe, Ru, Os; X = P, As, Sb) の T_c と格子定数

格子定数 (Å) T_c (K)			格子定数 (Å) T_c (K)			格子定数 (Å) T_c (K)		
$\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$	7.8316	4.1	$\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$	8.3252	< 2	$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$	9.1395	< 2
$\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$	8.0516	7.2	$\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$	8.5081	10.3	$\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$	9.2781	3.58
$\text{LaOs}_4\text{P}_{12}$	8.0844	1.8	$\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$	8.5437	3.2	$\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$	9.3029	0.74

表からわかるように、X が P, As, Sb のいずれでも Ru の時に T_c が最も高い。As 化合物は P や Sb の化合物よりも T_c が高くなる。 $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ がこれらのスクツテルダイトの中で最も高い T_c を持つ。La 系超伝導体の抵抗率、磁化率、比熱の温度依存性を図 4-20 に示す。(1)-(4) 式を用いて比熱のデータから、Fermi level の状態密度 $D(0)$ 、電子-格子相互作用パラメータ (λ)、デバイ温度 (Θ_D) を求めることができる (22, 23, 26)。表 4 に結果をまとめる。

$$\text{比熱 } C = \gamma T + \beta T^3 \quad (1)$$

$$\gamma = (\pi^2 / 3) n N_0 k_B^2 D(0) (1 + \lambda) \quad (2)$$

n : 1 化学式あたりの原子数、 N_0 : アボガドロ数、 k_B : ボルツマン定数、 λ : McMillan による電子-格子カップリングパラメータ、 $D(0)$: Fermi 準位における状態密度

$$\beta = (12 / 5) \pi^4 n N_0 k_B / \Theta_D^3 \quad (3)$$

$$\lambda = [1.04 + \mu^* \ln (\Theta_D / 1.45 T_c)] / [(1 - 0.62 \mu^*) \ln (\Theta_D / 1.45 T_c) - 1.04] \quad \text{McMillan の式} \quad (4)$$

表 4 $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$, $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$, $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{YFe}_4\text{P}_{12}$ の比熱測定から得られたパラメータ ^{26) 33)}

	$\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$	$\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$	$\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$	$\text{YFe}_4\text{P}_{12}$
T_c (K)	7.2	10.3	4.1	7.0
γ (mJ / mole · K ²)	26	73	57	7.2
Θ_D (K)	446	233	580	553
$D(0)$ (states / eV-atom)	0.42	0.98	0.98	0.45
λ	0.57	0.86	0.45	0.50
$\Delta C / \gamma T_c$	1.48	1.75	1.25	1.33

低温下で電気抵抗の磁場依存性を調べ、上部臨界磁場 H_{c2} を得ている。これらの実験結果は図 5, 6, 17, 18 に示す。式(5)を用いて、コヒーレンスの距離 (ξ) を求め、表 5 に示す。

$$H_{c2} = \Phi_0 / 2\pi\xi^2 \quad (5)$$

表5 LaRu₄X₁₂の超伝導パラメータ²⁶⁾

	LaRu ₄ P ₁₂	LaRu ₄ As ₁₂	LaRu ₄ Sb ₁₂
a (Å)	8.0605(2)	8.5097(3)	9.2781(2)
T _c (K)	7.2	10.3	2.8
H _{c2} (T)	3.65	0.72	0.46
ξ (Å)	95	206	266

3-2) PrRu₄As₁₂, PrRu₄Sb₁₂, PrOs₄Sb₁₂

充填スクッテルダイト化合物としては f 電子を持つ Pr 化合物の超伝導体は 3 つ発見されている。PrRu₄As₁₂ は 2.4 K、PrRu₄Sb₁₂ が 1.1 K、PrOs₄Sb₁₂ は 1.85 K の T_c を持ち、PrRu₄As₁₂ の T_c が最も高い。大気圧下では PrRu₄P₁₂ は超伝導を示さず、60 K 付近で金属から絶縁体に転移する^{6,13)}。武田直也 (物性研) らにより LaRu₄Sb₁₂ と PrRu₄Sb₁₂ の超伝導が観測されている。結果を図 23-26 に示す。

PrOs₄Sb₁₂ は Pr-based heavy fermion superconductor の初めての例として注目を集めている^{30,31)}。PrOs₄Sb₁₂ の単結晶は Sb フラックス法によりかなり大きなものをつくる事が出来る。図 27 にこの単結晶の電気抵抗率と磁化率の温度変化を示す。抵抗は金属的振舞いを示し、RRR は約 33 でかなり良質のサンプルである。抵抗は 1.86 K で急激に減少してゼロとなる。磁化率もこの温度で大きな反磁性を示す。50 K 以上の高温部では Curie-Weiss の法則に従い、有効磁気モーメント μ_{eff} = 2.97 μ_B で、Pr³⁺ の値 μ_{eff} = 3.58 μ_B に比べいくぶん小さい。図 28 に低温下における PrOs₄Sb₁₂ の比熱の結果を示す。6.9 K から 9.6 K の間で得られた γ = 750 mJ / mol K² で BCS 理論から得られる値の約 2 倍になる。T_c 近くの比熱のとびや H_{c2} の温度依存性から推測した有効質量は m* ~ 50m_e と見積もられている。キュウビックの結晶場の中に置かれた Pr³⁺ (J=4) の多重項は Γ₁ (singlet), Γ₃ (doublet), Γ₄ と Γ₅ (triplet) に分裂する。この基底状態は磁化率や中性子回折の解析から Γ₃ であるとし、heavy fermion 的振舞いは磁気的なものでなく、電気 4 重極子と伝導電子の相互作用によるものである事を示唆している。PrOs₄Sb₁₂ のフェルミ面は菅原らによりドハースバンアルフェン効果の研究から決められている³²⁾。

3-3) YT₄P₁₂ (T = Fe, Os)

YFe₄P₁₂ は初めて Y が入った新スクッテルダイトであり、強磁性元素 Fe を持つ新超伝導体である³³⁾。Y の原子半径は Dy のそれとほぼ等しいため、Y は重希土類と同様な化合物を形成する事が多い。重希土類の入った充填スクッテルダイト化合物の合成は容易でなく、高圧合成法により最近ようやくつくれるようになってきた。4 - 5 GPa 下で、1050 .C に加熱して YFe₄P₁₂ を合成した。図 29 に YFe₄P₁₂ の電気抵抗率の温度依存性を示す。温度の低下とともに抵抗は低下し、7 K 付近で急激に減少する。図 30 に YFe₄P₁₂ の磁化率の温度変化を示す。磁化率も急激に変化して大きな反磁性を示し、超伝導になった事を示している。図 31 に YFe₄P₁₂ の低温下における比熱を示す。LaFe₄P₁₂ の T_c は 4.1 K で YFe₄P₁₂ では 7 K なので、かなり T_c は上昇している。これは YFe₄P₁₂ の分子量や格子定数が減少したためか、バンド構造が変化したことによるのか、詳しい研究はまだこれからである。単体の Fe が高圧下で超伝導になることが報告されているが³⁴⁾、Fe の入った化合物超伝導体はまだあまり発見されていない。金属リン化合物としては YFe₄P₁₂ が 2 例目である。同様な条件で YO₄P₁₂ も合成でき、T_c は 3 K である¹¹⁾。図 32 に YO₄P₁₂ の抵抗率の温度変化を示す。この系でも LaOs₄P₁₂ よりも T_c は高い。

Figure Captions

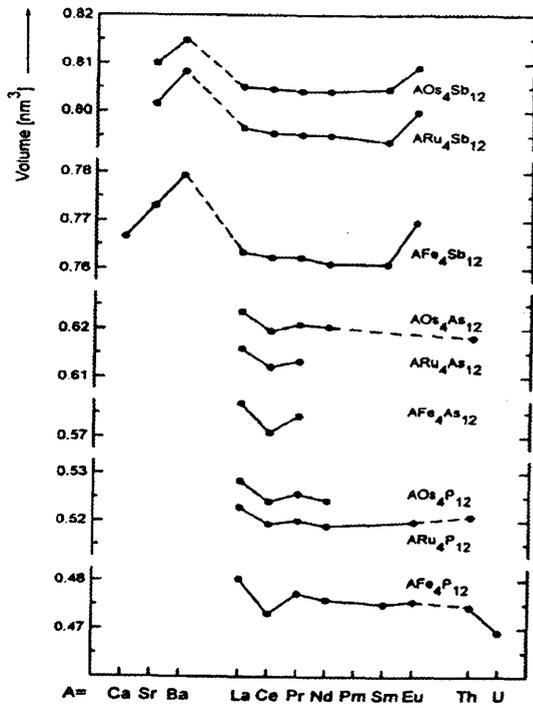


図1 MT_4X_{12} ($T = Fe, Ru, Os$; $X = P, As, Sb$) の単位胞体積と原子番号の関係 ²⁾

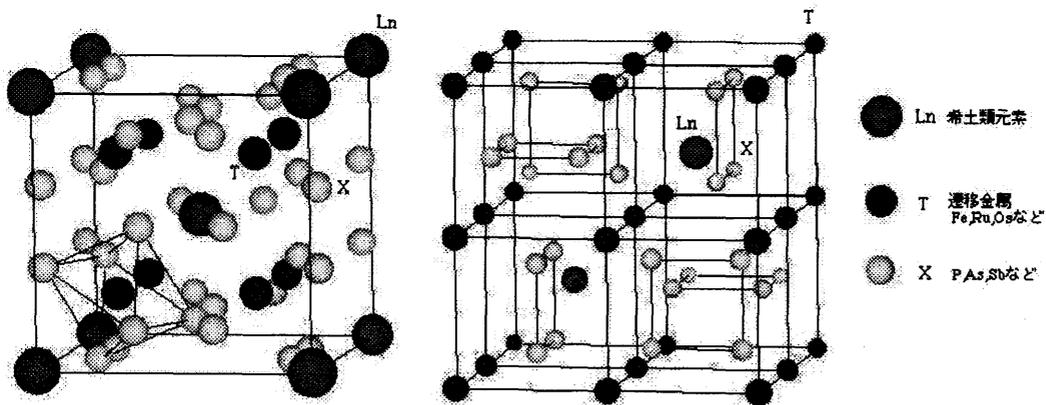


図2 充填スキテルダイト化合物の結晶構造

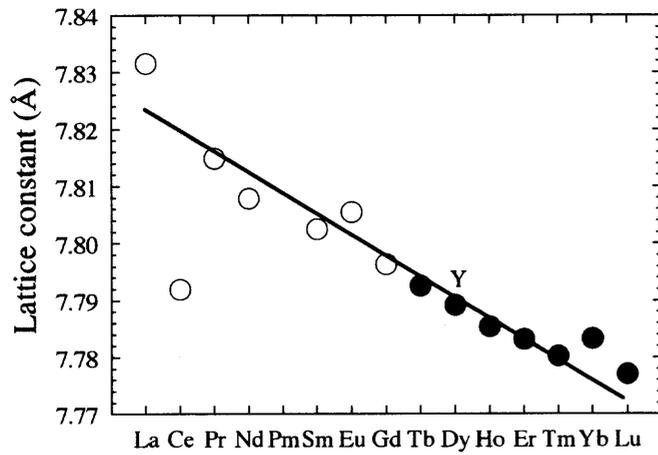


図3 $\text{LnFe}_4\text{P}_{12}$ (Ln = lanthanide, Y も含む)における格子定数と原子番号の関係、●は高圧合成によりつくられた新物質である。図中の Y は $\text{YFe}_4\text{P}_{12}$ の格子定数を示し、その大きさは $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ の格子定数とほぼ等しい。¹⁰⁾

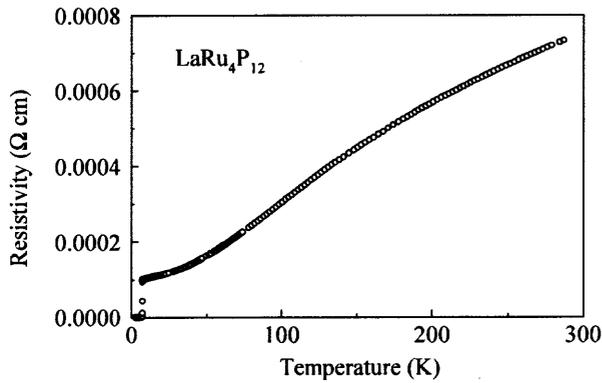


図4 $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗率—温度曲線²⁵⁾

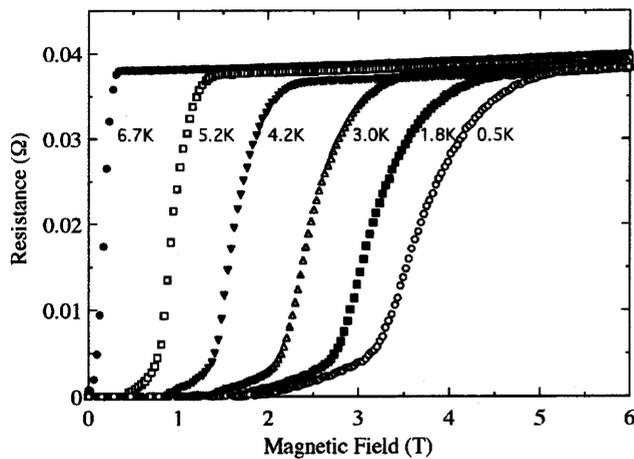


図5 一定温度下における $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の抵抗—磁場曲線²⁵⁾

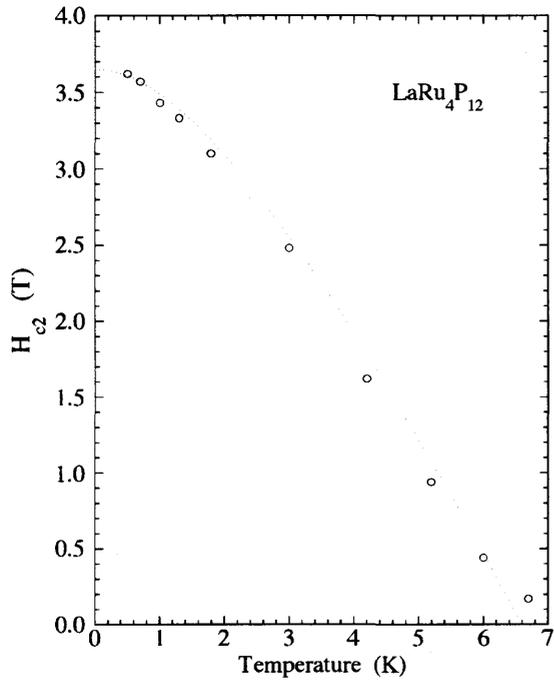


図 6 $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の H_{c2} - T_c 曲線 ²⁵⁾

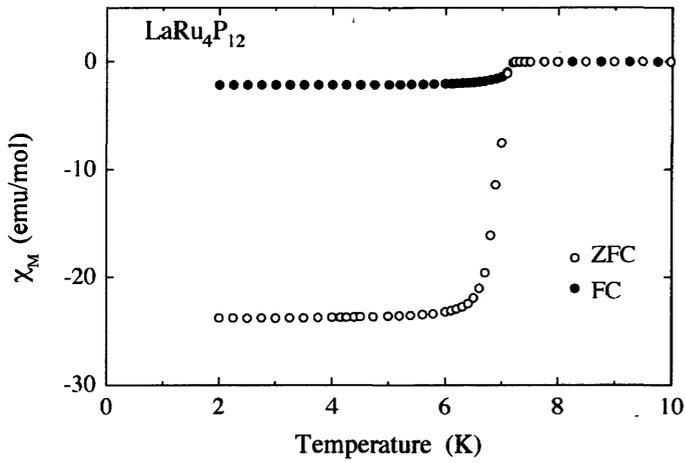


図 7 $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の磁化率—温度曲線 ²⁶⁾

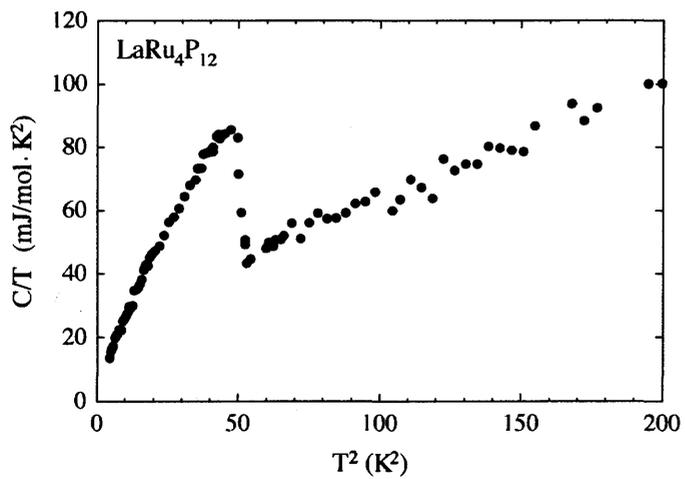


図 8 低温下における $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の比熱 ²⁶⁾

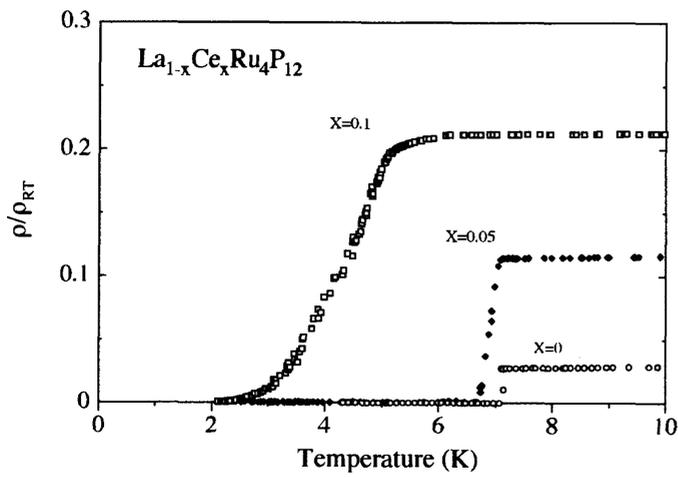


図 9 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ の抵抗率—温度曲線 ²⁶⁾

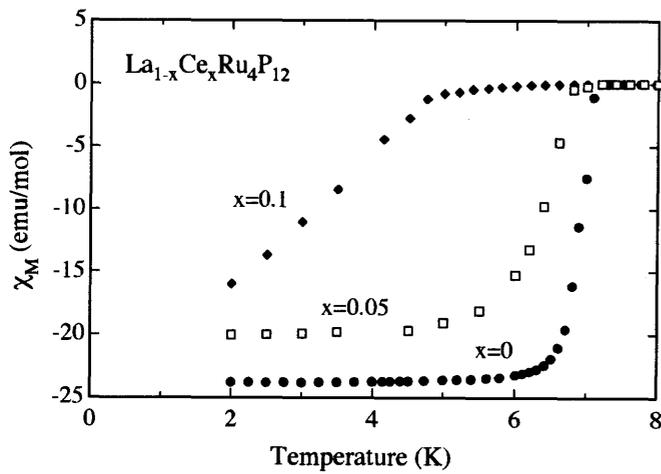


図 10 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ の磁化率—温度曲線 ²⁶⁾

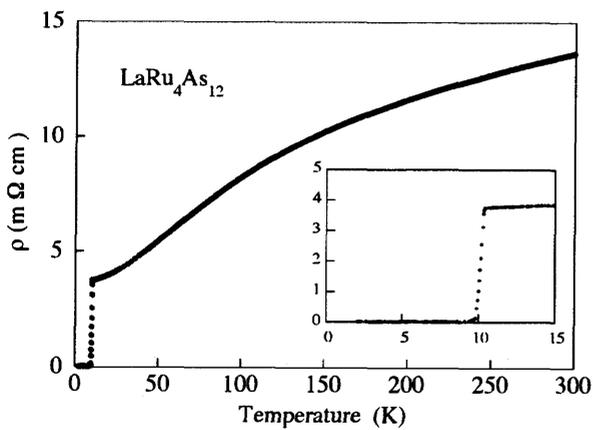


図 11 $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ の抵抗率—温度曲線 ²²⁾

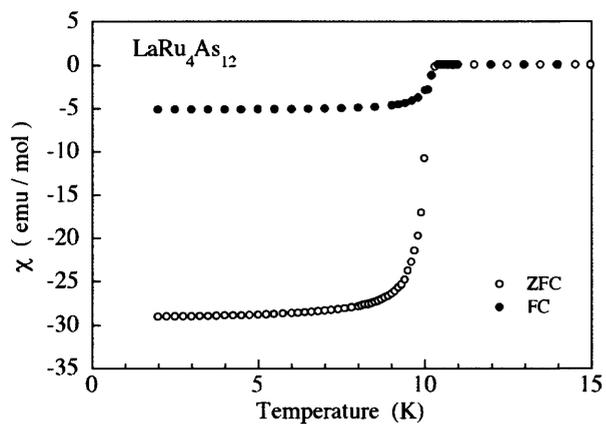


図 12 $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ の磁化率—温度曲線 ²²⁾

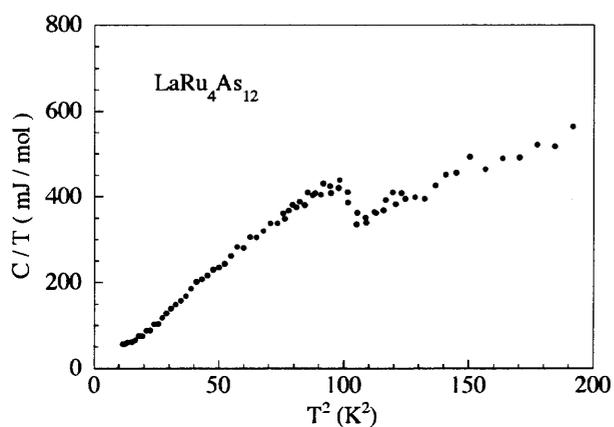


図 13 低温下における $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ の比熱 ²²⁾

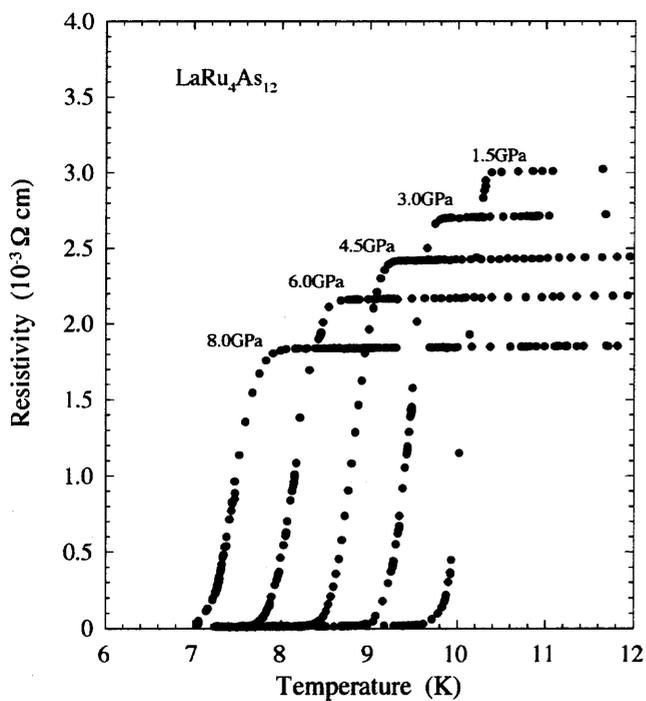


図 14 低温、高圧下における $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ の抵抗率—温度曲線 ²⁷⁾

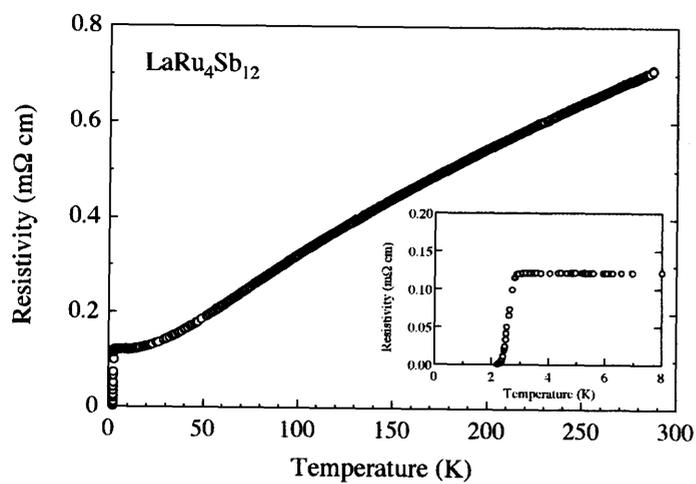


図 15 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ の抵抗率—温度曲線 ²⁶⁾

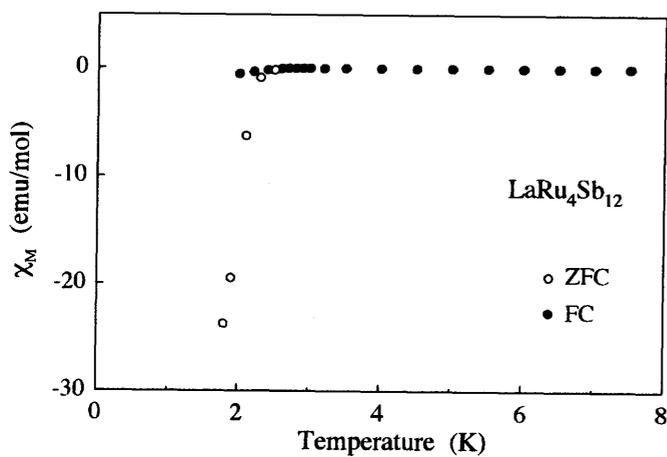


図 16 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ の磁化率—温度曲線 ²⁶⁾

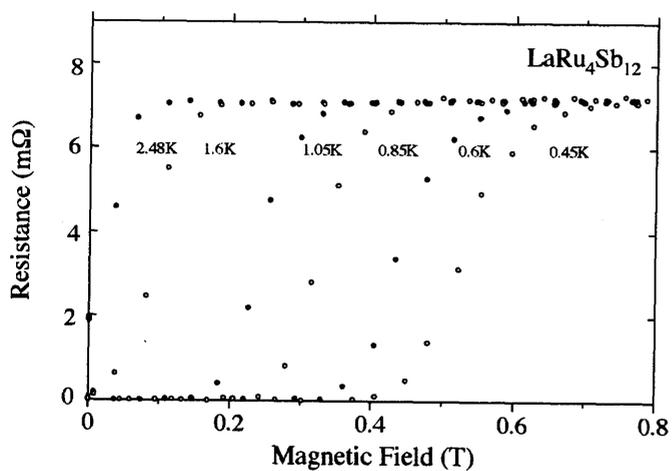


図 17 一定温度下における $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ の抵抗—磁場曲線 ²⁶⁾

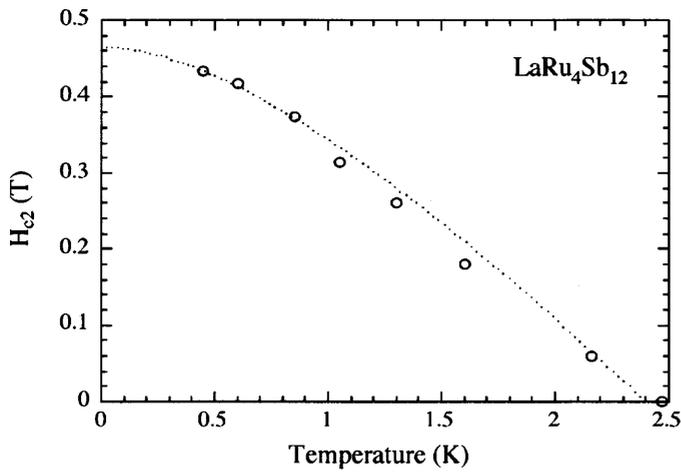


図 18 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ の H_{c2} - T_c 曲線 ²⁶⁾

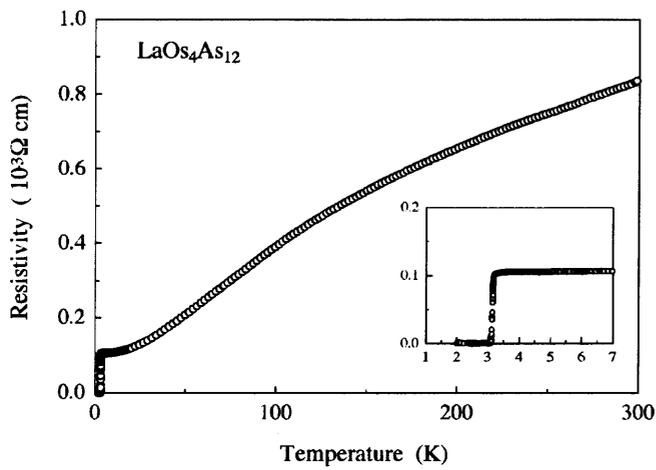


図 19 $\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$ の抵抗率—温度曲線 ²⁷⁾

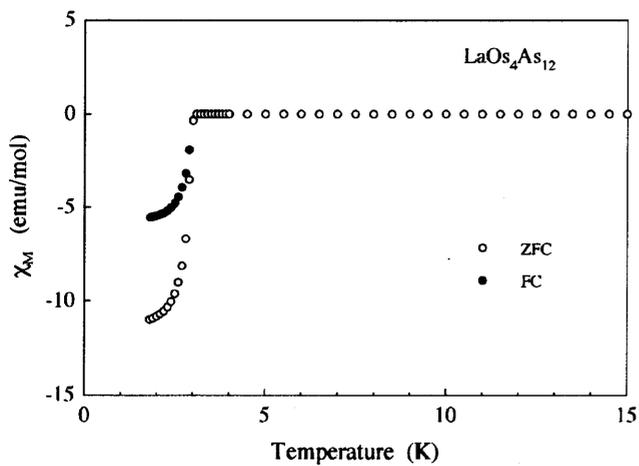


図 20 $\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$ の磁化率—温度曲線 ²⁷⁾

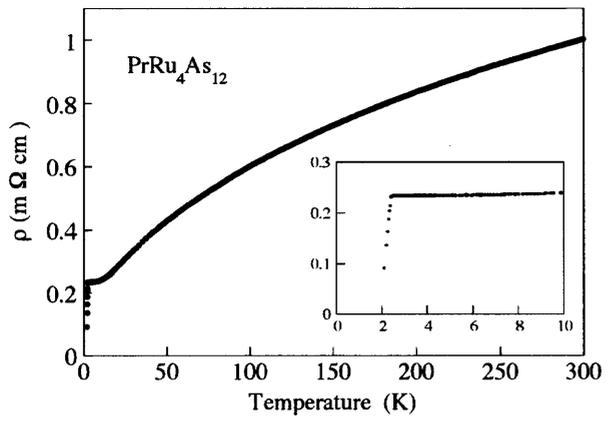


図 21 $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$ の抵抗率—温度曲線 ²²⁾

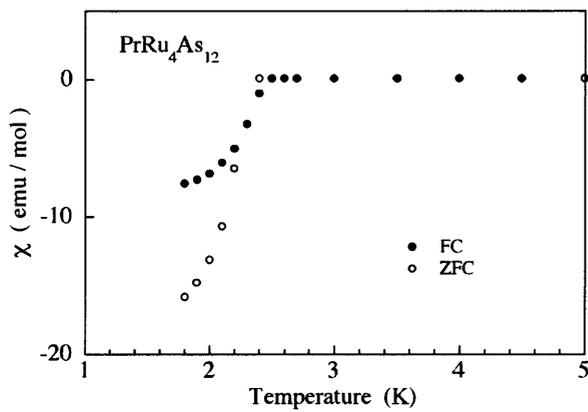


図 22 $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$ の磁化率—温度曲線 ²²⁾

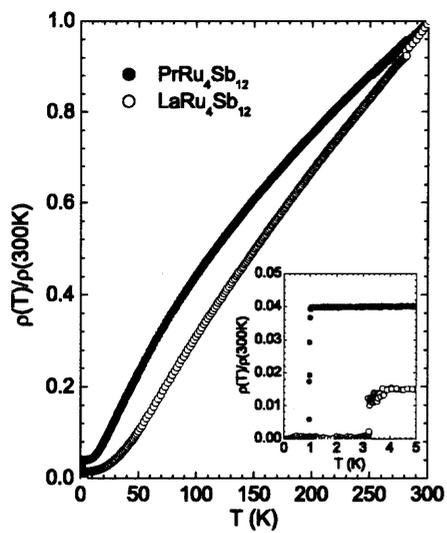


図 23 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ の電気抵抗率—温度曲線 ²⁸⁾

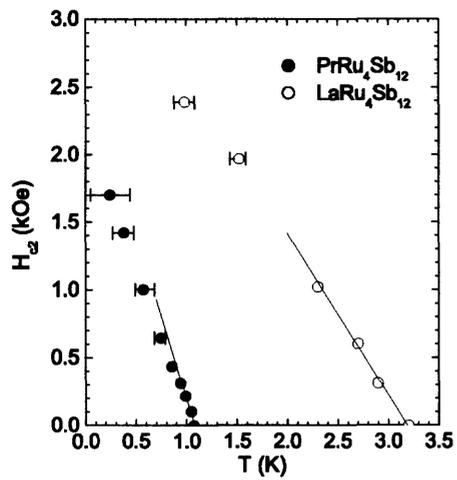


図 24 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ の H_2 の温度依存性 ²⁸⁾

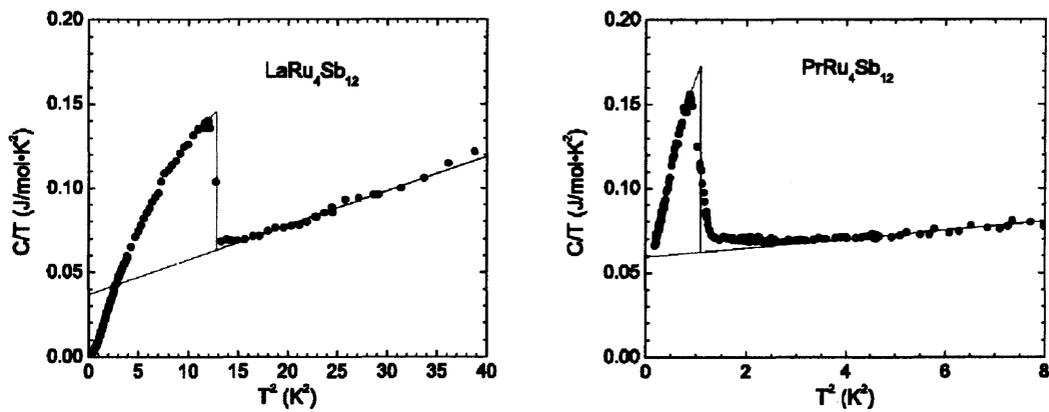


図 25 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ の比熱 ²⁸⁾

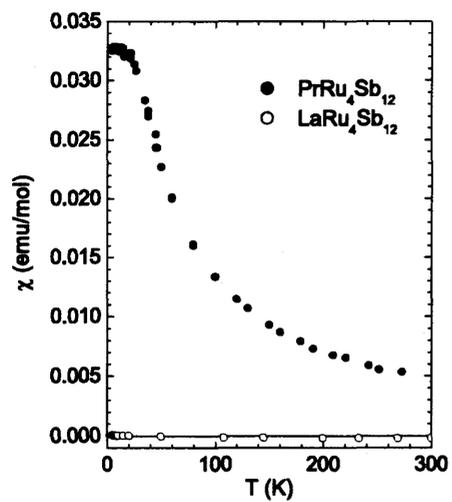


図 26 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ の磁化率の温度依存 ²⁸⁾

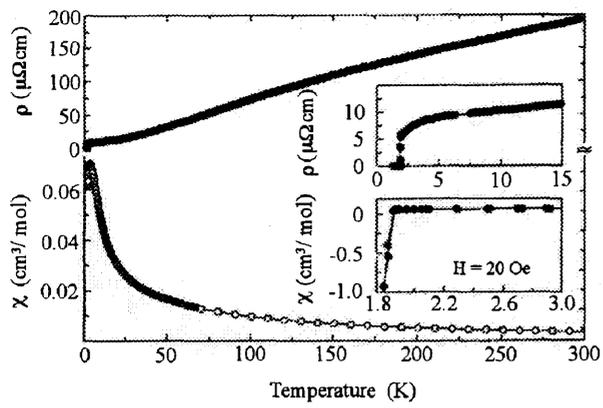


図 27 PrOs₄Sb₁₂ の電気抵抗率と磁化率の温度依存性 ³¹⁾

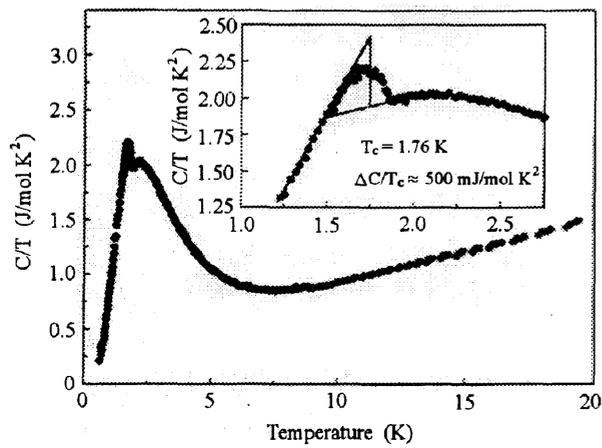


図 28 低温下における PrOs₄Sb₁₂ の比熱 ³¹⁾

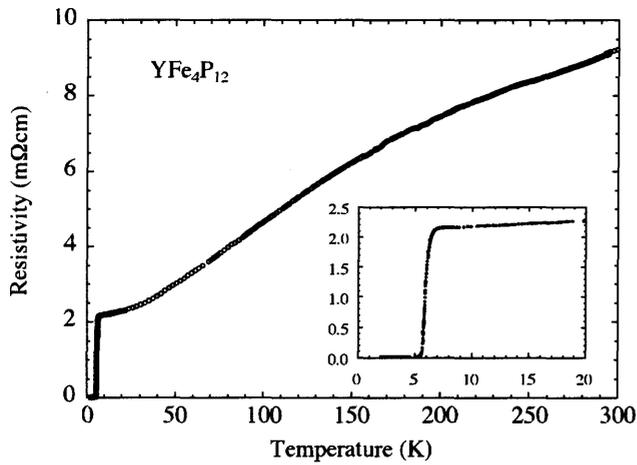


図 29 YFe₄P₁₂ の抵抗率—温度曲線 ³³⁾

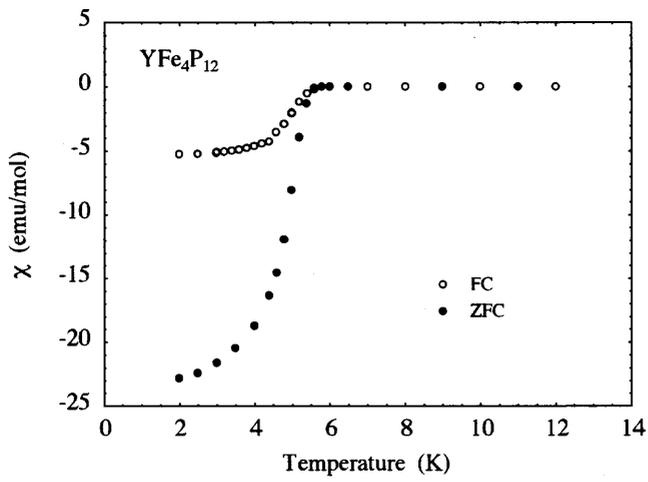


図 30 $\text{YFe}_4\text{P}_{12}$ の磁化率—温度曲線³³⁾

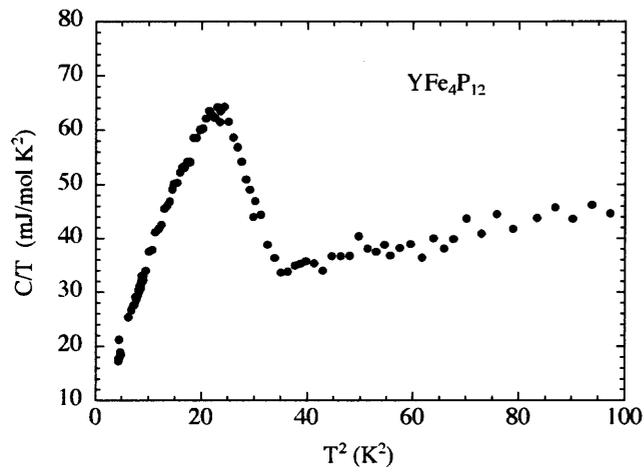


図 31 低温下における $\text{YFe}_4\text{P}_{12}$ の比熱³³⁾

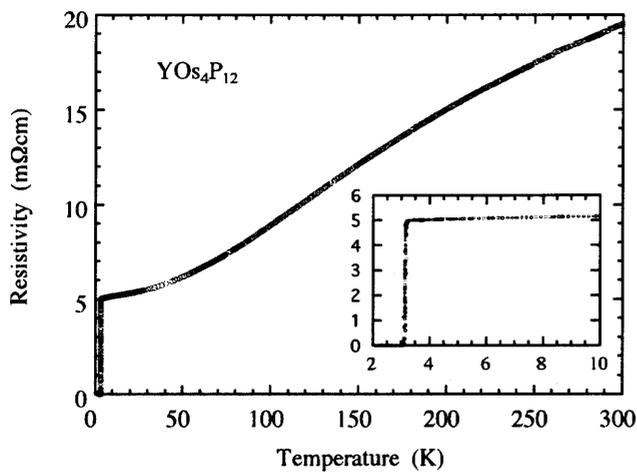


図 32 $\text{YOs}_4\text{P}_{12}$ の抵抗率—温度曲線¹¹⁾

文献

- 1) C.B.H. Evers, L. Boonk and W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1028 (1994).
- 2) C.B.H. Evers, W. Jeitschko, L. Broonk, D.J. Braun, T. Ebel, U.D. Scholz, *J. Alloys Comp.*, **224**, 184 (1995).
- 3) W. Jeitschko and D. Braun, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3401 (1977).
- 4) M.E. Danebrock, C.B.H. Evers and W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 381 (1996).
- 5) W. Jeitschko, A.J. Foecker, D. Paschke, M.V. Dewalsky, C.B.H. Evers, B. Kunnen, A. Lang, G. Kotzyba, U.C. Rodewald, M.H. Moller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626B**, 1112 (2000).
- 6) I. Shirovani, J. Hayashi, T. Adachi, C. Sekine, T. Kawakami, T. Nakanishi, J. Tang, A. Matsushita and T. Matsumoto, *Physica B*, **322**, 408 (2002).
- 7) I. Shirovani, T. Uchiumi, C. Sekine, M. Hori, S. Kimura and N. Hamaya, *J. Solid State Chem.*, **142**, 146 (1999).
- 8) 内海貴徳、関根ちひろ、木村繁之、井上雅士、城谷一民、室蘭工業大学紀要、**49**, 93 (1999).
- 9) I. Shirovani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1291 (2003).
- 10) I. Shirovani, Y. Shimaya, K. Kihou, C. Sekine, T. Yagi, *J. Solid State Chem.*, **174**, 32 (2003).
- 11) K. Kihou, I. Shirovani, Y. Shimaya, C. Sekine and T. Yagi, *Mater. Res. Bull.* in press.
- 12) 城谷一民, *FSST NEWS*, No. **97**, 1- 4 (2003).
- 13) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, and T. Yagi, *Phys. Rev. Lett* **79**, 3218 (1997).
- 14) M.S. Torikachvili, J.W. Chen, Y. Dalichaouch, R.P. Guertin, M.W. McElfresh, C. Rossel, M.B. Maple and G.P. Meisner, *Phys. Rev. B*, **36**, 8660 (1987).
- 15) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, K. Matsuhira, T. Sakakibara, T. Goto, and T. Yagi, *Phys. Rev.*, **B62**, 11581 (2000).
- 16) N.R. Dilley, E.J. Freeman, E.D. Bauer, M.B. Maple, *Phys. Rev.*, **B58**, 6287 (1998).
- 17) E.D. Bauer, A. Slebarski, E.J. Freeman, C. Siirvent, M.B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 4495, (2001).
- 18) N. Takeda and M. Ishikawa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 5971 (2001).
- 19) B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, *Science*, **272**, 1325, (1996).
- 20) C. Sekine, K. Akita, N. Yanase, I. Shirovani, I. Inagawa and C. H. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3326, (2000)
- 21) G. P. Meisner, *Physica B*, **108**, 763 (1981).
- 22) I. Shirovani, T. Uchiumi, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kanoda, S. Todo and T. Yagi, *Phys. Rev. B* **56**, 7866 (1997).
- 23) G.P. Meisner, G.R. Stewart, M.S. Torikachvili and M.B. Maple, LT-17 in U. Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wuhl(eds), Elsevier Science Publishers B.V., 711(1984).
- 24) L.E. DeLong and G.P. Meisner, *Solid State Commun.*, **53**, 119 (1985).
- 25) I. Shirovani, T. Adachi, E. Tachi, S. Todo, K. Nozawa, T. Yagi and M. Kinoshita, *J. Phys. Chem. Solid*, **57**, 211 (1996).
- 26) T. Uchiumi, I. Shirovani, C. Sekine, S. Todo, T. Yagi, Y. Nakazawa and K. Kanoda, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 689 (1999).
- 27) I. Shirovani, K. Ohno, C. Sekine, T. Yagi, T. Kawakami, T. Nakanishi, H. Takahashi, J. Tang, A. Matsushita and T. Matsumoto, *Physica*, **B281 & 282**, 1021 (2000).

- 28) N. Takeda and M. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn., **69**, 868 (2000).
- 29) M. Yogi, H. Kotegawa, Y. Imamura, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, H. Sugawara and H. Sato, Phys.Rev., **B67**, 180501(R) (2003).
- 30) E.D. Bauer, A. Slebarski, E.J. Freeman, N.A. Frederick, B.J. Taylor, C. Sirvent, M.B. Maple, Physica, **B312-313**, 230 (2002).
- 31) E. D. Bauer, N. A. Frederick, P.-C. Ho, V. S. Zapf and M. B. Maple, Phys. Rev. B **65**, 100506 -1(2002).
- 32) H. Sugawara, S. Osaki, S.R. Saha, Y. Aoki, H. Sato, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, H. Harima and Oikawa, Rhys. Rev., **B66**, 220504 -1(2002).
- 33) I. Shirotnani, Y. Shimaya, K. Kihou, C. Sekine, N. Takeda, M. Ishikawa and T. Yagi, J.Phys.,Condens. Matter, **15**, S2201 (2003).
- 34) K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kotani and K. Amaya, Nature **412**, 316 (2001).