

Ti₂O 正方格子を有する新超伝導体 BaTi₂Pn₂O (Pn = Sb, Bi)

Novel Superconductors BaTi₂Pn₂O (Pn = Sb, Bi) with Ti₂O square lattice

矢島 健

東京大学 物性研究所

Takeshi Yajima

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

We recently prepared a novel titanium oxyantimonide BaTi₂Sb₂O, showing a superconducting transition at 1.2 K. BaTi₂Sb₂O represents the first superconductivity in a system with Ti³⁺ (*d*¹) on a square lattice. *T*_c can be enhanced by isovalent substitution of Sb with Bi, resulting in an enhanced *T*_c of 4.6 K in BaTi₂Bi₂O. Most remarkably, the electronic phase diagram of the isovalent anionic solid solutions BaTi₂(As,Sb)₂O and BaTi₂(Sb,Bi)₂O revealed a two-dome structure in *T*_c, indicating the multiband nature at the Fermi surface.

1. はじめに

室温超伝導の実現は、固体物理の分野における1つの大きな目標である。長らく極低温に限られていた超伝導であるが、銅酸化物における高温超伝導の発見によって、室温超伝導があながち実現不可能ではないように思えてきた。以来、より高い *T*_c を有する超伝導体の発見を目指してさらなる物質探索が行われ、MgB₂ や鉄砒素系超伝導体などが発見されたが、銅酸化物を超える高温超伝導体は未だ発見されていない。結晶構造や元素の組み合わせは無数にあるため、物質探索においては何らかの手がかりをもとに探索範囲を絞り込むことが重要である。超伝導体探索の場合、1つの指針として既存の高 *T*_c を有する超伝導体と構造、電子状態が類似した物質を探索することが挙げられる。銅酸化物高温超伝導体の母体となる La₂CuO₄ は図 1(a) に示す Ruddlesden-Popper (RP) 型構造をとる。構造内に CuO₂ 正方格子(図 1(b))を含み、Cu²⁺(*d*⁹)の電子状態をとることから、同様に *d*⁹ 正方格子を含む化合物でも高温超伝導が実現するのではないかと探索が行われてきた。例えば、Ag²⁺(*d*⁹)を含む A₂AgF₄ (A = Na, K, Cs) [1] や Ni²⁺(*d*⁸)を含む LaNiO₂ [2] など、類似物質の合成が報告されたが、残念ながら超伝導は発現していない。一方で、Ti³⁺, V⁴⁺ など *d*¹ 電子状態をとる元素からなる正方格子を含む化合物も、電子状態が電子-ホール対称的となり、高温超伝導体の候補として有望であろう。例えば AE₂VO₄ (AE = アルカリ土類金属) は RP 型構造をとり、かつ銅酸化物の母体同様に反強磁性秩序を示すことから高温超伝導の発現が大いに期待された。しかし、残念ながらキャリアドーピングにより金属状態になるものの超伝導は発現しない[3,4]。 *d*⁹ 電子系とは異なり、*d*¹ 電子系には1つの大きな課題がある。それはカチオンの配位環境に由来する電子の占有状態である。理論的にも示されているが、Sr₂VO₄ のように単一アニオンからなる等価な配位環境を有する *d*¹ 電子系では、結合性軌道である *t*_{2g} 軌道の縮退が解けにくく、1/6 filling 電子状態となる[5]。一方銅酸化物における Cu²⁺ の電子状態(*d*⁹)は、Jahn-Teller 歪に由来して *e*_g 軌道が分裂し、*d*_{x²-y² 軌道の half-filling 状態となる。筆者らは、*d*¹ 電子系における銅酸化物類似の超伝導体探索に、混合アニオン系化合物特有の非等価な配位環境が有効であると考えた。混合アニオン系化合物とは、1つのカチオンに複数種のアニオンが配位した化合物である。このような化合物では、}

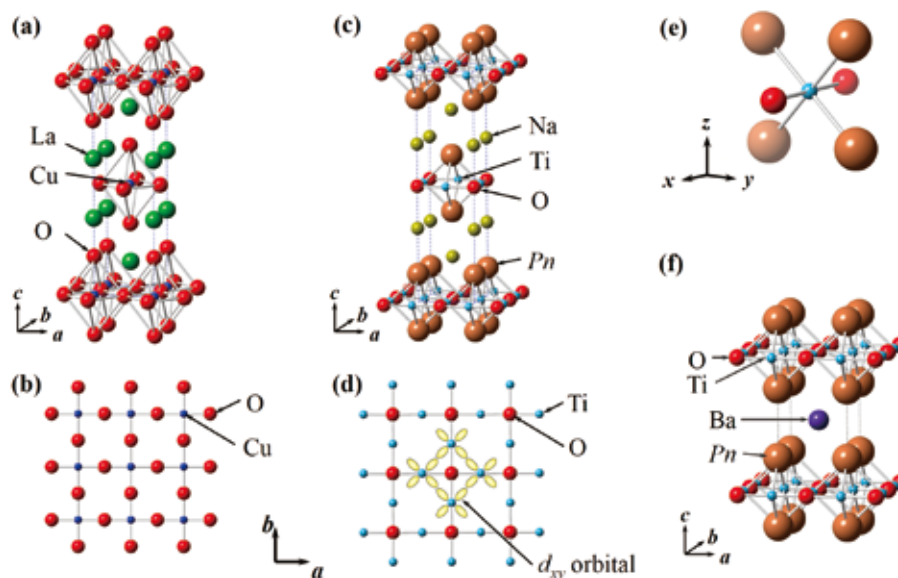


図1 (a) La_2CuO_4 の結晶構造. (b) La_2CuO_4 に含まれる CuO_2 平面. (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) の結晶構造. (d) $\text{ATi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($A = \text{Na}_2, (\text{SrF})_2, (\text{SmO})_2, \text{Ba}; \text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) に含まれる Ti_2O 平面. (e) $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層における Ti の配位環境. (f) $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) の結晶構造.

アニオン間の大きさ、価数、電気陰性度の違いによって、単一アニオン系化合物ではなし得ない電子状態や異方性などを作り出すことも可能となる。本稿では、混合アニオン配位という戦略のもと、我々が最近合成に成功した新規チタン系ニクタイト酸化物 ($\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$) の合成と超伝導について紹介したい[6-8].

2. チタン系ニクタイト酸化物

まずは探索の舞台としたチタン系ニクタイト酸化物について、 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) を例にとり結晶構造、電子状態の観点から説明しよう。 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) は図 1(c) に示すように Na_2 層と $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層が交互に積層した層状構造をとる[9]。 $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層には図 1(d) に示す Ti_2O 正方格子が含まれ、これは銅酸化物の CuO_2 平面とはカチオン、アニオンを反転させた格子 (anti- CuO_2 平面) である。また Ti は 3 価をとることから d^1 正方格子が実現しており、銅酸化物との構造類似性は高い。 $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層において Ti の配位環境は、図 1(e) に示すように 2 つの O^{2-} と 4 つの Pn^{3+} に囲まれた混合アニオン配位である。この特殊な混合アニオン配位という非等価な配位環境に由来して Ti の t_{2g} 軌道縮退が解けることが期待される。さらに Ti_2O 平面はちょうど d_{xy} 軌道方向に Ti が並んでおり、 d_{xy} 軌道が最も安定化されると考えられる。よってこれまでの d^1 電子単一アニオン系化合物に比べ、より銅酸化物に近い超伝導体が期待できる。

$\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層を含む化合物は、 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ が 1990 年に最初に発見されたが、その後 20 年あまりの間、類縁化合物の報告はなされなかった[10]。しかし 2008 年に鉄砒素系超伝導体が発見されると、にわかにニクタイト元素を含む化合物の探索が活発に行われ、チタン系ニクタイト酸化物は、 $(\text{SrF})_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$), $(\text{SmO})_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ と続々と発見された[11,12]。これらの物質はいずれも $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 同様 A^{2+} 層と $(\text{Ti}^{3+}_2\text{Pn}^{3+}_2\text{O}^{2-})$ 層が積層した構造をとり、超伝導は示さないが、すべての物質に共通して低温で磁化や抵抗に異常を示すことが報告されている[11-13]。この異常は電荷密度波

(CDW) またはスピン密度波 (SDW) であると言われているが、CDW, SDW のどちらであるかを決定づける確たる実験的証拠は得られておらず、実験・理論の両面から議論が続いている[14-16]. そのため本稿では以後この異常を

CDW/SDW 転移と呼ぶことにする. CDW や SDW は、NbS₂ や鉄砒素系超伝導体などに見られるように、しばしば超伝導と競合関係にある[17,18]. 多くの場合は CDW または SDW を示す化合物にキャリアドーピングや圧力印加を行うことで超伝導が発現しており、チタン系ニクタイト酸化物でも同様に、キャリアドーピングなどによる超伝導が発現が期待される. 実際に Liu らは Li⁺ イオンが interstitial に挿入された Li_xBaTi₂As₂O を合成し、電子ドーピングによる CDW/SDW 転移の抑制を試みている. しかし、CDW/SDW 転移温度 T_a は $T_a = 200$ K ($x = 0$) から x の増加に従い連続的に抑制され、 $x \sim 0.2$ 程度で CDW/SDW 転移は完全に消失するものの、超伝導は発現しない[12].

3. 新物質 BaTi₂Sb₂O の合成と超伝導

物質例は少ないものの、ATi₂Pn₂O 系化合物の CDW/SDW 転移温度 T_a を比較してみると 1 つの傾向が見えてくる. それぞれの T_a を表 1 にまとめたが、同じ A 層を有する場合 $Pn = As$ よりも $Pn = Sb$ の方が T_a は低く、 Pn サイトの同価数置換が CDW/SDW の抑制、超伝導発現に有効であると考えられる. そこで、 $Pn = As$ の化合物中で最も T_a が低い $A = Ba$ 系がもっとも超伝導発現に有望であると考え、未報告組成である BaTi₂Sb₂O の合成をまずは試みた. BaTi₂Sb₂O は BaO, Ti, Sb を 1: 2: 2 の割合で混合し Ta 箔で包んで石英封入、1000 °C で 40 時間焼成後、25 °C/h で徐冷することにより得た. 秤量・混合操作はすべて N₂ で満たされたグローブボックス内で行った. 得られた試料はやや大気不安定であった. 室温における放射光 X 線回折、および中性子回折のデータからリートベルト法による構造解析を行った結果、BaTi₂Sb₂O は図 1(f) に示すように BaTi₂As₂O と同じ構造をとり、単相で得られていることが分かった (図 2) [6]. Ti₂O 正方格子内の Ti-Ti の距離は 2.906 Å であり、BaTi₂As₂O (2.862 Å) や Ti 単体 (2.87 Å) などと同程度であることから、Ti-Ti の金属結合が存在している. 鉄砒素系の 122 構造 (ThCr₂Si₂ 型構造) のように、ニクタイトアニオンが層間で向き合った層状物質の場合、元素置換や温度変化によって層間のニクタイトアニオン間に結合が生じる Collapse 転移が生じやすいことが知られている. このとき、層間をつなぐ Pn - Pn 結合が生じ、また $2Pn^{3-} \rightarrow Pn^{2-}$ というアニオン価数の変化が生じることから、系全体の電子状態が変化し、3 次元的になる[19,20]. Collapsed 相の Pn - Pn 距離は通常 3 Å 以下と短いですが、これらと異なり、BaTi₂Sb₂O は Sb-Sb 距離が 4.079 Å と十分に長く、BaTi₂As₂O など既知のニクタイト酸

表 1 ATi₂Pn₂O における CDW/SDW 転移温度 T_a . 赤字は筆者らが発見した新物質. ×印は CDW/SDW が消失している.

ATi ₂ Pn ₂ O	A = Ba	A = Na ₂	A = (SrF) ₂	A = (SmO) ₂
Pn = As	200 K ^[12]	320 K ^[13]	380 K ^[11]	-
Pn = Sb	50 K ^[6]	120 K ^[13]	200 K ^[11]	230 K ^[11]
Pn = Bi	× ^[7]	-	× ^[7]	-

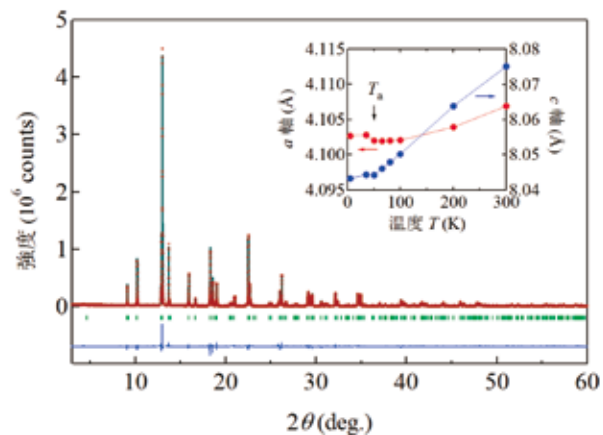


図 2 BaTi₂Sb₂O の放射光 X 線回折パターン. 挿入図は中性子回折で得られた格子定数の温度依存性[6].

化物同様，2次元な層状構造をとっている。

磁化率および抵抗率測定からは，それぞれパワリ常磁性，金属的な挙動が観測されたが，どちらも 50 K において異常を示した (図 3)．この異常は， ATi_2Pn_2O で普遍的に見られる CDW/SDW 転移と同様の振る舞いである．低温の中性子回折実験から得られた格子定数変化からもこの転移が類縁化合物同様の CDW/SDW 転移であることが示唆されている． $Na_2Ti_2Sb_2O$ では，温度を下げていくと CDW/SDW 転移前後でわずかな格子定数の増加が中性子回折実験から報告されているが[14]， $BaTi_2Sb_2O$ においても図 2 挿入図に示すように 50 K 付近で格子定数の増加が観測された． $Pn = As$ の $BaTi_2As_2O$ では $T_a = 200$ K であることから， $Pn = Sb$ では当初の予想通り CDW/SDW 転移の抑制が実現している． ATi_2Pn_2O 系でこれまで最も低い T_a は $Na_2Ti_2Sb_2O$ の 120 K であったが， $BaTi_2Sb_2O$ はそれを大幅に下回ることから超伝導発現が期待される． 3He を用いた抵抗率測定の結果，図 3 挿入図に示すように約 1.5 K においてゼロ抵抗が観測された． 3He を用いた低温の磁化測定からも，図 4(a)のように 1.2 K 付近から反磁性のシグナルが観測され，最低温の 0.5 K において約 100%の超伝導体積分率 (Shielding) が観測され， $BaTi_2Sb_2O$ で見られた超伝導転移がバルク超伝導であることが明らかとなった．また図 4(b)に示したように比熱測定からもバルク超伝導であることは確認され，抵抗・磁化と同じ温度領域において，超伝導転移に由来する大きな比熱のピークが観測された．このとき比熱のエントロピー収支から見積られる T_c は 1.2 K，電子比熱係数 γ は 13.5 mJ/mol K² であった．この比熱測定から見積られた γ ，磁化率測定 (図 3) から見積られた $T = 0$ K 極限の磁化率 $\chi_0 = 4.1 \times 10^{-4}$ emu/mol を用いて Wilson 比を求めると， $R_w = 2.21$ となる．これは自由電子近似の $R_w = 1$ よりも大きく，強相関極限の $R_w = 2$ に近い値である．この結果は， $BaTi_2Sb_2O$ の超伝導が強い電子相関に由来する可能性を示唆している．

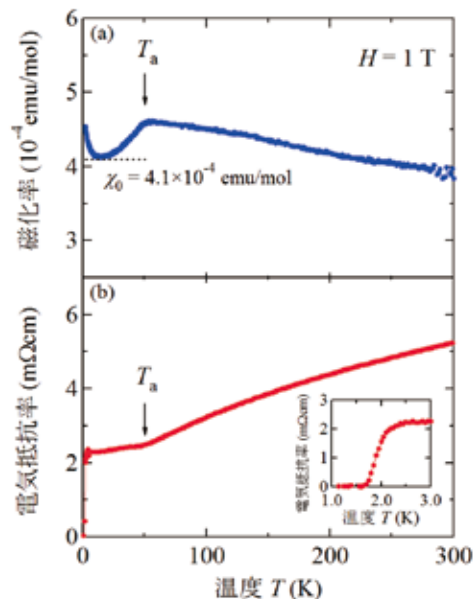


図 3 (a) $BaTi_2Sb_2O$ の磁化率温度依存性，および，(b) 電気抵抗率温度依存性．挿入図は低温部分の拡大図[6]．

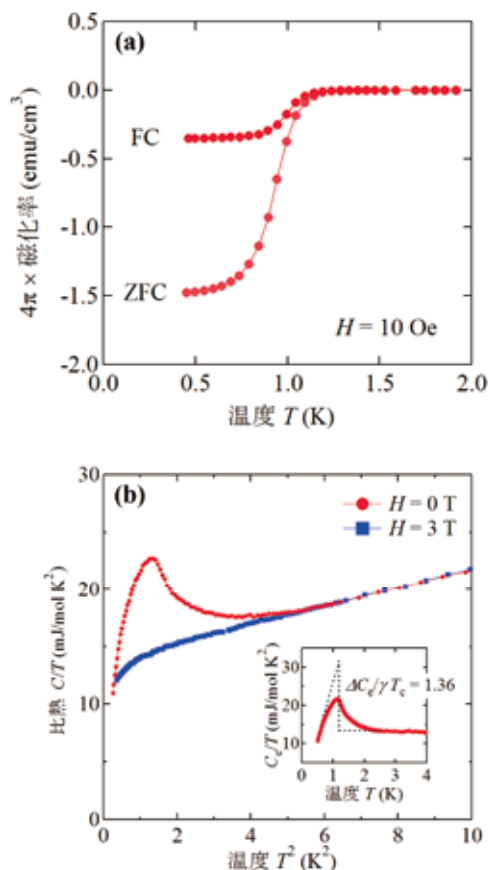


図 4 (a) 低温における $BaTi_2Sb_2O$ の磁化率の温度依存性．(b) $BaTi_2Sb_2O$ の比熱 C/T の T^2 依存性．挿入図は電子比熱の温度依存性[6]．

4. Bi 系化合物 BaTi₂Bi₂O への展開

d^1 正方格子系超伝導体 BaTi₂Sb₂O の発見には成功したものの、その超伝導転移温度は 1.2 K と低い。BaTi₂Sb₂O における CDW/SDW は、他の ATi₂Pn₂O 化合物に比べ $T_a = 50$ K と大きく抑制されたとはいえ完全には消失せず、超伝導と共存している。このとき超伝導と CDW/SDW が微視的に共存していることは NQR 測定から確かめられている[21]。

BaTi₂Sb₂O において超伝導と CDW/SDW が競合関係にあるのであれば、超伝導と共存する CDW/SDW 転移を抑制することで、 T_c の上昇が期待される。A = Ba においても他の

ATi₂Pn₂O 系化合物同様に Pn = Sb で Pn = As よりも T_a の抑制が見られた。単純に考えればイオン半径の違い (As³⁺: 1.98 Å, Sb³⁺: 2.25 Å) に由来する負の化学圧力効果と予想されるが、この傾向に従えば Sb³⁺ よりイオン半径が大きい Bi³⁺ (2.32 Å) を含む ATi₂Bi₂O では、さらなる T_a の抑制または消失が期待できる。しかし残念ながらこれまでの報告は Pn = As, Sb に限られており、Pn = Bi の化合物は報告されていない。そこで Pn = Bi の化合物を探索したところ、2つの新物質 BaTi₂Bi₂O, (SrF)₂Ti₂Bi₂O の合成に成功した[7]。(SrF)₂Ti₂Bi₂O は予想通り CDW/SDW が消失したものの、超伝導転移を示さなかったため、本稿では割愛し BaTi₂Bi₂O についてのみ述べることにする。

BaTi₂Bi₂O の基本的な合成プロセスは BaTi₂Sb₂O と同様とし、原料に BaO, Ti, Bi (モル比 1:2:2) を用い、焼成温度は、850 °C とした。BaTi₂Bi₂O は BaTi₂Sb₂O と比べて遥かに大気不安定であった。放射光 X 線回折パターンからリートベルト構造解析を行った結果、目的の BaTi₂Bi₂O が得られており、BaTi₂Pn₂O (Pn = As, Sb) と同じ構造をとることが分かった (図 5)。Ti-Ti 距離は BaTi₂Sb₂O の 2.906 Å とほぼ変わらない 2.915 Å であり、こちらも Ti-Ti 結合は存在する。磁化測定と抵抗測定を行ったところ、BaTi₂Sb₂O と同様に金属的な電気伝導性、およびパウリ常磁性を示すものの、当初の予想通り CDW/SDW 転移は消失した。さらに、低温では $T_c = 4.6$ K で完全反磁性およびゼロ抵抗が観測された (図 6)。Bi 系サンプルは極めて大気不安定であるために比熱測定を行なうことは出来なかったが、磁化率から見積られる体積分率は 60% を超えていることから、バルクの超伝導であると言えるだろう。

5. Pn サイトのアニオン固溶系

BaTi₂Pn₂O において、Pn サイトを Sb から Bi に置き換えることで $T_c = 1.2$ K から $T_c = 4.6$ K へと大幅

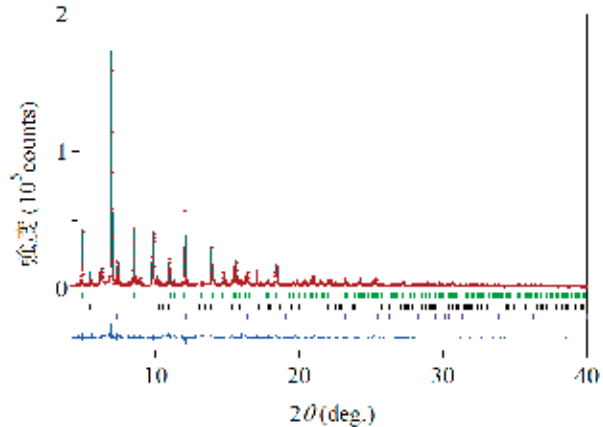


図 5 BaTi₂Bi₂O の放射光 X 線回折パターン。Tick は上から BaTi₂Bi₂O, Bi, BaO のブラッグ反射位置[7]。

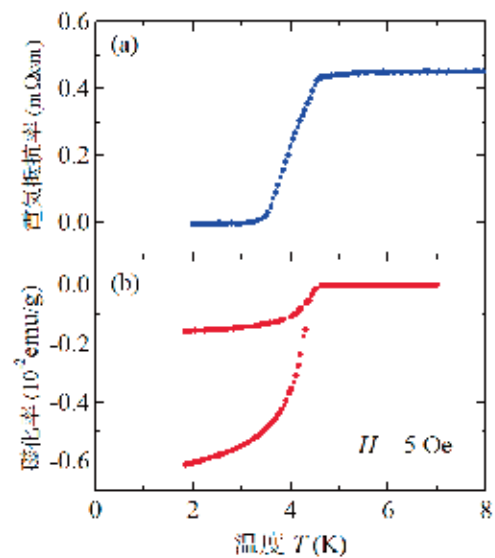


図 6 (a)低温における BaTi₂Bi₂O の抵抗率温度依存性、および、(b)磁化率温度依存性[7]。

な T_c 上昇が見られた。両者の構造解析の結果を比べると、この大きな物性変化は化学圧力に由来するという単純な状況ではないことが分かる。先に述べたように、 ATi_2Pn_2O 系に着目した理由は、本系の混合アニオン配位に由来して $Ti-3d_{xy}$ 軌道の half-filling が実現するのではないかと期待したからである。その場合 $Ti-Ti$ 距離の変化は d_{xy} 軌道の重なり具合の変化を意味することから、アニオンサイズを大きくすることで $Ti-Ti$ 距離が伸張し物性が変化すると考えられる。実際 $BaTi_2Pn_2O$ において、 $As \rightarrow Sb$ の置換による $Ti-Ti$ 距離の伸びは約 0.05 \AA と大きく CDW/SDW 転移の抑制 ($T_a = 200 \text{ K} \rightarrow 50 \text{ K}$) と超伝導の発現 ($T_c = 1.2 \text{ K}$) を見事に説明しているように見える。しかし $Sb \rightarrow Bi$ の置換では、 $Ti-Ti$ 距離の伸長は僅か 0.01 \AA にも満たず、CDW/SDW の消失、大幅な T_c の上昇の説明は付かない。そこで、より詳細に Pn アニオン置換と物性の関係を調べるべく、固溶体 $BaTi_2(As_{1-x}Sb_x)_2O$, $BaTi_2(Sb_{1-y}Bi_y)_2O$ の合成を行った。

それぞれの試料の抵抗率、磁化率測定を行ったところ、図 7 に示す電子相図が得られた。まず $BaTi_2(As_{1-x}Sb_x)_2O$ 領域では x の増加とともに、CDW/SDW 転移が徐々に抑制され、超伝導相が現れる。この結果は予想通りであるが、 $BaTi_2(Sb_{1-y}Bi_y)_2O$ 領域では、 $y = 0.4$ 付近で超伝導相がいったん消失し $y = 0.6$ 付近で再び超伝導相が現れるという「2 ドーム構造」が現れた。それぞれの固溶系において格子定数は組成に比例して直線的に変化するため、2 ドーム構造は電子状態に起因すると考えられる。当初は d_{xy} 軌道のシングルバンド系を期待していたが、D. J. Singh による $BaTi_2Sb_2O$ の第一原理計算によると、フェルミ面には d_{xy} 軌道だけでなく d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 軌道の寄与もあるとされている[22]。この「マルチバンド性」が複雑な電子相図の理解に重要と思われる。このような複数の d バンドが超伝導に関与する「マルチバンド超伝導体」としては、スピン 3 重項状態をとる Sr_2RuO_4 [23] や、鉄砒素系超伝導体[24]などが知られており、鉄砒素系超伝導体では $BaTi_2Pn_2O$ と同様に T_c の 2 ドーム構造が報告されている。カチオン周りの配位環境が等価な鉄砒素系の場合は、キャリアドーピングや $As-Fe-As$ 結合角の変化がバンド構造を変化させ、2 ドーム構造のような複雑な電子相図が現れる。一方 $BaTi_2Pn_2O$ は、同価数置換であるためキャリアドーピングは起こらず、電子相図は単純に配位環境の変化に起因すると考えられる。先述したように Ti の周囲には 2 つの O^{2-} と 4 つの Pn^{3-} が配位している。そのうち Pn^{3-} サイトだけを置換するという事は、配位の非等価性を制御していることに他ならない。 $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ の順に電気陰性度は低くなり、 $Ti-Pn$ 結合の共有結合性が強くなる。さらにこの順で $Pn-p$ 軌道の拡がりも大きくなる。配位の非等価性が変わった結果 $y = 0.4 \sim 0.6$ でバンド構造が変化した、つまり 2 つの超伝導相が異なる d バンドから生じているのではないかと考えている。

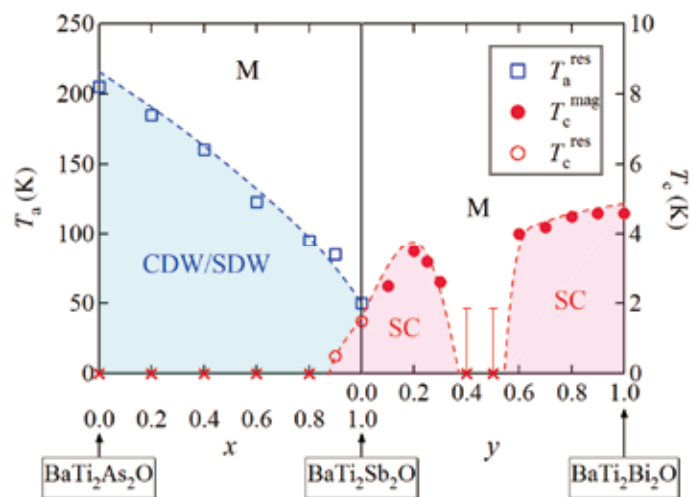


図 7 固溶体 $BaTi_2(As_{1-x}Sb_x)_2O$ および $BaTi_2(Sb_{1-y}Bi_y)_2O$ の電子状態相図[8]。M は通常金属相を示す。

6. おわりに

本稿では、 Ti_2O 正方格子を有する d^1 超伝導体 $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{Sb, Bi}$) の合成および超伝導について紹介した。現在、実験・理論双方から盛んに研究されており、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の Ba^{2+} サイトの Na^+ 置換 ($T_c \sim 5.5 \text{ K}$) や K^+ 置換 ($T_c \sim 6.1 \text{ K}$)、 Pn^{3-} サイトの Sn^{4-} 置換 ($T_c \sim 2.5 \text{ K}$) などホールドープによって T_c が上昇することが報告されている[25-27]。また $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の超伝導は $s\pm$ 波 であるという理論も報告されている[28]。 $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ は、構造的には銅酸化物に類似するが、マルチバンド性や2ドーム構造など電子的には銅酸化物よりも、むしろ鉄砒素系超伝導体と近いといえよう。ブロック層として、 Ba , Na_2 , $(\text{SrF})_2$ など様々な選択肢を有している点も鉄砒素系と類似している[29,30]。 $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ では、チタンに O^{2-} と Pn^{3-} の2種類のアニオンが配位しており、その混合アニオン配位が物性に与える影響は極めて大きい。このように混合アニオン配位をもつ物質と、その配位環境制御は新機能性開拓には非常に有効なアプローチである。

謝辞

本稿で紹介した研究は、京都大学工学研究科で行われたものであり、陰山研究室の中野 晃佑氏、竹入 史隆氏、野崎 保将氏、小林 洋治氏、山本 隆文氏、陰山 洋氏、大阪府立大学の小野 俊雄氏、細越 裕子氏、物質材料開発機構の松下 能孝氏、Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) の James Hester 氏、高輝度光科学研究センターの金 廷恩氏、辻 成希氏、藤原 明比古氏との共同研究の成果である。また、京都大学理学研究科の石田 憲二教授、北川 俊作氏、京都大学基礎物理学研究所の遠山 貴巳教授には、有益な議論をして頂いた。各氏の協力に対してここに感謝を申し上げる。本研究成果は世界最先端研究 (FIRST) プログラム「新超電導および関連機能物質の探索と産業用超電導線材の応用」(中心研究者 細野秀雄) の支援のもとで得られたものである。

参考文献

- [1] D. Kasinathan, B. Kyker and D. J. Singh: Phys. Rev. B **73**, 214420 (2006).
- [2] M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky and J. Sloan: J. Am. Chem. Soc. **121**, 8843 (1999).
- [3] A. Nozaki, H. Yoshikawa, T. Wada, H. Yamauchi and S. Tanaka: Phys. Rev. B **43**, 181 (1991).
- [4] J. Matsuno, Y. Okimoto, M. Kawasaki and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **82**, 194 (2003).
- [5] R. Arita, A. Yamasaki, K. Held, J. Matsuno and K. Kuroki: Phys. Rev. B **75**, 174521 (2007).
- [6] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, T. Ono, Y. Hosokoshi, Y. Matsushita, J. Hester, Y. Kobayashi and H. Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 103706 (2012).
- [7] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, J. Hester, T. Yamamoto, Y. Kobayashi and H. Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 013703 (2013).
- [8] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, Y. Nozaki, Y. Kobayashi and H. Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033705 (2013).
- [9] E. A. Axtell III, T. Ozawa, S. M. Kauzlarich and R. R. P. Singh: J. Solid State Chem. **134**, 423 (1997).
- [10] A. Adam and H. U. Schuster: Z. Anorg. Allg. Chem. **584**, 150 (1990).
- [11] R. H. Liu, Y. A. Song, Q. J. Li, J. J. Ying, Y. J. Yan, Y. He and X. H. Chen: Chem. Mater. **22**, 1503 (2010).
- [12] X. F. Wang, Y. J. Yan, J. J. Ying, Q. J. Li, M. Zhang, N. Xu and X. H. Chen: J. Phys.: Condens. Matter **22**, 075702 (2010).
- [13] R. H. Liu, D. Tan, Y. A. Song, Q. J. Li, Y. J. Yan, J. J. Ying, Y. L. Xie, X. F. Wang and X. H. Chen: Phys. Rev. B **80**, 144516 (2009).

- [14] T. C. Ozawa, R. Pantoja, E. A. Axtell III, S. M. Kauzlarich, J. E. Greedan, M. Bieringer and J. W. Richardson Jr: J. Solid State Chem. **153**, 275 (2000).
- [15] W. E. Picket: Phys. Rev. B **58**, 4335 (1998).
- [16] X. W. Yan and Z. Y. Lu: J. Phys.: Condens. Matter **25**, 365501 (2013).
- [17] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo and S. Mahajan: Phys. Rev. Lett. **32**, 882 (1974).
- [18] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [19] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, Y. Nakai, H. Ikeda, T. Terashima and Y. Matsuda: Phys. Rev. B **83**, 060505 (2011).
- [20] M. Danura, K. Kudo, Y. Oshiro, S. Araki, T. C. Kobayashi and M. Nohara: J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 103701 (2011).
- [21] S. Kitagawa, K. Ishida, K. Nakano, T. Yajima and H. Kageyama: Phys. Rev. B **87**, 060510 (2013).
- [22] D. J. Singh: New J. Phys. **14**, 123003 (2012).
- [23] Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa and K. Ishida: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011009 (2012).
- [24] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani and H. Aoki: Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [25] P. Doan, M. Gooch, Z. Tang, B. Lorenz, A. Möller, J. Tapp, P. C. W. Chu and A. M. Guloy: J. Am. Chem. Soc. **134**, 16520 (2012).
- [26] U. Pachmayr and D. Johrendt: arXiv:1308.5660
- [27] K. Nakano, T. Yajima, F. Takeiri, M. A. Green, J. Hester, Y. Kobayashi and H. Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 074707 (2013).
- [28] A. Subedi: arXiv: Phys. Rev. B **87**, 054506 (2013).
- [29] T. C. Ozawa and S. M. Kauzlarich: Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, 033003 (2008).
- [30] D. Johrendt, H. Hosono, R. D. Hoffmann and R. Pöttgen: Z. Kristallogr. **226**, 435-446 (2011).

著者略歴



矢島 健 (Takeshi YAJIMA) 東京大学 物性研究所 助教

2005年 東京大学工学部 応用化学科 卒業

2010年 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 博士後期課程修了

2010年 京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 博士研究員

2012年 同 特定助教

2013年より現職