「低次元量子スピン系 (無機系・実験)の最近の展開1」

低次元バナジウム酸化物

東京大学物性研究所 礒部 正彦1、上田 寛

銅酸化物高温超伝導体では、電子相関効果が重要であることが認められている。この電子 相関がもっとも顕著に現れるのが、磁性である。さらに銅酸化物高温超伝導体では、NMR を 用いた実験より、反強磁性量子揺らぎの存在(擬ギャップ)が確認され、スピンの量子揺らぎ と高温超伝導機構との関連が注目を集めている。このため、近年では、高温超伝導体の研究 者と従来からの低次元磁性体研究者とが入り交じり、量子スピン系というフィールドをなし、 活発に研究が行われている。強相関電子系、量子スピン系をキーワードに広く物質探索も行 われている。

バナジウム酸化物は、V₂O₃ や VO₂などの 2 元バナジウム酸化物が、金属-絶縁体転移を示 すことにより、古くから多くの研究がある。V₂O₃ などは、典型的なモット・ハバード模型と して考えられ、現在でも活発に研究が行われている。一方 3 元系バナジウム酸化物において は、バナジウムブロンズ酸化物としての結晶構造的研究、また触媒活性、2 次電池としての 応用などの研究があるが、これまでに、強相関電子系または量子スピン系という側面からの 研究はほとんどなされていなかった。我々は、2 元バナジウム酸化物の層間に、アルカリ金 属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを入れることにより、V⁴⁺イオン(*S*=1/2)の低次元ネ ットワークの構築を考えた(一般に、電子相関効果、量子効果は、系の次元が低いほど顕著に 現れる。)。以下に最近我々が、精力的に研究を行ってきた、*AV*₂O₅(*A* = Li, Na, Cs, Mg, Ca) に ついて紹介する。これらの物質は、高温超伝導体関連の銅酸化物同様、量子スピン系という 側面を持つともに強相関電子系という側面も持っている。またこれらの物質は、現在もなお 研究が続いており、現在のところまでの経過報告と考えてもらいたい。

 α' -NaV₂O₅

 α -NaV₂O₅は、黒い絶縁体であり、化学組成などから混合原子価化合物(V⁴⁺:V⁵⁺=1:1)であ ると考えられていた。1975 年、Carpy と Galy によって結晶構造解析がなされ、次のように報 告している[1]。 α -NaV₂O₅は、VO₅ Square Pyramidal が稜または角共有した層状構造を形成 し、その間に Na⁺が挿入された構造をとる(図 1, V⁴⁺O₅:灰色, V⁵⁺O₅:白色)。VO₅の連なりを中 心に考えるとトレリス格子を組んでいるが、V⁴⁺(*S* = 1/2)のみでは、酸素を介して *b* 軸方向

¹ E-mail: isobe@issp.u-tokyo.ac.jp



 α' -NaV₂O₅



図 2. α -NaV₂O₅の帯磁率温度依存性[5]。実線は、 S = 1/2 1 次元 Heisenberg モデルの理論曲線を示 す。

図 1. α -NaV₂O₅の結晶構造。上段は斜方晶 a-b 面に、 下段は a-c 面に投影した構造を示す[1]。それぞれ、 V⁴⁺O₅:灰色、V⁵⁺O₅:白色を表す。

に1次元鎖を形成している²。 α -NaV₂O₅の物性については、異常な相転移現象の報告例はな く[2]³、 β -Na_{0.33}V₂O₅の関連から、擬1次元伝導体としての報告があるにすぎなかった[3]。我々 は、高品質な試料合成に注意を払いながら合成を行い、その粉末試料の帯磁率を、2—700K の範囲で SQUID 磁束計を用いて測定した。そして初めてスピンパイエルス転移的な振る舞 いを観測した[5]。それまでに無機化合物のスピンパイエルス物質としては、唯一 CuGeO₃が 報告されており、 α -NaV₂O₅は、無機化合物として2例目であると当時考えられた。我々の報 告以後、 α -NaV₂O₅は、新しい量子スピン物質として注目されることになる。

35 K 以上の帯磁率は V⁴⁺イオンの 1 次元的な構造を反映して、S = 1/2 1 次元 Heisenberg モ デルの理論曲線 (Bonner-Fisher) とよく一致した (J = 560 K, g = 2) (図2)。さらに 35 K 以下で、 急激な帯磁率の減少が観測され、まさに、典型的なスピン・パイエルス転移ではないかと考え られた。その後単結晶 X 線回折の実験から、相転移に伴って低温で高温相の $2a \ge 2b \ge 4c$ の超 格子反射が観測され[6]、また非弾性中性子散乱[6,7]、NMR[8]などの測定結果から、低温での スピン 1 重項基底状態が確認され、スピンギャップはおよそ 100 K と見積もられた。そして

- ² 最近の詳細な研究では、Vの結晶学的サイトは1つであり、V^{4.5+}の梯子状物質と考えられている。下記参照。
- 3 偶然、我々と同時期にフランスのグループがこの物質を研究していたが、重要な相転移を見逃していた[4]。

	$J/k_{\rm B}({\rm K})$	Δ (K)	$T_{\rm SP}\left({ m K} ight)$	$2\Delta (T=0K) / k_{\rm B} \cdot T_{\rm SP}$
TTF-CuBDT	77	21	12	3.50
TTF-AuBDT	68	3.7	2	3.70
MEM-(TCNQ) ₂	106	56	18	3.11
SBTTF-TCNQCl	₂ 160	67	38	3.52
CuGeO ₃	121	24.5	14	3.50
NaV ₂ O ₅	560	113.7	35.3	6.44

無機化合物として2例目のスピン・パイエルス物質として矛盾がないように思われた。しかし ながら、これまでのスピン・パイエルス物質と α ·NaV₂O₅の物性パラメーターを上の表に示す が、当初からこれまでの物質が理論から導かれる関係 $2\Delta/k_B$ · T_{SP} =3.53 を示すのに対して、 α ·NaV₂O₅は 6.44 と大きく異なっており、この相転移が従来のスピン・パイエルス転移と異な り、新奇の相転移の可能性が示唆されていた[6]。

大型単結晶は、詳細な物性を研究するために、必要不可欠である。我々は、擬2元系 NaVO₃ - α -NaV₂O₅に注目し、DTA,高温X線回折により、状態図を作成し、単結晶育成条件を検討 し、NaVO₃をフラックスにしたフラックス法により、 α -NaV₂O₅の大型単結晶(20 x 3 x 2 mm) の育成に、世界に先駆け成功した[9]。

そして、単結晶を使ったより詳細な研究がなされた。その中で、多くの異常が報告された。 例えば、赤外分光[10]、比熱[11]、超音波測定[12]などの磁場効果が、通常のスピン・パイエル ス転移から導かれる値より小さく、また比熱の異常も通常のスピン・パイエルス転移から予測 される値の 20 倍近くも大きく[13]、熱伝導度においても大きな異常[14]を示すことが報告さ れた。また中性子散乱による磁気励起の分散が、低温において a 軸方向に a/3 の周期をもつ ことも報告された[15]。これらの結果は、従来のスピン・パイエルス転移では説明できるもの ではなかった。そしてもっとも興味がもたれた低温での構造解析はなかなかうまくいかなか った⁴。そんな中、室温での(高温相の)結晶構造解析が精密にやり直され、V の結晶学的サイ トは1つですべて+4.5 価であるという、驚くべき結果が報告された[16]。しかしこの時点で は、新しい構造と以前の構造では、X 線構造解析における R 値の違いは、非常にわずかであ り、絶縁体であることと、1 次元的物性(帯磁率[5]、また角度分散光電子分光の結果[17])を考 えると以前の構造が正しいと考えられなくもなかった。新しい構造モデルでは、室温におい て、V⁴⁺の 1 次元鎖ではなく、V^{4.5+}(1/4-filled)の2本足梯子状構造(トレリス格子でもある。) が形成されている。しかしながら、さらに決定的な結果が報告された。⁵¹V-NMR の測定の結

⁴ 良質の単結晶が存在する中、低温構造の解明できないことが、素人の筆者には不思議に覚えたが、そう単純なものではないようである。現在も確立していない。

果から、35 K での相転移は、V^{4.5+}から、V⁴⁺とV⁵⁺への電荷秩序を伴うということである[大浜 氏のレビューを参照,19]。この結果は、室温の新しい構造解析を支持していた。その後、この 相転移について電荷秩序を支持する実験結果の報告が続いている[20]。現状においては、転移 点以上では、1/4-filled のラダーと考えられ⁵、35 K の相転移において、電荷秩序と格子ゆがみ を伴うと同時に、スピン系はスピン1 重項基底状態に落ち込むという、新奇の相転移である ことが確立してきた所である。また最近になって、低温構造においてもいくつか実験結果の 報告もなされてきている[21]。しかしながら、そのモデルでは、説明できない他の物性もあり、 低温相の電荷秩序パターンは確定されたとはいえないのが現状である。またこの相転移機構 を理論的に解明しようとする報告も多い[22]。特に低温相の電荷秩序パターンについては、ジ グザグモデルなど興味深い提案[23]が多数なされており、活発な研究が続いている。

 $\alpha'-NaV_2O_5$ は、V サイトを他の元素に置換することが難しく、V を非磁性元素または磁性元素で置換した場合の効果を検討することが困難である。しかしながら、 $\alpha'-NaV_2O_5$ はバナジウムブロンズの1相(α 相)であり、Naを欠損させることができる。Naを欠損させるということは、V^{4.5+}-ラダー に V⁵⁺(S=0)を導入することになり、ラダーを乱すことに相当する。我々は、



図 3. 新しいα'NaV₂O₅の結晶構造。a-b 面に投影した構造 を示す[16]。すべて V^{4.5+}O₅:灰色。横木間に1つの電子が揺 らいでいて、1つのスピンがあると考える。

図 4. Na_xV₂O₅ (x=0.8~10)の帯磁率温度変化[24]

⁵ 1次元物性の説明としては、大まかには、横木間に1つの電子が揺らいでおり、縦木方向に1次元的な物性を示 すということになっている(図 3)。

帯磁率より、相転移は Na_{0.97}V₂O₅付近でおさえられ、欠損にともない、低温での Curie 項が増 大することを報告した (図 4) [24]。これは、低温で、V⁴⁺-V⁴⁺のスピン1 重項が V⁵⁺(S = 0) によ って分断され、相転移が抑えられるとともに、フリースピン(V⁴⁺)が増加し、Curie 項が増大す ると考えられる。また 2 K までの帯磁率の測定より、磁気秩序は見られない。一方、Na 欠損 は、ホールをドープすることにも相当する。実際、すべて半導体的ではあるが、室温での電 気抵抗は、Na 欠損とともに減少する[24]。(最近、Na の Li 置換[25]と、V の Ti 置換[26]がわ ずかながら可能であることが報告された。物性測定の結果は、Na 欠損と非常に類似してい る。)

以上、現状では、低温構造解明が重要なカギをにぎっていると思われるが、難航している。 それは、ひとつには、高温相の電子状態がはっきりしていないことと、この相転移が思った 以上に複雑であるためである[18]。最近では、母物質の V₂O₅の電子状態をもう少し詳しく研 究しようという試みもある[27]。一方我々は、他のバナジウム酸化物(β-A_{0.33}V₂O₅)で類似の 電荷秩序を伴う相転移を見つけている[28]。これらの相転移は、電荷秩序と構造相転移を伴っ ているが、スピン系は同時にスピン1 重項基底状態に落ち込むということはなく、一連の物 質によって、低温相の振る舞いは異なり、磁気秩序を示すものやさらに低温でスピン1 重項 基底状態に落ち込むものなど多彩である。しかしながら、大型の単結晶育成には至っておら ず、詳細な物性測定は今後の課題である。我々としては、将来はこれらの物質の相転移との 関係をも解明したいと考えている。

 γ -LiV₂O₅

 μ LiV₂O₅ も、 α -NaV₂O₅ と同様に黒い絶縁体であり、混合原子価化合物(V⁴⁺:V⁵⁺=1:1)で ある。 μ LiV₂O₅の結晶構造も、 α -NaV₂O₅同様、層状構造で、VO₅(V⁴⁺O₅:灰色, V⁵⁺O₅:白色)の 稜または角共有により形成されえる層間に、Li が挿入されている(図 5)。層内の構造におい ては、V⁴⁺が酸素を介して 2 本の1次元鎖、または V⁴⁺のジグザグ鎖を形成している。 (α -NaV₂O₅ とは異なり、V は+4 価と+5 価に明確に分かれていると考えられている。) 帯磁率 (図 6)は1次元的な構造を反映して、S = 1/2 1 次元 Heisenberg モデルの理論曲線 (Bonner-Fisher) と一致し(J= 308 K, g= 1.8)、低温で有限値に近づく(Gapless)[29]。理想的な S= 1/2 1 次元物質と考えることができる。また ⁷Li-NMR の測定[30]から 0.5 K まで、また μ SR の測定[31]においても 2 K まで磁気秩序は観測されていない。これは、同様な 1 次元銅酸化物 SrCuO₂, Sr₂CuO₃が極低温で磁気秩序を示すのとは対照的であり、より理想に近い 1 次元物質 であるといえる。

単結晶育成においては、LiVO₃をフラックスにしたフラックス法により、針状の大型単結 晶(18 x 2 x 2 mm)の育成に成功している[32]。また、 γ LiV₂O₅は α -NaV₂O₅同様にバナジウム ブロンズの1相(γ 相)であり、Liを欠損させることができる。帯磁率は欠損にともない低温で

-383 -

の Curie 項が増大する。しかし、2 K までの帯磁率の測定より、 α -NaV₂O₅同様に磁気秩序は 見られない。電気抵抗はすべて半導体的であるが、室温での電気抵抗は Li 欠損とともに減少 する。x = 1.0 では熱活性型によく合う[32]。

γ-LiV₂O₅は、α-NaV₂O₅と比べると、1次元的な磁性という意味ではよく似ており、室温で の電荷の状態、低温での相転移の有無といい、比較の対象として興味深い。また、純粋に擬 1次元物質としても、これだけ大きなJで、0.5Kまで磁気秩序を示さない1次元系を筆者は 知らない。大型の単結晶育成にも成功しており、今後詳細な物性測定が期待される。



7-LiV205

図 5. *p*LiV₂O₅の結晶構造。上段は斜方晶 a-b 面に、下段 は a-c 面に投影した構造を示す。それぞれ、V⁴⁺O₅:灰色, V⁵⁺O₅:白色を表す。



図 6. μ LiV₂O₅の帯磁率温度依存性[29]。低温での 増加分(キュリー項)を差し引いたものを示す。 実 線は、S = 1/21次元 Heisenberg モデルの理論曲線を 示す。挿入図は、生データを示す。

CaV_2O_5

 CaV_2O_5 (茶色の絶縁体)の構造は α -NaV₂O₅の構造と非常によく似ている。しかしながら、 α -NaV₂O₅ではVが+4.5価に対して、 CaV_2O_5 はVが+4価(S = 1/2)である。V⁴⁺O₅が稜または 角共有により生成される層状構造の間に、 Ca^{2+} が挿入されている。層内の構造はスピン・ラダ 一物質 SrCu₂O₃の構造ともよく似ており、トレリス格子状になっている。V⁴⁺は、VO₅の底面 から、少し浮き上がっており、稜共有方向では、VO₅の頂点酸素の向きが反対になっている ことから、稜共有方向の相互作用が弱いと考えると、この物質は、S = 1/2のスピン・ラダー物 質であると期待される。帯磁率は400 K付近になだらかなピークをもち、低温になるにつれ て、ゼロに向かって減少しており、20 K以下では、不純物または欠陥に伴うと思われるわず かな増加が見られる。CaV₂O₅をスピン・ラダー物質と仮定して、帯磁率よりスピンギャップ を見積もると、 Δ ~520 Kとなる。さらに⁵¹V-NMRの測定より、スピン1重項基底状態が確認 され、 $1/T_1$ から Δ ~600 Kと見積もられた[33]。帯磁率よりCaV₂O₅の相互作用Jは~600 Kと考 えられ、スピン・ラダー系の理論[34]から導かれる Δ ~J/2 との関係とあわない。Jと同程度の 大きなスピンギャップ Δ の値より、ダイマー系ではないかという議論がある[35]。しかしなが ら、NMR 結果より、d 電子は d_{xy} 軌道を占めると考えられ[36]、縦木と横木方向への相互作 用が存在する、新しいスピン・ラダー物質であると考えられる。大きなスピンギャップ Δ は、 この系が、横木方向の相互作用が強いスピン・ラダー物質であることに起因すると考えられい る。結晶構造的には α -NaV₂O₅と酷似しており、 α -NaV₂O₅が 1/4-filled のラダーであるのに対 し、CaV₂O₅は 1/2-filled のラダーである。両者を比較することは、大変興味深い。

また、 CaV_2O_5 は $V^{4+}(S=1/2)$ サイトを $Ti^{4+}(S=0)$ で置換することができる。これは非磁性イオンによる置換効果に相当する。Ti 置換にともない、低温での Curie 項が増加する。しかしながら、 $SrCu_2O_3$ と異なり、磁気秩序を示すような振る舞いは見られない。[37]



• Ca 🔍 V

CaV₂O₅

図 7. CaV₂O₅の結晶構造。上段は斜方晶 a-b 面に、 下段は a-c 面に投影した構造を示す。すべて V⁴⁺O₅。

図 8. CaV₂O₅の帯磁率温度依存性

MgV_2O_5

 $MgV_2O_5(緑色絶縁体) も CaV_2O_5 と同様、すべての V は+4 価(S=1/2)である。結晶構造は、$ $ab 面内では CaV_2O_5 の構造と同様であるが、面間は b 軸方向に 1/2 ずれており、c 軸が 2 倍に$ $なっている。面内がほとんど同構造であることから、MgV_2O_5 もスピン・ラダー物質であるこ$ とが期待された。帯磁率は 100 K 付近になだらかなピークを示し、15 K 以下ではより急激に $減少している。<math>\mu$ SR の測定より 2.5 K まで磁気秩序を示さない[31]。この物質の基底状態がス ピン 1 重項状態であるかを調べるために、高磁場下での磁化曲線を測定した。およそ 12.5 T のところでスピン 1 重項基底状態からから 3 重項状態への転移であると思われる磁化の立ち 上がりが観測された[38]。スピンギャップムは~17 K と見積もられた。また、非弾性中性子散 乱より、 Δ ~23 K のスピンギャップが観測され[39]、磁化測定とほぼ一致した。帯磁率より MgV_2O₅の相互作用 J は~100 K と考えられ、スピン・ラダー系の理論[34]から導かれる Δ ~J/2 との関係とは、CaV_2O₅ 同様あわない (CaV_2O₅ とは逆に J に対して、 Δ が小さすぎる。)。MgV_2O₅ は、縦木方向の相互作用が強い、新しいスピン・ラダー物質と考えられている。同じスピン・ ラダー物質でも、CaV_2O₅ と MgV_2O₅ ではわずかな結晶構造の違いで、これほど J と Δ が異な り、その違いを比較検討することに興味が持たれている。



MgV₂O₅

図 9. MgV_2O_5 の結晶構造。上段は斜方晶 a-b 面に、 下段は a-c 面に投影した構造を示す。すべて $V^{4+}O_5$:灰色。

図 10. MgV₂O₅の帯磁率温度依存性。挿入 図は、低温部分の拡大図。

CsV_2O_5

CsV₂O₅ も α' NaV₂O₅、LiV₂O₅ と同様黒色絶縁体であり、化学組成から混合原子価化合物 (V⁴⁺:V⁵⁺=1:1) である。CsV₂O₅は α' -NaV₂O₅, μ LiV₂O₅ と異なり、V の原子価によって酸素配 位が異なる。V⁵⁺は4配位、V⁴⁺は5配位となり、容易に区別することができる。CsV₂O₅の結 晶構造も、層状構造であり、V⁴⁺O₅とV⁵⁺O₄が稜または角共有により形成される層状構造の間 に、Cs⁺が挿入されている(図11)。構造的にV⁴⁺O₅-V⁴⁺O₅が角共有して2量体を形成してい ると考えられる。帯磁率はおよそ90K で最大値をとり、低温においてはゼロに向かって減少 し、20K以下ではわずかに増加する。この帯磁率はS = 1/2の2量体モデルに良く合い、J = 146($\Delta = 146$ K), g = 1.8 と見積もられた[29]。また、⁵¹V-NMR の実験からもスピン1 重項基底状態 が確認され、1/T₁からも $\Delta \sim 160$ K と見積もられた[40]。この物質は、構造上、一連の AV_2O_5 物質群の中で、唯一 V⁵⁺が4配位をとっており、また V⁴⁺O₅の稜共有の相互作用のみが支配的 と考えることができる物質である。このことより、酸化バナジウムにおける Square Pyramidal の、角共有と稜共有の磁気相互作用の違いを、比較検討するための標準となりうる。

• V

Cs



図 12. CsV₂O₅の帯磁率温度依存性[29]。低温での増 加分(キュリー項)を差し引いたものを示す。 実線 は、 *S* = 1/2 dimer モデルの理論曲線を示す。 挿入図は、生データを示す。

 CsV_2O_5

図 11. CsV₂O₅の結晶構造。上段は単斜晶 a-b 面に、下段 は a-c 面に投影した構造を示す。それぞれ、V⁴⁺O₅:灰色, V⁵⁺O₄:白色を表す。

特集

以上、 AV_2O_5 (A = Li, Na, Cs, Mg, Ca)は、 VO_5 の結合様式により、いろいろな構造をとり、 それに伴い多様な物性を示す(下表)。これらの化合物の共通の特徴は 5 配位(Square Pyramidal)の V のネットワークにある。これら Square Pyramidal は、物質によって微妙に歪ん でいて、構造と磁気相互作用の関連性を考察する上での格好の物質群である。特に、 α -NaV₂O₅ における相転移は、電荷・スピン・格子にかかわる新しい特異な相転移として注目をあびてい る。 α -NaV₂O₅、 μ LiV₂O₅においては、大型の単結晶育成にも成功しており、さらなる詳細な 研究が望まれる。今後は、 α -NaV₂O₅の相転移と β - $A_{0.33}V_2O_5$ の相転移との関連についても研 究していきたいと考えている。

	構造	$J/k_{\rm B}({\rm K})$	Δ(K)	V ⁴⁺ O5の結合様式
α' -NaV ₂ O ₅	梯子(1 次元!?)	560	114	
γ-LiV₂O5	1 次元	308		稜と角
(ジグザ	グ鎖 or 2 本の 1 次元	鎖)		
CaV_2O_5	梯子	?	~600	稜と角
MgV_2O_5	梯子	?	~20	稜と角
CsV_2O_5	dimer	146	~160	稜

この研究は、多くの方々との協力のもとに行われています。単結晶 X 線回折測定において は、千葉大 澤研究室、東大物性研 藤井研究室、中性子非弾性散乱測定については、東大物 性研中性子散乱施設、NMR 測定においては、東大物性研安岡研究室および千葉大 大濱哲夫 氏、光電子分光測定においては、東大理学部の藤森研究室、高磁場下での磁化測定において は、東大物性研 後藤研究室、 µ SR の測定においてはコロンビア大 植村研究室との共同研 究であります。ここにあらためて感謝します。また、紙面の都合上、触れることができなか った、その他多くの共同研究者にも感謝します。

参考文献

- [1] A. Carpy and J. Galy: Acta Crystallogr. Sect. **B31** (1975) 1481.
- [2] A. Carpy, A. Casalot, M. Pouchard, J. Galy and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 5 (1972) 229.
- [3] K. Ogawa, M. Onoda and H. Nagasawa: J. Phys. Soc. Jpn 55 (1986) 2129.
- [4] F. Mila, P. Millet and J. Bonvoisin, Phys. Rev. B 54 (1996) 11925
- [5] M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn 65 (1996) 1178.
- [6] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yoshihama, M. Nishi, K. Kakurai, M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn 66 (1997) 326.
- [7] T. Yoshihama, M. Nishi, K. Kakurai, Y. Fujii, M. Isobe and Y. Ueda, Physica B 234-236 (1997)

539.

- [8] T. Ohama, M. Isobe, H. Yasuoka and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn 66 (1997) 545.
- [9] M. Isobe, C. Kagami and Y. Ueda, J. Crystal Growth 181 (1997) 314.
- [10] K. Takehana et al., unpublished data.
- [11] W. Schnelle et al., Phys. Rev. B 59 (1999) 73.
- [12] P. Fertey et al., Phys. Rev. B 57 (1998) 13698.
- [13] D. K. Powell et al., Phys. Rev. B 58 (1998) R2937.; J. Hemberger et al., Europhys. Lett. 42 (1998) 661.
- [14] A. N. Vasil'ev, V. V. Pryadun, D. I. Khmoskii, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, M. Isobe and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1949.
- [15] T. Yoshihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, Y. Fujii, M. Isobe C. Kagami and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 744.
- [16]H. G. von Schnering et al., A. Kristallogr. 213 (1998) 246.; A. Meetsma et al., Acta Crystallogr.
 Sect C54 (1998) 1558.; H. Smolinski et al., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5164.
- [17] K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe and Y. Ueda, J. Electr. Spectrosc. Relat.
 Phenom. 92 (1998) 87.; K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe and Y. Ueda, Phys. Rev.
 Lett. 80 (1998) 3121.; K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe, Y. Ueda, T. Tohyama and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 803.
- [18] K. Ohwada et al., J. Phys. Soc. Jpn 69 (2000) 639.; Y. Fujii et al., private communication.
- [19] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe and Y. Ueda, Phys. Rev. B 59 (1999) 3299.
- [20] 例えば N. Katoh et al., Phys. Rev. B **59** (1999) R12723.; J. Riera et al., B **59** (1999) 2667.; S. Nishimoto et al., J. Phys. Soc. Jpn **67** (1998) 4010.
- [21] J. Ludecke et al., Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 3633.; S. van Saalen and J. Ludecke, Europhys. Lett. 49 (2000) 250.; J.L. de Boer et al., Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 3962.
- [22] 例えば S. I. Smirnov et al., Phys. Rev. B **59** (1999) 14546.; M. N. Popova et al., J Exp Theor Phys **88** (1999) 1186.; Nojiri et al., J. Phys. Soc. Jpn **69** (2000) in press.
- [23]H. Seo and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn 67 (1998) 2602.; M. V. Mostovoy and D. I. Khomski, Solid State Commun. 113 (2000) 159.
- [24] M. Isobe and Y. Ueda, J. Alloys and Compounds 262-263 (1997) 180.
- [25] L M. Lohmann et al., Phys. Rev. B 61 (2000) 9523.
- [26] L. Colonescu et al., J. Cryst. Growth 210 (2000) 646.
- [27] S. Atzkern et al., Phys. Rev. B 61 (2000) in press.
- [28] H. Yamada and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn 68 (1999) 2735.; M. Isobe and Y. Ueda, Molecular Crystals and Liquid Crystals (2000) in press.
- [29] M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn 65 (1996) 3142.
- [30] H. Fjiwara, H. Yasuoka, M. Isobe, Y. Ueda and S. Maegawa, Phys. Rev. B 55 (1997) R11945.
- [31] Y. J. Uemura et al., unpublished data.

- [32] M. Isobe and Y. Ueda, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 1719.
- [33] H. Iwase, M. Isobe, Y. Ueda and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Jpn 65 (1996) 2397.
- [34] M. Troyer et al., Phys. Rev. B 50 (1994) 13515.
- [35] T. Onoda and N. Nishiguchi, J. Solid State Chem. 127 (1996) 359.
- [36] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn 66 (1997) 3008.
- [37] M. Isobe and Y. Ueda, J. Magn. Magn. Mater. 177-181 (1998) 671.
- [38] M. Isobe, Y. Ueda, K. Takizawa and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 755.
- [39] T. Mori et al., unpublished data.
- [40] Y. Itoh et al., unpublished data.