スキッテルダイト化合物の高圧合成と物性

High-Pressure Synthesis and Physical Properties of Skutterudite Compounds

関根 ちひろ

城谷 一民

Chihiro SEKINE

Ichimin SHIROTANI

Skutterudite compounds have recently attracted much attention from the viewpoint of both their potential as improved thermoelectric materials and their variety of electrical and magnetic properties, including exotic superconductivity, quadrupole ordering and anomalous metal-insulator transition. High-pressure synthesis is a powerful technique to prepare skutterudite compounds. In this article, the high-pressure synthesis of skutterudite compounds and their physical properties are reviewed.

[high-pressure synthesis, thermoelectric material, superconductivity, metal-insulator transition]

1. はじめに

工業用材料あるいは基礎科学的な研究対象として、これまで多くの物質が合成されてきた。それに伴い試料作成技術も飛躍的に進歩し、これまで合成が困難であった物質も合成できるようになってきた。高圧合成法は、ダイヤモンド、黒リンなど常圧では合成が困難な物質を合成できる強力な試料作成手段の一つである。高温超伝導体の分野などでも広く材料開発に利用されており、常圧下では得られない新規な結晶構造を有する高性能材料を合成しうる方法として注目されている。スキッテルダイト化合物は熱電変換材料への応用が期待されている物質であるが、さらに近年、異方的超伝導、四極子転移、重い電子系の振舞、非フェルミ液体的振舞、金属-絶縁体転移などの強相関電子系物質に特有の異常物性を示すことが明らかとなり、固体物理学研究者の注目を集めている物質でもある。

スキッテルダイト化合物は CoAs_3 など天然に産するコバルト鉱石の中に発見された化合物である。スキッテルダイトという名前はこの鉱石を産するノルウェーの地名に由来している。スキッテルダイト化合物には CoAs_3 等の二元系の非充填スキッテルダイト化合物の他に三元系の充填スキッテルダイト化合物が存在することが知られている[1]。一般形はそれぞれ、 TX_3 , RT_4X_{12} ($\text{R} =$ 希土類金属、 $\text{T} = \text{Co}$, Fe , Ru , Os 等の遷移金属、 $\text{X} = \text{P}$, As , Sb のプニクトゲン元素)と表される。 R , T , X の各元素の組み合わせによって、100 種類以上のスキッテルダイト化合物が考えられ、実際、多くの化合物の合成が報告されている。しかし、試料作成が非常に困難なため、一部の化合物を除いて詳しい物性測定はほとんど行われていない。

スキッテルダイト化合物は従来、フラックス法による単結晶育成や常圧合成後にホットプレスによって焼結体とする方法で作成されてきた。しかし、これらの方法では、大型単結晶や純良な単一相を得ることは極めて困難であった。そこで、我々は数 GPa の固体圧を利用する高温高圧合成法を用いてスキッテルダイト化合物の合成を試みた。その結果、新物質を含む多くのスキッテルダイト化合物の単一相の合成に成功した。本稿では我々が行ってきた高圧下でのスキッテルダイト化合物の試料合成方法とその特異な物性について紹介する。

スキッテルダイト化合物は従来、フラックス法による単結晶育成や常圧合成後にホットプレスによって焼結体とする方法で作成されてきた。しかし、これらの方法では、大型単結晶や純良な単一相を得ることは極めて困難であった。そこで、我々は数 GPa の固体圧を利用する高温高圧合成法を用いてスキッテルダイト化合物の合成を試みた。その結果、新物質を含む多くのスキッテルダイト化合物の単一相の合成に成功した。本稿では我々が行ってきた高圧下でのスキッテルダイト化合物の試料合成方法とその特異な物性について紹介する。

2. 結晶構造

Fig.1 (a), (b) に充填スキッテルダイト化合物の結

Fig. 1. Crystal structure of filled skutterudite compound (RT_4X_{12}).

晶構造($LaFe_4P_{12}$ 型、一般形 RT_4X_{12})を示す[1]。結晶構造は体心立方晶系で、空間群は $Im-3$ (No. 204) である。体心の位置に希土類金属(R)、 $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ の位置に遷移金属(T)が入り、6つのX原子がT原子を取り囲み、少し歪んだ正八面体を作っている (Fig.1 (a))。Fig.1 (b)はT原子の作る単純立方の副格子が見やすいように、 $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ だけ移動させた単位胞である。最隣接X原子4つが共有結合性の強い正方形のリングを形成し、この正方形リングがT原子からなる単純立方の副格子8つのうち6つに、方向を変えて位置し、残る2つにR原子が位置している。このR原子が抜けた結晶構造が非充填スカッテルダイト型構造($CoAs_3$ 型、一般形 TX_3)である。また、希土類原子Rに注目すると、12個のプニクトゲン原子Xからなる3次元ネットワークの大きな空隙(“かご”)の中に充填されている。この“かご”の中に充填された希土類原子Rの4f電子軌道とネットワークのプニクトゲン原子Xのp電子の混成効果の強さの変化がこの物質系の示す多彩な異

Fig. 2. A wedge-type cubic-anvil high pressure device.

常物性の原因であると考えられている。さらに“かご”の骨格が大きい $X = Sb$ の系では、内包されたR原子が“かご”の中でランダムな振動(“ラットリング”)を起こし、格子熱伝導率を著しく小さくしていると考えられている[2]。この小さな熱伝導率は熱電変換材料への応用には必須な性質である。

3. 高圧合成

従来、スカッテルダイト化合物の合成にはリン化物ではスズフラックス法、アンチモン化物ではアンチモン自己フラックス法が用いられてきた。しかし、合成には一ヶ月近くの長時間を要し、しかも、1 mm以下の小さな試料しか得られないという欠点がある。高圧合成法の利点は短時間で大きな焼結体が得られることである。さらに、常圧では合成不可能な物質も高圧相をクエンチさせることによって合成できる可能性がある。実際、我々はこれまでに合成の報告がない多くの充填スカッテルダイト構造を持つ新物質を合成している。

高圧合成実験には東京大学物性研究所に設置されている斜面駆動式キュービックアンビル型高圧発生装置(700 ton プレス)を用いた (Fig.2)。キュービックアンビル装置には上下ステージに各3個のタングステンカーバイド製アンビルが取り付けられている。上側ステージは固定されており、下側ステージが油圧により上昇し、試料の入ったキューブを加圧する。その際、アンビルは浅いV字形の溝をスライドし、6方向すべてのアンビル面からほぼ等しい力を加えることができる。アンビルトップの先端面積は $16 \times 16\text{ mm}^2$ であり、約 60 mm^3 の試料を 6.5

Fig. 3. Lower stage and three anvils.

GPa までの圧力で高温高压処理できる。Fig.3 に下側ステージに取り付けられた 3 個のアンビルの写真を示す。圧力校正にはビスマス (I-II 転移、2.55 GPa)、タリウム (II-III 転移 3.67 GPa) を圧力定点として用いた。Fig.4 に高压合成用パーツの構成図を示す。圧力媒体には一辺 21 mm のパイロフィライトキューブを用いた。パイロフィライトは含有する水分を飛ばすために、電気炉を用いて 500°C で 30 分程度加熱処理したものを使用している。高温発生には円筒形のグラファイトに電流を流して発熱させる電流加熱法を用いている。グラファイトヒーターには 2 つのアンビル面から鉄製のリングとモリブデンのディスクを通して電流を流す。これらのアンビルは加熱を防ぐため水冷されている。試料部分の温度測定には R 熱電対を用い、別の 2 つのアンビルを電極としている。グラファイトヒーターの内側に BN の試料カプセルが入る。

充填スクッテルダイト化合物の合成には各元素の粉末を出発物質として用い、圧力 4 GPa、温度 850 ~ 1100°C、保持時間 30 ~ 120 分の後急冷した。試料は直径 3 mm 長さ 8 mm 程度の円柱状の焼結体として得られる。回収した試料は EPMA 及び粉末 X 線回折実験を行い同定している。合成例として Fig.5 に新物質 $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ の粉末 X 線回折パターンを示す [3]。観測されたすべてのピークにスクッテルダイト構造の指数を付けることができ、不純物相は観測されていない。この化合物はスズフラックス法等で合成された報告はなく、高压下でのみ合成可能な物質と考えられる。

Fig. 4. Schematic illustration of the sample assembly for high-pressure synthesis.

4. スクッテルダイト化合物の物性

4.1 熱電特性

最近、スクッテルダイト構造を持つ化合物が新しい熱電材料として注目されている。二元系のアンチモン化合物 CoSb_3 , RhSb_3 , IrSb_3 は特有のバンド構造をもつ p 型半導体であり、熱電応用にとって望ましい電気特性を示す [4]。特に正孔移動度が室温で 2000 ~ 8000 cm^2/Vs と大きい [5]。しかし、格子の熱伝導率が高すぎるのが問題である。3 つの化合物の中では CoSb_3 の格子熱伝導率が最も低く室温で約 0.1 W/cmK である [2]。現在、最良の熱電材料として知られている Bi_2Te_3 系材料に比べると 7 ~ 8 倍高い。無次元性能指数 ZT はたかだか 0.5 である。従って、格子熱伝導率をいかに下げるかが重要な課題である。

Slack が主張するように究極の熱電材料は、電気

Fig. 5. X-ray diffraction profile of $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ prepared at 1100°C and 4 GPa.

は結晶のように伝えるが、熱はガラスのようにしか伝えない材料である[6]。優れた熱電材料の条件の多く満足する材料系は CoSb_3 の単位格子の中に希土類元素を充填した、 $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ 、 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ などの充填スキテルダイト化合物である[2]。これらの化合物の格子熱伝導率は希土類の“ラットリング効果”[2]によって CoSb_3 の約 1/5 以下に低減できる。これらの化合物の高温での無次元性能指数 ZT の値は 800 K で 1 程度であり、これまで知られているもっとも高い値に匹敵する[2]。

このように熱電材料への応用を目指したスキテルダイト化合物の研究はアンチモン化合物を中心に精力的に行われている。しかし、充填スキテルダイト構造を持つリン化合物は試料作成の困難さから、ほとんど熱電特性が調べられていなかった。我々は充填スキテルダイトリン化合物 $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{CeOs}_4\text{P}_{12}$ を高压下で合成し、熱電特性を評価した。その結果、 $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{CeOs}_4\text{P}_{12}$ はともに p 型半導体であり、 $\text{CeOs}_4\text{P}_{12}$ の出力因子は実用レベルの $10^{-3} (\text{W} / \text{m K}^2)$ を超えることがわかった[7]。しかし、熱伝導率が高いため性能指数は小さな値となっている。希土類サイトの置換等による最適化を行い、熱伝導率を低下させることが今後の課題である。

4.2 超伝導

Meisner による $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の超伝導の報告以来[8]、充填スキテルダイト構造を持つ新超伝導体の探索が行われ、これまでに、10 種類の超伝導体が報告されている。Table 1 に各化合物の超伝導転移温度(T_c)を示す。 $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ はスキテルダイト化合物の中で最も高い T_c を示す[9]。Pr を含む超伝導体は 3 つ知られているが、特に $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は

Fig. 6. Power factor S^2/ρ as a function of temperature for $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ and $\text{CeOs}_4\text{P}_{12}$, where S is the Seebeck coefficient, ρ is the electrical resistivity.

Pr 化合物で初めての重い電子系超伝導体であり、複数の超伝導相を有する非 BCS 型の超伝導体であることが示唆され、その起源に興味を持たれている[10, 11]。 $\text{YFe}_4\text{P}_{12}$ は我々が初めて高压下において合成に成功した新物質である[12]。

Table 1. Filled skutterudite compounds which show superconductivity. T_c is superconductivity transition temperature.

Name	T_c (K)	References
$\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$	4.1	[8][13][14]
$\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$	7.2	[8][13][15][16]
$\text{LaOs}_4\text{P}_{12}$	1.8	[13][15]
$\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$	10.3	[9][16][17]
$\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$	3.58	[16][18]
$\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$	0.74	[19]
$\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$	2.4	[9]
$\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$	1.1	[18]
$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$	1.85	[10][11][19]
$\text{YFe}_4\text{P}_{12}$	5.5	[12]

Fig. 7. Normalized electrical resistivity ρ/ρ_{300K} vs temperature for $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.

4.3 金属－絶縁体転移

充填スクッテルダイト化合物で金属－絶縁体転移を示すものは $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ と $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ が知られている。Fig.7 に $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗の温度依存性を示す。室温から温度低下とともに電気抵抗は金属的に減少するが、60 K 付近で金属－絶縁体転移が観測される[20]。転移温度($T_{MI} = 62$ K)で比熱には二次転移と思われる大きな異常が観測されているが、帯磁率には顕著な異常は観測されない[21]。また、磁場中比熱測定から転移温度は 12 T まで磁場依存性がないことが確認されている[21]。これらの実験結果はこの金属－絶縁体転移は磁気転移によるものではないことを示唆している。そこで、金属－絶縁体転移に伴う構造変化の有無をしらべるため、単結晶試料を用いた電子線回折、詳細な X 線回折実験を行った。その結果、転移温度以下で超格子反射が観測された[22]。超格子反射は(h, k, l) ($h+k+l = \text{奇数}$)の場所に観測され、ユニットセルが体心立方(BCC)から単純立方(SC)になっていると考えられる。低温相の空間群は超格子反射の強度が小さいため同じ $m-3$ 対称性を持つ、 $\text{Pm}-3$ であると予想される。Harima によるバンド計算によると $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の主要なフェルミ面は P 原子の p 軌道からなる 1 枚だけであり、ほとんどサイコロ型をしている[23]。体積はちょうどブリルアンゾーンの半分にあたり (1, 0, 0) 方向へのネスティングを起こせばユニットセルは BCC から SC へと変わる。このようなフェルミ面の不安定さと超格子反射の観測から $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の金属－絶縁体転移はフェルミ面のネスティング (例えば、電荷密度波(CDW)) が起源と考えられる。しかし、ほと

Fig. 8. Electrical resistivity ρ vs temperature for $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$.

んど同じバンド構造を持つと考えられる $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ では金属－絶縁体転移は起らないことから Pr の 4f 電子が転移に関与している可能性もある。

同様の金属－絶縁体転移は $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ でも観測されている(Fig.8)[24]。しかし、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ とは対照的に帯磁率に顕著な異常が見られる。さらに、転移の詳細な磁場依存性を調べたところ、この金属－絶縁体転移は連続する二つの転移によって二段階で起こることがわかった[25, 26]。Fig.9 に磁場中比熱の結果を示す。零磁場での 1 つのピークは磁場中で二つのピークにはっきりと分裂している。帯磁率の測定から Sm イオンの価数は 3 価($4f^5, J = 5/2$)に近く磁気エントロピーは転移温度でほぼ、 $R\ln 4$ に達する、このことから結晶場基底状態は 4 重項 Γ_8 と考えられる。この 4 重項 Γ_8 は磁気的自由度及び軌道

Fig. 9. Specific heat of $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ at zero field and 9 T.

Fig. 10. Temperature dependence of magnetization at various fields.

の自由度を持っているため、この化合物の連続する 2 つの転移は CeB_6 で見られるような反強四極子転移、反強磁性転移である可能性が高い[27]。我々は、さらに $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ の 2 つの転移を詳しく調べるため 30 T までの磁場-温度相図を調べた。Fig.10 に各磁場における磁化の温度依存性を示す。磁化の温度微分が極小、極大を示す温度をそれぞれ、 T_Q , T_N とした。磁化は T_Q 以下で顕著な上昇を示す。このような振舞は反強四極子転移を示す物質に共通の特徴である[28]。一方、 T_N 以下では磁化は減少し、この転移が反強磁性転移であることを示唆する。Fig.11 に種々の物理量から決定した T_Q , T_N の磁場依存性を示す。 T_Q は磁場増加とともに高温側にシフトするが 20 T 付近からあまり変化しなくなる。このことから、より強磁場では T_Q は低温側にシフトすることが予想され、 CeB_6 , TmTe , PrSb_3 等で見られる「リエントラント」な振る舞い[28]を示すと思われる。Fig.11 で I 相は常磁性金属相、II 相は反強四極子秩序状態で部分的にギャップが形成された状態、III 相は完全にギャップが開いた反強磁性絶縁体相であると考えられる。今後は各相の構造変化の有無、電気的、磁氣的性質などを詳細に調べるため、放射光を用いた X 線回折実験、中性子散乱実験などを予定している。

Fig. 11. H-T phase diagram deduced from anomalies of resistivity, magnetization, thermal expansion coefficient and specific heat.

5. おわりに

スクッテルダイト化合物の高温高压合成法による試料作製技術といくつかの化合物の物性を紹介してきた。測定に用いた試料は、放射光を用いた X 線回折実験、電子線回折実験を除いて高压下で合成した多結晶試料である。しかし、中性子散乱、超音波実験などを行うには大型の単結晶が不可欠となる。そこで我々は高压下における大型単結晶育成も試みている。試料容積の制限と合成条件を決定するのが困難であるため、現在のところ CoP_3 などいくつかの化合物に限られてはいるが単結晶の育成に成功している[29]。

高压高温を安定に長時間保持する技術、圧媒体、試料カプセルに使用する材料の開発など技術的に解決しなければならない問題も多いが、高压合成法は強力な試料作成技術の 1 つである。今後、こうした手法が一般的になり、試料合成の困難さから研究の遅れていた化合物や新物質が次々と合成されることを期待する。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は、科学研究費：平成 13 年度萌芽研究、” 高压下におけるスクッテルド鉱

型化合物の大型単結晶育成と異常な電子物性”, 科学研究費: 平成14, 15年度基盤研究(C), “充填スクッテルダイト型化合物における金属-絶縁体転移の機構解明” 及び科学研究費: 平成14~16年度基盤研究(A), “重希土類で置換した新スクッテルド鉱型化合物の高圧合成と特異な物性” の援助を受けた。ここに感謝の意を表します。

この研究は多くの方々との共同研究である。東京大学物性研究所における研究遂行にご協力頂いた八木健彦先生に深く感謝いたします。産業技術総合研究所の李哲虎博士には、高圧下の単結晶育成と熱電特性評価に関してお世話になりました。また、本研究の遂行には研究室の学生諸君の協力が不可欠であった。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] W. Jeitschko, D. Braun: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Chem.*, **33**, 3401 (1977).
- [2] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams: *Science*, **272**, 1325 (1996).
- [3] C. Sekine, H. Saito, T. Uchiumi, A. Sakai, I. Shirotni: *Solid State Commun.*, **106**, 441 (1998).
- [4] D.J. Singh, W.E. Pickett: *Phys. Rev. B*, **50**, 11235 (1994).
- [5] D.T. Morelli, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen, C. Uher: *Phys. Rev. B*, **51**, 9622 (1995).
- [6] G.A. Slack: in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. D.M. Rowe (Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1995), Chap. 34.
- [7] C. Sekine, K. Akita, N. Yanase, I. Shirotni, I. Inagawa, C.H. Lee: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3326 (2001).
- [8] G.P. Meisner: *Physica*, **108B**, 763 (1984).
- [9] I. Shirotni, T. Uchiumi, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kanoda, S. Todo, T. Yagi: *Phys. Rev. B*, **56**, 7866 (1997).
- [10] E.D. Bauer, A. Slebarski, E.J. Freeman, N.A. Frederick, B.J. Taylor, C. Sirvent, M.B. Maple: *Physica B*, **312-313**, 230 (2002).
- [11] E.D. Bauer, N.A. Frederick, P.-C. Ho, V.S. Zapf, M.B. Maple: *Phys. Rev. B*, **65**, 100506 (2002).
- [12] I. Shirotni, Y. Shimaya, K. Kihou, C. Sekine, N. Takeda, M. Ishikawa, T. Yagi: *J. Phys.: Condensed Matter*, in press.
- [13] L.E. DeLong, G.P. Meisner: *Solid State Commun.*, **53**, 119 (1985).
- [14] M.S. Torikachvili, J.W. Chen, Y. Dalichaouch, R.P. Guertin, M.W. McElfresh, C. Rossel, M.B. Maple, G.P. Meisner: *Phys. Rev. B*, **36**, 8660 (1987).
- [15] I. Shirotni, T. Adachi, K. Tachi, S. Todo, K. Nozawa, T. Yagi, M. Kinoshita: *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 211 (1996).
- [16] T. Uchiumi, I. Shirotni, C. Sekine, S. Todo, T. Yagi, Y. Nakazawa, K. Kanoda: *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 689 (1999).
- [17] I. Shirotni, K. Ohno, C. Sekine, T. Yagi, T. Kawakami, T. Nakanishi, H. Takahashi, J. Tang, A. Matsushita, T. Matsumoto: *Physica B*, **281&282**, 1021 (2000).
- [18] N. Takeda, M. Ishikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 868 (2000).
- [19] H. Sugawara, S. Osaki, S.R. Saha, Y. Aoki, H. Sato, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, H. Harima, K. Oikawa: *Phys. Rev. B*, **66**, 220504 (2002).
- [20] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotni, T. Yagi: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3218 (1997).
- [21] C. Sekine, T. Inaba, I. Shirotni, M. Yokoyama, H. Amitsuka, T. Sakakibara: *Physica B*, **281&282**, 303 (2000).
- [22] C.H. Lee, H. Matsuhata, A. Yamamoto, T. Ohta, H. Takazawa, K. Ueno, C. Sekine, I. Shirotni, T. Hirayama: *J. Phys.: Condensed Matter*, **13**, L45 (2001).
- [23] H. Harima, K. Takegahara: *Physica B*, **312-313**, 843 (2002).
- [24] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotni, T. Yagi: in *Science and Technology of High Pressure, Proc. the Int. Conf. on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-17)*, eds. M.H. Manghnani, W.J. Nellis, M.F. Nicol (Universities Press, Hyderabad, India, 2000), pp. 826-829.
- [25] K. Matsuhira, Y. Hinatsu, C. Sekine, T. Togashi, H. Maki, I. Shirotni, H. Kitazawa, T. Takamasu, G. Kido, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, Suppl., 237 (2002).
- [26] C. Sekine, I. Shirotni, K. Matsuhira, P. Haen, S. De Brion, G. Chouteau, H. Suzuki, H. Kitazawa, *Acta Physica Polonica B*, **34**, 983 (2003).
- [27] J.M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii, T. Kasuya: *J. Magn. Magn. Mater.*, **47&48**, 145 (1985).
- [28] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki, Y. Onuki, Z. Kletowski, T. Matsumura, T. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, Suppl. A, 25 (2000).
- [29] 特願 2001- 60186.

[2003 年 3 月 27 日受理]