特集 —— 圧力誘起超伝導の温故知新 ——

有機超伝導体の圧力効果の過去，現在，未来

Past, Present, and Future Pressure Effect on Organic Superconductors

谷口 弘三

Hiromi TANIGUCHI

In this article, history, recent development, future perspective of pressure effect on organic superconductors were reviewed. After describing how the organic superconductor was born, pressure-temperature phase diagrams of two representing organic superconductors were introduced. Next we present several examples of various type of the phase diagrams of the organic superconductors that were recently discovered or attracted. Finally, possible strategies for the development of the novel superconductors are mentioned.

[organic superconductor, pressure effect, phase diagram, material development]

1. はじめに

圧力印加は，周知の通り，固体の電子状態を制御し得る最も有効な手法の一つである。電子状態制御法のもう一方の代表格であるキャリアドープとは異なり，この手法は，どのような物質系にも容易に適用できる。しかし，これが最も効果的である物質系を一つ挙げるとすれば，有機導体が挙げられるかもしれない。それは，有機導体結晶が，弱い分子間相互作用によって凝縮した系であり，弱い圧力であってもその相互作用を効果的に制御し，劇的な物性変化を引き起こし得るからである。実際，有機超伝導体の研究では，その出発点（すなわち初めての有機超伝導体の発見）から，圧力印加が利用された。また，しばらくして電子相関の重要性が認識された状況下においても，圧力印加は，広範に渡ってその議論に利用された。さらに，近年の新規有機超伝導体も圧力下で発見されることが多い。このように，有機超伝導体においては，過去と現在において，圧力効果が最も頻繁に利用されていると言える。また，未来においても，このような圧力印加の重要性は不変であろう。本稿では，有機超伝導体と圧力効果の謂わば必要不可欠の関係に焦点をあて，有機超伝導体の開発の歴史を概観し，次いで近年の圧力誘起有

機超伝導体の紹介，さらに，有機超伝導体の圧力効果の未来についての私説を述べたい。本稿では，便宜上，有機超伝導体が開発，もしくは再注目された年を基準にし，2000年代前半より以前のものを「過去の有機超伝導体」，それ以降のものを「現在の有機超伝導体」とすることにした。

2. 有機超伝導体の圧力効果の過去

2.1 有機超伝導体の開発の歴史

1980年に，Jeromeらは， $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ という物質を加圧することによって，スピン密度波（SDW）絶縁体を金属化し，低温で超伝導を観測した[1]。これが，有機超伝導体研究の出発点である。また，同時に，これは有機超伝導体と圧力効果の初めての出会いであった。ただし，この成果は，赤松，井口，松永による有機半導体（臭素ドープしたペリレン）の発見[2]と，有機金属（TTF-TCNQ）の発見[3,4]といった「有機物に電気を流そうとする研究」における重要な節目を経て生まれたものである。有機超伝導体の発見後，物質開発は加速度を増したが，その中で，BEDT-TTF分子からなる有機伝導体が登場した。この分子からなる錯体は，擬1次元系であるTTF-TCNQや $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ での場合

とは異なり、擬二次元電子系を持つことがわかり[5]、数々の安定な有機金属が開発された。この状況が幸いし、この分子を用いた多くの有機超伝導体が見出されることとなった。特に、1988年に森(初果)、斉藤らの研究により、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂で転移温度が10 Kに到達したことは特筆に値する[6]。その直後、アメリカのグループによって、この物質と類似の結晶構造を持ち、より高い転移温度を持つ有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂Y] (Y = Br, Cl) が開発された[7]。これらの BEDT-TTF 塩は、擬二次元強相関電子系として統一的に議論されることとなった[8]。

2.2 代表的有機超伝導体の相図

以上のような有機超伝導体の開発の歴史を通して、現在では、100 種類以上の有機超伝導体が開発されている。有機物における超伝導の物理に対する興味は、これまでは主に、TMTSF 系と κ -BEDT-TTF 系に注がれてきた。これらの相図を Fig. 1 に示す。(a)の相図では、TMTTF からなる塩の電子状態も

併せて取り入れ、統一的な相図を示した。TMTSF 系の相図は、絶縁相の中に様々な磁気秩序相を持つのが特徴的である。これは、圧力印加による次元性の増加と電子相関の減少という二つの効果が織り成した結果であろう。一方、(b)の κ -BEDT-TTF 系の相図では、反強磁性絶縁相と超伝導相が1次転移を介して近接している。この転移は、2次元 Mott 転移であると考えられており、高温側には金属—絶縁体転移の臨界終点が存在する[14]。両塩の異なる点は、電子系の次元性であるが、共通点としては、分子とアニオンが2:1の組成である点(2:1塩と呼ばれる)、1分子あたり0.5個のホールが注入されている点、程度の差はあれ分子のダイマー構造を持つ点、圧力誘起の絶縁体—金属転移を起こす点、超伝導が磁気秩序相に隣接している点などが挙げられる。TMTSF 系の相図は、1次元系における次元性と電子相関の圧力制御の例として、 κ -BEDT-TTF 系の相図は、2次元系における電子相関の圧力制御の例として、強相関電子系の中で重要な位置を占めている。

Fig. 1. (Color online) Pressure-temperature phase diagrams of two representing organic superconductors. The phase diagram of TMTTF and TMTSF salts (a) consists of paramagnetic non-metallic (PNM), charge-ordered (CO), antiferromagnetic (AF), spin-Peierls (SP), spin density wave (SDW), paramagnetic metallic (PM) and superconducting (SC) phases [9,10,11], while that of κ -(BEDT-TTF)₂X salts (b) consists of paramagnetic insulating (PI), AF, PNM, PM, SC phases [8,12,13]. T* line is considered to be the boundary between bad metal (PM-I) and good metal (PM-II).

Fig. 2. (a) Pressure-temperature phase diagram of β'' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ salt. There are metallic (M), insulating (I), antiferromagnetic insulating (AFI) and superconducting (S) phases. T_N of antiferromagnetic transition is also plotted for 0 and 1.5 GPa. (b) The resistivity of β'' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ salt as functions of temperature and pressure. The applied pressures are 0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 6.5, 6.75, 7.0, 7.2, 7.5, 7.75, 8.1 and 9.0 GPa. These figures are referred from Ref. [15].

3. 有機超伝導の圧力効果の現在：様々な温度—圧力相図を持つ有機超伝導体

前述したように、TMTSF 系と κ -BEDT-TTF 系が、最も研究の進んだ有機超伝導体の代表格であるが、物質開発の観点では、得られた新たな有機超伝導体がいずれの系と共通の物理を持つのかどうかに興味のあるところである。実際、異なる物質系であっても、同様の相図を持つ有機超伝導体も存在する。一方で、これらと異なる相図を持つ有機超伝導体も数多く開発されている。この章では、そのような有機超伝導体の中で、最近注目を浴びているものを紹介する。

3.1 極端に高い圧力によって誘起される有機超伝導

2003 年、筆者らは、常温常圧において高抵抗状態（約 50 Ω cm）にある有機半導体（活性化エネルギー：約 0.1 eV） β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ に、8 GPa 級の超高圧を印加することによって、この物質の金属化に成功した。金属化すると同時に、電荷移動錯体としては最高の転移温度（ $T_c = 14.2$ K）を持つ超伝導が出現した[15]。Fig. 2 に、圧力—温度相図(a)と電気抵抗の振る舞いの圧力変化(b)を示した。この物質は、常圧で反強磁性体であるが、この相図では、常圧のネール温度と圧力下 μ SR で得られた 1.5 GPa でのネール温度も示してある[16]。出発状態が反強磁性絶縁体であることは κ -BEDT-TTF 系と共通であるが、超伝導が出現する圧力域は、両者で全く異なる。実際、この超伝導の臨界圧力は、電荷移動錯体においては最高圧となっている。他にも κ -BEDT-TTF 系と異なる点としては、常圧での理論予測によれば、この物質は 1 次元性が強いこと[17]、また理論予測されたフェルミ面の圧力発展は、 κ -BEDT-TTF 系の場合とは大きく異なること[18]、反強磁性相内に磁気構造の異なる相が存在している可能性[16,19]などが挙げられる。

この超伝導は、有機物では初めてキュービックアンビルを用いて見出された。その後、このようなキュービックアンビルを用いた超高静水圧の手法は、複数の研究グループによって精力的に展開され、有機伝導体における極端に高い圧力域での物性研究を加速させることとなった[20,21]。

Fig. 3. (Color online) (a) Pressure-temperature phase diagram of κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$, which consists of metallic (Fermi liquid), Mott insulating (spin liquid), superconducting phases. This figure is referred from Ref. [22]. (b) Spatial arrangement of molecules and inter-dimer transfer integral of κ -(BEDT-TTF) system.

3.2 磁気秩序のない常磁性絶縁相に隣接する有機超伝導

κ -BEDT-TTF 系物質の超伝導体の中で、近年、ひととき注目を集めている物質が存在する。それは、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ という物質である。その圧力-温度相図を Fig. 3 に示す[22]。この物質も常圧では半導体的であるが、低温の絶縁相は、極低温まで磁気秩序を示さず、常磁性状態のままであることが知られている。このように超伝導が磁気秩序相に隣接していないことが、他の κ -BEDT-TTF 系とは異なる点である。

一般に κ -BEDT-TTF 系では、Fig. 3 の下図で示したように BEDT-TTF のダイマー構造が見られるが、ダイマー間の移動積分 (t , t') を眺めたとき、系は異方性三角格子と見なせる。 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ は、 κ -BEDT-TTF 系の中で、この異方性が最も小さく、純三角格子に近い移動積分を持つ。このような場合、局在した電荷のスピンの間にはフラ

Fig. 4. Pressure-temperature phase diagram for the $P2_1/m$ EtMt $_3$ P[Pd(dmit) $_2$] $_2$ salt consists of higher-temperature insulating (IH), lower-temperature insulating (IL), metallic (M), and superconducting (SC) phases. A and B denote critical points. This figure is referred from Ref. [26].

ストレーションの効果が現れると期待され、この効果により、この物質では、磁気秩序を示さずに「スピン液体状態」が形成されていると考えられている[23]。このような状態に隣接する超伝導が、他の反強磁性相に隣接する超伝導と質的に異なるのかどうかの議論が展開中である。

3.3 2次元スピンギャップに隣接する有機超伝導

2次元ダイマー系有機伝導体における局在状態での基底状態としては、反強磁性状態、スピン液体状態、電荷分離の状態などが知られている。前者二つの例は、すでに紹介した。もう一つの基底状態に valence bond order と呼ばれる状態にある有機物が最近見出された[24]。この状態では、分子のダイマー上に1つの電荷を持つという状態を保ったまま、ダイマーが対を作りスピンギャップ状態を形成するというものである。ここでも、スピンのフラストレーションの効果が重要であり、反強磁性秩序を避けてこのような状態をとると考えられている[25]。この状態が見出された物質は、EtMt $_3$ P[Pd(dmit) $_2$] $_2$ ($P2_1/m$)という物質である。(ただし、同一組成の他系があるため空間群も示してある。)この物質では、[EtMt $_3$ P] $^+$ という1価のカチオンによって、Pd(dmit) $_2$ という分子に0.5個の電子が注入されている。また、結晶内で分子のダイマー構造を持つため、電子とホールの違いはあるものの、ダイマーあたりスピン1/2の2次元三角格子系である

Fig. 5. (Color online) (a) Pressure-temperature phase diagram of κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$, which consists of metallic (M) and superconducting (S) phases where the onsets of resistive (black symbols) and inductive (brown symbols) transitions are shown. FL and NFL stand for Fermi-liquid and non-Fermi-liquid states. (b) Temperature dependence of in-plane resistance after subtracting residual resistance, R_0 , in logarithmic scales. Gray dashed lines represent T -linear and T -squared dependences. (c) Pressure dependence of the power, n , in $R(T) = R_0 + AT^n$, where A is a constant.

という点では、 κ -BEDT-TTF 系と同じ状況にある。圧力-温度相図を Fig. 4 に示す[26]。この特異な絶縁相に圧力を印加したとき、超伝導が出現する[26]。この相図は、RVB (resonating valence bond) 理論に基づくドーピングされた Mott 絶縁体の相図と類似していることが指摘されている[25,26]。ただし、RVB の理論相図[27]におけるドーピングというパラメーターが、今回の物質では圧力に置き換わっている。この物質は、銅酸化物超伝導体で展開された強相関理論が適用できるモデル物質となるかもしれない。

3.4 1/2 からずれたバンド充填を持つ有機超伝導

今まで紹介してきた BEDT-TTF 塩は、すべて分子のダイマー構造を持つため、厳密に 1/2 の充填バンドを持ち、もし、電子相関効果が強ければ電荷は局在する。超伝導は、バンド充填を 1/2 に保ったまま、圧力によって電子相関効果を抑制することによって出現していた。ところが、 κ -型の BEDT-TTF 塩の中で、これとは異なる特徴を持つ物質が存在する。それは、 κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ と κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.78}$ Cl $_8$ という不定比組成を持つ

塩である[28,29]。もし、Hg の組成が 3 ならば、アニオン全体の価数は -2 となり、バンド充填はこれまでの物質同様 1/2 となるはずであるが、実際には 3 からわずかにずれている。この 3 からの欠損分がバンド充填 1/2 へのキャリアードープと考えるならば、HgBr 塩で約 10%、HgCl 塩で約 20% のホールドーピングがなされていることになる[28,29]。また、これらの塩の電子相関は強いと考えられているので、Mott 絶縁体へのドーピング系と見なせ、銅酸化物超伝導体との比較の意味でも大変興味深い。

κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ の圧力-温度相図を Fig. 5a に示す[28]。この物質は、常圧超伝導体であるが、圧力印加とともに、転移温度が上昇し、ピークを持ったあと減少に転じる。(筆者らは以前の論文[28]では、電気抵抗測定により超伝導の双こぶ構造を報告していたが、圧力下交流磁化率測定の結果、高圧相の超伝導相はバルクでないことがわかり、図のようなドーム型の超伝導相図が結論づけられる。)このような転移温度の圧力依存性は、有機超伝導体、特に常圧超伝導体では類を見ない特徴である。また、電気抵抗の低温での振舞いも異常である。他の κ -BEDT-TTF 系では、絶縁相に隣接する金属相は、電気抵抗の温度のべきが 2 であるフェルミ流体的であるのに対し、この系では図の(b)と(c)で示したように低圧相での 1 から出発し、高圧相で 2 に変化している[28]。このべき 1 の金属相は、無機物質ではしばしば見られ、非フェルミ流体として議論されているが、有機超伝導体では初めての例である。このように、この有機超伝導体の相図や物性は、他の有機超伝導体とは似ておらず、むしろ希土類系の量子臨界点近傍物質などと共通の物理を持つ可能性がある。

3.5 電荷秩序状態に隣接する有機超伝導

これまでダイマー系物質の超伝導を紹介してきたが、もちろん、ダイマー構造を持たない有機超伝導体も数多く存在する。2:1 塩の場合、ダイマー構造を持たなければ、バンド充填は 1/4 になるので、基本的には金属状態が安定化されるはずである。しかし、有機超伝導体はバンド幅が狭く、長距離クーロン斥力が絶縁化をもたらす場合が数多く見受けられる。このような場合、電荷があるサイトとないサイトに分かれ、電荷秩序状態を形成するが、近年、この状態に隣接する超伝導も見出されている。この例は複数存在するので、紙面の都合上、詳しくは割愛するが、

簡単に紹介しよう。一つ目の例として、森（初果）らによって提唱された θ -型 BEDT-TTF 塩の相図である[30]。そこでは、結晶内分子の二面体角に対して、様々な物質の電子状態が整理されてある。この系に属する θ -(BEDT-TTF)₂I₃ という物質は超伝導を示すが、この超伝導体に近い二面体角を持つ塩 (θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ など) は電荷秩序状態を示す。この系では、二面体角の変化に対して超伝導と電荷秩序状態が隣接している。二つ目の例として、西川らによって明らかにされた β'' -(DODHT)₂PF₆ の相図が挙げられる[31]。この物質は、常圧で電荷秩序を示し絶縁体であるが、この絶縁体状態を圧力印加により抑制すると、1.5 GPa 付近から超伝導が現れる。三つ目の例は、山本らによって包括的に議論された β'' -BEDT-TTF 塩の相図である[32]。彼らは、この系に属する様々な物質において、振動分光を用いて分子上の時間平均価数を決定した。圧力を印加する（もしくは物質を変える）ことによって、この時間平均価数が変化し、これが均一になる（つまり金属状態になる）直前に、超伝導が出現することを明らかにしている。以上のように、電荷秩序状態と隣接する有機超伝導は、近年の重要な研究テーマとなっている。

4. 有機超伝導体の圧力効果の未来

4.1 新たな有機超伝導体を目指して

これまで紹介してきたように、有機超伝導体を分類する場合には、その超伝導がどのような相図を持つのかという点を重要視するべきであろう。これは、もちろん、有機物に限ったことではない。その意味で、今後、質的に新しい有機超伝導の出現を狙うとすれば、第一には、超伝導が、これまでにない電子相に隣接している例を探すべきであろう。一つの極端な例としては、絶縁相に隣接していない有機超伝導体の実現が挙げられる。これまで紹介してきたように、有機超伝導体では、必ずといっていいほど超伝導と絶縁相の隣接が見られる。もし、超高压下で十分に金属化し、そのような金属相で超伝導が見出されたならば新たな発見となるであろう。

一方、これまでの知見を基に、たとえ類似の相図や類似の物理を有したとしても、より高い転移温度を持つ有機超伝導体を目指す努力も必要である。一般に、超伝導の転移温度は系のエネルギースケールに比例すると考えられている。したがって、高い超

伝導を目指す場合には、大きなバンド幅を持ち且つそれを凌駕するクーロン斥力を持つ有機絶縁体を、なんらかの方法で金属化するという方針が魅力的である。この意味では、場合によっては 1:1 塩の有機物質も研究の候補となるかもしれない。ここでも、超高压印加の手法は、有機物質の高い圧縮率と相まって、重要な手法となるであろう。

4.2 有機導体のさらなる圧力効果

有機導体が圧力に敏感であるため、この分野では、圧力下物性探索だけでなく、圧力印加の技術開発も進んでいる。例えば、高性能圧力媒体（ダフニー 7373 [33], ダフニー 7474 [34]), 固体エポキシを圧媒体に用いた一軸圧縮法[35], 引っ張り環境下での抵抗測定[36], Si 基盤貼り付け法による負の圧力効果[37]などが挙げられる。これらは、有機物質の高圧縮性や静水圧の必要性が、無機物質に比べて大きいという環境が生んだものである。実際、この分野では、圧力発生能力は他と比して劣るピストンシリンダー型装置が、最も頻繁に利用されている。ここでは、静水圧性を高めるために圧媒体としてダフニーオイルが使用されている。一方、無機物で展開されているような超高压印加の手法は、上で示した例などがあるものの限定的である。キュービックアンビルだけでなく、ブリッジマンアンビルやダイヤモンドアンビルなどを利用した物性研究のさらなる展開が必要かもしれない。

また、無機物質では例があるが有機導体では例がない圧力下実験の例として、圧力下における結晶育成が挙げられる。現在、筆者らは、この手法の開発に取り組んでおり、Fig. 6 に示したように、ある種

Fig. 6. (Color online) Single crystals of β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ) grown under high pressures of 0.36 and 0.51 GPa.

の有機導体の圧力下結晶育成に成功している。これは、大型のピストンシリンダー装置を用いて、原料を溶かした溶液に圧力を印加することにより結晶を析出させるというものである。ただし、残念ながら、現時点で成功した物質は、超伝導体でもなく、新規物質でもない。筆者らは、この手法をさらに発展させ、結晶構造を能動的に制御したり、常圧合成では得られない高充填構造の物質を開発したりすることができれば、この分野に新たな展開がもたらされと期待している。

5. おわりに

本稿では、有機物質の圧力効果に焦点をあて、様々な有機超伝導体の圧力-温度相図や物性を紹介してきた。有機伝導体では、一般には分子軌道間のエネルギー差がバンド幅より大きく、そのため最上位の分子軌道 (HOMO や LUMO) の寄与のみを考えれば良いため、内包する物理は単純なはずである。実際、金属相のフェルミ面は比較的単純である。にもかかわらず、次元性、電子相関、フラストレーション、ときにはバンド充填率などの変化により、様々な基底状態、特に様々なタイプの絶縁体相が見出されてきた。有機導体の超伝導は、このような様々な絶縁体相に隣接しているわけである。

このような多くの知見が得られた背景には、物質開発と圧力下物性測定これまでの努力があることは言うまでもないが、この系は、我々のような低温物性の研究者では把握しきれないほどの物質の広がりを持っており、まだまだ隠された宝物が圧力下に潜んでいる可能性が高い。この意味で、物質開発と圧力下物性探索の両輪の良好な連動が、他の物質系に比べてはるかに重要である。また、圧力下結晶育成のような化学的手法と物理学的手法を組み合わせた新たな研究手法の展開も必要かもしれない。圧力下における有機物質のポテンシャルの高さは、まだまだ未知数であると期待したい。

謝 辞

ここで紹介した研究結果の一部は、辺土正人 (琉球大学)、上床美也 (東大物性研)、毛利信男 (放送大学)、佐藤一彦 (埼玉大学) 諸氏との共同研究により得られたものである。また元及び現埼玉大学大学院生である宮下将、内山賢一、永井卓也、奥畑貴

博、片山和弘、小松宏彰、天川智之諸氏に感謝したい。川相義高 (埼玉大学)、石井康之 (理研)、河本充司 (北大) 諸氏との有益な議論にも感謝したい。なお、本研究の一部は、科学研究費補助金新学術領域研究 (No. 21110505) の支援を受けている。

参考文献

- [1] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard: *J. Phys. Lett.*, **41**, L95 (Paris, 1980).
- [2] H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga: *Nature*, **173**, 168 (1954).
- [3] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger: *Solid State Commun.*, **12**, 1125 (1973).
- [4] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein: *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
- [5] G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi, H. Inokuchi: *Solid State Commun.*, **42**, 557 (1982).
- [6] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka: *Chem. Lett.*, **17**, 55 (1988).
- [7] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vadervoorst, J.M. Thompson, D. Stupka, D. Jung, M.-H. Whangbo: *Inorg. Chem.*, **29**, 2555 (1990).
- [8] K. Kanoda: *Hyperfine Interact.*, **104**, 235 (1997).
- [9] M. Dumm, A. Loidl, B.W. Fravel, K.P. Starkey, L.K. Montgomery, M. Dressel: *Phys. Rev. B*, **61**, 511 (2000).
- [10] W. Yu, F. Zhang, F. Zamborsky, B. Alavi, A. Baur, C.A. Merlic, S.E. Brown: *Phys. Rev. B*, **70**, 121101 (2004).
- [11] D. Jaccard, H. Wilhelm, D. Jerome, J. Moser, C. Carce, J.M. Fabre: *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, L89 (2001).
- [12] J. Muller, M. Lang, F. Steglich, J.A. Schlueter, A.M. Kini, T. Sasaki: *Phys. Rev. B*, **65**, 144521 (2002).
- [13] K. Kanoda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 051007 (2006).
- [14] F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, K. Kanoda: *Phys. Rev. B*, **69**, 64511 (2004).
- [15] H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo, Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 468 (2003).
- [16] K. Satoh, H. Taniguchi: unpublished.
- [17] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro: *Chem. Lett.*, 89 (1986).
- [18] T. Miyazaki, H. Kino: *Phys. Rev. B*, **68**, 220511

- (2003).
- [19] Y. Eto, A. Kawamoto: Phys. Rev. B, **81**, 020512(R) (2010).
- [20] K. Murata, S. Kagoshima, S. Yasuzuka, H. Yoshino, R. Kondo: J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 051015 (2006).
- [21] S. Yasuzuka, K. Murata: Sci. Technol. Adv. Mater., **10**, 024307 (2009).
- [22] Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, G. Saito: Phys. Rev. Lett., **95**, 177001 (2005).
- [23] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito: Phys. Rev. Lett., **91**, 107001 (2003).
- [24] M. Tamura, A. Nakao, R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 093701 (2006).
- [25] M. Tamura, R. Kato: Sci. Technol. Adv. Mater., **10**, 024304 (2009).
- [26] Y. Ishii, M. Tamura, R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 33704 (2007).
- [27] N. Nagaosa, P.A. Lee: Phys. Rev. B, **45**, 966 (1992).
- [28] H. Taniguchi, T. Okuhata, T. Nagai, K. Satoh, N. Mori, Y. Shimizu, M. Hedo, Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 113709 (2007).
- [29] H. Taniguchi, T. Okuhata, T. Nagai, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, M. Hedo, Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn., **76**, Suppl. A, 168 (2007).
- [30] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori: Phys. Rev. B, **57**, 12023 (1998).
- [31] H. Nishikawa, Y. Sato, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J. Yamada, H. Oshio, R. Kondo, S. Kagoshima: Phys. Rev. B, **72**, 52510 (2005).
- [32] T. Yamamoto, H.M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S.S. Turner, P. Day: Phys. Rev. B, **77**, 205120 (2008).
- [33] K. Murata, H. Yoshino, H.O. Yadav, Y. Honda, N. Shirakawa: Rev. Sci. Instrum., **68**, 2490 (1997).
- [34] K. Muratra, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, S. Aoyama: Rev. Sci. Instrum., **79**, 085101 (2008).
- [35] M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima: Rev. Sci. Instrum., **71**, 176 (2000).
- [36] T. Yamamoto, R. Kato, H.M. Yamamoto, A. Fukaya, K. Yamasawa, I. Takahashi, H. Akutsu, A. Akutsu-Sato, P. Day: Rev. Sci. Instrum., **78**, 083906 (2007).
- [37] Y. Kawasugi, H.M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, R. Kato: Appl. Phys. Lett., **92**, 243508 (2008).
- [2009年12月31日受付, 2010年2月17日受理]

© 2010 日本高圧力学会