特集 —— マルチアンビル型高圧装置を用いた新物質探索 ——

希土類ホウ化物の高圧合成

High-Pressure Synthesis of Rare-Earth Borides

伊賀 文俊

Fumitoshi IGA

In this article, recent advances in the fundamental and applied high-pressure synthesis of rare-earth borides, especially RB_{12} , were reviewed. High-pressure equipment using the Walker module has been first introduced to Ibaraki University. It seems very convenient for primary users of high-pressure synthesis to use the equipment. We expect novel materials which have exotic physical properties.

[Walker Module, high-pressure synthesis, rare-earth borides, Kondo insulator, metal-insulator transition, X-ray diffraction]

1. はじめに

1.1 素人の挑戦 —Walker module を用いた高圧合成の取り組みへ—

はっきり言って、私は高圧合成に関しては駆け出しの素人であると言ってよい。そのような私でも、新物質開発に高圧高温下での合成が極めて有用という認識は、スクッテルダイト化合物の高圧合成の成功と目覚ましい研究成果[1]を目の当たりにして以来、ずっと持っており、自分のメインテーマである希土類ホウ化物の物性開拓に応用してみたいとかねがね思っていたところである。その思いから、高圧の専門家でもないにもかかわらず、高圧合成による新規の希土類ホウ化物開発を少しずつ続け、昨年ようやく自前の高圧合成装置を茨城大学の自研究室に導入することができた。今回の特集号に果たしてどれだけの有用な情報提供ができるか些か心もとないが、日本では初めてのドイツ製 Walker module の導入による高圧合成装置の稼働という思いがけない幸運な立場に立つことができた。この装置自身は、ハンブルグの放射光施設 DESY にある装置とほぼ同じスペックである。導入前後に DESY の西山 宣正 氏から多くのアドバイスを受けられたおかげで、比較的早く稼働に至ったと言える。深く感謝し

たい。この小文では、いろいろな新規希土類ホウ化物の開発とその物性紹介に触れつつ、この装置の立ち上げと現状について可能な範囲での情報提供を行いたい。

私自身ずっと、希土類ホウ化物や超伝導酸化物の合成などに携わってきた。強相関電子系の分野では特に近藤絶縁体 YbB_{12} の単結晶育成の成功、その物性測定、強磁場・超高圧力下での磁化や電気抵抗など極限環境下測定や高分解能光電子分光に取り組み、現在も研究を続けている[2-5]。一般の希土類 12 ホウ化物を調べると、原子番号 70 の ^{70}Yb 以外の磁性金属元素では、 ^{65}Tb , ^{66}Dy , ^{67}Ho , ^{68}Er , ^{69}Tm で化合物を作ることが知られ、いずれも RKKY 型相互作用という間接型交換相互作用起源の反強磁性金属として振る舞う[6]。Table 1 にこれらの化合物の磁気的性質をまとめた。 ^{71}Lu は非磁性であり、磁氣的相互作用を持たないが、0.4 K で超伝導を示す[7]。

YbB_{12} では RKKY 相互作用は弱く、1 K 程度で反強磁性秩序形成が期待されたが、電子相関由来の近藤効果による相互作用も同時に強く働くため、反強磁性相互作用に打ち勝ち、実際、50 mK の低温でも常磁性の状態を保つ。通常、近藤効果が強い化合物の場合 (YbB_{12} ではその相互作用の目安となる近

Table 1. Antiferromagnetic ordering temperature of rare earth dodecaborides.

R	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Magnetic properties $T_N(K)$ Ordering temperature	Antiferromagnet (AFM) 22.1	AFM 16.4	AFM 7.4	AFM 6.7	AFM 3.3	Kondo insulator Kondo temperature $T_K=240\text{ K}$ Energy gap $E_G=200\text{ K}$

藤温度は約 200 K と大きい), 重い電子と呼ばれる伝導電子バンドの有効質量が重くなる (または重いフェルミ粒子, Heavy Fermions) が, まれにエネルギーギャップが発生し, 伝導や比熱等で半導体的に振る舞うものがある。このような物質は, 近藤絶縁体, または近藤半導体と呼ばれている[8]。YbB₁₂ 以外では, 価数揺動系であるが同じく半導体になる SmB₆ も近藤半導体に分類されており, 磁場や圧力で半導体金属転移 (MIT) を起こし, 反強磁性秩序 (SmB₆: 10 GPa で MIT と共に転移温度 $T_N = 10\text{ K}$ で発生[9]) や超伝導転移 (YbB₁₂: 190 GPa で MIT 後, 転移温度 $T_C = 0.8\text{ K}$ で発生[10]) を示すなど極めて興味深い現象が見つかった。このような現象は価数揺動または近藤効果を示す希土類元素特有のもので, Yb や Sm 以外では, Ce 系が重い電子や価数揺動, 超伝導を示す物質が多く知られている。また近年, Pr 系では電荷多極子の秩序化や, それらが超伝導に関与する可能性が指摘されるなど, 軽希土類にも多くの興味深い現象が出現することが期待されている。希土類 12 ホウ化物はこの軽希土類による合成が困難であるので, その合成に成功すれば, どのような物性が出現するか, 非常に興味深い。CeB₁₂ と PrB₁₂ が現在のターゲット物質である。高圧合成でなければこれらの物質の合成は不可能であろう。問題は, どこまで圧力をかければこの物質が合成できるかという見通しが, まだ確定していないことである。おそらく, 50 GPa レベルは必要と考えられるが, 今回の Walker module タイプの高圧発生装置では今のところ 20~30 GPa が発生圧力としては限界である (工夫次第ではもう少し上限が上がるという報告もある[11])。

1.2 希土類ホウ化物の高圧合成

希土類ホウ化物 RB_n は極めて硬い物質であり, 扱いが難しいと考えられている。例えば, RB₆ の体積弾性率は 100~200 GPa と硬い。しかし, 単純立方格子構造のため単結晶の劈開性が良く, きれいな

表面を破断等を出しやすいという面では扱いやすいとも言える。この硬さは, おそらくはホウ素のカゴ状構造の極めて高い安定性に起因すると思われる。しかし, この硬さは高圧合成でイオン半径の大きな希土類をホウ素のかご中に押し込もうとする時には, かなり手強い障壁になることが予想される。また, 高圧合成でまずでき上がるのは多結晶状態であり, 粒界部分のところでかなりの硬い構造を取り得ることも経験上わかっている。RB₁₂ に関して詳細な計算があるかは定かではないが, 現実には常圧下では RB₁₂ は TbB₁₂ から LuB₁₂ までのいわゆる重希土類化合物でしか合成に成功していない。希土類イオンはランタノイド収縮により重い元素ほどイオン半径が小さくなっていく (Tb³⁺ で 1.09 Å, Lu³⁺ では 0.99 Å, Ce³⁺ は 1.18 Å)。ホウ素間の結合力が強く, この距離をそう簡単に変えられないためであろうが, 高圧力をかけると希土類イオンの方が一時的に縮んでホウ素 24 個からなるかごの中に準安定的に押し込めることは可能であろう。実際 Cannon らの報告によれば, GdB₁₂ の合成に 6.6 GPa, 2,400°C の温度で成功しており, この結果を我々は追認している。なお GdB₁₂ は X 線回折による格子定数評価以外に物性報告はない[12]。

2. GdB₁₂ と SmB₁₂ の合成と物性

—広島大及び愛媛大での RB₁₂ 合成と物性—

Cannon たちの用いた 6.6 GPa という圧力は, 当時私には途方もなく高圧に思え, Gd でさえこの状況なら, 重い電子系の Ce の場合, どれだけ高圧をかければ実現し得るのか見当もつかなかった。この頃は希土類充填スクッテルダイト化合物とその物質開発が盛んであり, この時の高圧合成による新規スクッテルダイト化合物の開発は, たかだか 3~5 GPa 程度で行われていた。従って, ホウ化物に関してはとてつもなくチャレンジングだと思えたが, まずは広島大の工学研究科山中研に協力をいただき,

Fig. 1. (Color online) Photograph of surface analysis of GdB_{12} by EPMA.

5～10 GPa の高圧力で GdB_{12} 合成の追試と SmB_{12} 新規化合物の合成に挑んだ。高圧合成により得られた GdB_{12} 試料の X 線回折により、報告されている UB_{12} 型の回折パターンは確認できた。さらに、試料の一様性を調べるために電子線マイクロアナライザー (EPMA) による表面分析を行った。2 次電子像による面分析結果を Fig. 1 に示す。図の左側では黒く、右側では緑または青い白部分は多結晶試料表面に生じた穴と見られ、ほぼ全体的に一様に GdB_{12} ができていることが確かめられた。

広島大の高圧装置は、当初は (100) 押しのキュービックアンビル装置を用いた川井式 6-8 タイプの加圧方式であった。やがて装置に改良が加えられ、(111) 押しの川井式 6-8 タイプに仕様が変更となり、最大発生圧力は 15 GPa となった。既に (100) 押しの装置で、 GdB_{12} の合成には成功 (～10 GPa, 1500°C, 1 時間保持) していたが、 SmB_{12} は全く合成が進まなかった。(111) 押しの川井式 6-8 タイプで再び、 SmB_{12} の合成に挑んだ。この時は試料を囲む内蓋近傍に SmB_{12} がわずかにできていることを、EPMA を用いた面分析 (Fig. 2) により確認できた。サイズは長さ 400 μm 、断面 50–100 μm 四方程度であることを顕微鏡写真撮影などで確認した。EPMA の面分析では Sm と B の比がほぼ 1 : 12 であることを突き止めていたが、結晶構造は不明であった。 SmB_{12} の結晶構造の確認は、SPring-8 の BL02-B2 での粉末 X 線解析により行い、 UB_{12} 型面心立方構造であることがわかった。 SmB_{12} 、 GdB_{12} も含め、 TbB_{12} から LuB_{12} までの UB_{12} 型面心立方構造であることがわかり、格子定数も GdB_{12} , 7.523 Å, SmB_{12} で 7.541 Å と確定することができた。また、 SmB_{12} に関しては物材機構の遊佐 斉 氏

Fig. 2. (Color online) Photograph of surface analysis of SmB_{12} by EPMA.

Fig. 3. (Color online) Resistivity of RB_{12} . They show small peaks below T_N by forming of super-zone gap.

に DAC を用いた 100 GPa 以上の超高压力下におけるレーザー加熱による合成実験も行っていただいた。DAC 方式でも SmB_{12} の存在がわずかながら確認でき、格子定数も川井型で合成したものとはほぼ一致した。条件を整えれば、他の希土類での更なる合成の可能性を確認できたのは今後の研究にとっても光明である。

GdB_{12} と SmB_{12} の他の物性測定に関して少し触れる。 GdB_{12} は若干酸化物が混じっていることが、EPMA などであっており、これが電気抵抗での残留抵抗に寄与していると思われる。これは BN カプセルの封入時の問題である。また SmB_{12} に関しては不純物として出発原料である SmB_6 が含まれているため、その半導体としての振る舞いが電気抵抗

測定時にも当初見えていた。不純物を取り除き、長さ 200 μm 程度に削り出した試料において、他の RB_{12} と同様の金属的振る舞いが観測された (Fig. 3)。測定は 20 μm 径の金線による 4 端子法で PPMS による AC 測定で行った。 RB_{12} はバンド計算の予想 [13] から希土類が 3 価のイオンでは 1 価金属、2 価のイオンでは半導体もしくは半金属状態になるとされる。

格子定数の希土類依存性と、磁性などの評価から、これまで知られている RB_{12} は全て 3 価であることがわかっている。従って、格子定数の変化から、Gd, Sm 共に 3 価であることが予想された。電気抵抗の結果から、 GdB_{12} は反強磁性転移点 $T_N = 38$ K, SmB_{12} は $T_{N1} = 17$ K, $T_{N2} = 9$ K と 2 回逐次転移することがわかったが、いずれも転移点以下で電気抵抗が上昇するという他の RB_{12} と同様の振る舞いが見えた。この振る舞いは反強磁性転移に伴うフェルミ面上のスーパーゾーンギャップ形成によるものであろうと解釈される。Gd や Sm が RB_{12} の中で 3 価であるかどうかは、磁化測定や比熱でのエントロピー評価からも確認されるべきである。 GdB_{12} に関しては、東大物性研の強磁場磁化の測定により、飽和磁化が予想値の $7 \mu_B$ に達すること (Fig. 4)、比熱の磁気エントロピーが 3 価イオンの寄与による $R \ln 8$ (J K mol^{-1}) に達することから確かめられた。 SmB_{12} は磁気モーメントが小さいため、SQUID 磁束計でも磁化率の温度変化をこの体積サイズで求めることはできなかった。

SmB_{12} の大型多結晶試料の合成には、愛媛大学の地球深部ダイナミクスセンター (GRC) に当時おられた西山氏 (現在ドイツの DESY 主任研究員) に協力をいただいた。当時、私は広島大から茨城大に移ったばかりで、しかも東日本大震災の直後のことであった。研究環境を整備、立ち上げながら、新しい研究テーマとして、高圧合成へのチャレンジを開始した。GRC の 3,000 ton プレス (Fig. 5) を用い、最大 20 GPa, 温度 1500 $^{\circ}\text{C}$, 1 時間保持の条件で 1 mm 径 $\times$ 1 mm 長の試料合成に挑み、ほぼ全て SmB_{12} に合成することに成功した。重さにして約 7 mg, SQUID 磁化測定には十分な量であった。キュリー定数の評価から、3 価のイオン状態であることをしっかりと確かめることができた。また比熱測定にも十分な量であったので、比熱の磁気エントロピーを評価したところ、 $R \ln 4$ の 70% が $T_{N1} = 17$ K で開放されていた。これにより、Sm は 4 重項基底

Fig. 4. (Color online) Magnetization process of GdB_{12} . Saturated moment reaches to the value expected from free trivalent ion state.

状態と考えられ、立方対称結晶場から予想される既約表現は G_8 と思われた。この状態は電気四極子の自由度も持つため、多極子の寄与が SmB_{12} で存在し、2 つの逐次転移にも関係している可能性を示した。

その後、SPRING-8 の BL04 において、高圧プレス (SPEED Mark II) を用いた更なる高圧合成を行う機会を得た (Fig. 6)。このときは NdB_{12} の合成に挑み、50 GPa もの加圧ができたため、この合成にも成功した。この格子定数は Fig. 7 から予想された外挿値 ($a = 7.56$ Å) と概ね一致しており、依然として立方晶 UB_{12} 型構造を取っていることがわかった。今後はこれを $\text{R} = \text{Pr, Ce}$ の試料合成に展開させて行く予定である。

3. Walker Module 型高圧発生装置導入

高圧合成を行う機会は物質合成を生業としている者としても、早々機会を得ることは少ないというのが正直これまでの研究ペースでの感想である。もっと多くの合成を行うには、一番手っ取り早いのは自分で装置を立ち上げることであり、当然であるが、まだ高圧技術のノウハウを持っていない自分にそれ

Fig. 5. (Color online) 3,000 ton press in Ehime University, GRC.

Fig. 6. (Color online) Speed MkII in BL04 line in SPring-8 with author.

Fig. 7. Lattices parameters of RB_{12} . Typical behavior of Lanthanoid contraction is seen in this series.

が直ちに可能とは思えなかった。いろいろな研究者と知り合うにつれ、なかなか新規参入は難しいなという思いも強くなって行った。それでも、新規物質の合成というのは魅力であり、そのための大型予算確保のために申請を続けていたところ、2014年に大学の施設整備費で文科省に申請していた高圧合成装置が補正予算措置により手にすることができることとなった。仕様策定、入札を経て、何の因果か、西山氏が DESY で稼働させている装置と同型の装置を導入することができた。ドイツ製品であり、海外調達であることで、メンテナンスの点での心配は少々あったが、西山氏がスーパーバイザーとして協力してくれるということになり、素人集団でも高圧装置を手にしさえすれば、何とか研究環境を整備し、高圧合成の研究を始めることができることを示す良い機会となると思われた。約1年をかけて、学内の重点研究プロジェクトにも選定していただき、理学部の物理以外にも化学の無機、有機の合成研究者、火山や隕石などの研究をしている地球環境の研究者も巻き込んで高圧合成チームを結成した。

導入した装置は最大荷重 1,000 ton, Max Vogenreiter 社 (ドイツ) 製で、総重量 8 ton 近くもあった (Fig. 8)。当時茨城大は理学部 G 棟の改修工事をすませたばかりであったが、この装置を導入するための耐加重工事が急遽必要であった。以下にこの装置の詳細を述べる。

3.1 試料構成

この装置の大きな特徴は、Walker module という Fig. 9 のような 1 段目の加圧用アンビルを用いていることである。加圧用の油圧ラム (オレンジ色部分)

Fig. 8. (Color online) Appearance photo of 1,000 ton press equipment by Max Voggenreiter co.

Fig. 9. (Color online) External appearance of Walker module set inside the cylinder.

Fig. 10. (Color online) Second-stage anvils enclosed by epoxy plates. This photo is taken after pressurizing and heating.

Fig. 11. Pressure medium of MgO-octahedron.

Fig. 12. (Color online) Set up of MgO-medium for the second-stage anvils. Spacers used by pyrophyllite and balsa wood pieces are seen around MgO octahedron and on the anvils. Thermocouple of W-Re alloys were used.

Fig. 13. Inner structure of a MgO medium in temperature calibration.

は上方にあり、これを用いてお釜の蓋を押す方式である。一見ピストンシリンダー方式に似ているが、このアンビルは釜の中で、上下に3つつおかれ、さらに2段目加圧には通常の川井式6-8タイプと同じで(111)方向への荷重を行う (Fig. 10)。西山氏によれば、これで20 GPa 超の圧力発生は可能であると言う。我々は、そこへ行く前にまず Fig. 11 のような試料の加圧媒体、酸化マグネシウム MgO の8面体を準備することから始めることとした。なお MgO には硬度を増すため、若干 Cr や Co が混ぜられることがあり、我々は加工しやすい Cr 入りを用いた。この MgO の八面体の正三角形の辺の長さを OCT と呼ぶ。MgO の8面体は12 mm と14 mm のものとの2種類用意した。これを直接押すのが2段目の8個の超硬タングステンカーバイド (WC) 製アンビルである。それぞれの WC アンビルの角を5 mm と7 mm の辺の長さ (TEL : triangle edge length) を持つ正三角形にカットして、8つの角を利用して真ん中に MgO の八面体がかかるようにする。この間にはスペーサーのパイロフェライトとバルサ材が Fig. 12 のような配置で付けられる。組み合わせは TEL 7/OCT 14 と TEL 5/OCT 12 となる。この MgO の1つの面から反対側の1つの面に円柱状の穴を超硬ドリルの使用でくりぬく。なお、温度校正時の配置となるが、MgO の8面体圧媒体を第2段 WC アンビルに対してセットしたときの内部構造を Fig. 13 に示す。

加圧下で加熱するため、金属部品とヒーターが必要であるがそれは Mo と LaCrO₃ という化合物を用いている。10 GPa までならカーボンでも良いがそれ以上ではダイヤモンドに変わるため、我々の高圧合成実験にはカーボンヒーターは不向きである。モリブデン Mo の棒、Mo の箔、LaCrO₃ ヒーターに100 A 以上の DC 電流を流し、ジュール熱で加熱すると2,000°C 以上の加熱が可能である。このヒーターの内側に断熱材の MgO を使い、Fig. 11 のようにさらに試料用容器の窒化ホウ素 BN を用いる。希土類ホウ化物の容器に、金属はホウ素との反応が起こるため使えず、BN というのはほとんど唯一の選択肢である。この中に RB₆ と反応用ホウ素 B の粉末混合物を封じる。

最初に装置の立ち上げとしてこれらのサイズのパーツを準備し、圧力校正と、温度の校正を行うことが必要である。ここでも GRC 関係者の指導を仰ぐことができたのは幸いであった。

3.2 圧力校正

荷重に対し、実際それぞれの OCT 12/TEL 5, OCT 14/TEL 7 でどれだけ圧力が発生するかを知る必要がある。圧力標準物質として、10 GPa 以下では通常 Bi の転移点 (室温で、2.55 GPa (I-II 相転移), 4.1 GPa (III-IV 相転移), 5.7 GPa (IV-V 相転移), 7.7 GPa (V-VII 相転移) など) を用いるが、10 GPa 以上を目指す我々は ZnS (15.5 GPa), ZnTe (9.5 GPa, 12.9 GPa) の圧力誘起非金属金属転移点を用いた。校正作業は、常温での高圧力下の電気抵抗測定である。これらの圧力校正物質の塊を1 mm 程度の大きさの塊に砕いて、Fig. 11 と同様の配置だが BN ヒーターは用いず中に入れて、その上下にそれらへの通電用に、長い Mo 線を用いる。電気抵抗測定により、Fig. 14 のような2次関数的圧力校正曲線を得ることができた。

3.3 温度校正

加圧下で、加熱用 DC 電源 (TAKASAGO, ZX-1600L) を用いて、LaCrO₃ ヒーターに通電し、ヒーターの抵抗値をモニターしつつ、ジュール熱 (Watt 単位) をかけて行き、W-Re (3%-20%) の熱電対出力を測定、それを温度に換算して加熱 (ワット) に対する温度曲線 (Fig. 15) を作成した。

この方式の加熱曲線は何度か調べたが、時々再現性がおかしい場合もあり、加圧下での加熱には、まだしっかりしたノウハウの確立が必要と言う感触である。

4. おわりに—実際の研究への応用—

取り敢えずおおよその加圧、加熱が実施でき、これらの校正作業を2種類の加圧媒体で再現性もある程度確認できたので、これから本格的な合成実験を開始することができる状況にはなった。重点研究プロジェクトもあるので、茨城大学の理学系研究者に、高圧高温環境を利用して様々な物質合成や、地球環境内部を再現できたことで地球科学分野との共同研究も推進して、学際領域の研究を進めて行こうと考えている。もちろん作製した物質は、近隣には中性子やミュオン、放射光を利用できる大型研究施設 JAEA の J-PARC や KEK の PF (Photon Factory) で測定を行う。このような地の利を利用した研究体制と、高圧研究の合体した拠点形成が私の目指す到達点である。それまでには茨城大学の関係者の協力

Fig. 14. (Color online) Example of pressure calibration curves. Relation between oil-pressure and expected pressure values in the sample cell.

Fig. 15. (Color online) Example of heat calibration curves. Right axis shows electrical resistivity of the LaCrO_3 heater around sample, BN capsule and MgO sleeves. Maximum temperature of 2000°C can be realized.

もさることながら、全国におられる高圧合成研究者との情報交換、共有などが大事と考えている。これらがスムーズに行けば、私のような素人でも、高圧研究に参入することは思っているほど難しくなくなるものと期待している。

謝 辞

本論文を執筆するに際し、以下の様々な関係者の協力の下でこの研究が進められていることに深く謝意を表します。広島大で最初に高圧合成を行う際には、工学部の山中 昭司 先生、犬丸 啓 先生、福岡

宏 先生にお世話になりました。また、NIMS 遊佐 斉 氏には、DAC による超高圧力下での SmB_{12} の合成を試みていただき、レーザー加熱である程度の分率で、 SmB_6 から SmB_{12} への合成が進むことを放射光回折実験で確認できました。さらに、愛媛大では共同研究の依頼を、GRC の入船 徹男 センター長が快く引き受けて下さりました。また実際に実験に当たってくれた、西山 宣正 氏 (現 DESY)、丹下 義範 氏 (現 SPring-8)、新名 亨 氏、サポートして下さい、國本 健広 氏、西 真之 氏には大変お世話になりました。また、茨城大学に超高压合成装置を導入できたのも、茨城大の事務職員や推進重点研究プロジェクトに関ってくれた多くの関係者のご尽力のおかげです。また浜正機工の浜口 隆之 さん、南葵エンジニアリング工業の山崎 勝 さん、新興工機の和田 智之 さんにもお世話になりました。ここに深く感謝致します。

参考文献

- [1] 関根ちひろ：高圧力の科学と技術，**16**, 336 (2006)．
- [2] F. Iga, N. Shimizu, T. Takabatake: J. Magn. Magn. Mater., **177-181**, 337 (1998)．
- [3] T. Susaki, Y. Takeda, M. Arita, K. Mamiya, A. Fujimori, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Shimizu, F. Iga, T. Takabatake: Phys. Rev. Lett., **82**, 992 (1999)．
- [4] J.-M. Mignot, P.A. Alekseev, K.S. Nemkovski, L.-P. Regnault, F. Iga, T. Takabatake: Phys. Rev. Lett., **94**, 247204 (2005)．
- [5] F. Iga, K. Suga, K. Takeda, S. Michimura, K. Murakami, T. Takabatake, K. Kindo: J. Phys.-Conf. Ser., **200**, 012064 (2010)．
- [6] S. Gabani, I. Bat'ko, K. Flachbart, T. Herrmannsdorfer, R. König, Y. Paderno, N. Shitsevalova: J. Magn. Magn. Mater., **207**, 131 (1999)．
- [7] K. Flachbart, S. Gabani, K. Gloos, M. Meissner, M. Opel, Y. Paderno, V. Pavlik, P. Samuely, E. Schuberth, N. Shitsevalova, K. Siemensmeyer, P. Szabo: J. Low Temp. Phys., **140**, 339 (2005)．
- [8] 高島敏郎, 伊賀文俊: まてりあ (日本金属学会会報), **39**, 38 (2000)．
- [9] J. Derr, G. Knebel, D. Braithwaite, B. Salce, J. Flouquet, K. Flachbart, S. Gabani, N. Shitsevalova: Phys. Rev. B, **77**, 193107 (2008)．
- [10] S. Kayama, S. Tanaka, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, F. Iga: JPS Conf. Proc., **3**, 012024 (2013)．
- [11] 石井貴之: 第3回愛媛大学先進超高压科学研究拠点 (PRIUS) シンポジウム (愛媛大学理学部, 2016.02.23 講演)．
- [12] J.F. Cannon, D.M. Cannon, H.T. Hall: J. Less-Common Metals, **56**, 83 (1977)．
- [13] H. Harima, N. Kobayashi, K. Takegahara, T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater., **52**, 367 (1985)．

[2016 年 5 月 19 日受付, 2016 年 7 月 11 日受理]
© 2016 日本高圧力学会