



スクッテルダイト化合物の高温高压下における結晶化

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-04-04 キーワード (Ja): キーワード (En): skutterudite, high prssure synthesis, synchrotron radiation 作成者: 関根, ちひろ, 木方, 邦宏, 荒関, 信人, 並木, 孝洋, 佐藤, 慎吾, 中田, 隆介, 城谷, 一民 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/47

スクッテルダイト化合物の高温高圧下における結晶化

その他（別言語等） のタイトル	Experimental Technique of In Situ Observation for Crystallization of Skutterudite Compounds under High Temperature and High Pressure
著者	関根 ちひろ, 木方 邦宏, 荒関 信人, 並木 孝 洋, 佐藤 慎吾, 中田 隆介, 城谷 一民
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	55
ページ	15-24
発行年	2005-11
URL	http://hdl.handle.net/10258/47

スクッテルダイト化合物の高温高圧下における結晶化 その場観察技術の開発

関根ちひろ^{*1}、木方邦宏^{*1}、荒関信人^{*1}、並木孝洋^{*1}、佐藤慎吾^{*1}、中田隆介^{*1}、城谷一民^{*1}

Experimental Technique of *In Situ* Observation for Crystallization of Skutterudite Compounds under High Temperature and High Pressure

Chihiro Sekine, Kunihiro Kiho, Nobuto Araseki, Takahiro Namiki, Shingo Sato, Ryusuke Nakata
and Ichimin Shirotani

(原稿受付日 平成 17 年 5 月 23 日 論文受理日 平成 17 年 9 月 2 日)

Abstract

We have developed the experimental technique of *in situ* observation for crystallization under high temperature and high pressures using synchrotron radiation. Using the technique for *in situ* X-ray diffraction, we determined the melting points of binary skutterudite compounds CoP_3 and CoSb_3 , filled skutterudite compounds $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ under high pressure. The melting temperatures of CoP_3 and CoSb_3 are 1350~1400°C at 3.8GPa and 820~840°C at 2.5GPa, respectively. The melting temperatures of $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ are 690~700°C at 2.3GPa and 1600~1650°C at 3.4GPa, respectively.

Keywords : skutterudite, high pressure synthesis, synchrotron radiation

1. はじめに

産業利用材料や基礎研究の対象としてこれまで多くの化合物が合成されてきた。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。高圧合成法は常圧下では得られない物質を合成できる強力な試料作成手段の一つである。スクッテルダイト化合物は次世代の高効率熱電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、非 BCS 超伝導、多極子転移、重い電子系の振舞、

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⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

スクッテルダイト化合物は CoAs_3 など天然に産出されるコバルト鉱石の中に発見された化合物である。スクッテルダイト (skutterudite) という名称はこのコバルト鉱石を産するノルウエーの地名 (Skutterud) に由来している。スクッテルダイト化合物には CoAs_3 等の二元系のスクッテルダイト化合物と $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 等の三元系の充填スクッテルダイト化合物が存在する⁽⁴⁾。二元系のスクッテルダイト化合物の一般形は TX_3 ($\text{T}=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ 等の遷移

^{*1} 電気電子工学科

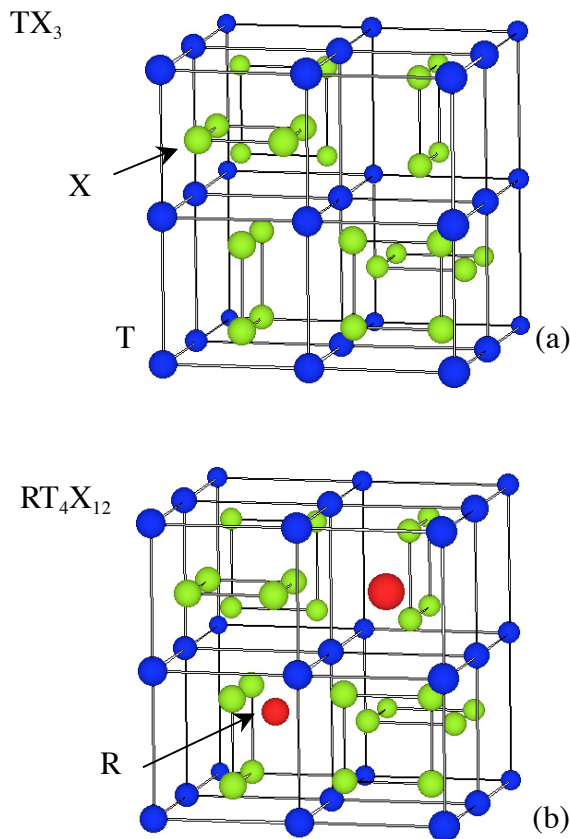


図1 スクッテルダイト化合物の結晶構造

金属元素、 $X=P, As, Sb$ のプニクトゲン元素)と表され、充填スクッテルダイト化合物は RT_4X_{12} ($R=$ 希土類元素, アクチノイド元素、 $T=Fe, Ru, Os$ 、 $X=$ プニクトゲン元素)と表される。構成元素の置換によっても同一の結晶構造をとり、 R, T, X の各元素の組み合わせによって、100 種類以上のスク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。結晶構造は体心立方晶系で、空間群は $Im\bar{3}$ (No. 204)である。図 1(a)にスクッテルダイト化合物の結晶構造を示す。T 原子は 8 つの単純立方の副格子を組み、その 8 つの副格子の内、6 個の副格子に X_4 リングがそれぞれ向きを変えて入っている。 X_4 リングが入っていない 2 個の”空き部屋”に R 原子が充填されることにより、充填スクッテルダイト構造になる (図 1 (b))。

スクッテルダイト化合物の合成は、これまで P (リン) を含む化合物は Sn (スズ)、Sb (アンチモン) を含む化合物は Sb 自身をフラックス剤と

するフラックス法で 1mm 程度の大きさの単結晶を育成する方法が一般的であった。しかし、この方法では大形単結晶試料を得るのは極めて困難である。また、熱電材料としての物質開発では Sb 化合物を中心に、粉末を常圧下において合成し、ホットプレスによって焼結体とする方法が用いられている。しかし、この方法では、純良な単一相試料を得ることは困難であった。

我々は高温高压合成法がスクッテルダイト化合物の合成に有効であることを見出し、これまでに新物質を含む多くのスクッテルダイト化合物の単一相多結晶試料の合成に成功している⁽⁵⁾。しかし、精密な物性測定を行うためには単結晶試料が不可欠であり、さらに中性子散乱実験、超音波測定などでは大形の単結晶試料が必要とされる。このようにスクッテルダイト化合物の大形単結晶育成技術の確立は、この分野の発展には欠かせない非常に重要な課題である。そこで、我々は高圧力下でのスクッテルダイト化合物の単結晶育成技術の確立を目指し、高温高圧力下における結晶化過程を X 線でその場観察する技術を開発した。本論文ではその技術といくつかの測定例を報告する。

2. 実験

2.1 軌道放射光

高温高压合成中の試料の状態を知る方法として X 線回折が考えられるが、研究室にある従来の X 線回折実験装置では X 線強度が弱く、データをとるのに非常に長時間を要するため、実質的に実験は不可能である。そこで、従来の X 線回折装置に比較し、桁違いに強度の強い軌道放射光 (高エネルギーの電子が磁場の中を運動するとき、円運動の中心に向かって力を受け、軌道が曲げられる際に円軌道の接線方向に放射される電磁波) の X 線を利用する。放射光の利用により数日かかっていた 1 つの温度点の測定が数分で可能となる。実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光科学研究施設 (フォトン・ファクトリー、PF) で行なった。PF には 3GeV のエネルギーまで加速された電子を蓄積する PF リングと大強度パルス放射光が利用できる PF-AR リング (6.5GeV) の二つのリングがあり、紫外線から X 線までの非常に幅広い波長の放射光を発生する。我々の実験は PF-AR の実験ステーション (AR-NE5C) を利用した (図 2)。



図2 PF-AR の実験ステーション (NE5C)
での実験の様子



図4 超硬合金 (タングステンカーバイド)
製アンビル

2.2 高圧発生装置

AR-NE5C にはキュービックアンビル型高圧発生装置 (MAX80) が設置されている (図 3)。これは 500 トン高精度油圧制御装置と DIA-10 型キュービックアンビル装置を組み合わせたものである。作業性を良くするため上部ブロックは大きく上に開放できる構造になっている。また、X 線ビ

ーム位置との微調整を行うため、自重が 10 トン近くある重い装置をミクロン精度で移動させる必要がある。このため、全体をステンレス磨き板の上に置いた 24 個のパッドで支え、パッドの底面から圧縮空気を吹き出させて数ミクロン浮上させ平面内を移動できるようになっている。

キュービックアンビル装置には、図 4 のような超硬合金アンビルが上下に一つずつ、側面に 4 つ配置されている。加圧は下側のラムを油圧によって上昇させ、それに連動し、側面の 4 つのアンビルがガイドブロックをスライドし、6 方向からキューブを押すことによって行う。図 5 にアンビルが取り付けられた様子を示す。側面の 4 つのアンビルと下側アンビルが見える。X 線はアンビルの隙間から入射し、やはり、アンビルの隙間から取

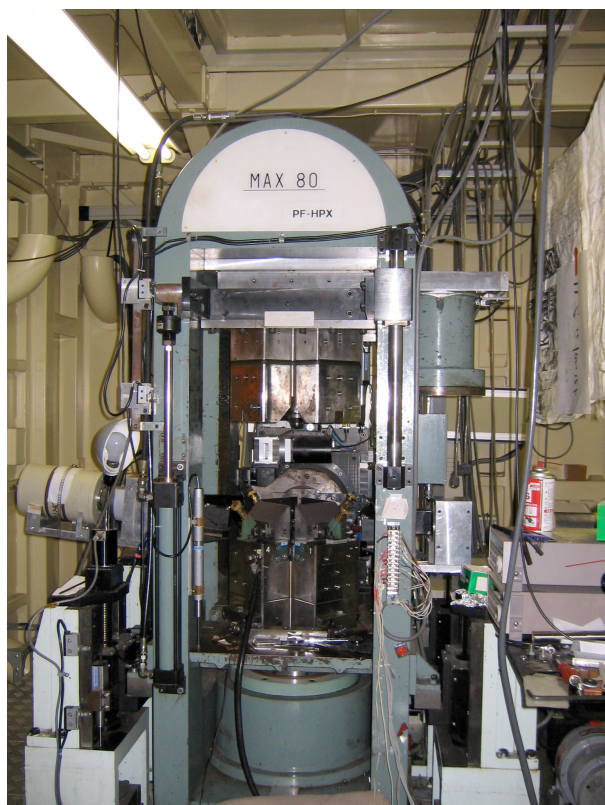


図3 キュービックアンビル型高圧発生装置
(MAX80)

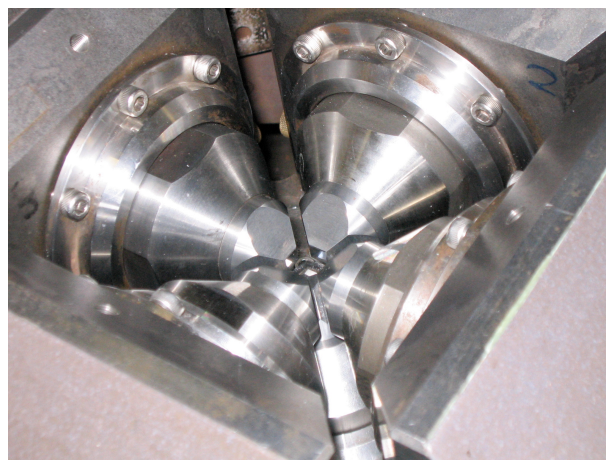


図5 ガイドロックにアンビルが取り付け
られた様子

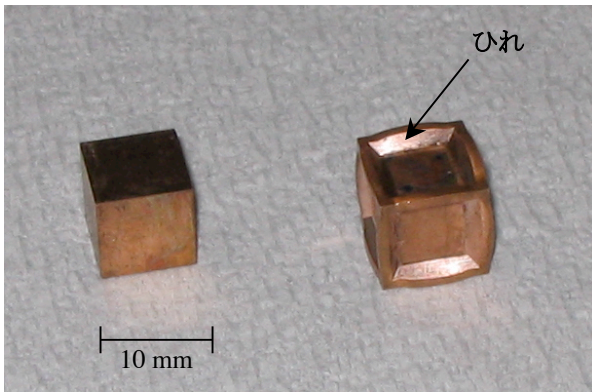


図6 アンビル調整用の銅ブロック加圧前（左）と加圧後（右）

り出す。手前の二つのアンビルの隙間に X 線取り出し用のコリメーターが挿入してある。各アンビルが均等にキューブを押せることを確認するため、銅ブロックをダミーキューブとして加圧を行う。図6に加圧前（左）と加圧後（右）の銅ブロックを示す。加圧後は、アンビルの隙間からひれが形成される。銅ブロックの面間隔やひれの厚さを測り、必要であればスペーサーを入れる等によりアンビルを微調整する。発生圧力はアンビルの先端のサイズによって異なるが、10GPa 程度まで加圧可能である。

2.3 セルアセンブリ

先端 6mm 角の超硬合金（タングステンカーバイド製）アンビルを用い、9mm 角のキューブを使用する場合のセルアセンブリの例を図7に示す。通常、高温高压合成には圧力媒体としてパイロフィライト（ $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ）を用いるが、X 線を通すことを考え、圧力媒体にはアモルファスボロンをエポキシ系接着剤で固めたものを用いる。加熱用のヒーターにはグラファイトを円筒状に加工したもの、試料カプセルには BN を用いた。このアセンブリは 1000℃以下の実験には問題ないが、これより高温になるとボロンエポキシの断熱効果と機械的強度の低下が起これブロウアウトの可能性が高まる。文献 (6) によるとボロンエポキシは優れた断熱性を有しているが、800℃付近からエポキシ樹脂の分解が顕著になり、それにとまって、断熱効果が下がり、物理的性質も変化するので、1300℃以上の実験はかなり困難をとまようである。そこで、1000℃以上の高温での使用を可能にするため図8のようなセルアセンブリを

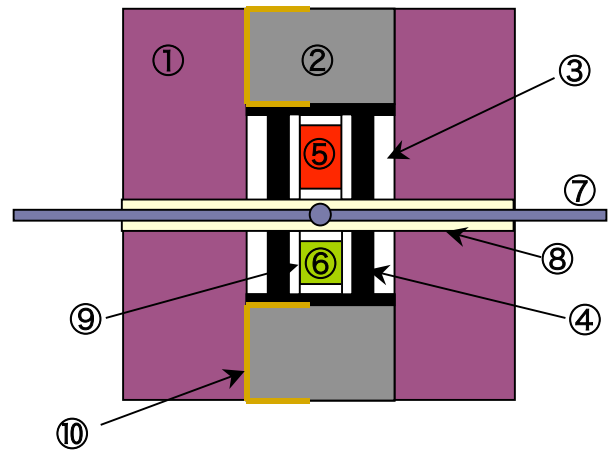


図7 9mm 角キューブのセルアセンブリ

①圧力媒体（ボロンエポキシ）②エンドプラグ（パイロフィライト）③BN スリーブ ④グラファイトヒーター ⑤試料 ⑥圧力マーカー⑦熱電対 ⑧ガイシ ⑨BN 試料カプセル ⑩電極（金箔）

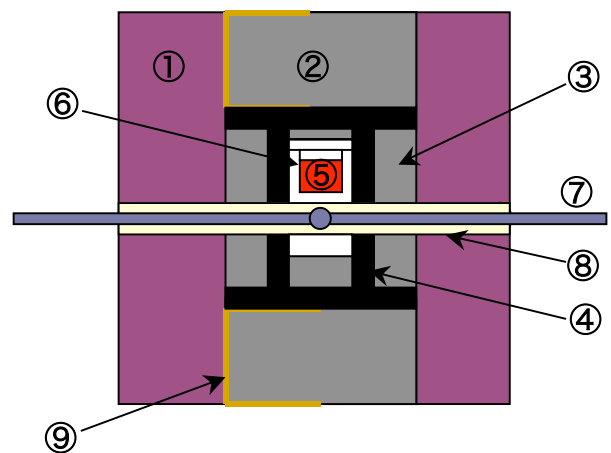


図8 高温用セルアセンブリ

①圧力媒体（ボロンエポキシ）②エンドプラグ（パイロフィライト）③スリーブ（パイロフィライト）④グラファイトヒーター ⑤試料 ⑥BN 試料カプセル⑦熱電対 ⑧ガイシ ⑨電極（金箔）

試みた。BN のスリーブの代わりにパイロフィライトのスリーブを用い、さらにスリーブの外径を大きくして高温での断熱効果を高めた。また、試料が熔融する際にブロウアウトの危険があるため、試料容積は小さくしてある。このセルアセンブリで 1650℃までの高温で安定して使用できることを確認している。ただ、パイロフィライトを使うことで、低エネルギー側の X 線の吸収が大きくなり

逆格子空間（結晶の対称性を反映している空間）の観測可能範囲が狭まることから測定試料によっては使用できない場合もある。パイロフィライトより断熱効果が高い LaCrO_3 をスリーブに使うことも可能であるが、この場合、X 線の吸収が大きすぎて放射光も透過できないので、X 線観測用の窓が必要となる。

2.4 X 線その場観察

実験ハッチ内に導かれた最大 $60\text{mmW} \times 5\text{mmH}$ 程度の高エネルギー白色 X 線を 4 次元スリットによって細束化して使用する。アンビルの隙間から X 線を入射し、回折線もやはりアンビルの隙間から取り出し、検出には半導体検出器を用いる。粉末結晶の回折図形はふつう、角度の関数として測定される（角度分散法）が、半導体検出器を用いれば、試料と検出器を固定したまま、回折図形を X 線のエネルギーの関数として測定することができる（エネルギー分散法）。エネルギー分散法には前述のように白色 X 線（連続 X 線）が利用され、一定方向から入射した X 線が一定方向に回折されるとき X 線のエネルギーを分析する。ブラッグの式より、各ピークのエネルギー値から、それに対応する結晶格子面がただちにわかる。散乱角が一定であるため、高压実験のように X 線を取り出す方向が限られる場合には適している。測定エネルギー領域は $20\text{keV} \sim 140\text{keV}$ 、エネルギー分解能は $\Delta E/E = 5 \times 10^{-4}$ である。エネルギー分散法では広い逆格子空間の回折図形（角度分散法では広い角度範囲に相当）を短時間（5~10 分）にリアルタイムで測定できるため高温高压下での試料状態の同定を短時間に行うことができる。

2.5 圧力測定

発生圧力は NaCl などの圧力マーカーの格子定数を測定して決定する。圧力を正確に決定する場合は図 7 のように試料と同時に NaCl を入れて測定する。試料容積を多くとりたい場合は、あらかじめ、プレスの荷重（油圧）と発生圧力の関係を求めておき、油圧によって発生圧力を見積もる。図 9 に先端 6mm 角の超硬合金アンビルを用い、9mm 角のキューブを使用した場合の油圧と発生圧力の関係を示す。

2.6 試料の加熱

試料の加熱は上下のアンビルを電極とし、パイロフィライトのエンドプラグに巻き付けた金箔を

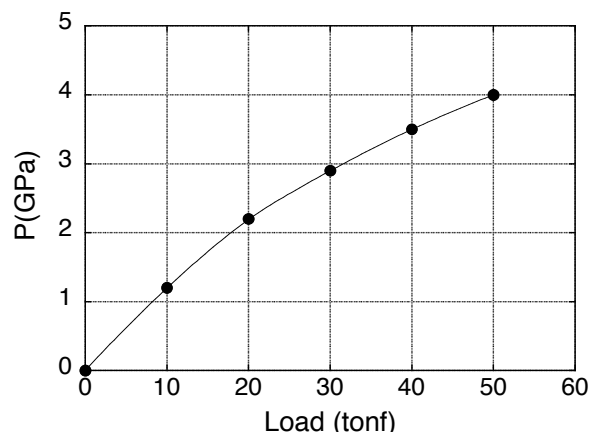


図 9 油圧と発生圧力（先端 6mm 角の超硬合金アンビル、9mm 角のボロンエポキシキューブを使用した場合）

介してグラファイトヒーターに通電することにより行う（図 7、8 参照）。加熱電源は高砂製作所の交流電源 AA2000F を使用し、これに 10 : 1 のステップダウントランスを組み合わせ、ヒーターに大電流を流す。温度測定には R 熱電対（Pt/PtRh）を用いた。熱電対はガイシに通しキューブの中央、試料に近い位置に配置する。キューブの外に取り出した熱電対は側面の対向するアンビルを電極として用いる。

3. 測定例

多結晶試料の高压合成では、各構成元素の固相反応によって合成できた。しかし、単結晶育成には試料を熔融させ、その後徐冷する必要がある。そこで、我々は、第一ステップとして高压合成で得られた多結晶試料を出発物質として用い、X 線その場観察により、その融点を調べる実験を行った。二元系のスクッテルダイト化合物 CoP_3 、 CoSb_3 及び三元系の充填スクッテルダイト化合物 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の測定例を紹介する。

3.1 CoP_3

CoP_3 は 3.5GPa 、 1100°C 、60 分保持で多結晶試料を合成し、その後 1500°C まで昇温し、徐冷することで、単結晶が得られている⁽⁷⁾。まず、この物質の高压下の融点を調べる実験を行なった。出発物質は東京大学物性研究所の斜面駆動式キュービックアンビル型高压発生装置を用い、圧力 4GPa 、温度 1100°C 、保持時間 30 分で合成した CoP_3 を粉

末にしたものを用いた。

実験手順は室温で昇圧を 3.8GPa まで行い、この圧力を保持したまま室温から 1400℃まで上昇させ、試料の熔融する温度前後の回折パターンを観察した。図 10 に CoP_3 の室温、1 気圧の X 線回折パターン及び 3.8GPa における 1350℃、1400℃の X 線回折パターンを示す。測定時間は 5 分である。室温、1 気圧で観測されたピークはほとんどが CoP_3 のものであり、スクッテルダイト構造の面指数を付けることができる。数字はスクッテルダイト構造の面指数を表している。●印は試料以外の BN 等のピークである。3.8GPa、1350℃では結晶粒の配向などにより、試料ピークの強度比は変化しているが、回折線の位置のパターンは変化していないことから、この温度ではスクッテルダイト構造を保っていると考えられる。1400℃になると X 線回折パターンが劇的に変化し、1350℃で観測された試料ピークは完全に消失している。これは、この温度で試料が熔融したことを示している。本実験により CoP_3 の 3.8GPa での融点は 1350~1400℃であると考えられる。熔融状態から徐冷すると再び試料ピークが観測され、 CoP_3 はこの圧力でコングルエント熔融状態になることが分った。

3.2 CoSb_3

CoSb_3 は元素置換を行なうことで、高性能熱電材料としての応用が期待されている物質である。 CoSb_3 に関しても CoP_3 と同様の実験を行なった。出発物質は東京大学物性研究所の斜面駆動式キュービックアンビル型高压発生装置を用い、圧力 4GPa、温度 550℃、保持時間 120 分で合成した CoSb_3 を粉末にしたものを用いた。

実験手順は室温で 2.5GPa まで加圧し、この圧力を保持したまま昇温し、X 線その場観察を行った。図 11 に室温、1 気圧及び 2.5GPa の X 線回折パターンを示す。●印をつけた 30keV 付近の強いピークは Sb の特性 X 線である。その他のピークはスクッテルダイト構造のピークに帰属できる。 CoP_3 と同様、すべてのピークに面指数を付けることができる。図 11 では面指数の表記は省略した。

室温の試料ピークに比べ、2.5GPa の試料ピークは線幅が広がっており、加圧により試料に歪が入ったものと考えられる。温度を上げていくとアニール効果により 300℃ではピークがかなり鋭くなっている (図 12)。820℃で見られる試料ピークは、840℃ (図省略) で大部分が消失し、860℃ではハ

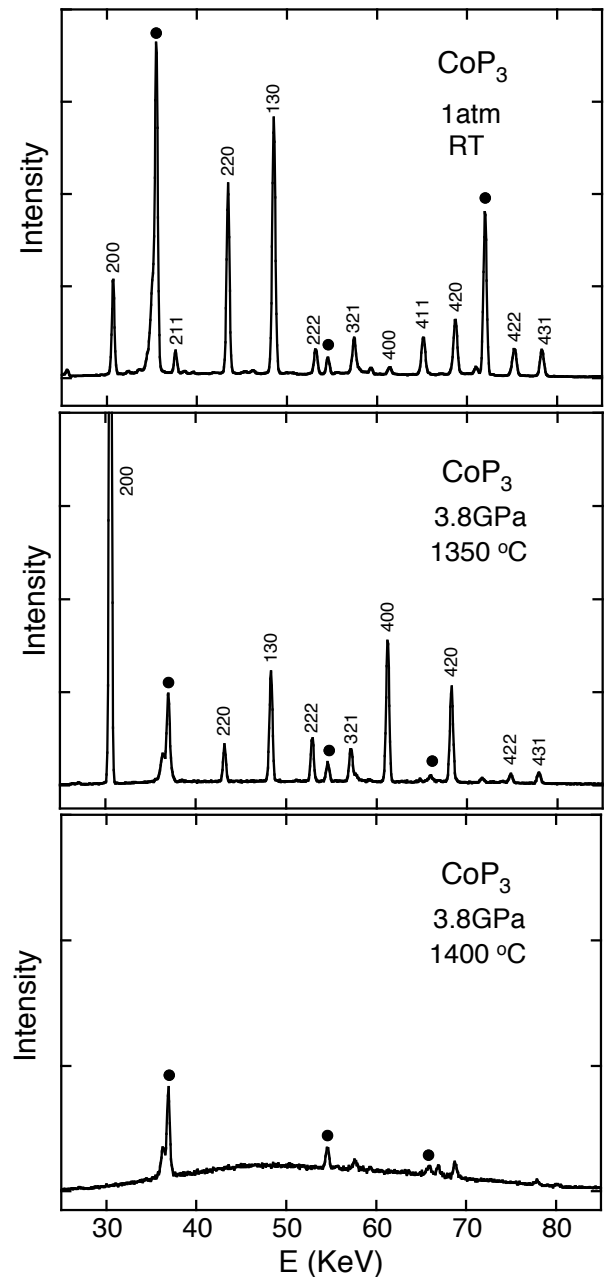


図 10 CoP_3 の 3.8GPa、各温度での X 線回折パターン。1400℃では完全に試料ピークは消失している。温度を下げていくと、再び試料ピークが観測される。

ローパターンが見られるだけで完全に消失している。この温度で試料は熔融状態にあると考えられる。この状態から温度を徐々に下げると 700℃以下で再び試料ピークが観測された。このことから CoSb_3 の 2.5GPa での融点は 820~840℃であると考えられ、この圧力でコングルエント熔融することが分った。 CoSb_3 は 2.5GPa で融点 (840℃) 以上に昇温し、徐冷することで単結晶化が可能で

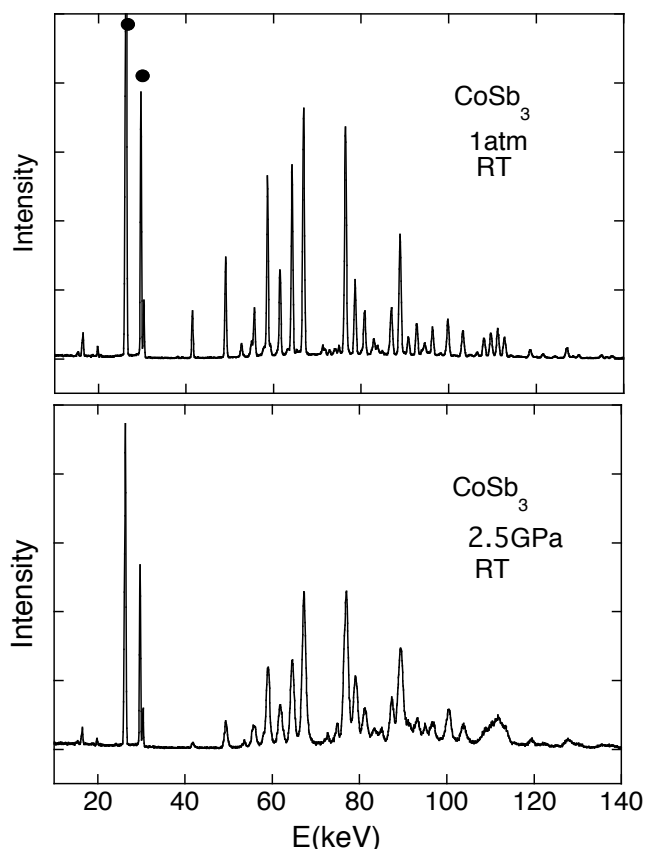


図 11 CoSb_3 の室温、1 気圧及び 2.5GPa の X 線回折パターン。30keV 付近のピークは Sb の特性 X 線である。

あると考えられる。

3.3 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$

充填スクッテルダイト化合物 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ に関しても X 線その場観察実験を行なった。この物質も CoSb_3 と同様、優れた熱電特性を有する物質として注目されている。出発物質は圧力 4GPa、600℃、保持時間 120 分で合成した試料を粉末にして使用した。

室温で 2.3GPa まで加圧し、この圧力を保持したまま昇温し、X 線その場観察を行った。図 13 に室温、1 気圧及び 2.3GPa の X 線回折パターンを示す。●印をつけた 30keV 付近の強いピークは CoSb_3 と同様、Sb の特性 X 線である。その他のピークはスクッテルダイト構造のピークに帰属できる（面指数は省略）。600℃で見られる試料ピークは、700℃ではハローパターンが見られるだけで完全に消失している。この温度で試料は熔融状態にあると考えられる。しかし、 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ は CoSb_3 や CoP_3 と異なり、この状態から温度を徐々

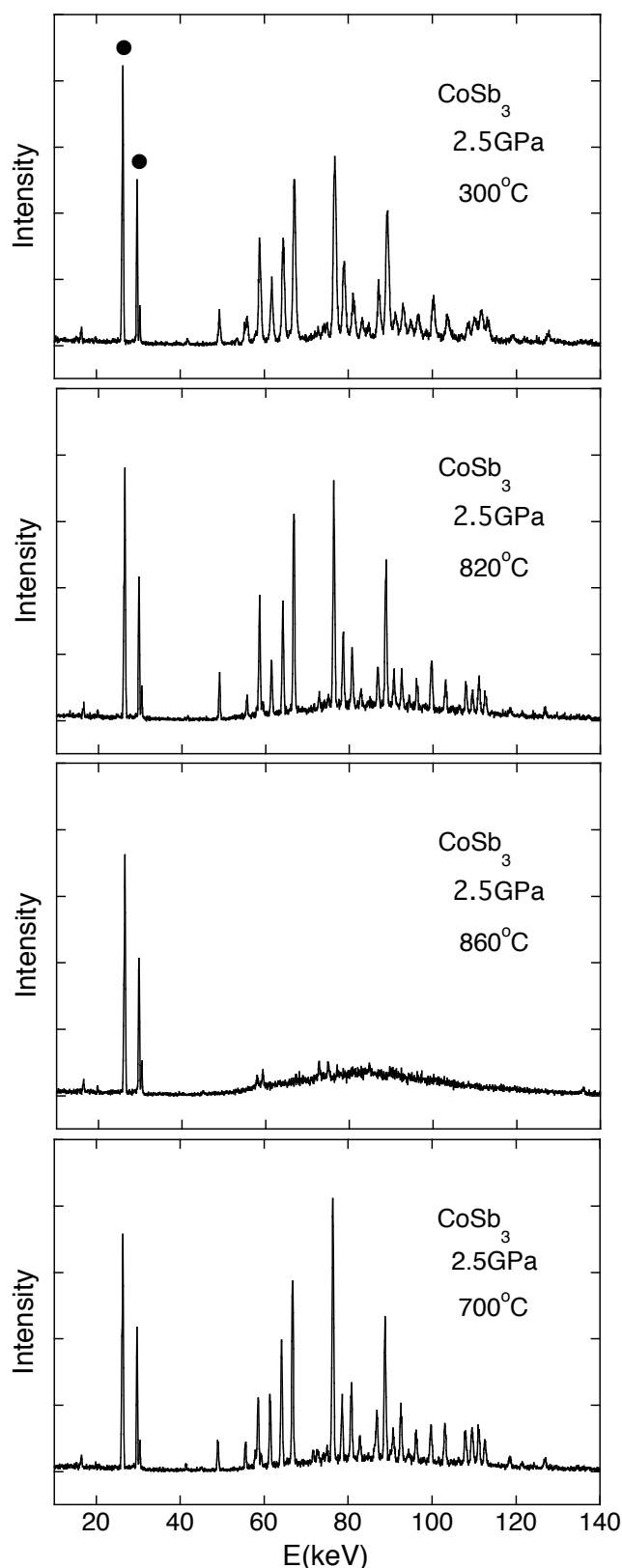


図 12 CoSb_3 の 2.5GPa、各温度での X 線回折パターン。860℃では完全に試料ピークは消失している。温度を下げていくと再び試料ピークが観測される。

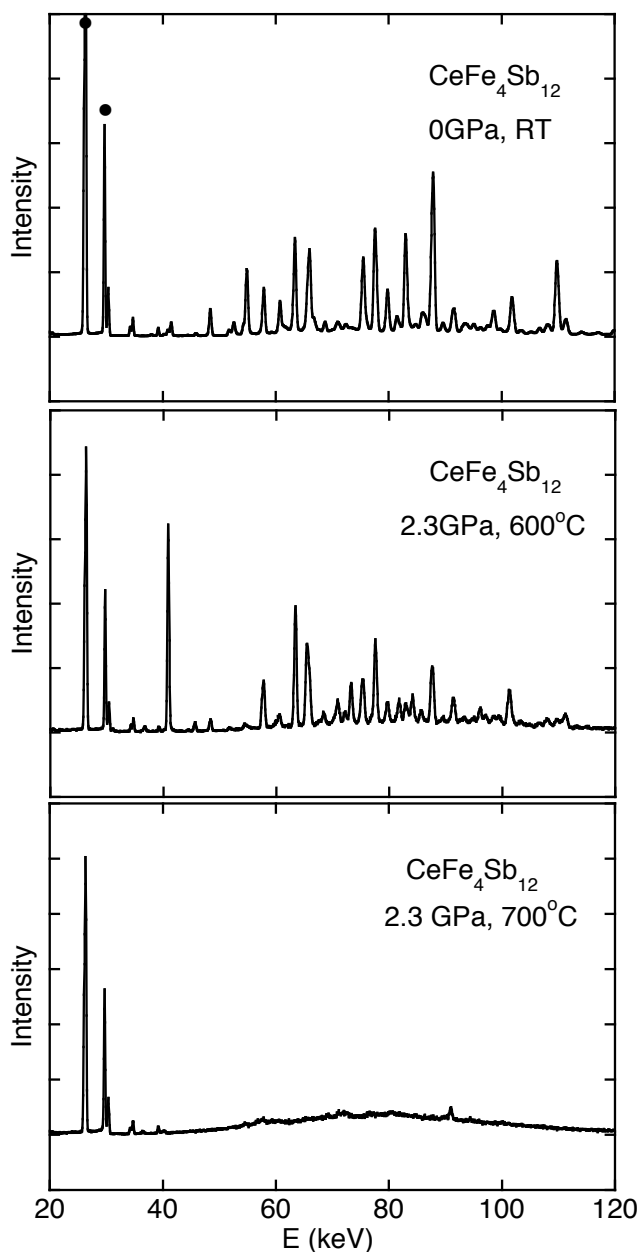


図 13 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ の 2.3 GPa、各温度での X 線回折パターン。700°C では完全に試料ピークは消失している。

に下げるとスクッテルダイト構造のピークは消失し、 FeSb_2 と Sb のピークが観測された。従って、 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ は 2.3 GPa ではコングルエント溶融状態ではなく、融解後は分解してしまうことが分った。これは、これまで高压合成で $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ を合成した場合、700~750°C で合成した試料にはスクッテルダイト構造のピークは見られるものの、不純物相として FeSb_2 や Sb が多く含まれ、600°C で長時間保持した場合に $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ の単一相が得られることを裏付ける結果となった。高压下で $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$

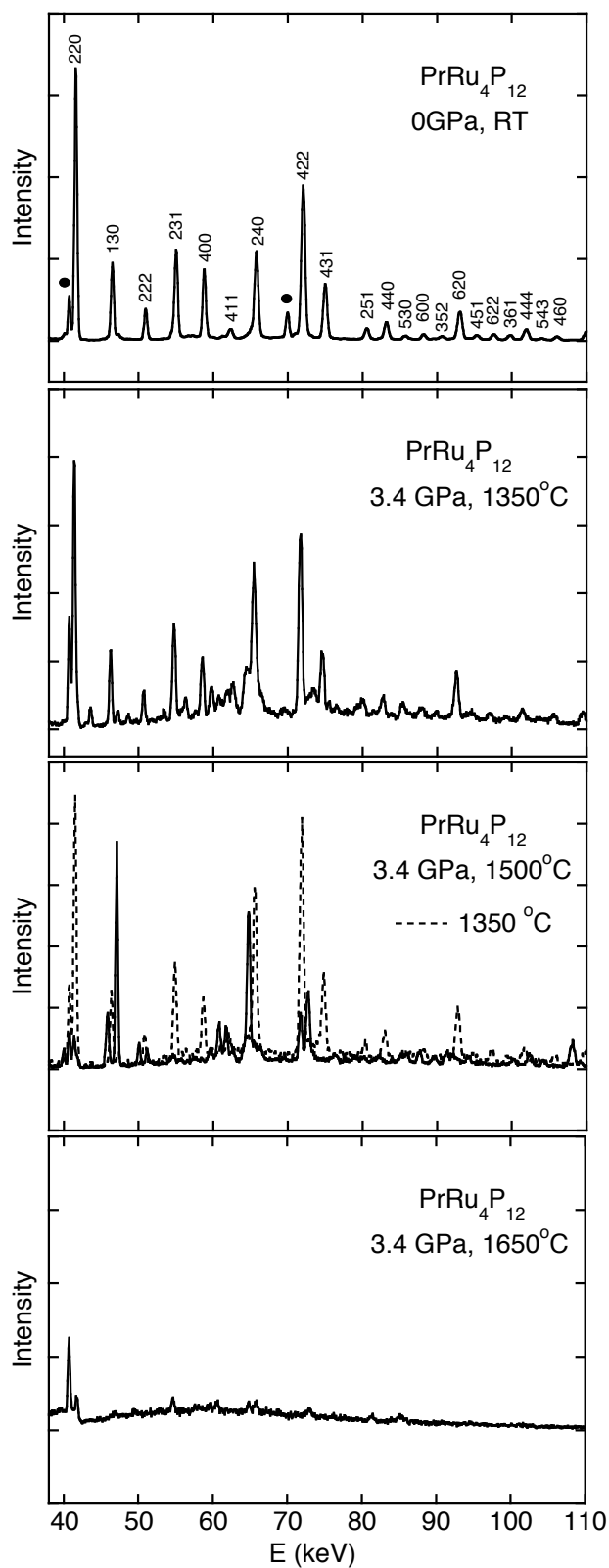


図 14 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の 1 気圧及び 3.4 GPa、各温度での X 線回折パターン。1500°C ではスクッテルダイトピークがほとんど消失し RuP_2 のピークが見られる。1650°C では完全に試料ピークは消失している。

を合成する場合、融点（690～700℃）以下で固相反応させる必要があることが確認できた。

3.4 PrRu₄P₁₂

PrRu₄P₁₂ は 60K 付近で金属―絶縁体転移を示す化合物である⁽²⁾。出発物質は圧力 4GPa、1100℃、保持時間 30 分で合成した試料を粉末にして使用した。PrRu₄P₁₂ の融点は 1300℃以上の高温であることが予想されるため、高温型のセルアセンブリ（図 8）を用いた。実験手順は室温で昇圧を 3.4GPa まで行い、この圧力を保持したまま昇温させ、X 線回折パターンを観察した。図 14 に PrRu₄P₁₂ の室温、1 気圧及び 3.4GPa における 1350℃、1500℃ 及び 1650℃の X 線回折パターンを示す。1 気圧、室温で観測されたピークはほとんどが試料 PrRu₄P₁₂ のピークである。数字はスクッテルダイト構造の面指数を示している。●印のピークは試料以外のセル構成物質（BN、パイロフィライト等）によるものと考えられる。1350℃まではスクッテルダイト構造を保っているが、この温度以上で RuP₂ と考えられるピークが現れる。1500℃ではスクッテルダイト構造のピークはほとんど消失し、RuP₂ のピークが多く観測される。比較のために 1500℃の回折パターンに重ねて 1350℃のピークを示す。1650℃では試料ピークは完全に消失し、試料が溶融したことを示している。1650℃で見られるピークは試料以外のパイロフィライトや BN 等のピークである。本実験により PrRu₄P₁₂ の 3.4GPa での融点は 1600～1650℃であると考えられる。溶融状態から徐冷すると RuP₂ のピークが多く現れ、スクッテルダイト構造のピークは観測されなかった。従って、CeFe₄Sb₁₂と同様、PrRu₄P₁₂ も 3.4GPa でコングルエント溶融状態にはないことが分った。また、1350℃以上で RuP₂ のピークが成長することから、高压下で PrRu₄P₁₂ を合成するには 1350℃以下で固相反応させる必要があることが確認できた。

4. まとめ

高压下における単結晶育成を目指し、放射光 X 線によるその場観察技術の開発を行なった。この実験技術を用いることで、試料の高压下における融点を知ることが可能となった。スクッテルダイト化合物 CoP₃、CoSb₃、CeFe₄Sb₁₂ 及び PrRu₄P₁₂ の融点を表 1 にまとめる。

表 1 スクッテルダイト化合物の高压下における融点

化合物	圧力 (GPa)	融点 (℃)
CoP ₃	3.8	1350～1400
CoSb ₃	2.5	820～ 840
CeFe ₄ Sb ₁₂	2.3	690～ 700
PrRu ₄ P ₁₂	3.4	1600～1650

スクッテルダイト化合物は 1 気圧の下ではインコングルエントであり、試料作成には適切な組成のフラックスを選択し、添加しなければならない。しかし、少なくとも二元系の CoP₃、CoSb₃ は高压下でコングルエント溶融状態にあり単結晶化が可能であることが分った。今後は融点の圧力依存性や徐冷のスピードによる結晶成長の違い、クエンチする温度などを決定する必要がある。三元系の充填スクッテルダイト化合物 CeFe₄Sb₁₂、PrRu₄P₁₂ は高压下でコングルエント溶融状態ではなく、溶融状態から徐冷しても単結晶育成は望めない。今後はフラックス剤の使用を試みたいと考えている。また、CeFe₄Sb₁₂、PrRu₄P₁₂ の実験から明らかなように、この観測技術は高压下の固相反応による合成に関しては、不純物相の成長を抑え、目的物質だけを合成する条件を決定するには最適な方法といえる。

謝辞

本研究は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光 共同利用 実験課題 (2003G038) として行なわれた。ビームライン担当者である物質構造科学研究所の亀卦川卓美先生にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。また、本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「スクッテルダイト」(No. 15072201) を受けて行なわれた。

参考文献

- (1) E.B. Bauer, N.A. Frederic, P.-C. Ho, V.S. Zapf and M.B. Maple, Phys. Rev. B **65** (2002) 100506(R).
- (2) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotnani, and T. Yagi, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3218.
- (3) H. Sato, Y. Abe, H. Okada, T.D. Matsuda, K.Abe, H. Sugawara and Y. Aoki, Phys. Rev. B **62** (2000) 15125.

(4) W. Jeitschko, D. Braun: Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Chem., **33**, 3401(1977).

(5) 関根ちひろ、城谷一民、高圧力の科学と技術 第13巻、第2号 (2003) 176.

(6) 内海渉、高圧力の科学と技術 第14巻、第

4号 (2004) 346.

(7) C. H. Lee, H. Kito, H. Ihara, K. Akita, N. Yanase, C. Sekine and I. Shirotni, J. Crystal Growth **263**, Issues 1-4, 1 March (2004) 358-362.