

解説

溶融金属フラックス法による R-Rh-B-(C) (R=希土類元素)系化合物の単結晶育成および評価

穴戸統悦^{1,*}, 岡田 繁², 葉 金花³, 野村明子¹, 中嶋一雄¹

¹ 東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

² 国土館大学工学部, 154-0017 世田谷区世田谷 4-28-1

³ 物質・材料研究機構, 305-0047 つくば市千現 1-2-1

Molten Metal Flux Growth and Characterization of R-Rh-B-(C) (R = Rare Earth Element) Systems Compounds

Toetsu SHISHIDO^{*,1}, Shigeru OKADA², Jinhua YE³, Akiko NOMURA¹, Kazuo NAKAJIMA¹

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira-cho, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

²Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-0017

³National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305- 0047

Received April 21, 2007; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

The compounds of the R-Rh-B and R-Rh-B-C (where R = rare earth element) systems are interesting because of their various properties such as magnetism, superconductivity, coexistence of magnetism and superconductivity. A slow cooling method using molten copper as a flux was applied for crystal growth in the system R-Rh-B-(C). Ternary borides: Single crystals of RRh_4B_4 (R = Sm, Dy, Er, and Tm), RRh_3B_2 (R = Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Lu) and RRh_3B (R = Sm, Gd, Er, and Tm) were successfully obtained. New compound of ternary boride $PrRh_{4.8}B_2$ and quaternary borocarbides RRh_2B_2C (R = Er, Gd) were also obtained by this method. The properties of the obtained single crystals, including their anisotropic properties have been clarified.

Key Words: Ternary Borides, Quaternary Borocarbides, Single Crystal, Molten Metal Flux Growth Method, Solution Growth Method

1. 緒言

これまで、酸化物の単結晶を、酸化物やハライド単独で、あるいはこれらを複合させてフラックスに用い、育成する例は数多く報告されてきた[1]。一方において、溶融した金属をフラックスにして、金属間化合物やボライド、シリサイド、カーバイドなどの単結晶を育成することが可能である。ここでは、「溶融金属フラックス法」を用いて、著者らが実際に取り組んだ R-Rh-B 系と、それを拡張した R-Rh-B-C 系の化合物単結晶の育成について記す。

希土類元素(R), ロジウム, ボロンにより形成される化合物には磁性, 超伝導といった物性面で興味のもたれるものが多い。特に R = Er における単純正方晶 (pt) 型の $ErRh_4B_4$ は強磁性と超伝導の共存体, re-entrant superconductor として注目され, その物理的挙動の新奇性からエキゾチックマテリアルと呼ばれる[2-4]。著者らは, この化合物の単結晶育成を先ず融解-凝固法で試みた。すると, 目的とは異なる体心正方晶 (bct) 型の $ErRh_4B_4$ が得られ, それは磁性超伝導体ではなく単なる超伝導体であった。結論から言えば, Cu を溶媒とする溶融金属フラックス法を適用し, 溶液から比較的低温で結晶を育成することによって, 目的とする pt 型化合物の単結晶を得ることに初めて成功した。同様に, 溶融した Cu を溶媒に, 新しい三元系ボライド $PrRh_{4.8}B_2$, 新しい四元系ボロカーバイド RRh_2B_2C (R = Er, Gd) を得た。

R-Rh-B-(C) 系の化合物の単結晶育成を目的に, 先ずフラックス金属の探索と単結晶育成条件の検討を行い, 得られた単結晶の化学組成, 結晶学的性質, 電気的性質, 磁気的性質について調べた[5]。

2. 実験方法

2.1 単結晶育成

ボライドを得る場合には 99.9 % Er(ブロック), 99.9 % Rh(粉末), 99.8 % B(粉末), ボロカーバイドを得る場合には, これらに加えて 99.999 % C(粉末)を原料として用いた。それらの原料を所定の原子比となるように秤り取った。秤量を終えた原料(溶質)とフラックス(溶媒), 例えば 99.999 % Cu(板状), を混合し, 高純度アルミナ(99.5 %)タンマン管に移し入れた。液体窒素トラップを通過させて純化したアルゴンガスを $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の流量で流しながら, 先のタンマン管を $300 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 1673 K まで加熱昇温し, 同温度で 10 h 保持し, $5 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 1273 K まで徐冷し, その後, 炉の電源を切って室温まで冷却した。タンマン管を割り, インゴット状の固化物を取り出してピーカーに移し, 希硝酸を加えてフラックスの Cu を溶かし, 目的とする単結晶を取り出し, 水洗, 乾燥した。フラックス育成時における, 原料の入ったるつぼのまわりの幾何学的配置と, フラックス育成の手順を

Fig.1 に示す。最高保持温度 1673 K の時、溶液の液面と液底の間に約 30 K の温度勾配を設け対流を促進させた。

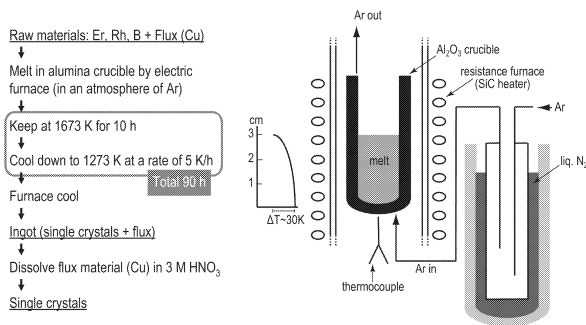


Fig.1 Schematic arrangement of the growth apparatus and flowsheet of the growth procedure.

2.2 解析

得られた単結晶を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。化学分析は、試料を王水に溶かし誘導結合プラズマ・原子発光分光分析(ICP・AES)法を用いて行った。単結晶の構造解析は Mo を線源とする単結晶 X 線回析(XRD)法により行い、結晶学上の構造パラメーターを決定した。superconducting quantum interference device(SQUID)法を用い、0.2-20 mT の低磁場印加の下で試料の磁気モーメントを調べた。単結晶の電気抵抗値の温度依存性を四端子法で、273 K から 1.5 K の範囲で測定した。

3. 実験結果

3.1 フラックス金属の選択

フラックス法は換言すれば高温溶液 HTS(high temperature solution)法である。Fig.2 に示すように、結晶育成を実施する形態としては、徐冷法 A→B→C, フラックス蒸発法 D→E, 温度差法 F→G が考えられる。ここでは標準的な徐冷法に拠った。この手法では、フラックス金属と溶質を一体となるよ

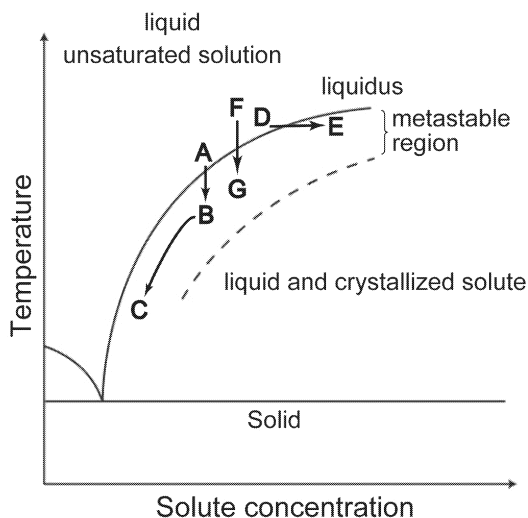


Fig.2 Binary phase diagram showing schematically three possibilities for crystal growth from HTS (high temperature solution). Slow cooling: A-B-C, flux evaporation: D-E and temperature gradient transport: F-G.

うに溶かした後に、その溶液の徐冷を通じて過飽和分の溶質を(目的化合物の)単結晶として析出させる。フラックス金属には、目的の化合物を良く溶かす“相溶性”と、目的の化合物が結晶として析出する際に、不純物として入り込まない“離溶性”が同時に求められる。このため、目的の化合物に対する最適なフラックスを選択する予備実験が重要である。本研究では、フラックスとして適する金属の探索のための実験を Al, Sn, Cu について行った。フラックスが Al(m.p. 893 K, b.p. 2743 K) の場合には Al_9Rh_2 が析出し、原料中の Rh が全て消費された。Sn は、融点が 505 K と特に低く、沸点が 2543 K と高いことから、徐冷の温度範囲を広くとれるため、フラックスとして魅力があった。しかし、フラックスを Sn とした場合には $ErRh_{1.1}Sn_{3.6}$ が析出した。このように、Al も Sn も本三元系ボライドの育成用フラックスとしては反応性が高く、溶質である元素との間に(二元系, 三元系の違いはあるものの)化合物を形成した。一方、Cu(m.p. 1356 K, b.p. 2843 K) をフラックスとした場合には、Cu-Rh, Cu-B の間に化合物は存在しない。Cu-Er 間には化合物が存在するが、析出温度は本実験で徐冷を終了する 1273 K 以下であり、問題とならなかった。Al, Sn に比較して反応性の低い Cu をフラックスに用いたところ、純粋に溶媒として機能した。

3.2 単結晶育成条件の検討

原料の一つであるホウ素(B)は特に高融点(2573 K)を有し化学的に安定な元素である。Cu に対する B の溶解度を高める上から、単結晶育成時における最高保持温度を 1673 K とした。本実験の場合、溶液を形成しているのはほとんど金属元素である。酸化物や共有結合性の強い、会合性液体の融液の粘度に比較すると、金属溶液の粘度は 1~4 桁低い。金属が主体のこの系では溶液の熱伝導度も高い。溶液の粘性、熱伝導度を考慮すると、溶液全体の対流は円滑に進むと推定された。単結晶が溶液の液面や液底に偏って析出するのを避けるためには、フラックスと単結晶を育成しようとする化合物の間の比重が近いことが理想的である。例えば、 $ErRh_4B_4$ と Cu についてみると、室温における密度は各々 $9.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $8.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である。溶質の濃度に関しては、例えば、 $ErRh_4B_4$ 単結晶を Cu フラックスで得る場合、Er, Rh, B, Cu を各々 3.4 g, 8.3 g, 0.85 g, 100 g 用いた。溶質と溶媒の比は重量比で 1:8, モル比で 1:79 であった。溶質濃度を高め過ぎると、得られる単結晶は骸晶気味となった。

3.3 Er-Rh-B 系化合物の溶融金属フラックス法による単結晶育成

Fig.3 は Er-Rh-B の三元系状態図である。三元系ボライドとして $ErRh_4B_4$ (44.4 at%B), $ErRh_3B_2$ (33.3 at%B), $ErRh_3B$ (20 at%B) が存在し、これらは状態図の Rh に富む組成の部分に集中している。溶融した Cu をフラックスとして、これら三種類の化合物の単結晶を育成できた。得られる単結晶の結晶性は、溶液内での自然核発生を経てのゆるやかな成長を反映し、完全性が高い。更に、溶液内の自由空間から自形で成長しているので、その外観が助けとなり、後の単結晶構造解析や物性の異方性の測定を円滑に行うことができた。

得られた $ErRh_4B_4$ 単結晶を Fig.4 に示す。銀色で金属光沢を示す細い角柱(最大長さ約 5 mm)である[6-9]。得られた単結晶の化学組成はほとんど定比組成 (Er:Rh:B = 1:4:4) であった。るつぽおよびフラックス剤に起因する Al, Cu の混入は認められなかった。Fig.4 に、 $ErRh_4B_4$ の結晶構造を示す。Rh と B からなる立方体状のクラスターと、Er 元素が NaCl 型に配列し、全体として単純正方格子の構造をとっていて、 $a = 0.5304(1) \text{ nm}$, $c = 0.7395(2) \text{ nm}$ である。化合物中に占める

B量は44.4 at%であり、Bはこの化合物中におけるRhとBから成る立方体様クラスターの形成に強く関わっている。電

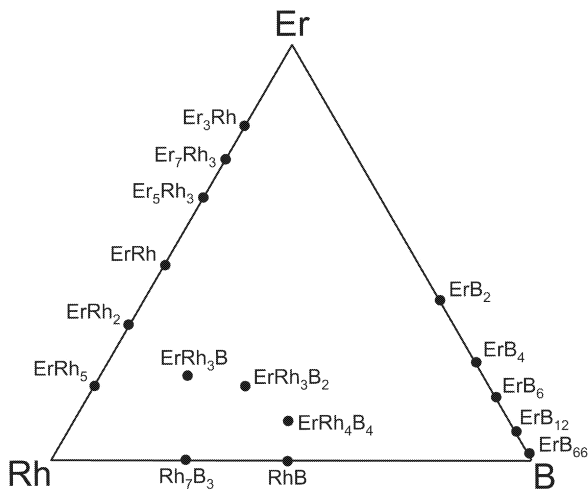


Fig.3 Tentative phase diagram of Er-Rh-B system.

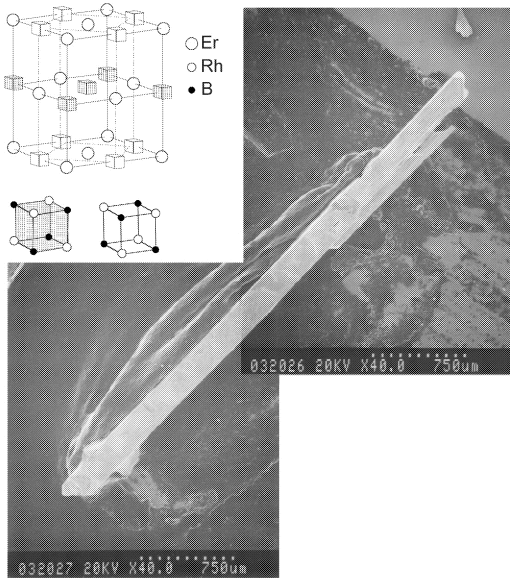


Fig.4 Scanning electron micrograph of a rectangular ErRh_4B_4 and its crystal structure.

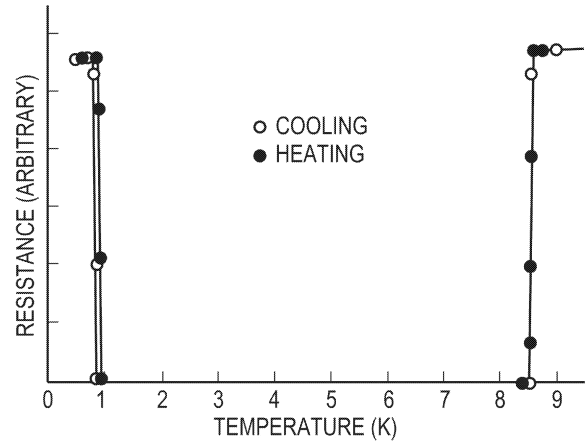


Fig.5 The electrical resistance of ErRh_4B_4 single crystals at low temperatures.

気抵抗の温度依存性を Fig.5 に示す。 $T_{c1} = 8.55 \text{ K}$ で超伝導転移し、 $T_{c2} = 0.84 \text{ K}$ で超伝導が破れ、常伝導に戻る。 T_{c2} は降温過程で 0.84 K 、昇温過程で 0.90 K であり、ヒステリシスを示す。 RRh_4B_4 型化合物の単結晶を $\text{R} = \text{Er}$ の他に、 $\text{R} = \text{Sm}$, Dy , Tm で得た。

ErRh_3B_2 に関しては、多結晶体の合成に関する報告[10]があるが単結晶を育成した例はなかった。単結晶が得られれば物性上の数値の信頼度が増すとともに、物性の異方性も捉えられて意義がある。Fig.6 に示すように、 ErRh_3B_2 の単結晶は銀色で金属光沢を示す六角柱状(まれに六角板状)で得られた[11-16]。最大の結晶で径約 2 mm 、長さ約 5 mm である。 ErRh_3B_2 の結晶構造を Fig.6 に示す。単斜晶系に属し $a = 0.5355(1) \text{ nm}$, $b = 0.9282(1) \text{ nm}$, $c = 0.3102(1) \text{ nm}$, $\beta = 90.89(3)^\circ$ である。六方晶系のいわゆる CeCo_3B_2 型の格子を基本に置くと、その a 軸の長さをそのままに、 b 軸の長さを $\sqrt{3}$ 倍し、 c 軸をわずかに傾けた形となっている。 ErRh_3B_2 の結晶構造は、Er と B からなる層と、Rh のみからなる層が交互に繰り返すことで成り立っており、典型的な層状化合物といえる。 $3a$, $6c$ に超格子が観測された。化合物中に占める B 量は 33.3 at\% であり、B はこの化合物の二次元的な構造、つまり面形成に強く関わっている。この化合物単結晶の磁気異方性に特に興味をもたれ調べた。具体的には、低磁場 ($B = 20, 10, 2, 1, 0.2 \text{ mT}$) の印加下で、磁化の測定を行った。その結果を Fig.7 に示す。 χ および $1/\chi$ の値を絶対温度に対してプロットした。 c 軸における χ の変化に注目すると、温度が下がるにつれ χc は増した。高温部では Curie-Weiss 則に従う関

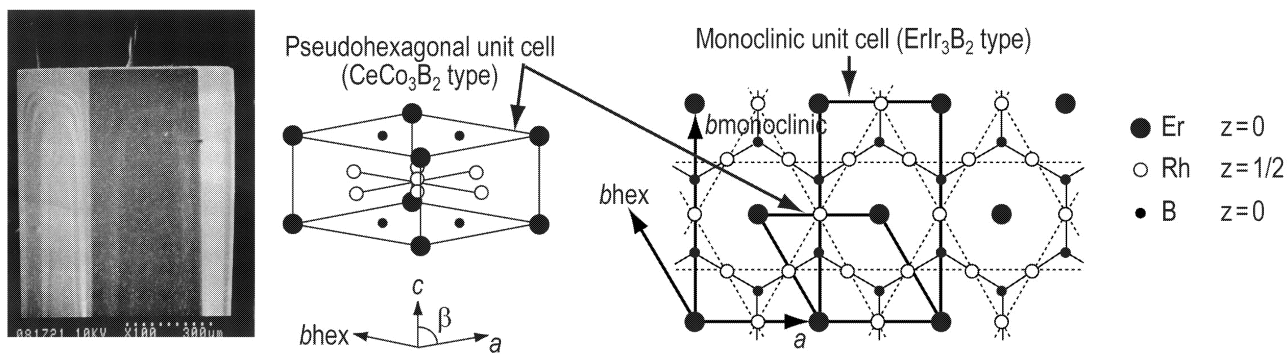
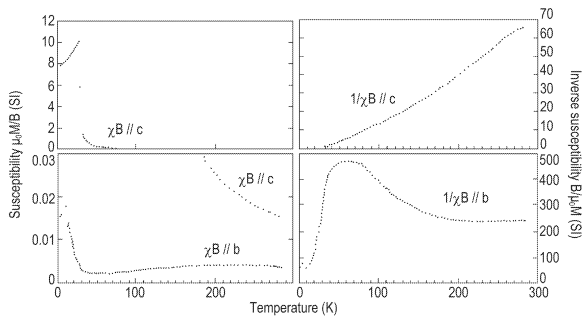


Fig.6 Scanning electron micrograph of a hexagonal rectangular ErRh_3B_2 and projection of the structure of ErRh_3B_2 along the c -direction.

Fig.7 Magnetic properties of ErRh₃B₂.

係が確認できた。T>180 K で有効磁気モーメント μ_{eff} の値を求めると $9.0 \mu_B$ であり、その数値はエルビウムの+3 価の理論値 $9.59 \mu_B$ をわずかに下回る。温度が下がるにつれ χ_c は Curie-Weiss 則から外れ、 $T_m = 27 \text{ K}$ で急激に飛躍し最大値をとる。その後、 χ_c は温度の低下とともに低下する。結晶構造上における Er イオンの配列の低次元性(c 軸方向には一次的に配列)、Er イオン同士の距離の近さ(c 軸の軸長は a, b 軸のそれらと比較して小)に関係しているものと考えられる。一方、b 軸における χ_b に注目すると、値そのものが χ_c に比較して桁違いに小さい。その値は温度低下とともに低下し、60 K 付近において幅広い極小域に達する。40 K 以下では、 χ_b は温度の低下につれて急激に上昇し T_m に重なる。c 軸と b 軸の磁気挙動は大きな違いをみせた。磁化容易軸は c 軸であった。RRh₃B₂ 型化合物の単結晶を R = Er の他に、R = Gd, Dy, Tm, Yb, Lu で得た。

ErRh₃B の単結晶を Fig.8 に示す。銀色で金属光沢を示す立方体(一辺の長さ約 1 mm)で得られた[7]。ErRh₃B の結晶構造はペロブスカイト型(空間群: $Pm\bar{3}m$)の立方晶系で $a = 0.4146(1) \text{ nm}$ である。立方体の 8 個の隅に Er, 面心位置に Rh, 体心位置に B が位置する, 単純な構造をもつ。化合物中に占める B 量は 20 at% であり, B は面形成やクラスター形成に関わる濃度には達しておらず, 自身が対心位置に存在するのみである。磁気的には常磁性を示した。有効磁気モーメント μ_{eff} の値を求めると $9.83 \mu_B$ であり, その数値はエルビウムの+3 価の理論値 $9.59 \mu_B$ とほぼ等しい。電気抵抗の温度依存性はメタリック(金属的)である。その後, 多結晶合成に関する研究を行った結果, この化合物に関してはボロンの大幅な欠損が許されることがわかった[17-19]。Fig.9 に ErRh₃B_x における B 量 x と格子定数の関係を示す。ペロブスカイト型相 ErRh₃B_x は右上がりの実線の領域, B 量 x でいえば $0.6 \leq x \leq 1$ において安定である。フラックス法では, Fig.9 の□印に示すように, 定比組成の化合物しか得られないという点が興味深い。RRh₃B 型化合物の単結晶を R = Er の他に, R = Sm, Gd, Tm で得た。

最後に, ErRh₄B₄, ErRh₃B₂, ErRh₃B の 3 種類の化合物の単結晶に関して調べた性質を Table 1 にまとめる。

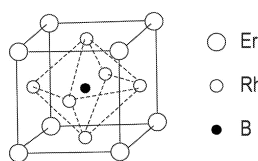
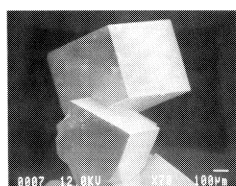
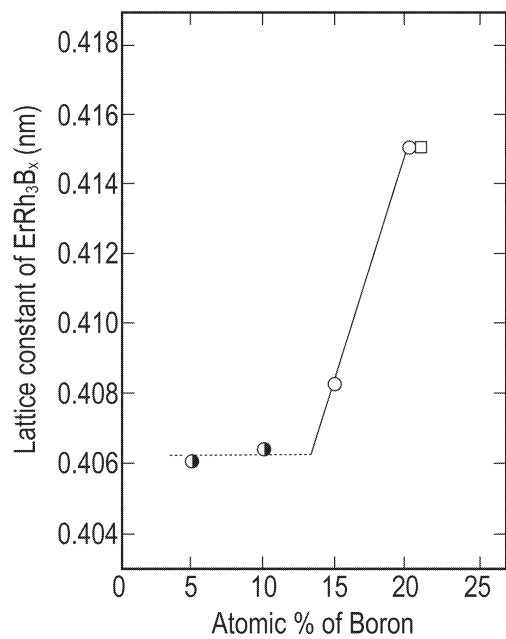
Fig.8 Scanning electron micrograph of a cube-like ErRh₃B and its crystal structure.Fig.9 Lattice constant of ErRh₃B_x as a function of boron content: 20 at% B (x = 1.000), 15 at% B (x = 0.706), 10 at% B (x = 0.444), 5 at% B (x = 0.210) and 0 at% B (x = 0). ○; The second phase appears, □; corresponds the lattice constant of single crystal ErRh₃B.

Table 1 Properties on single crystals of R-Rh-B(C) system compounds obtained by the molten metal flux growth method.

Compound	Crystal system, Space group	Lattice constant (nm, °)	Magnetic and/or electrical properties
ErRh ₄ B ₄	Tetragonal <i>P4₂/nmc</i>	$a = 0.5304(1)$ $c = 0.7395(2)$	Reentrant type superconductor $T_{c1} = 8.55 \text{ K}$ $\Delta T_{c1} = 30 \text{ mK}$ T_{c2} : cooling run 0.84 K T_{c2} : heating run 0.90 K RRR: $\sim 8 [= R(300 \text{ K}) / R(T_{c1})]$
ErRh ₃ B ₂	Monoclinic <i>C2/m</i>	$a = 0.5355(1)$ $b = 0.9282(1)$ $c = 0.3102(1)$ $\beta = 90.89(3)$	Ferromagnetic order is observed below $T_c = 27 \text{ K}$.
ErRh ₃ B	Cubic <i>Pm$\bar{3}m$</i>	$a = 0.4146(1)$	Normal paramagnetic $\mu_{\text{eff}} 9.83$ (Hund 9.59 (Er ³⁺))
PrRh _{4.8} B ₂ (New compound)	Orthorhombic <i>Fmmm</i>	$a = 0.9697(4)$ $b = 0.5577(2)$ $c = 2.564(3)$	An antiferromagnetic phase transition is observed at 7 K. The magnetic easy axis lies in the a-b plane.
ErRh ₂ B ₂ C (New compound)	Tetragonal <i>I4/mmm</i>	$a = 0.3685(1)$ $c = 1.0552(1)$	RRR: $\sim 1.5 [= R(300 \text{ K}) / R(4.2 \text{ K})]$

3.4 溶融金属フラックス法による新しいボライド, ボロカーバイドの合成, 単結晶化

溶融した Cu をフラックスとして, Pr-Rh-B からなる新化合物の単結晶 (Fig.10) を得た[20-22]。黒灰色, 六角形に近い板状(直径約 10 mm)である。化学分析の結果は定比組成の化学式 PrRh₃B₂ から Rh がわずかに欠損した PrRh_{4.8}B₂ の組成を示した。この化合物は斜方晶系(空間群: *Fmmm*)に属し, 格子定数は $a = 0.9697(4) \text{ nm}$, $b = 0.5577(2) \text{ nm}$, $c = 2.564(3) \text{ nm}$

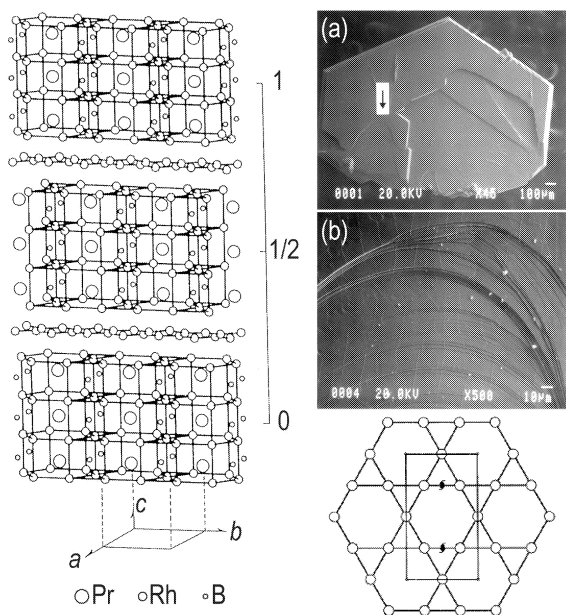


Fig.10 (a) Scanning electron micrographs of a hexagonal plate of PrRh_{4.8}B₂. (b) An enlargement of the corresponding region indicated by an arrow in (a) revealing the terrace growth. Crystal structure of PrRh_{4.8}B₂ also presented.

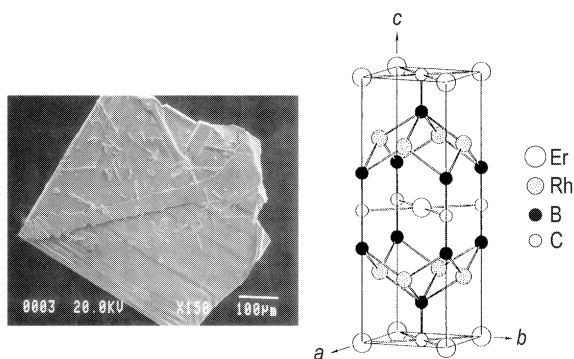


Fig.11 Scanning electron micrograph of a square plate of ERh₂B₂C and its crystal structure.

である。結晶構造は、六方晶系 CeCo₃B₂ と同じような PrRh₃B₂ 層状構造の繰り返しを基本とし、その c 軸方向の 1/4, 3/4 の高さのところに Rh だけからなる層が挟み込まれた形である。本化合物は常磁性体的に挙動し、磁気モーメントの値は 4.2 μ_B で、Pr³⁺ に対する Hund 値 3.6 μ_B に対して若干高い。類似の化合物を、他の R では未だ得ていない。

熔融 Cu をフラックスとして、新しい四元系のボロカーバイド ERh₂B₂C の単結晶を得た[23-27]。単結晶 (Fig.11) は四角の板状 (最大寸法、約 1.0 × 1.0 × 0.02 mm³) であり、金色の光沢を示す。構造解析の結果、この化合物は ThCr₂Si₂ 型を基本とする正方晶系に属し、格子定数は a = 0.3685(1) nm, c = 1.0552(1) nm である。正方晶の (001) 面内における電気抵抗は 273~1.5 K の範囲で調べた結果、金属的に単調に変化した。1.5 K まで冷却した範囲では超伝導転移は観測されない。RRh₂B₂C 型化合物の単結晶を R = Er の他に、R = Gd で得た。更にアーク熔融反応法を用いて新化合物 RRh₂B₂C の得られ

る R の範囲を調べた結果、R = La~Er (Eu, Tm を除く) 及び Y であることが分かった。

最後に、新化合物 PrRh_{4.8}B₂, ERh₂B₂C の単結晶について性質を調べた結果を Table 1 にまとめる。

4. まとめ

R-Rh-B 系, R-Rh-B-C 系に存在する化合物の単結晶を熔融金属フラックス法によって得ることを試み、フラックスの選択, 育成条件の検討から着手し、得られた単結晶の結晶学的性質, 異方性を含めた物理的性質を調べた。その結果, R-Rh-B-(C) 系化合物群の科学をより鮮明にすることができた。

今回、著者らが行った実験の結果は、以下(1)~(5)に示す問題点を克服して単結晶を獲得しなければならない局面や、(6)に示す目的の実験を遂行しようとする場合に、「熔融金属フラックス法の適用」が大変に有効であることを実証している。

(1) 対象が極めて高融点を有する化合物で、通常の熔融-凝固法を適用しにくい

(2) 対象が融点差の大きな元素の組み合わせから成る化合物で、熔融-凝固法を適用しにくい

(3) 化合物を構成する元素の中に蒸発しやすいものを含み、熔融-凝固法を適用しづらい

(4) 分解熔融型の化合物であって、通常の熔融-凝固法が適用できないか適用しづらい

(5) 目的化合物と、生成エネルギーが近接する化合物が同時に生成し、熔融-凝固法では単相化を達成しづらい

(6) 多元系の新化合物の探索

著者らは、今回行った R-Rh-B 系, R-Rh-B-C 系, および、その他の三元系[28-38]を対象にした同様の実験を通じて、熔融金属フラックス法の適用下で、新化合物が多数得られたことに特に注目している。新化合物の発見は、結晶科学の体系化に貢献し、将来における新規な結晶材料の開拓にも繋がるので重要である[39]。著者らは、この手法のもつ可能性を更に追求していく計画である。

謝辞

本研究の一部は科学研究費、基盤 C の補助を受けて行った。本研究は、参考文献に示されているように、数多くの研究者および技術職員のご協力を得て進めることができた。ご協力いただいた方々に、紙面を借りて、心より感謝の意を表したい。

References

- 1) S. Oishi, K. Teshima, *J. Flux Growth*, **2007**, 2 [This Journal].
- 2) L. D. Woolf, D. C. Johnston, H. B. MacKay, R. W. McCallum, M. B. Maple, *J. Low Temp. Phys.*, **1979**, 35, 651.
- 3) H. C. Ku, G. P. Meisner, *J. Less-Common Metal.*, **1981**, 78, 99.
- 4) For a review, *Superconductivity in Ternary Compounds II, Topics in Current Physics*, Vol.34, ed. by M. P. B. Maple, O. Fisher, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1982**.
- 5) T. Shishido, S. Okada, J. Ye, M. Tanaka, T. Mori, K. Kudou, K. Iizumi, Y. Sawada, K. Teshima, S. Oishi, N. Nogi, A. Nomura, T. Sugawara, H. Kojima, R. Sahara, K. Yubuta, K. Hayashi, M. Oku, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2006**, 1, 47.
- 6) H. Takei, T. Shishido, H. Iwasaki, Y. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1983**, 22, 1463.

- 7) T. Shishido, I. Higashi, H. Kitazawa, J. Bernhard, H. Takei, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys. Series*, **1994**, *10*, 142.
- 8) S. Okada, K. Kudou, T. Shishido, Y. Sato and T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, L790.
- 9) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **1997**, *133*, 82.
- 10) H. C. Ku, G. P. Meisner, *J. Less-Common Met.*, **1981**, *78*, 99.
- 11) T. Shishido, T. Fukuda, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *20*, 677.
- 12) J. Bernhardt, H. Kitazawa, I. Higashi, T. Shishido, H. Takei, T. Fukuda, *Aip Conference Proceeding 231, Boron Rich Solids*, ed. by Emin et al., American Institute of Physics, New York, USA, **1990**, 212.
- 13) J. Bernhard, I. Higashi, P. Granberg, L. -E. Tergenius, T. Lundstrom, T. Shishido, A. Rukolainen, H. Takei, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.*, **1993**, *193*, 295.
- 14) P. Harris, B. Lebech, J. Bernhard, I. Higashi, T. Shishido, T. Fukuda, H. Takei, *Jpn. J. Appl. Phys. Series*, **1994**, *10*, 146.
- 15) T. Shishido, J. Ye, M. Oku, K. Kudou, T. Sasaki, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1997**, *248*, 18.
- 16) J. Ye, T. Shishido, T. Fukuda, K. Nakajima, *J. Crystal Growth*, **2001**, *229*, 521.
- 17) T. Shishido, K. Kudou, S. Okada, J. Ye, A. Yoshikawa, K. Obara, T. Sugawara, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2000**, *108*, 1011.
- 18) T. Shishido, S. Okada, *Pacific Science Review*, **2004**, *6*, 113.
- 19) T. Shishido, S. Okada, J. Ye, M. Tanaka, T. Mori, S. Shimamura, K. Kudou, K. Iizumi, Y. Sawada, Y. Ishizawa, K. Teshima, S. Oishi, N. Nogi, S. Kohiki, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara, H. Kojima, R. Sahara, K. Yubuta, A. Yoshikawa, K. Hayashi, M. Oku, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2006**, *1*, 49.
- 20) T. Shishido, I. Higashi, H. Yamauchi, S. Okada, K. Kudou, M. Oku, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1999**, *283*, 133.
- 21) S. Okada, T. Shishido, K. Kudou, I. Higashi, M. Ogawa, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J Ceram. Soc. Jpn.*, **1999**, *107*, 184.
- 22) T. Shishido, M. Oku, I. Higashi, S. Okada, K. Kudou, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J Ceram. Soc. Jpn.*, **1999**, *107*, 1087.
- 23) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, T. Matsumoto, *J Ceram. Soc. Jpn.*, **1996**, *104*, 1117.
- 24) T. Shishido, J. Ye, K. Obara and T. Fukuda, *J Ceram. Soc. Jpn.*, **1998**, *106*, 2.
- 25) J. Ye, T. Shishido, T. Kimura, T. Matsumoto, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1996**, *C 52*, 2652.
- 26) J. Ye, T. Shishido, T. Matsumoto and T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1998**, *275-277*, 76.
- 27) J. Ye, T. Shishido, T. Kimura, T. Matsumoto, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1998**, *C 54*, 1211.
- 28) T. Shishido, K. Ukei, N. Toyota, T. Sasaki, Y. Watanabe, K. Motai, T. Fukuda, H. Takeya, H. Takei, *J. Cryst. Growth*, **1989**, *96*, 1.
- 29) K. Ukei, T. Shishido, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1989**, *C 45*, 349.
- 30) T. Shishido, J. Ye, N. Toyota, K. Ukei, T. Sasaki, H. Horiuchi, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1989**, *28*, 1519.
- 31) J. Ye, H. Horiuchi, T. Shishido, K. Ukei, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1990**, *C 46*, 1193.
- 32) J. Ye, H. Horiuchi, T. Shishido, N. Toyota, K. Ukei, T. Sasaki and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **1990**, *99*, 969.
- 33) M. Tanaka, H. Horiuchi, T. Shishido, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1993**, *C 49*, 437.
- 34) T. Shishido, K. Ukei, N. Toyota, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1998**, *202*, L1.
- 35) T. Shishido, M. Tanaka, H. Horiuchi, N. Toyota, T. Fukuda, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, *20*, 262.
- 36) T. Shishido, T. Fukuda, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *20*, 881.
- 37) S. Okada, K. Kudou, T. Shishido, I. Higashi, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1999**, *281*, 160.
- 38) T. Shishido, M. Oku, S. Okada, K. Kudou, J. Ye, T. Sasaki, Y. Watanabe, N. Toyota, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1999**, *281*, 196.
- 39) T. Shishido, S. Okada, A. Nomura, J. Ye, K. Nakajima, *Crystal Letters*, **2006**, 163.