

## 解説

## 溶融 Sn を自己フラックスとする 5 族元素基調の新三元系化合物の合成および超伝導

宍戸 統悦

東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

## Synthesis and Superconductivity of New Ternary Compounds Based on Group 5 Elements Obtained by Molten Metal Flux Growth Using Tin as a Self Flux

Toetsu SHISHIDO

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

Received April 16, 2009; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

A detailed study has been carried out on new ternary intermetallic compounds based on Group 5 elements from the viewpoints of crystal growth, crystal structure and physical properties. Using the self-component flux method with molten tin (Sn), single crystals of the compounds  $Nb_5Sn_2Ga$ ,  $Ta_5SnGa_2$ ,  $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25\sim 0.4$  and  $V_2Sn_2Ga$  were successfully grown. The crystal structures of  $Nb_5Sn_2Ga$ ,  $Ta_5SnGa_2$  and  $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25\sim 0.4$  were found to be similar, belonging to the tetragonal system (space group:  $I4/mcm$ ), and are isostructural with  $W_5Si_3$ . In contrast,  $V_2Sn_2Ga$  is orthorhombic (space group:  $Acam$ ) and exhibits a new type of crystal structure. Superconducting transitions have been observed in  $Nb_5Sn_2Ga$  and  $Ta_5SnGa_2$  crystals at 1.75 K and 1.80 K.

Key Words: Flux Growth, Self-component Flux Method, New Compound, Intermetallic Compound, Superconductivity

## 1. 緒言

周期表の 5 族元素 (V, Nb, Ta) と 13 族元素 (Al, Ga など), または 14 族元素 (Si, Ge, Sn など) との間に原子比 3 : 1 で形成される  $A15(Cr_3O)$  型 (立方晶系, 空間群:  $Pm\bar{3}n$ ) の二元系化合物には,  $Nb_3Sn$  に代表されるように超伝導を示し, 実用化されているものが多い[1,2]。従って, これまで  $A15(Cr_3O)$  型の結晶構造を保ったまま, 構成元素の一部を他の元素で置換する研究が, 電子状態密度と超伝導転移温度との関係に対する興味などから数多くなされてきた[3]。しかし, 三元系の新化合物を合成して性質を調べる研究はこれまでほとんどなされていない。

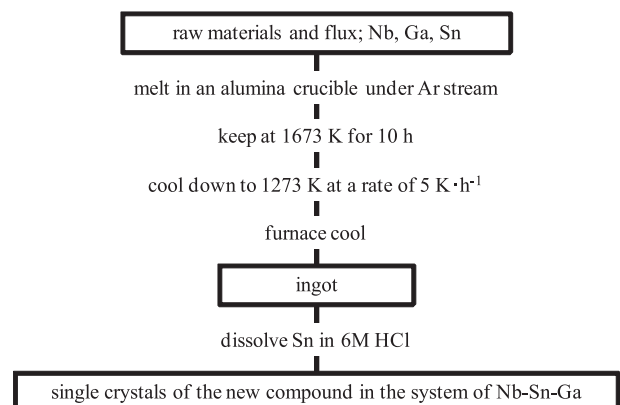
ところで, Sn は融点が 505 K と低く, 沸点が 2543 K と高いので, 溶融金属フラックス法において徐冷の温度範囲を広くとれる点から注目されてきた。更に, Sn は  $Nb_3Sn$ ,  $Ta_3Sn$  の例にみられるように,  $A15(Cr_3O)$  型の二元系超伝導化合物それ自体を構成する元素として知られる。そこで, 著者は Sn を自己フラックスとして, 5 族元素基調で構成元素の一つとして Sn を含む新しい三元系の金属間化合物を合成することを計画し, これまで系統的に研究を進めてきた。結論からいえば, 溶融 Sn を自己フラックスとする方法で現在までに  $Nb_5Sn_2Ga$ ,  $Ta_5SnGa_2$ ,  $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25\sim 0.4$ ,  $V_2Sn_2Ga$  といった新しい化合物を単結晶の形で得ることができた。得られた新しい化合物単結晶の化学組成, 結晶構造, 非化学量論性, 超伝導の有無などを調べてきたが, これまでに解析の済んだ部分について整理して解説を試みる。

## 2. 化合物の合成と評価

化合物の合成は溶融 Sn を自己フラックスとして行った。Nb-Sn-Ga 系の新化合物の合成を目指した場合を例として

Table 1 にフローチャートで示す。原料として 99.9 %Nb, 99.999 %Ga, 99.999 %Sn を用いた。溶質である Nb と Ga を原子比で 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 にとり, これに溶媒兼溶質である Sn を (Nb+Ga) : Sn の重量比が 1 : 5 になるように調製した。すなわち Sn 大過剰の出発組成とした。これら三種類の元素を混合した後に, 高純度アルミナ製のタンマン管に入れて, 炭化ケイ素発熱体を使用した縦型抵抗加熱炉の中に配置した。高純度アルゴンガスを  $200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  流しながら当該るつぼを  $400\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  の速度で 1673 K まで昇温, 同温度で 10 時間保持した後に  $5\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  の速度で 1273 K まで徐冷した。この後, 炉の電源を切ってタンマン管を放冷した。炉からタンマン管を取り出して割り, 得られたインゴットを 6M HCl に浸して Sn

Table 1 Synthesis of the new compound in the system of Nb-Sn-Ga by the flux method using molten tin as a flux.



を溶解し、化合物単結晶を分離した。最後に、単結晶を純水で洗浄し、乾燥した。他の系で化合物単結晶を得る行程もこれに準じた。

得られた化合物単結晶の外形を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。化学組成の分析は、単結晶を粉砕して、これにフッ化水素酸と硝酸の混酸を加え、約 343 K に加熱して溶かした溶液に対して、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) を適用して行った。単結晶の晶系および空間群はプリセッション写真法により決定し、精密な格子定数および原子位置は四軸型単結晶回折計を用いて得たデータに基づいて解析した。室温から 1.4 K までの範囲で、交流磁化率の測定により超伝導転移の有無を調べた。一部の試料につき直流四端子法で電気抵抗の温度依存性を調べた。

### 3. 結果

#### 3.1 5 族元素を基調とする新しい三元系化合物の合成

##### 3.1.1 Nb-Sn-Ga 系

得られた単結晶の外形を Fig.1 (a) に示す。銀白色の直方体で、長手方向で約 10 mm に達する結晶もある。Nb, Sn, そして Ga の三元系より成る化合物である。出発時の Nb と Ga の原子比を例えば 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 と変えても、得られる単結晶の化学組成は原子比 Nb : Sn : Ga = 5 : 2 : 1 に収斂した。すなわち、化学式  $Nb_5Sn_2Ga$  で与えられる新化合物である[4-8]。非化学量論組成の面に注目すると、この三元系化合物は構成元素同士が広い固溶関係をもつことのない Daltonide 型化合物に分類できると判断される。Fig.2 に Nb-Sn-Ga の三元系状態図を示す。これまで、Nb-Ga 系には 8 個の化合物が[9]、Nb-Sn 系には 3 個の化合物が報告されている[10]。また、Ga-Sn 系には化合物は存在しないとされている[11]。同三元系図上に  $Nb_5Sn_2Ga$  の位置を示す。この系には、これまで三元系の化合物は報告されてこなかったため、 $Nb_5Sn_2Ga$  が初めて見出された化合物である。Fig.3 に  $Nb_5Sn_2Ga$  単結晶に対する

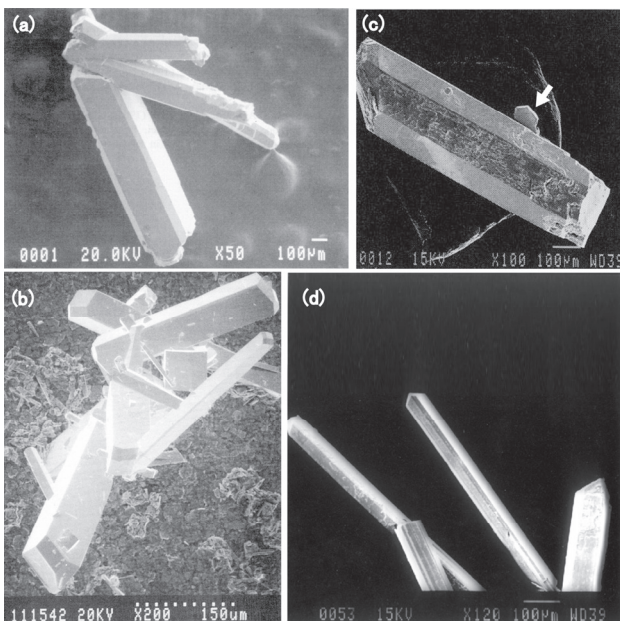


Fig.1 SEM photographs of new compounds (a)  $Nb_5Sn_2Ga$ , (b)  $Ta_5SnGa_2$ , (c)  $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25-0.4$  and (d)  $V_2Sn_2Ga$  discovered from the self-component flux growth method using molten tin as a flux.

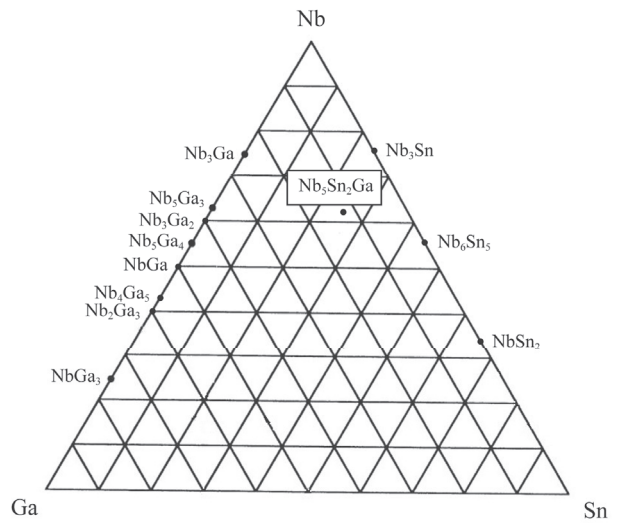


Fig.2 Tentative ternary phase diagram in the system Nb-Sn-Ga. Composition of the new compound  $Nb_5Sn_2Ga$  is plotted in the figure.

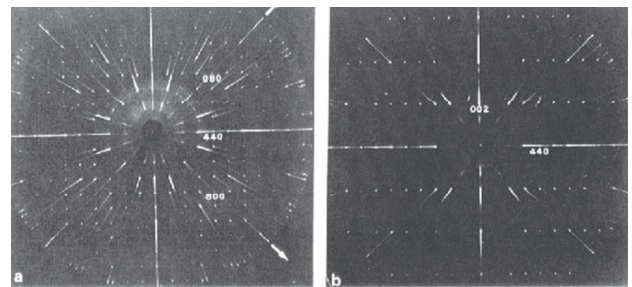


Fig.3 X-ray precession photographs of  $Nb_5Sn_2Ga$ : (a) [001] and (b) [110] zone axes.

[001], [110]入射のプリセッション写真を示す。この化合物の結晶構造を解析した結果、正方晶系の  $W_5Si_3$  型(空間群:  $I4/mcm$ ) [12]基調で、その規則化(ordered- $W_5Si_3$  type)した三元系の化合物として捉えることが可能であるとわかった (Table 2)。この化合物の格子定数は  $a = 1.0586(2)$ ,  $c = 0.5177(1)$  nm である。先に示した Fig.1 (a) の単結晶の発達面は (100), (110) およびそれらに等価な面であり、伸長方向は [001] である。更に、X 線密度の計算値 ( $D_x$ ) は  $8.816 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  であり、単結晶の密度を  $H_2O$  を使用してピクノメーター法により実測

Table 2 Crystal structure and superconductivity of the new ternary compounds obtained by the self-component flux method where molten tin as a flux.

5 group element	Composition	Space group	Lattice parameters / nm	Structure type	Superconductivity
Nb	$Nb_5Sn_2Ga$	$I4/mcm$	$a: 1.0586(2)$ $c: 0.5177(1)$	$W_5Si_3$ type	yes
Ta	$Ta_5SnGa_2$	$I4/mcm$	$a: 1.0354(2)$ $c: 0.5179(1)$	$W_5Si_3$ type	yes
Nb	$Nb_5(Sn_{1-x}Ge_x)_2Ge$ $x = 0.25-0.4$	$I4/mcm$	$a: 1.0451(1)$ $c: 0.51920(7)$	$W_5Si_3$ type	no
V	$V_2Sn_2Ga$	$Acam$	$a: 0.6719(1)$ $b: 1.8798(2)$ $c: 0.5603(1)$	New type	no

した値 ( $D_{obs}$ )  $8.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  と良い一致をみた。この化合物の原子配列を正方晶の  $c$  軸方向へ投影してみた結果が Fig.4 である。白丸は Nb, 斜線入り丸は Sn, 黒丸は Ga である。Z = 0, 25, 50, 75 の数字は  $c$  軸方向の高さの座標を示す。Table 3 に示すように、この化合物は  $W_5Si_3$  型構造の 16k, 4b サイトを Nb が、4a サイトを Ga, 8h サイトを Sn が何れも単独で占める形をとっている。

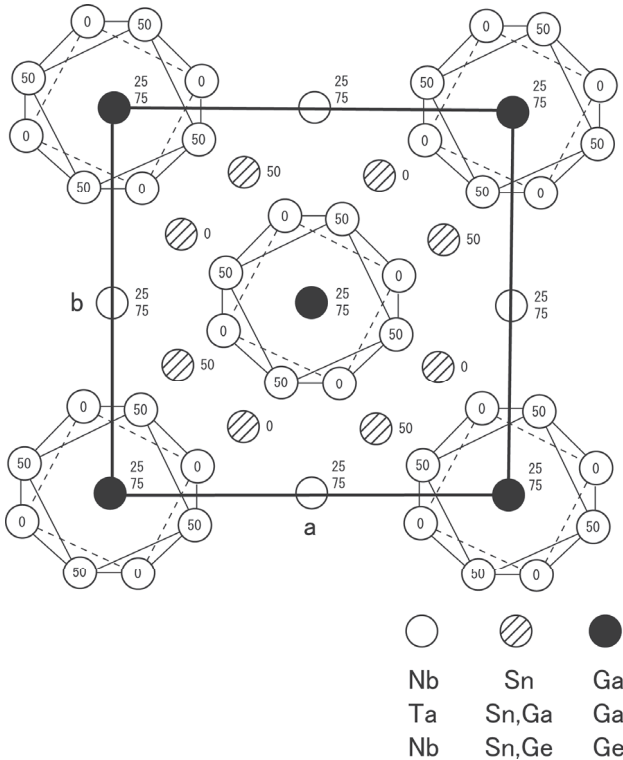


Fig.4 Arrangement of atoms in  $Nb_5Sn_2Ga$  and related compounds along the  $c$ -direction.

Table 3 Site occupation of the  $W_5Si_3$ -type ternary compounds

Compound	Atomic site ( $I4/mcm$ , Wyckoff notation)			
	16k	4b	4a	8h
$Nb_5Sn_2Ga$	Nb	Nb	Ga	Sn
$Ta_5SnGa_2$	Ta	Ta	Ga	Sn+Ga
$Nb_5(Sn_{1-x}Ge_x)_2Ge$ : $x = 0.25 \sim 0.4$	Nb	Nb	Ge	Sn+Ge

### 3.1.2 Ta-Sn-Ga 系

Fig.1 (b) に示す外観の単結晶が得られた。構成元素の原子比が  $Ta : Sn : Ga = 5 : 1 : 2$ , すなわち化学式  $Ta_5SnGa_2$  で与えられる新しい三元系化合物である[13,14]。化合物の原子配列を正方晶の  $c$  軸方向へ投影した結果を Fig.4 に示す。 $W_5Si_3$  型構造を基調 (Table 2) とし、Table 3 に示すように、8h サイトに Sn と Ga の二種類の元素が原子比 1 : 1 で共存している。 $Ta_5SnGa_2$  も先の  $Nb_5Sn_2Ga$  と同様に構成元素同士が広い固溶

関係をもつことがないので Daltonide 型化合物に分類できると判断される。

### 3.1.3 Nb-Sn-Ge 系

この場合、出発組成中の Nb と Ge の割合を変化させると、得られる結晶の化学組成が  $Nb_5Sn_{1.5}Ge_{1.5} \sim Nb_5Sn_{1.2}Ge_{1.8}$  と比較的広い範囲において変化した。化学式  $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25 \sim 0.4$  と表記できる新しい三元系化合物[15,16]であり、Sn と Ge が、比較的広い固溶関係をもつため Berthollide 型化合物に属すると判断される。化学式  $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$  で  $x = 0.25$  の組成の単結晶を例として Fig.1 (c) に示す。矢印で示した六角板状の小さい結晶は共析した六方晶系の  $NbSn_2$  (既知化合物) である。 $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25 \sim 0.4$  は正方晶系  $W_5Si_3$  型 [9,10] 基調の化合物である。化合物の原子配列を正方晶の  $c$  軸方向へ投影した結果を Fig.4 に示す。Table 3 からわかるように、本化合物では 8h サイトに Sn と Ge が共存している。例えば、 $Nb_5Sn_{1.5}Ge_{1.5}$  にあつてはこの位置を Sn : Ge = 3 : 1 で、 $Nb_5Sn_{1.2}Ge_{1.8}$  にあつては Sn : Ge = 3 : 2 の割合で二種類の原子が占める形となった。ここで、Ge の最も少ない場合と最も多い場合の化合物の格子定数についてみると、 $a = 1.0451(1)$ ,  $c = 0.51920(7) \text{ nm}$  および  $a = 1.0439(2)$ ,  $c = 0.5194(1) \text{ nm}$  であり、後者の  $a$  値が若干小さくなっていることがわかる。Ge と Sn の金属半径 (配位数: 12) [17] が各々  $0.139 \text{ nm}$ ,  $0.158 \text{ nm}$  であるので、その差が反映したと考えられる。

### 3.1.4 V-Sn-Ga 系

単結晶の一例を Fig.1 (d) に示す。原子比はいずれの場合も  $V : Sn : Ga = 2 : 2 : 1$  に収斂する。 $V_2Sn_2Ga$  に対しては何々型というモデルの結晶構造を見出せなかったので、結晶構造自体も新しい化合物[18,19]と判断される。この化合物は斜方晶系、空間群  $Acam$  に属する (Table 2)。更に、この三元系化合物は構成元素同士が広い固溶関係をもたないので Daltonide 型化合物に分類できると判断される。化合物の原子配列を正方晶の  $c$  軸方向へ投影した結果を Fig.5 に示す。

以上、記してきたように、Sn はフラックス剤として作用しただけでなく、化合物の形成に深く関わり、結果として初期の目的どおりに、三元系の新化合物を得ることができた。

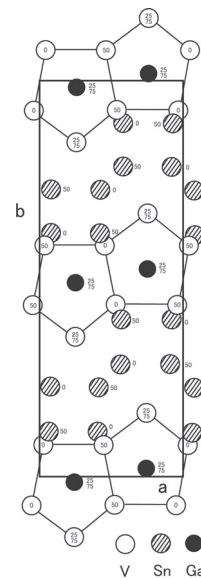


Fig.5 Projection of the structure of  $V_2Sn_2Ga$  crystal along the  $c$ -direction.



### 3.2 新しい三元系化合物の超伝導特性

$W_5Si_3$  型構造に分類される三種類の化合物のうち、 $Nb_5Sn_2Ga$  と  $Ta_5SnGa_2$  は超伝導を示した。Fig.6 に示すように超伝導転移の midpoint と転移幅は 1.75 K, 約 200 mK および 1.80 K, 約 200 mK である (Table 4)。どちらの場合も転移は比較的鋭敏に起こっている。 $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25 \sim 0.4$  は超伝導を示さなかった。尚,  $Nb_5Sn_2Ga$  の室温と超伝導転移温度直上の温度の電気抵抗を調べたところ,  $120 \mu\Omega cm$ ,  $10 \mu\Omega cm$  となり, 残留抵抗比は 12 となった。

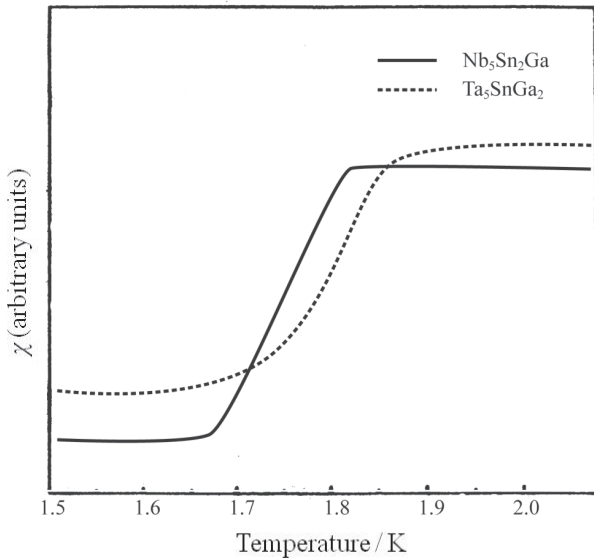


Fig.6 Temperature dependence of the a.c. susceptibility in isostructural compounds  $Nb_5Sn_2Ga$  and  $Ta_5SnGa_2$  between 1.4 K and room temperature.

Table 4 Superconductivity of  $Nb_5Sn_2Ga$  and  $Ta_5SnGa_2$

	$Nb_5Sn_2Ga$	$Ta_5SnGa_2$
$T_c$ midpoint / K <sup>a)</sup>	1.75	1.80
Transition width $\Delta T_c$ / mK	~200	~200

a)  $T_c$  midpoint was defined at the midpoint in the transition curve with a 10-90% cutoff criterion.

金属間化合物において, 超伝導の有無, 超伝導転移温度の高低を議論する場合には結晶構造, 非化学量論性, 格子秩序度, 一部には超伝導転移と温度的に近接して起こる相変態の影響などが検討の対象項目になる。これらに加えて, 一原子当たりの価電子数 ( $V_E/A$ ) と超伝導転移温度  $T_c$  の関係が Matthias 則とよばれる経験則として知られていて化合物探索に一つの指針を与えてきた[20]。A15( $Cr_3O$ )型化合物について  $V_E/A$  と  $T_c$  の関係をプロットしてみたのが Fig.7 である。この図を見ると,  $V_E/A = 4.5 \sim 4.7$ , および  $6.3 \sim 6.5$  にピークがみられる。A15( $Cr_3O$ )型化合物はその特徴的な結晶構造(特に 5 族元素で構成される直鎖およびそれらが直交して存在している形態)とともに,  $V_E/A$  が  $4.5 \sim 4.7$  の範囲にあり, 超伝導転移温度の比較的高いグループに属することで知られる。今回

見出された  $W_5Si_3$  型に属する  $Nb_5Sn_2Ga$  と  $Ta_5SnGa_2$  について  $V_E/A$  を算出してみたところ 4.4, 5.75 となり, 実際これらの化合物は超伝導を示した。しかしその転移温度はあまり高くなく, 約 2 K である。化合物  $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25$  について  $V_E/A$  を算出してみた結果は 4.6 である。この化合物は結果的に超伝導を示さなかった。化合物中の 5 族元素同士すなわち Nb-Nb の原子間距離が短いことが超伝導の発現に有利と考えられる。しかし, 超伝導を示した  $Nb_5Sn_2Ga$  と比較して,  $Nb_5(Ge_xSn_{1-x})_2Ge$ ;  $x = 0.25$  の場合には Nb-Nb 間の距離が相対的に近いにもかかわらず超伝導を示さなかった。この化合物が超伝導を示さない理由は単純には説明がつかないが, Ge と Sn の間の固溶域が比較的に広いこと, 構造がそれだけ乱れる, すなわち格子の秩序度が低下したということが原因の一つとして考えられる。尚,  $W_5Si_3$  型構造をとらず, 結晶構造も新しい  $V_2Sn_2Ga$  の場合には, 今回の測定温度範囲で超伝導は発現しなかった。

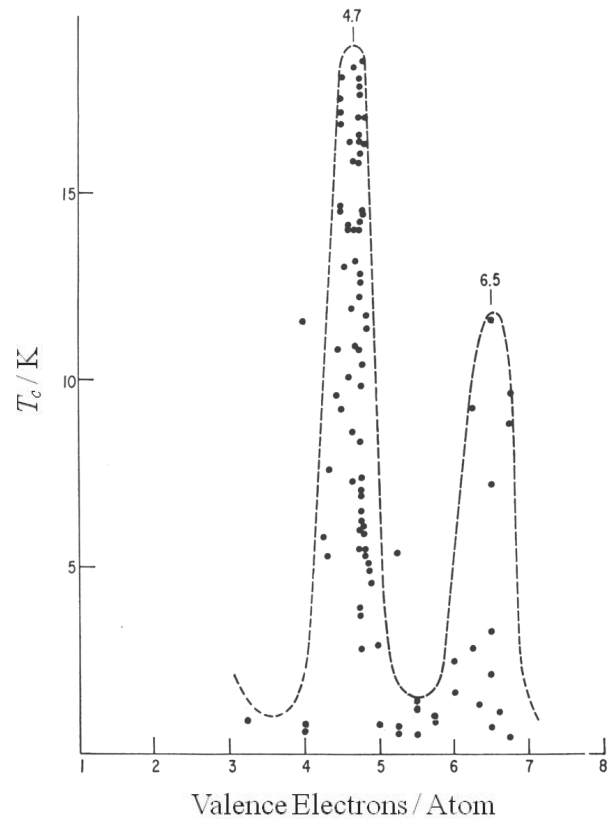


Fig.7 Dependence of superconducting critical temperature on average number of valence electrons per atom for A15( $Cr_3O$ )-type intermetallic compounds.

### 4. まとめ

Sn を自己フラックスに用いることで, 5 族元素基調の  $Nb_5Sn_2Ga$ ,  $Ta_5SnGa_2$ ,  $Nb_5(Sn_{1-x}Ge_x)_2Ge$ ;  $x = 0.25 \sim 0.4$ ,  $V_2Sn_2Ga$  の四種類の新しい化合物を単結晶の形で得ることができた。 $Nb_5Sn_2Ga$ ,  $Ta_5SnGa_2$ ,  $Nb_5(Sn_{1-x}Ge_x)_2Ge$ ;  $x = 0.25 \sim 0.4$  の三種類の化合物の結晶構造は, いずれも  $W_5Si_3$  型の規則構造ということで解明できた。 $V_2Sn_2Ga$  の場合はモデルとする結晶構造は見出せなかった。すなわち, 結晶構造自体が新規

であった。最も注目する物性は超伝導であるが、 $Nb_5Sn_2Ga$ 、 $Ta_5SnGa_2$  の二種類の化合物が超伝導を示した。超伝導転移の中間点は 1.75 K, 1.80 K とあまり高くはないが、どちらも転移幅が 200 mK と狭く、転移は鋭敏に起こっている。

本来のフラックスには溶質を溶かす良溶媒性と、目的化合物の結晶が析出した後には結晶中に残らない、離溶性という二つの面が要求される [21-24]。しかし、ここに記してきたように、フラックスに用いる元素を化合物形成に積極的に関わらせて新しい化合物の合成に結びつける逆転の発想の、いわゆる自己フラックス法[25]が存在することを読者の方々に理解していただき、更にその長所に着目して実際に応用を試みていただけるならば著者にとり幸甚である。

## 5. 今後の計画

熔融金属自己フラックス法が新しい金属間化合物を合成する一つの有力な手段であることが確認された。本解説で述べたように、自己フラックスの使用が有利である場合に対し、自己フラックスが使用できない場合があり、それらを区別し明瞭化していくことはフラックスの選択方法の進歩に直接つながる。すなわち、フラックスの科学を深める。今後は、自己フラックス法に基づき、更に新たな系を対象に新化合物の合成を目指したい。 $V_F/A$  の計算値も参考に超伝導の転移温度のより高い化合物を探索すること、超伝導以外の性質に関して調べることなどを当面の目標に定めて研究を進めていく計画である。

## 謝辞

参考論文に示す著者の研究成果の多くは、東北大学金属材料研究所・金属ガラス総合研究センター(前身の新素材設計開発施設含む)の全国共同利用研究制度を介して所外および所内の多くの先生方と協力して研究を進めることで得られた。本所テクニカルセンターの野村明子、菅原孝昌、戸澤慎一郎、村上義弘、伊藤 俊、小原和夫の各氏には技術面で多くのご支援を得た。更に、本所材料分析研究コアの石黒三岐雄氏、芦野哲也博士、高田九二雄博士には化学分析面でご教示とご協力を得た。ここに記して感謝申し上げます。

## References

- 1) J. P. Charlesworth, I. Macphail, P. E. Madsen, *J. Material Sci.*, **1970**, 5, 580.
- 2) J. Muller, *Rep. Prog. Phys.*, **1980**, 43, 641.
- 3) S. E. Rasmussen, R. G. Hazell, *Acta Chemica Scandinavica*, **1978**, A32, 785.
- 4) T. Shishido, K. Ukei, N. Toyota, T. Sasaki, Y. Watanabe, K. Motai, H. Takeya, H. Takei, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **1989**, 96, 1.
- 5) K. Ukei, T. Shishido, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1989**, C45, 349.
- 6) T. Shishido, K. Ukei, N. Toyota, M. Tanaka, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloy. Compd.*, **1993**, 202, L1.
- 7) T. Shishido, M. Oku, S. Okada, K. Kudou, J. Ye, T. Sasaki, Y. Watanabe, N. Toyota, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloy. Compd.*, **1998**, 281, 196.
- 8) S. Okada, K. Kudou, T. Shishido, I. Higashi, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloy. Compd.*, **1998**, 281, 160.
- 9) J. L. Jorda, R. Flukiger, J. Muller, *J. Less-Common Metals*, **1977**, 55, 249.
- 10) C. Toffolon, C. Servant, B. Sundman, *J. Phase Equilibria*, **1998**, 19, 479.
- 11) T. J. Anderson, I. Ansara, *J. Phase Equilibria*, **1992**, 13, 181.
- 12) B. Aronsson, *Acta Chemica Scandinavica*, **1955**, 9, 1107.
- 13) T. Shishido, J. Ye, N. Toyota, K. Ukei, T. Sasaki, H. Horiuchi, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1989**, 28, 1519.
- 14) J. Ye, H. Horiuchi, T. Shishido, K. Ukei, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1990**, C46, 1193.
- 15) T. Shishido, M. Tanaka, H. Horiuchi, N. Toyota, T. Fukuda, *J. Alloy. Compd.*, **1992**, 178, L5.
- 16) M. Tanaka, H. Horiuchi, T. Shishido, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1993**, C49, 437.
- 17) Ed. by M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Grow-Hill Book, New York, **1958**.
- 18) J. Ye, H. Horiuchi, T. Shishido, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1990**, C46, 1195.
- 19) J. Ye, H. Horiuchi, T. Shishido, N. Toyota, K. Ukei, T. Sasaki, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **1990**, 99, 969.
- 20) Ed. by J. H. Westbrook, *Intermetallic Compounds*, Robert E. Krieger Publishing, New York, **1977**.
- 21) T. Shishido, S. Okada, A. Nomura, K. Nakajima, *Crystal Letters*, **2006**, 163.
- 22) T. Shishido, S. Okada, J. Ye, A. Nomura, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2007**, 1, 14.
- 23) T. Shishido, M. Oku, S. Okada, N. Nogi, T. Amano, J. Ye, T. Mori, M. Tanaka, K. Shimamura, A. Yoshikawa, R. Sahara, K. Yubuta, V. Kumar, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara, N. Ohtsu, K. Hayashi, K. Fujiwara, N. Usami, S. Kohiki, K. Teshima, S. Oishi, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 87.
- 24) T. Shishido, S. Okada, A. Nomura, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2008**, 3, 7.
- 25) A. Nomura, T. Sugawara, K. Yubuta, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, Y. Sawada, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 93.