

解説

ThCr₂Si₂ 型基調のホウ化物, ホウ炭化物の合成および評価

矢戸統悦^{1,2,*}, 吉川 彰^{1,2}

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

² 東北大学未来科学技術共同研究センター, 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-10

Synthesis and Characterization of Borides and Borocarbides Based on the ThCr₂Si₂-type Structure

Toetsu SHISHIDO^{1,2,*}, Akira YOSHIKAWA^{1,2}

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

²New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-10 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

Received May 15, 2018; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

Synthesis of ternary borides RM₂B₂ (R = rare earth, M = Co, Rh) and quaternary borocarbides RM₂B₂C have been attempted using arc melting and molten metal flux growth methods. Tetragonal system ThCr₂Si₂-type (space group; *I4/mmm*) compounds of RC₂B₂ have been obtained for R = La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy and Y, while compounds of RRh₂B₂ have not been obtained for any R element. So-called “carbon stabilized ThCr₂Si₂-type compounds” of RRh₂B₂C were successfully obtained for R = La–Er (without Pm). In the case of RRh₂B₂C, carbon atom occupied in the center of the square which consists of rare earth atoms in the *a-b* plane and it extended the *c*-axis of the unit cell significantly. Thermochemical stability of RM₂B₂ and RM₂B₂C compounds was discussed based on the atomic size of R and M elements. Magnetic and electric properties of the obtained compounds were reported.

Key Words: ThCr₂Si₂-type Compounds, Borides, Borocarbides, Thermochemical Stability, Magnetic and Transport Properties

1. 緒言

MgB₂ が超電導を示すことが報告され, ホウ化物に関する研究が活発化している[1]。著者らは磁性と超伝導の共存, フラストレーション磁性に対する興味から R(希土類元素)-M(遷移金属)-B 系の化合物に関して研究を進めてきた。対象としたのは, 等方的構造の RM₃B[2-4], 二次元的構造の RM₃B₂[2,5-8], クラスター包有型構造の RM₄B₄[2,5,9-12]である。一方, この系には二次元的構造に近い, 正方晶系の ThCr₂Si₂ 型 (空間群; *I4/mmm*) [13]に属する化合物の存在も知られるが, これまでに系統立った研究はなされていない。著者らは, 新化合物の獲得を視野に, Fig.1 (A) に示す ThCr₂Si₂ 型の RM₂B₂ 相 (空間群; *I4/mmm*) と, Fig.1 (B) に示す, C 元素

を参加させることによって形成される, 言わば “carbon-stabilized ThCr₂Si₂-type” の RM₂B₂C 相に注目して研究を行ってきた。Fig.1 の (A) 型, (B) 型の構造が安定化するに際して, R と M の原子半径が強く影響することが推量された。

本稿では, M として原子半径の異なる Co, Rh を選び, 化合物の合成をアーク溶融法と溶融金属フラックス法で試みた。RM₂B₂, RM₂B₂C の相安定性を R と M の原子半径に注目して考察するとともに, 後者の RM₂B₂C の形成を可能にする C の役割を究明した。得られた化合物の熱化学的な安定性を調べ, 更に磁氣的, 電気的性質を調べた。これまでに得られた結果を整理して解説する。

2. 実験方法

ホウ化物, ホウ炭化物の合成は主としてアーク溶融反応法 [14]を用いて行った。原料に純度 99.9 % の R チップ, 99.5 % の Co ショット, 99.95 % の Rh 粉末, 99.5 % の B 粉末, 99.99 % の C 粉末を用いた。一部につき, 溶融金属フラックス法 [15,16]を用いて単結晶の育成を試みた。フラックス剤として Cu を使用した。得られた多結晶や単結晶の試料に対し, X 線回折法で化合物相を調べ, 詳しい結晶学的データを求めた。化合物の熱化学的性質を示差熱・熱重量分析 (TG-DTA) 法で調べた。粉末化した試料を空气中で室温から 1523 K まで加熱して測定した。磁性を超伝導量子干渉素子 (SQUID) 法で調べた。試料の超伝導の有無を Zero Field Cool 下で調べ, その後に 1 T の Field Cool 下で, 300 K から 1.7 K の範囲で磁化率を測定した。更に, 電気抵抗の温度依存性を 280 K から 1.8 K の範囲にわたり四点法により調べた。

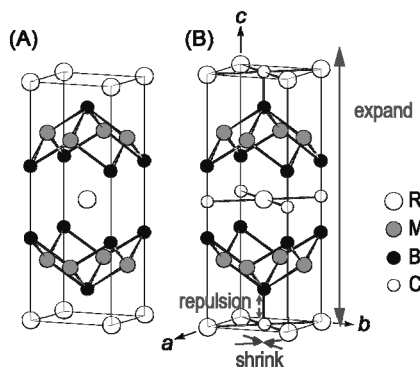


Fig.1 Relationship between ThCr₂Si₂-type RM₂B₂ (A) and carbon-stabilized ThCr₂Si₂-type RM₂B₂C (B) compounds.

3. 結果と考察

3.1 R-Co-B-(C)系

Fig.1 (A) 型, 基本形の ThCr_2Si_2 型構造(空間群; $I4/mmm$) の RCo_2B_2 を得た。化合物が得られたのは $R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y}$ である[17,18]。軽希土の Ce, Eu で化合物は得られなかった。化合物中の R 種の変化に対して, 格子定数値は Fig.2 に示すように変化した。同図からはランサニド収縮則が強く反映されている様子がうかがえる。ここで, $R = \text{La, Y}$ の原子半径は 0.169 nm, 0.162 nm である。一方, $M = \text{Co}$ のそれは 0.116 nm である。 R の構築する構造の骨組みの大きさと M 原子の大きさが適合し, RM_2B_2 相(空間群; $I4/mmm$) が順当に得られた。

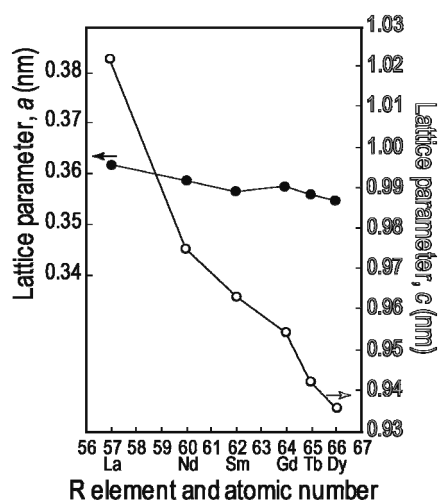


Fig.2 The variation of lattice parameters against R ($= \text{La-Dy}$) of RCo_2B_2 .

ここで, 原子半径が 0.162 nm の Gd を選んで, Fig.1 (B) 型, すなわち carbon-stabilized ThCr_2Si_2 型の $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ もまた得られるか否かを調べた。結果的に, $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ が得られるとともに, 正方晶の底心位置に C を 0 (ゼロ), 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 まで連続的に充填することが可能であることがわかった[19]。 C 量に対応する XRD パターンの変化の様子は Fig.3 に示す通りであった。第二相として若干の GdCo_3B_2 が含まれる場合があった。Table 1 に示すように, GdCo_2B_2 の格子定数が

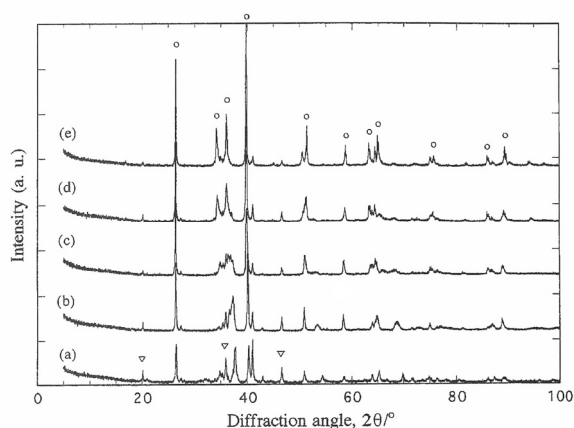


Fig.3 XRD patterns of $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}_x$ (\circ) with $x = 0$ (a), 0.25 (b), 0.50 (c), 0.75 (d) and 1.00 (e). Main impurity phase corresponded to GdCo_3B_2 (∇).

$a = 0.35747(8)$ nm, $c = 0.9537(2)$ nm であるのに対して, $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ のそれらは $a = 0.35492(7)$ nm, $c = 1.0491(5)$ nm であった。格子定数 c の値に注目すると, 前者に対して後者が約 10 %大きい。後者の格子定数 a 値は, c の値の大幅な増大の影響を受けて, 僅かに縮む形となった。Fig.4 に端組成のホウ化物 GdCo_2B_2 (a) およびホウ炭化物 $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ (b) の多結晶体の切断・研磨面の SEM 像を示す。組織的に, (a) ではほぼ真四角, (b) では長方形の析出物が全体を被った。両化合物に対する XRD パターンを (c) と (d) に示すが, この試料ではどちらもほぼ単相で得られた。 GdCo_2B_2 と $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ に対して, 大気中で TG/DTA を実施した結果を Table 2 に示す。各々の酸化開始温度に注目すると 783 K, 827 K であり, 後者の carbon-stabilized type が熱化学的な面において, より安定であることが示唆された[20,21]。

Table 1 Crystallographic data of GdCo_2B_2 and $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$.

| Chemical formula | GdCo_2B_2 | $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ |
|--|---------------------------------|--|
| Crystal system | Tetragonal | Tetragonal |
| Structure type | ThCr_2Si_2 type | carbon-stabilized ThCr_2Si_2 -type |
| Space group | $I4/mmm$ | |
| Number of molecules per unit cell, Z | 2 | 2 |
| Lattice parameter a (nm) | 0.35747(8) | 0.35492(7) |
| c (nm) | 0.9537(2) | 1.0491(5) |
| Unit cell volume, V (nm^3) | 0.12187(8) | 0.1322(1) |
| X-ray density (g/cm^3) | 8.09 | 7.76 |

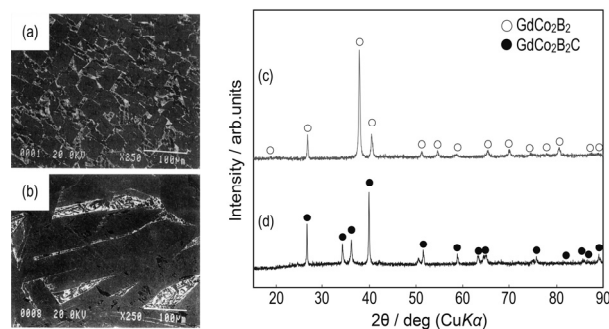


Fig.4 Cross-sectional SEM images and XRD patterns of GdCo_2B_2 (a,c) and $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ (b,d).

Table 2 Phenomenological temperature, weight gain and oxidation products of $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}_x$ and $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x = 0, 1$) from TG-DTA measurements.

| Sample | Oxidation onset (K) | Weight gain at 1473 K (%) | Weight gain (maximum) | Exothermal maximum (K) | Endothermal minimum (K) | Oxidized products |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|--|
| GdCo_2B_2 | 783 | 33.6 | 34.6 % (1322 K) | 573, 951, 1019, 1195 | 1334, 1383 | GdBO_3 , CoO , Co_3O_4 * |
| $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ | 827 | 29.3 | 30.2 % (1305 K) | 572, 939, 1035, 1129 | 1343, 1369 | GdBO_3 , CoO , Co_3O_4 * |
| YCo_2B_2 | 788 | 47.1 | 47.7 % (1340 K) | 985, 1246 | 1349 | YBO_3 , CoO , Co_3O_4 * |
| $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$ | 833 | 35.6 | 36.8 % (1317 K) | 558, 1011, 1165 | 1347, 1382 | YBO_3 , CoO , Co_3O_4 * |

*trace amount

Fig.5 に $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) の XRD パターンを示す。この場合も, エンドメンバーの YCo_2B_2 と $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$ は存在するが, これらの間をつなぐ組成の化合物の XRD パターンの推移は, $R = \text{Gd}$ の場合にみられるように, 正方晶の底心位置に C がゼロから 1 に向けて全率で固溶する単調な形態とは異なった[20]。この点は, 現在, 詳しく解析中である。 YCo_2B_2 の格子定数は $a = 0.35609(2)$ nm, $c = 0.93654(6)$ nm, 一方 $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$ のそれらは $a = 0.35104(3)$ nm, $c = 1.0563(10)$ nm であった。格子定数 c の値は前者に対して後者が, 約 10 %増大した。格子定数 a 値は, 後者におい

て若干縮んだ。 YCo_2B_2 と $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$ の組み合わせに対して大気中で TG/DTA を実施した結果を Table 2 に示す。酸化が開始した温度は YCo_2B_2 と $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$ で 788 K, 833 K であり, GdCo_2B_2 と $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ の場合と同様に, 後者が高かった。これらの結果から, carbon-stabilized type の $\text{RCo}_2\text{B}_2\text{C}$ が RCo_2B_2 に比較して熱化学的により安定であり, 結合力の面でより強い化合物であることが示唆された[20,21]。

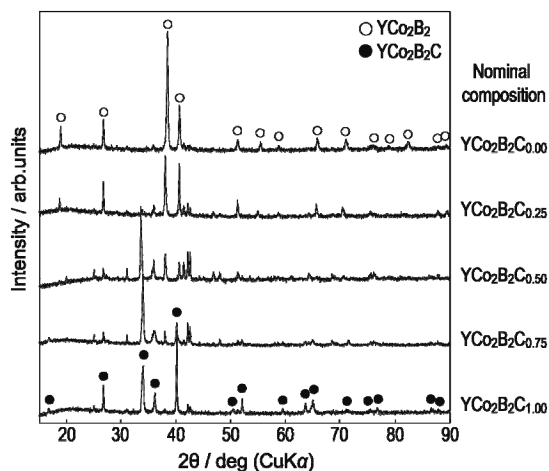


Fig.5 XRD patterns of $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$).

これらの試料に対して室温～2 K の範囲で, 磁気測定を行った。Fig.6(a) と (b) に GdCo_2B_2 と $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ の 1 kOe 下における磁化率の温度依存性を示す。双方とも約 40 K 近傍から強磁性的な立ち上がりを見せた。 $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ では, これに加えて, 60 K 近傍に第一段目の変化が見られる。C 導入による構造変態もしくは電子構造の変化により磁性が変化したと考えられる。 YCo_2B_2 と $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁化率の温度依存性を Fig.7 に示す。300 K における磁化率の値は前者が $2.1 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 後者が $0.9 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ と, 比較的大きな違いを示した。C

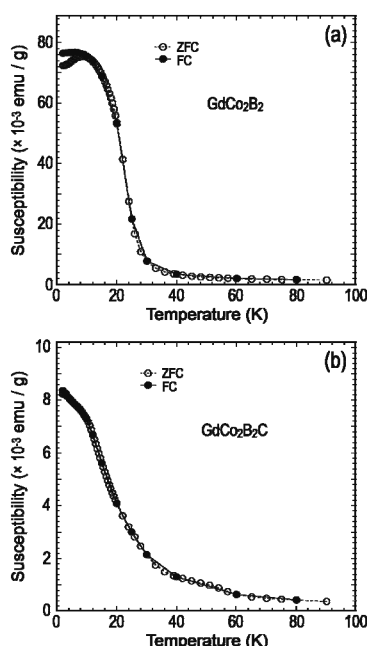


Fig.6 Magnetic susceptibilities of GdCo_2B_2 (a) and $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ (b).

元素の参入により, フェルミレベルの状態密度が変化したことが示唆される[20,21]。測定を行った温度範囲では, どの試料においても, 超伝導は観測されなかった。

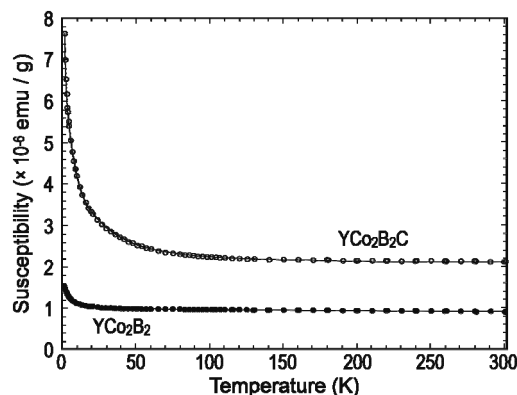


Fig.7 Magnetic susceptibilities of YCo_2B_2 and $\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$.

3.2 R-Rh-B-(C)系

M として, 先の Co に比較して原子半径のより大きい, 0.125 nm である Rh を選択して合成実験を試みた。その結果, 全ての R に対して, Fig.1(A)型の化合物 RRh_2B_2 を得ることはできなかった。すなわち, R の構築する構造の骨組みの大きさに対して M 原子のサイズが大き過ぎて RM_2B_2 相(空間群; $I4/mmm$)は得られなかった。

そこで, 本系に対し C を参加させることを試みた。その結果, Fig.1(B)型の新しい化合物 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ が R = La~Er (Pm, Eu を除く)の範囲に対して得られた。すなわち, C の参加が奏功して“carbon stabilized ThCr_2Si_2 -type”の化合物が成立した[22-27]。化合物中の R 種に, 格子定数を対応させてプロットしたのが Fig.8 である。同図から, ランサニド収縮則が強く反映されていることがうかがえる。更に, 熔融金属フลักス法を用いて $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の単結晶の育成を試みた。Cu をフลักス, るつぽを黒鉛, 雰囲気をアルゴンとして得た $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶を Fig.9(a)に例として示す。外観は正四角の板状である。この場合, 目的とした $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶に加えて, Fig.9(b)に示す三元系の直方晶系 ErRh_3B_2 の単結晶も共に析出した[22]。

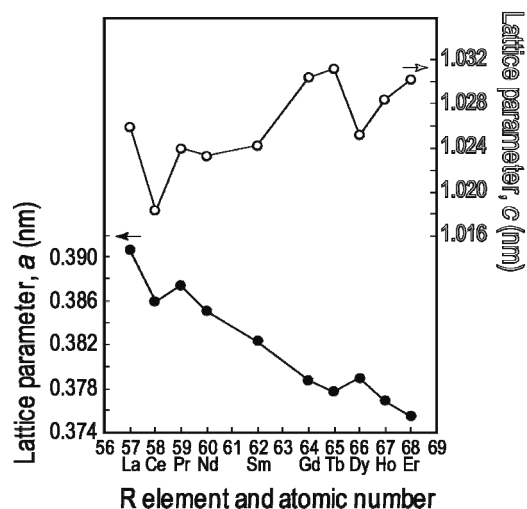


Fig.8 The variation of lattice parameters against R (= La-Er) of $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$.

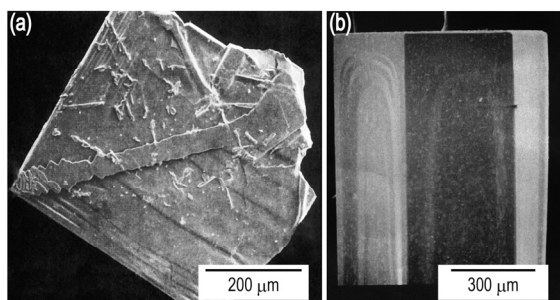


Fig.9 Single crystals of $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (a) and coextracted ErRh_3B_2 (b) from molten Cu flux.

Table 3 に $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶の結晶学的データを示す[22]。 $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶に対する XRD の結果の詳細な解析によれば、正方晶の底心位置を占める C は、その直上に存在する B と反発する形をとり、R = Er で構成される構造の骨組みを c 軸方向に著しく伸張させる作用をしていることがわかった。C が果たしている大きな役割が明らかとなった[23,24]。R の構築する構造の骨組みの大きさに対して M 原子のサイズが大き過ぎて、本来 RM_2B_2 相が得られない本系において、C を参加させたことで、R の骨組みが c 軸方向に大きく引き伸ばされ、M の参加が可能となり “carbon stabilized ThCr_2Si_2 -type” の新化合物として取り出すことができた。解析を進めていくうち、 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ を構成する R の原子半径が小さいほど、そこで得られる化合物は熱化学的に不安定になることがわかった。 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ が得られる最小の原子半径の R = Er の場合に注目してみた。 $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ においては、この化合物を真空中で 1573 K まで加熱すると、Fig.10 に示す直方晶系の ErRh_3B_2 を主とする相に完全に分解した[25,26]。

Table 3 Crystallographic data of $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$.

| | |
|--|--|
| Chemical formula | $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ |
| Crystal system | Tetragonal |
| Structure type | carbon-stabilized ThCr_2Si_2 -type |
| Number of molecule per unit cell, Z | 2 |
| Lattice parameter | |
| a (nm) | 0.36848(2) |
| c (nm) | 1.05520(3) |
| Unit cell volume, V (nm ³) | 0.14327 |
| X-ray density (g/cm ³) | 9.04 |

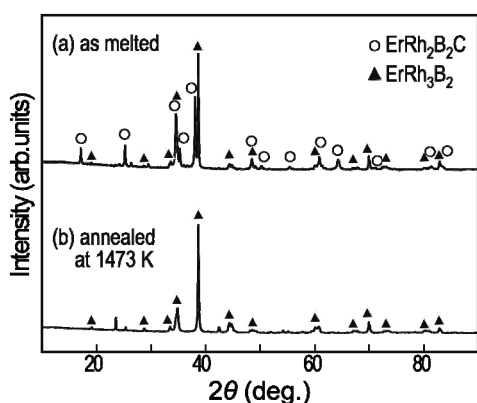


Fig.10 XRD patterns of samples; as melted (a) and heat treated at 1473 K for 20 h in vacuo (b); nominal composition was settled as Er : Rh : B : C = 1 : 2 : 2 : 1 in atomic ratio.

$\text{SmRh}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶に対し、磁化の温度依存性を 1.7~300 K の範囲で調べた。その結果を Fig.11 (a) に示す。図中の矢印は磁化に異常が現れた温度で、比熱測定でも確認された。更に、 $\text{SmRh}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶の電気抵抗の温度依存性を 1.8~280 K の範囲で調べた。電気抵抗の温度変化を Fig.11 (b) に示す。全体像を同図の左上隅の小四角の中に示す。 $\text{SmRh}_2\text{B}_2\text{C}$ は金属的な挙動を示し、残留抵抗比は 2.3 である[27]。

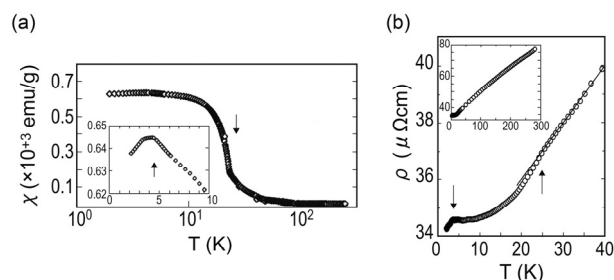


Fig.11 (a) Magnetic susceptibility χ as a function of temperature at $H = 100$ Oe for $\text{SmRh}_2\text{B}_2\text{C}$. The inset is an expanded plot down to 1.8 K. The arrows show the positions of the peak of the specific-heat and onset of large increase in the magnetic susceptibility; (b) Electrical resistivity ρ as a function of temperature of $\text{SmRh}_2\text{B}_2\text{C}$. The arrows indicate the temperatures where the anomalies of resistivity appear.

“carbon-stabilized ThCr_2Si_2 -type” の新化合物が R-Ni-B-C 系について見出され、磁性超電導体の特性について報告されている[28,29]。更に、これまで述べた希土類ホウ化物と希土類ホウ炭化物の関係から、希土類珪化物と希土類珪炭化物の関係に目を転じると、例えば CeCr_2Si_2 は存在しないが、C を参加させることで新化合物 $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ を得ることができたとの報告がある[30]。報告例は少ないが、新化合物の形成に C が決定的な役割を果たしているという点において共通している。

4. 結言

ThCr_2Si_2 型 R-M-B-(C)系化合物の合成を、M に Co とそれより原子半径の大きな Rh を選び試みた。M = Co では C なしに RCo_2B_2 (R = La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y) が得られた。R = Gd で、C の参入した carbon-stabilized type の ThCr_2Si_2 型 $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ を得ることができた。一方、Co に比較して原子半径のより大きな Rh を含む系では、C なしの ThCr_2Si_2 型化合物は得られず、C を導入することで、新しく carbon-stabilized type の ThCr_2Si_2 型 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = La~Er, ただし Pm を除く) が得られた。これらの化合物の安定には R と M の原子の大きさが強く影響した。すなわち、R の構築する構造の骨組みの大きさと M の原子サイズの大きさの適合性が安定性を左右した。しかし、仮に安定化に不具合な組み合わせにおいても、C 元素の参加で、R で構成される構造の骨組みが c 軸方向に著しく伸張し、“carbon-stabilized ThCr_2Si_2 型” の新しい化合物として安定に取り出せる場合があることがわかった。C は R, M の間に存在する原子サイズの制約を突破する魔法の杖のように作用した。ホウ化物や珪化物を研究対象に、新物質を探索し、新しい物理、新しい化学の領域を切り拓いていくに際し、C を介在させる本手法は活用に値する。

謝辞

本研究を進める上で、東北大学金属材料研究所の野村明子氏、菅原孝昌氏、湯蓋邦夫准教授、国士館大学理工学部の神津薫准教授、山崎貴教授、岡田繁元教授、名古屋工大の林好

一教授，信州大学工学部の手嶋勝弥教授，南信工科短大校長の大石修治教授，物質・材料研究機構・WPI 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点の森孝雄グループリーダーに随所で協力たまわった。東北大学金属材料研究所の村上義弘，伊藤俊，戸澤慎一郎，小原和夫の各氏に技術面で支援いただいた。記して謝意を表する。

References

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Z. Takahiro, J. Akimitsu, *Nature*, **2001**, 410, 63.
- 2) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 82.
- 3) T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, R. Sahara, V. Kumar, A. Yoshikawa, M. Tanaka, H. Horiuchi, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Kohiki, Y. Kaswazoe, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408-412, 379.
- 4) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, A. Nomura, T. Sugawara, R. Sahara, K. Hayashi, Y. Sawada, K. Teshima, S. Oishi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2015**, 10, 2.
- 5) T. Shishido, I. Higashi, H. Kitazawa, J. Bernhard, H. Takei, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys., Series 10*, **1994**, 142.
- 6) T. Shishido, J. Ye, M. Oku, S. Okada, K. Kudou, T. Sasaki, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 248, 18.
- 7) J. Ye, T. Shishido, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **2001**, 229, 521.
- 8) J. Bernhard, I. Higashi, P. Granberg, T. Lundström, T. Shishido, A. Lukolainen, H. Takei, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.*, **1993**, 193, 295.
- 9) H. Takei, T. Shishido, H. Iwasaki, Y. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1983**, 22, 1463.
- 10) H. Takeya, H. Takei, Y. Koike, T. Fukase, T. Shishido, N. Toyota, Y. Syono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1986**, 25, 1954.
- 11) Y. Koike, T. Fukase, H. Takeya, H. Takei, T. Shishido, N. Toyota, Y. Syono, *Physica B&C*, **1987**, 148, 126.
- 12) S. Okada, K. Kudou, T. Shishido, Y. Sato, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, L790.
- 13) ICDD card No. 18-397, International Center for Diffraction Data.
- 14) A. Nomura, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2010**, 5, 21.
- 15) S. Oishi, T. Shishido, K. Teshima, *Hurakkusu-kessyo-seicho No Hanashi*, Nikkan-kogyo-sya, **2010**.
- 17) T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2009**, 4, 58.
- 18) K. Niihara, T. Shishido, S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 3214.
- 19) K. Niihara, T. Shishido, S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 1137.
- 20) T. Shishido, J. Ye, K. Obara, T. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1998**, 106, 299.
- 21) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara, K. Suzuki, R. Sahara, K. Hayashi, S. Kohiki, Y. Sawada, K. Teshima, S. Oishi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2013**, 8, 125.
- 22) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, A. Nomura, T. Sugawara, R. Sahara, K. Hayashi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *Abstract book of the 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials*, **2014**, p.132.
- 23) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1996**, 104, 1117.
- 24) J. Ye, T. Shishido, T. Kimura, T. Matsumoto, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1996**, C52, 2652.
- 25) J. Ye, T. Shishido, T. Kimura, T. Matsumoto, T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 1211.
- 26) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, Y. Sawada, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara, R. Saharas, K. Hayashi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2014**, 9, 100.
- 27) T. Shishido, A. Nomura, T. Sugawara, K. Yubuta, K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2017**, 12, 101.
- 28) S. Ishida, T. Naka, A. Matsushita, J. Ye, T. Shishido, T. Fukuda, *Physica B*, **2000**, 293, 91.
- 29) T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., *Nature*, **1994**, 367, 254.
- 30) B. K. Cho, M. Xu, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, 3676.
- 31) C. Tang, S. Fan, M. Zhu, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 299, 1.