別紙(作成書式)

# 遷移金属酸化物における異常金属相と軌道の自由度

# 東北大学大学院理学研究科 石原純夫

## 1. はじめに

軌道の自由度は電荷、スピンの自由度の加えて、強相関電子系における電子の第三の自由度として注目を集めてお り、特に遷移金属酸化物で生じる種々の特異な物理現象は、スピン - 電荷 - 軌道の3つの自由度が競争、協力を行う ことで生じる複合物性であるとの認識が広くなされている。このような電子の内部自由度の相関現象に基づいた電子 物性の研究は、近年、高温超伝導を示す銅酸化物や巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物等で精力的に行われてい る。本研究では、種々の散乱実験等の解析を通して軌道励起、揺らぎの性質とそれらが諸物性に及ぼす影響を理論的 に明らかにすることを目的とした。

## 2 . 研究経過

磁気秩序相における素励起としてスピン波(マグノン)が存在するように、軌道秩序相における集団励起として軌 道波(オービトン)の存在が指摘され、最近ラマン散乱による観測されている。本年度は特にペロフスカイト型バナ ジウム酸化物 R<sub>1.4</sub>A<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>(ここで R は 3 価の希土類金属イオン、A は 2 価のアルカリ土類金属イオン)におけるホールの 運動とオービトンとの相互作用、磁性との関連について解析した。

## 3. 研究成果

R<sub>1.4</sub>XVO<sub>3</sub>ではRの種類により、C型反強磁性構造-G型軌道秩序構造と呼ばれるものと、G型反強磁性構造-C型軌道秩序構造の2種類を取り得ることが知られている。セルフコンシステント・ボルン近似と呼ばれる解析的手法を用いることで、両者においてドープされたホール・キャリアーの振る舞い、特に準粒子バンドの強度とバンド幅が著しく異なる事が示された。また後者の秩序構造はわずかなキャリアー数で不安定となり、前者の秩序構造へと転移することが実験により観測されているが、これがスピン自由度と軌道自由度との強い相関に起因する事を明らかにした。以上の計算結果は、反強磁性秩序や eg 軌道秩序状態にドープされたキャリアーの運動と大きく異なる事を強調した。このようないわゆる t<sub>20</sub> 軌道自由度を有する強相関電子系の現状をまとめ、研究者の間で意見を交換するために「t<sub>20</sub> 軌道 縮退系における新しい展開」と題する金研ワークショップを平成 16 年 10 月 14 日(木)から 10 月 15 日(金)の二日間に渡って開催した。ここでは特に「t<sub>20</sub> 軌道系における新規な軌道秩序、軌道励起、軌道液体状態、「軌道状態を観測する新しい実験手法とその理論」「金属絶縁体転移、超伝導における t<sub>20</sub> 軌道自由度の役割」に焦点を当て、多くの研究発表と意見交換が行われた。

4. まとめ

今後種々の実験技術の進歩に伴い、軌道自由度の関与する素励起に関する研究が大きく発展するものと思われる。今後残された問題は(1)t<sub>2</sub>軌道の自由度を有するチタン酸化物、バナジウム酸化物における軌道波、特にその分散関係の観測とその理論の構築(2)軌道自由度が種々の熱現象や輸送現象に及ぼす影響、特に熱電効果や熱伝導における役割を明らかにすることであると考えられる。

## 5. 発表(投稿)論文

(1)Resonant Inelastic X-ray Scattering in Manganites with Perovskite Structure, <u>S. Ishihara</u>, H. Kondoh and S. Maekawa, Physica B, **345** 15-18 (2004).

(2) Hole dynamics in spin and orbital ordered vanadium perovskites, <u>S. Ishihara</u>, Phys. Rev. Lett. (to be published)

(3) Resonant inelastic x-ray scattering study of hole-doped manganites La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.2 and 0.4), K. Ishii,
T. Inami, K. Ohwada, K. Kuzushita, J. Mizuki, Y. Murakami, <u>S. Ishihara</u>, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Hirota, Y. Moritomo, Phys. Rev. B **70**, 224437 (2004).

(4) Physics of Transition Metal Oxides, S. Maekawa, T. Tohyama, S. E. Barnes, <u>S. Ishihara</u>, W. Koshibae, and
G. Khaliullin, Springer series in Solid State Science 144 (Springer-Verlag, 2004).

## La ドープした CaB<sub>6</sub> 系ナノ結晶薄膜の構造と磁性の研究

### 東北大・工 加藤宏朗、桜庭裕弥、宮崎照宣、 東北大・金研 永田 晋二

#### 1. はじめに

電子が希薄にドープされたアルカリ土類ホウ化物等において強磁性が現れることが発見され、注目を集めている。特に CaB<sub>6</sub> に対して微量の La をドープした系における強磁性は、(1) 3*d*,4*f*系の磁性元素を含まない、(2) La ドープ量の非常に狭い範囲 (1% 以下 ) でのみ強磁性となる、(3) 微小な磁化 (3.5×10<sup>-4</sup> µB /f.u.) しか示さないのに対し高いキュリー温度 (~600 K) を持つなどの特徴があることから、既成の磁性理論による説明は難しく、現在、実験・理論両面からの研究が行われている。これまでの報告では、観測されている強磁性は結晶の格子欠陥や歪みに何らかの相関がある可能性が指摘されている。そこで我々は本研究において、スパッタリング法によって、より欠陥や歪みができやすいと考えられる Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub> (x=0,0.005) のナノ結晶薄膜試料を作製し、その構造・組成と磁性の相関を調べることにより、この強磁性の起源を解明することを目的としている。

### 2. 研究経過

試料は rf マグネトロンスパッタ法によって、 $T_s < 900^{\circ}$ C の Si(100) 基板上に成膜した。ターゲットは CaB6 および Ca0.995La0.005B6 の2種類を用いた。構造解析には X 線回折を、組成分析には、SIMS、SEM/EDS, および RBS を、磁気測定には SQUID を用いた。

### 3. 研究成果とまとめ

RBS による分析の結果、CaとBの原子数比は、1:7.5 から1:8.2 となり、B が過剰になっていることが わかった。一方 EDS 分析の結果、本研究で作製した CaB<sub>6</sub> 及び Ca0.995La0.005B<sub>6</sub> 薄膜は、その製膜過程にお いて、スパッタリングガスである Ar や Ne が膜中にトラップされていることが分かった。さらに XRD に よる構造解析を行ったところ、Ar ガスで作製した試料では、膜中の Ar 濃度に依存した格子の異方的な歪 みが起こっていることが観測された。磁化測定の結果、本研究で作製した CaB<sub>6</sub> 薄膜は全て非磁性となる こと、および Ca0.995La0.005B<sub>6</sub> 薄膜では強磁性的な試料と非磁性的な試料の2種類が得られることがわかっ た。これら磁化測定の結果と薄膜の構造を比較してみたところ、その単位格子が本来の立方晶から大きく 歪んだ試料におい て、大きな磁化が現れる傾向があることが分かった。本研究で得られた最大の強磁性自 発磁化は 0.02 μB/f.u. であり、当初報告された単結晶での値に比較して 50 倍以上大きい。

しかしながら、この系の強磁性が本質的な現象ではなく、外来不純物に起因するとするいくつかの指摘 も報告されている。そこで本研究では、不純物を意図的にドープした薄膜試料を作製し、その磁性を評価 することで、本系の強磁性が本質的かどうかについて逆説的な証明を試みた。その結果、Feを膜中に9% 以上ドープしなければ室温強磁性が現れないことを示し、これによってターゲット中等に含有する磁性不 純物では本研究で得られた強磁性を説明できないことを証明した。さらに、SEM/EDS によって、実際に 強磁性を示す試料全面の磁性不純物分析を行い、試料中に含まれる Fe 不純物の絶対量を見積もった。そ の結果、本研究で観測された強磁性が、不純物では説明できない本質的な現象であることを示した。

#### 4. 発表論文

"Anisotropic lattice expansion and magnetism in sputter-deposited  $Ca(La)B_6$  films",

Y. Sakuraba, H. Kato, F. Sato and T. Miyazaki, Phys. Rev. B 69 (2004) 140406.

別紙(作成書式)

# 新規強誘電・強磁性材料のコンビナトリアル探索

## 東大院・理 長谷川 哲也 東北大・金研 福村知昭、川崎雅司

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

強誘電性と強磁性とを併せ持つ材料は、エレクトロニクスや光通信の分野で強く望まれているが、これまでほと んど見つかっておらず、材料探索が急務となっている。本研究では、酸化物をターゲットとし、コンビナトリアル 手法を用いて、新規強誘電・強磁性材料を高速探索することを目的としている。コンビナトリアル手法によれば、 元素の組み合わせや組成比を容易に変えられるばかりでなく、合成温度や雰囲気などの実験パラメータを系統的に 変化させることが可能である。

## 2. 研究経過

東北大学金属材料研究所川崎教授グループが所有するコンビナトリアルレーザーMBE 装置を用い、(Ba,Sr)TiO3 やTiO2をベースとした酸化物薄膜コンビナトリアルライブラリを作製した。また、合成した試料の結晶構造を、一括X線装置を用いて評価した。

一方、東京大学において、上記ライブラリの誘電性および磁性をそれぞれエバネッセントマイクロ波顕微鏡 (SμM) ならびに走査形 SQUID 顕微鏡 (SSM)を用いて高速評価した。前者では、マイクロメーターオーダーの領域の誘 電率(周波数~GHz)を極低温~室温までの温度範囲で計測できる。また後者では、低温(100K以下)における自 発磁化を直接観察することが可能である。磁性に関しては、コンビナトリアル磁気光学効果評価装置も使用した。

#### 3. 研究成果

まず、(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>系に種々の 3d 遷移金属元素を添加し、その物性を評価した結果、Fe を添加した(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 系で、磁気モーメントは小さいものの自発磁化を見出した。結晶構造は、六方晶であり、今後薄膜作製条件を最適 化することにより、より誘電率の大きい立方晶系での磁性発現を目指す。

TiO₂系では、これまで Co を添加することにより強磁性が発現することが知られていたが、今回、以下のように Fe 添加系でも強磁性を見出した。ルチル構造の場合、基板温度 650 、酸素分圧 10<sup>6</sup> Torr 近傍の非常に狭い合成条件でのみ強磁性が発現することがわかった。一方、アナターゼ構造では、いかなる条件下で合成した試料でも、強磁性は観測されなかった。これは、伝導キャリアが不足しているためであると考え、さらにニオブを共添加することにより、キャリア導入を試みた。その結果、ニオブを 10%程度導入することにより、強磁性を発現させることに成功した。

## 4. まとめ

Fe を添加した(Ba,Sr)TiO₃系で、強磁性を見出した。この後結晶構造を制御することにより、さらなる誘電率の向上が期待される。また、Fe を添加した TiO₂系でも強磁性を発現させることに成功した。ここで、キャリア量は磁性を決定する重要な因子であり、キャリア誘起型の強磁性を強く示唆する。

## 5. 発表(投稿)論文

"Combinatorial Fabrication and Characterization of Ferromagnetic Ti-Co-O System", M. Murakami, Y. Matsumoto, M. Nagano, T. Hasegawa, M. Kawasaki and H. Koinuma, Appl. Surf. Sci., 223 (2004) 245-248.

"Cobalt Valence States and Origins of Ferromagnetism in Co Doped TiO<sub>2</sub> Rutile Thin Films", M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, P. Ahmet, K.i Nakajima, T. Chikyow, H. Ofuchi, I. Nakai and H. Koinuma, J. Appl. Phys., 95 (2004) 5330-5333.

## FePt 細線における電流駆動による磁壁移動

京大・化研 谷川博信、小野輝男 阪大・基礎工 山口明啓、那須三郎、 東北大・金研 関 剛斎、嶋 敏之、三谷誠司、高梨弘毅

### <u>1.はじめに</u>

Magnetoresistive Random Access Memory(MRAM)等のスピントロニクスデバイスでは、磁化状態を制卸することがキーテクノロジーとなる。1996年にSlonczewski によって理論がに示唆されたスピン注入磁化反転<sup>11</sup>は、微晰ロロ技術で作製された多層膜ピラー構造の症状を用いた実験がによって確認された<sup>21</sup>。高集積度のMRAM等の微小デバイスではスピン注入による磁化反転が通常の外部磁場による磁化反転より有利になるとされている。

外部磁場ではなくスピン(榊廼電和こよって磁化状態を制御するもう一つの方法として、磁壁の電荷運動がある。 強磁性体の磁区の 間には磁整か存在し、そこでは延気モーメントの方向が空間的に変化している。 強磁性体中のスピン(榊極した) (Z)導電子が磁整を通過 すると、磁壁を通過した前後で) (Z)導電子のスピン方向が変化する。 この際 系の角運動 (単分割)を考慮すれば (Z)導電子のスピン角 運動 (国本磁理)に与えられことになる。 したがって、スピン(榊函云) 電子から磁理にスピントランスファーが起き磁壁が移動する。

## <u>2.研究経過</u>

我々は、磁区構造が制御された毎効性部線における磁速の電荷運加について磁気ナ顕微鏡を用いて研究している<sup>3</sup>。磁気ナ顕微鏡 を用いることで、パリス電流による磁速移動の直接際が可能となり、この現象の定量的議論が可能となった。しかし、これまでの 実験から、Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 細線中の磁壁を電流で動かすために必要な電流密度は非常に高い(10<sup>12</sup> A/m<sup>2</sup>)ことがわかってきた。応 用の観点からは、磁壁の電荷運加に必要な電流空度低減することが必須である。

FePt 規則合金は磁壁の電流駆動の観点から以下に記す特徴を持つ強磁性体である。単結晶珠やであるために磁整頻を 阻害する欠陥が少ない。強い運動装置方性を持つために磁差が薄く、伝導電子と磁差の相互作用が強い。本研究では、これら特徴を持つ高品質FePt 規則合金を用いることで、磁壁の電流駆動に必要な電流密度の低減を目指している。

### <u>3.研究成果</u>

Fig.1 は、磁気力顕微鏡を用いて FePt 細線中の磁壁の 電流駆動を観察した結果である。 試料は厚さ 18 mの単 結晶 FePt 規則合金潮覚から電子線描画法とイオンミリングによ って作製した FePt 細線である。線幅は太い部分が 1 µm で細 い部分が 0.5 µm である。黒コントラストの部分と白コ ントラストの部分では磁化方向が反対であり、この境界に 磁壁が存在する。図中の矢印の向きに 2×10<sup>12</sup>A/m<sup>2</sup>の電流 密度のパルス電流を流したところ、図に示されるように磁 壁が電流と逆方向に移動した。しかし、磁壁移動方向は電 流方向に依存しないことが確認され、ここで観察された電 流による磁壁移動はスピントランスファー効果によるも のではないことがわかった。今回の結果は、試料形状の非 対称性によって試料内に温度勾配が生じ磁壁が移動した と考えることが出来る。



Fig. 1. MFM observation of current-driven domain wall motion in FePt wire.

#### 4.まとめ

電子線描画法とイオンミリングを使った微細加工によってFePt規則合金薄膜を細線形状に加工することが可能となった。今後は、試料形状を工夫したFePt規則合金細線を用いて磁壁の電流駆動に必要な電流密度の低減を目指す。 引用文献

- 1) J. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater., 159, (1996) L1.
- 2) J. A. Katine et al.: Phys. Rev. Lett., 84, (2000) 3149.
- 3) A. Yamaguchi et al.: Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 77205.

## 単原子層交互蒸着人工規則合金薄膜の磁性と電子状態

阪大基礎工、東北大金研 今田 真、渡辺智健、嶋 敏之 , 高梨 弘毅 、 菅 滋正

Magnetism and electronic state of epitaxial thin film of artificial ordered alloy manufactured by means of alternative deposition of single monolayers Shin Imada, Tomotake Watanabe, Toshiyuki Shima , Koki Takanashi , Shigemasa Suga

> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka 560-8531 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

## はじめに

層状規則合金 FePt の薄膜ならびに微粒子は、高密度記録媒体に応用可能な磁性ナノ材料として有望視されている。FePt は Fe と Pt が 1 原子層ずつ積層した規則合金であり、結晶構造は L10構造、即ち体心正方格子の頂点に Pt が、体心に Fe がおかれた構造をとる。強磁性体で、磁化容易方向が積層面に垂直であること(垂直磁気異方性)が高密度記録媒体の有力な候補と考えられている理由である。

分子線エピタキシー(MBE)法を用いて Fe と Pt を 1 原子層ずつ交互に蒸着することで、積層面が基板に平行 な単結晶 FePt 薄膜を作製できるようになっている。単結晶 FePt を Pt 基板に成長させ、さらに酸化防止のた め保護層として Pt を蒸着する。ここで、FePt 層を究極に薄くすることを考えると、上下を Pt に挟まれた Fe 単原子層を作製することができる。

従来研究されてきた Fe 単原子層は、単結晶基板の上に蒸着されただけで上に保護層はなかった。これに対し て上下を Pt に挟まれた Fe 単原子層は、大気中でも安定であるので様々な実験を同一の試料で行うことができ る。、さらに Fe 層の上下が対称であるので比較的理想的な 2 次元磁性体と見ることができる。

# 実験方法

試料は、図1のような単結晶薄膜であり、MBE法を用いて次のように作製した。へき開したMgO単結晶基板 上にまず seed 層として Fe を、続いて buffer 層として Pt を蒸着した。これを基板として、Fe を1原子層蒸着



図1 上下を Pt 層で挟まれた単原子 Fe 層

図2 永久磁石型 XMCD 測定装置の概要(上面図)

し、最後に保護層として Pt を 1.0 nm 蒸着した。 1 層ごとのエピタキシャル成長は、反射高速電子線回折でモニターした。

実験はSPring-8 BL25SUの永久磁石駆動型XMCD測定装置(図2)と電磁石式XMCD測定装置を用い、偏光

変調測定を用いた。試料に単色円偏光軟 X 線を当て、試料からの光電子全収量を測定することで、光吸収スペクトル(XAS)を得る。偏光変調測定では、光源である2台のヘリカルアンジュレータを互いに逆の円偏光に設定し、アンジュレータ前後に装備された電子軌道キッカーを制御することで試料に正負の極性の円偏光を交互に照射する。偏光変調測定の利点は、試料に磁場をかけた状態で測定すること(磁場中測定)も、試料にいったん磁場をかけた後、試料を永久磁石の磁気回路から上に引き抜く(図2参照)ことで、残留磁化状態での測定(残留磁化測定)もできることである。一方、電磁石式の XMCD 測定では、試料にかける磁場を+1.9 T と-1.9 T の間で変化させ、各磁場強度において偏光変調測定を行う。これによって試料の磁化曲線を得ることができる。上部 Pt 層の下にある一原子層の磁気モーメントを測定する必要があるので、表面から測った深度方向の感度が10 nm 程度あってかつ微量分析が可能な XMCD は最適な測定手法のひとつと言ってよい。

### 結果および考察

まず、残留磁化測定を、温度を変えながら行った。残留磁化下での XMCD 強度の温度依存性は、T~160 K で 昇温とともに急激な減少を示し、T≥170 K ではほぼゼロとなる。

次に、電磁石を用いた XMCD 測定を行って磁化曲線を得、アロットプロットを行い、かつこれを温度を変え ながら行うことで、自発磁化の温度依存性を見積もった。その結果、自発磁化がゼロになる温度すなわちキュリ ー温度(Tc)は、上記の残留磁化がゼロになる温度よりもはるかに高く、240 K 程度だと見積もられることがわか った。

Fe 2p-XMCD スペクトルを図3 に示す。磁気光 学総和則[1,2]をこれに適用すると、軌道磁気モー メントが磁気モーメント全体に占める割合は、 5.8%と見積もられた。また、XMCD 強度は鉄単 体のそれより大きいので、Fe1原子当たりの磁気 モーメントはバルクの鉄単体よりこの系のほうが 大きいことが分かる(現在定量的に解析中)。

## <u>まとめ</u>

本研究を通して明らかになったことは、上下をPt ではさまれた単原子 Fe 層は、キュリー温度が240 K前後の強磁性体であることである。

今後の課題は次の通りである。(1)上下を挟む貴 金属の種類に対するキュリー温度の依存性を明ら かにすること。(2)磁区構造の温度変化を詳細に観



図3 Fe 2p-XMCD スペクトル

察することで、上記のキュリー温度の見積もりを検証するとともにこの系の磁性についてのより詳細な理解を得ること。 (3)この系の電子状態と磁性発現のメカニズムを解明するためにバンド計算などの理論的アプローチを行うこと。

### 引用文献

B. T. Thole et al., Phys. Rev. Lett. 68, 1943 (1992).
 P. Carra et al., Phys. Rev. Lett. 70, 694 (1993).

口頭発表のリスト

[1] 「Au 及び Pt に挟まれた Fe 1 原子層の軟 X 線磁気円二色性の温度変化」渡辺智健、今田真、山崎篤志、税 田哲朗、中村哲也、室隆桂之、嶋敏之、高梨弘毅、菅滋正、日本物理学会第 60 回年次大会、2005 年 3 月。

## Fe<sub>3</sub>Zr単相試料作製と物性研究

山形大・工 森田博昭, 東北大・金研 嶋 敏之, 高梨弘毅

1.はじめに

Fe-Zr 系合金は、メタルーメタル系アモルファス合金の初期研究対象として、非常に良く研究されたにも拘わらず、 高 Fe 濃度領域の Fe-Zr 系合金の状態図は、未だに確立されていない、その原因として、約25at%Zr 組成にある Fe<sub>3</sub>Zr 相は低温相であることと、単相領域がほとんど無いことから、Fe<sub>3</sub>Zr 単相試料の作製が非常に困難であることが挙げ られる、さらに、Fe<sub>3</sub>Zr 相のすぐ上に(不規則相+Fe<sub>2</sub>Zr 相)の高温相があり、Fe<sub>2</sub>Zr 相は非常に安定であるために、 低温焼鈍によって(Fe<sub>3</sub>Zr 相+不規則相)に分解しないことも、原因である言われている、

しかし,多くの状態図で Fe<sub>3</sub>Zr 相の存在の根拠として引用されている V.N.Svechnikov 等は,単相球斗を作製しており,Fe<sub>3</sub>Zr は cubic 構造をしており,格子定数 a は 11.69056 でキュリー温度は 548K であると報告している.したがって,その後今日まで,誰も単相試料の作製に成功していないが,ある条件下ではできる可能性があると考えられる.よって本研究ではその条件を解明し,Fe<sub>3</sub>Zr 単相試料を作製して諸物性を明らかにすることを目的とした.

2.研究経過

まず純度が99.99%の電解鉄と99.9%の塊状Zrから,アーク溶解によって約3gのボタン状誌料を作製した.組成は24.7~26.0at%Zrにおいて約0.3%間隔である.

不規則相, Fe<sub>3</sub>Zr相, Fe<sub>2</sub>Zr相は, すべて強磁性でありキュリー温度がそれぞれ1040K, 550K, 740K と異なることから, 試料の磁化-温度特性を測定することにより, 相状態を調べることにした.

最初の実験として,状態図から考えて FesZr 相領域と考えられる 1570K において,バルク状誌料を 21 時間焼鈍した.しかし,焼鈍効果はほとんど見られず,組織は溶融後に冷却した状態と同じであり,(不規則相+FesZr 相+Fe<sub>2</sub> Zr 相)の混相状態のままであった.

次に,過去の文献での試料作成法を注意深く検討した結果,V.N.Svechnikov 等のみが X 線回折用の粉末試料を 1450 の高温で焼鈍している.このことから,バルク試料を粉砕して粉末状試料とすることによって,表面拡散の増 加による熱処理効果の促進が期待でき,低温の熱平衡状態が得られたものと考えられる.本研究でも粉末試料を作製 して焼鈍したところ,予想通り低温の熱平衡状態らしきものが得られたので,以下に報告する.

3. 研究成果

アーク溶解で作製した約3gのボタン状合金を,ダイヤモンドクラッシャーで150メッシュのふるいが 通るまで粉砕した後,メノー乳鉢で25メッシュのふるいが通るまで粉砕した.次に400kg/cm<sup>2</sup>の圧力で プレスし,直径8mm 長さ10mmのペレットを作製した.上記の粉砕からプレスまでの作業はArガス中 で行った.最後に,10°Torrの真空で石英管に封入し,

いろいろな温度で焼鈍した.

一例として,図(a),(b),(c)に,980 で1182時間焼鈍した24.84,24.90,25.0at%Zr-FeのM-T曲線を示した.

図(a)では,550K と700K に大きな磁化の減少が見られる.また僅かではあるが700K から1050K の温度でも磁化が検出される.このことから,24.8at%Zr 組成では,大部分は Fe<sub>3</sub>Zr 相であるが,僅かに不規則相と Fe<sub>2</sub>Zr 相の混ざった3相状態である.

図(b)では,550Kの磁気転移しか見られず,



24.9at%Zr-Fe 組成は Fe<sub>3</sub>Zr 相の単相領域であることが分かる.

図(c)では 550K と700K に大きな磁気転移が見られ, 25.0at%Zr-Fe 組成は,(Fe<sub>3</sub>Zr 相+Fe<sub>2</sub>Zr 相)の2 層領域で あることが分かる.

以上の結果から,  $Fe_3Zr$ 相の化学量論組成は 24.9at%Zr であると考えられる. そうであるとすれば, 24.8at%Zr-Fe は (不規則相+ $Fe_3Zr$ 相)の2相状態となるべきであるが, 図の ように  $Fe_2Zr$ 相が残留する3相状態であった. この結果は, 今回の試料作製条件が,僅かに完全性を欠いたものであったこ とを示している.

従って, さらに完全な試料を作製するために, 上記の 試料に2度目の粉砕と熱処理をした.ところが, 結果は 非常に残念なものであった.1回目と全く同じ処理をし たにも拘らず, 全ての試料に不規則相が現れてしまった のである.

その後,何回と無く同じ条件で試料作製を試みたが, 未だに成功していない.何が原因であろうか.ほぼ完全 なFesZr単相試料になったと思われた24.9at%Zr-Fe 組成の試 料も,2度目の処理によって(不規則相+FesZr相)の2相状 態となってしまった.後悔先に立たずであるが,図(b)の 測定をした試料も含めて全部壊れてしまったので,飽和 磁化などの新しい物性値を得ることができなかった.



結局,学会等に発表するべきデーターを取れなかったので,今のところ幻のFesZr単相識料となっている.

4. まとめ

Fe<sub>3</sub>Zr 相の単相組成領域は非常に狭いが,単相誌料の作製は可能であることが分かった.Fe<sub>3</sub>Zr 相の化学量論組成は 24.9at%付近である.試料作成法として,25 メッシュ以下に粉砕した後に熱処理することが有効である.Zr が選択的 に酸化されるために,粉砕工程は不活性ガス中で行う必要がある.

## Mn 及び Co 系遷移金属酸化物の高温熱物性

岩手大・エ 藤代博之、鈴木 雄、姿 拓幸、池部 學 東北大・金研 後藤 孝

1.はじめに

ペロブスカイト型 Co 系酸化物(RE<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>)CoO<sub>3</sub> (RE=La, Pr, Nd など、AE=Sr, Ca, Ba)は、Mn 系酸化 物(RE<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub> と同様に超巨大磁気抵抗(CMR)効果、強磁性金属転移や、Co<sup>3+</sup>,Co<sup>4+</sup>の低スピン(LS), 中間スピン(IS),高スピン(HS)転移などの興味ある物性を示す。この系の結晶学的、電磁気学的研究は数 多く行われているが、熱物性研究(熱伝導率、熱拡散率、熱膨張、比熱など)は比較的少ない。またこ の系は比較的高い熱電変換特性を示す材料であり、熱電変換性能を示すパラメータとして熱伝導率、熱 起電力などの熱物性値が重要である。本研究では、1)La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>の Co サイトの元素置換効果と、 RE<sub>0.05</sub>AE<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>の A サイトのイオン半径が熱電特性に及ぼす効果、及び、2)RECoO<sub>3</sub>の Co スピン転 移近傍での熱伝導率、熱拡散率について検討を行った。

2.研究経過および成果

試料は固相反応法で作製した充填率 85%以上の高密度な焼結体単相試料であり、電気抵抗率 $\rho$ 、磁化 M、酸素量測定、X 線回折などの測定から良質な試料であることを確認した。熱伝導率 $\kappa$ 、熱起電力 S は 定常熱流法で、熱拡散率 $\alpha$ は 300K 以下では任意加熱法で、1000K までの高温ではレーザフラッシュ法 で、熱膨張 dL/L(20K)はストレインゲージ法で測定を行った。

 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>の Co サイトの元素置換効果、及び、RE<sub>0.05</sub>AE<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>の A サイトのイオン半径が熱 電特性に及ぼす効果について

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 及び La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 系は、それぞれ p-type、n-type の酸化物系熱電変換材料として比較 的高い熱電性能を示す。図1 に熱電性能としてはオーバードープである La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> の Co サイトに、 磁性元素を置換した場合の熱電変換性能 Z= S<sup>2</sup>/ $\rho\kappa$ を示す[1]。非磁性 1%Ti<sup>4+</sup>+4%Ga<sup>3+</sup>置換は Co イオン の平均価数(AV=3.20)を変化させず disorder の影響のみを導入したものであるが、 $\rho$ の増大による S の 増大で Z の値は増大する。一方、Ni<sup>2+</sup>(AV=3.26), Fe<sup>3+</sup>(AV=3.21), Cr<sup>4+</sup>(AV=3.16)置換は、置換元素の 価数による AV 値の変化が支配的であり、Z の変化は Cr 置換の場合は熱電性能の最適 Co 価数(3.15)に 近づき、Ni 置換の場合は最適値から遠ざかるということで説明することが出来る。非磁性元素(Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>)の置換効果も検討したが、磁性の有無にかかわらず AV 値の変化が支配的であることが明らかに



**図1** La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>のCoサイトの元素置換と性能指数

**図2** RE<sub>0.05</sub>AE<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>のイオン半径と性能指数

なった。図2に、RE<sub>0.05</sub>AE<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>のA サイトのイオン半径  $r_A$ が熱電性能 Z に及ぼす効果を示す。 $r_A$ が 1.182A 程度で Z は最大になることを明らかにした。また、試料のクラックが熱電性能に大きく影響す ることを示した[2]。

2) RECoO3の Co スピン転移近傍での熱伝導率、熱拡散率について

LaCoO3 の熱伝導率κは 35K 付近に非常に急峻なピークが存在し、そのピークはわずか 2%の La サイ トへの Sr 置換により完全に消失する。通常、熱伝導率の低温でのピークは phonon-phonon 散乱である と考えられるが、緩和時間近似によるフィッティング計算ではこの温度依存性を再現できない。我々は この熱伝導率のピークは、35K 付近から起こるヤーンテラー(JT)不活性な Co<sup>3+</sup>(LS)から JT 活性な Co<sup>3+</sup>(IS)へのスピン転移により、フォノン散乱が増大するためと考えているが、低温で Co<sup>3+</sup>(LS)が安定 である PrCoO<sub>3</sub> や NdCoO<sub>3</sub>の熱伝導率との比較が重要である。そこで RE イオンのイオン半径を系統的に 変化させた RECoO3 試料について、熱伝導率、熱拡散率、熱膨張、磁化等の測定を行い、Co スピン転移 と熱物性の関係を検討した。図 3 に RECoO<sub>3</sub>の熱伝導率κの温度依存性を示す。極低温でスピン転移が起 こらない RE=Pr 系でも、30K 付近に熱伝導率κの急峻なピークが存在する。この起源は Pr の電子状態と 密接に関係していると考えられるが、現在のところそのメカニズムは明らかではない。RE イオン半径が 小さくなると LS 状態が低温でさらに安定化され、phonon-phonon 散乱が支配する熱伝導率の振る舞い へと変化する。一方、熱膨張 dL/L(20K)の温度依存性も、ほぼ Co<sup>3+</sup>の LS->IS 転移温度に一致した温度 から増大し始め、熱膨張によりスピン転移をモニターできると考えられる。図4に、RECoO<sub>3</sub>の熱拡散率 αの 1000K までの測定結果を示す。LaCoO3 は 500K 付近で Co<sup>3+</sup>(IS)から Co<sup>3+</sup>(HS)への転移が起こる ことが報告されており、この転移に対応した熱拡散率の異常を確認することができる。RE イオン半径の 小さな系では、熱拡散率の異常を示す温度が上昇することが分かる。電気抵抗率でも Co<sup>3+</sup>(IS)絶縁体相 から Co<sup>3+</sup>(HS)金属相への転移が確認でき、RE イオン半径の減少によりスピン転移温度は高温にシフト することが熱物性評価からも確認された。



## 3. 発表論文

- [1] H. Fujishiro *et al.*, "Influence of Co-site Substitution on Thermoelectric Properties in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>", Proceedings of 23<sup>nd</sup> International conference on thermoelectrics (ICT2005) to be published.
- [2] H. Fujishiro *et al.*, "Size Effect of A-site Cation on n-type Thermoelectric Properties in CaMnO3-based System", Proceedings of 23<sup>nd</sup> International conference on thermoelectrics (ICT2005) to be published.

## 高圧衝撃残留磁化の獲得機構の研究

### 極地研 船木 實、

#### 1.はじめに

衝撃残留磁気(Shock Remanent Magnetization: SRM)は大きな衝撃を受けた隕石や隕石クレー ター、それに大規模な断層周辺の岩石の主要な残留磁化と考えられている。しかし、SRM の特徴 や磁化獲得機構などはほとんど分かっていない。我々は今まで Cu 中に Co 単結晶を晶出させた試 料に5、10,20GPa の衝撃圧を種々の磁場環境で与え、その時に獲得される SRM の特徴を調べて きた。しかし、CuCo 試料では衝撃により発生する種々の渦電流等の磁化に関する外因要素を完 全に排除できず、また Co 単結晶の結晶磁気異方性が SRM に与える影響も問題となっていた。そ こで本年度はこれらの問題の無い玄武岩試料を用い、衝撃実験を行った。試料はインドに分布す るデカン玄武岩を使用した。本試料は 80mT まで安定な自然残留磁気(NRM)を持つことを確認し ている。

#### 2.研究経過

試料は極地研で直径 1cm、長さ 1cm の円柱試料にしたものを使用した。試料を 800mT で交流消磁し、NRM 強度を 1/5 以下にした。必要に応じて試料に非履歴残留磁気 (ARM)を着磁し、サン プルホルダーに固定した。その後、試料を金研に持ち込み一段式火薬銃で 5、10、それに 20GPa の衝撃を加えた。なおフライヤーは金研で製作して頂いた。衝撃実験は 9月 22 日に無磁場中で の実験を行い、また 2月 18 日には磁場中での実験を行った。現在、前者の実験の結果が出てい るが、後者についてはホルダーから試料の取り出しと切断が終了し、切断試料の磁気特性につい ての結果は出ていない。

#### 3.研究成果

試料の NRM 強度は 5.81-8.72x10<sup>-4</sup>Am<sup>2</sup>/kg であるが、80mT の交流消磁により 7.36-8.23 x10<sup>-5</sup>Am<sup>2</sup>/kg に減衰した。この試料に無磁場中で 5 GPa(試料 11-3) 10GPa(11-4) 20GPa(11-5)で衝撃を加えた。その結果、試料の磁化は図1に示すようにそれぞれ 8,91 x10<sup>-5</sup>、8.38 x10<sup>-5</sup>、それ に 2.19 x10<sup>-4</sup>Am<sup>2</sup>/kg に増加した。交流消磁後の磁化方向は伏角(I) ± 30 度、偏角(D) 250 度付 近に分布していたが、衝撃によりそれぞれ I=-4,D=285、I=-5,D=165、I=0,D=278 に変化した(図 1)。

試料を8分割すると5GPaと10GPaでは、SRM 強度が数倍~10倍増加した。方向は切断前の方 向付近に分布したが、いくつかは大きくずれた。この切断試料のSRM は交流消磁に対し複雑な方 向の変化を示したが、20mT までに大きな磁化の減衰と高保磁力で低伏角のSRM が現れた。20GPa の試料ではいずれの切断試料でもSRM 強度の増加が認められた(最大8倍)。交流消磁に対する安 定性は大きく、SRM 強度はは40~60mT まで徐々に減衰した。方向は低伏角が顕著であるが、高 伏角を保持するものもあった。

衝撃前の試料と 20GPa で衝撃を受けた試料を研磨し、衝撃による磁性鉱物の光学的変化を調べた。その結果、この玄武岩の磁性鉱物は高温酸化を受けたチタン磁鉄鉱で、20GPa の衝撃により

磁性鉱物の破壊は見られたものの、光学的な変化等は見られなかった。

4.まとめ

消磁された玄武岩試料は無磁場中での衝撃で磁化を獲得することが判明した。獲得された SRM の性質は CuCo 試料で得られたものと同じように、試料全体では衝撃に対し垂直な SRM を、切断 試料では SRM 強度が増加し、方向はばらばらであるが交流消磁で同様に垂直成分が卓越した。衝 撃による保磁力の変化は試料により異なるが、基本的な磁気的変化は CuCo でもチタン磁鉄鉱で も変わらないことが判明した。この実験結果は、大きな衝撃を受けた隕石や岩石の磁化は古地磁 気学的な意味を持たず、衝撃で獲得した磁化の可能性が大きいことを示している。今まで隕石の 持つ NRM から原始太陽系の磁場や原始惑星の磁場の存在を論じた論文が発表されているが、今後 は衝撃による SRM の影響を検討する必要がある。

## 5. 発表(投稿)論文

Funaki, M. (June 2004): Contribution of the plasma induced magnetization to the shock remanent magnetization. Contributions to Geophysics & Geodesy 34, 2 (abstract of the 9th Meeting on Paleo, Rock and Environmental Magnetism, Slovakia)



#### 図1 玄武岩の衝撃残留磁化(SRM)の大きさと方向

# 層状構造を持つR-Ni-Ge三元化合物の単結晶育成

九大·理 巨 海 玄 、 大 橋 政 司

東北大·研塩川佳伸、佐藤伊佐務

はじめに

層状構造をもつ希土 化合物は 子スピンに起因する巨大磁気抵抗や巨大磁歪をもつことで知られ、その大きさは 圧力で容易に制御できる。特に磁気転移温度が低い物質ではRKKY 相互作用や近藤効果、および結晶 場効果等の競合 がみられる。このような強相 子系物質について、圧力を制御することによる新しい 子相や、圧力誘起 子相転 移の探索が現在国内外で活発に行われている。我々はその中で CeNiGe<sub>2</sub> 注目し、 圧下で巨大磁気抵抗や巨大磁歪測 定をおこなうために大型単結晶の育成に取り組んでいる。

## 研究経

単結晶育成は 3N の Ce、5N の Ge, 及び 5N の Ni を使い東北大学 属材料研究所のテトラアーク炉にておこなった。 化学 論的に秤 されたものをはじめアーク溶解した。その後チョクラルスキー法を用いて単結晶を育成した。引き 上げ速度は約 0. 2mm/min. であった。できあがった単結晶はサイズが約 3.5~4.0mm ¢ の円柱形をしていた。ラウエ写真 を用いて単結晶であることを確認した。結晶構造は粉末 線回折によって決定した。出来上がった試料は均一化のた め、必要に応じて 800℃で 週 の熱処理をおこなった。

## 研究成果

仕込み の う数種の単結晶について粉末 線回折をおこなったところ、全て斜方晶Cmcmの空 群に属し、CeNiGe2型のb軸方向に い結晶構造である事がわかった。また格子定数にもはっきりとした いは見られない。しかし SEM 分析を試みたところ、結晶の組成に いが見られた。この系は一般にNi が欠損する傾向が強いようである。これらの 結果から得られた単結晶は CeNixGe2 と決定し、xの値はNi の欠損 から見積もった。

一方、このNiの欠損 は、系の磁性に大きく影 を及ぼすようである。CeNiGe<sub>2</sub>は $T_{N1}$  =4.0 K,  $T_{N2}$  = 3.2 K である ことが知られているが、xの減少とともに $T_{N1}$ ,  $T_{N2}$ ともに減少し、CeNi<sub>0.55</sub>Ge<sub>2</sub>は $T_{N1}$  =2.4 K となった。

まとめ

これまでの研究から、CeNi、Ge2においては組成のわずかなずれが磁性に大きな影 を及ぼすことが明らかになった。 このことは構造と磁性が密接に 与していることを示唆している。今後組成だけでなく圧力や磁場といった外場を制 御する事により新奇な 子相や相転移が期待できる。

発表 投稿 論文

" Single-crystal growth of layered structure Ce-Ni-Ge ternary compounds"

Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Kiyotaka Ishida, Takemi Komatsubara, Isamu Satoh, Yoshinobu Shiokawa, to be published in Journal of alloys and compounds.

" Pressure-induced quantum critical point in the heavy fermion compound CeAl<sub>2</sub>" Gendo Oomi, Masashi Ohashi, Takemi Komatsubara, Isamu Satoh, Yoshiya Uwatoko, to be published in Physica B.

## f電子系強相関化合物におけるSpin-Frustration効果の研究

東北大・金研 李 徳新、塩川佳伸、山村 朝雄、青木 大

#### <u>(1)はじめに</u>

スピンフラストレーション (Spin frustration、以下SFとする)と呼ばれるスピン状態は強磁性と反強 磁性相互作用の競合により誘起され、磁性体により様々な存在形式がある。原子サイトのランダムネスを有す る物質に現れるスピングラス型SF、原子サイトのランダムネスが存在しない物質に現れる幾何学的SFや共線的 非整合 (collinear incommensurate)型SFなど単純なフラストレーションの三つが典型例である。これらSF 現象は希土類化合物でよく現れ、RKKY相互作用で定性的に説明できる。これに対して、我々は最近の研究か らウラン金属間化合物U<sub>2</sub>TGa<sub>3</sub> (T=Au, Cu) においてスピングラス型SF現象を見出した。希土類化合物と異な リ、ウラン化合物で現れるSF現象はRKKY相互作用で説明できず、その形成機構を明らかにするには、短距 離型 f-d(p)混成効果の解明がキーポイントである。ここでは、U<sub>2</sub>CuGa<sub>3</sub>に対して強磁場磁化、AC・DC磁 化率、磁気緩和、比熱及び電気抵抗などの基礎物性の測定結果を報告する。

#### <u>(2)研究経過</u>

まず金研大洗施設に設置してあるテトラ・アーク炉を用いて、各構成金属元素をアーク溶融し試料を 得た。その際、均一度をよくするために溶融と反転を数回繰り返した。その後、試料の一部を粉末化し、X 線回折によって結晶構造の決定及び試料均一性の評価を行った。その結果、得られた U<sub>2</sub>CuGa<sub>3</sub>合金は六方晶 AIB<sub>2</sub>-type の single phase を示している。不明の相は見られなかった。この試料に対して金研に設置され ている比熱測定装置、電気抵抗測定装置及び磁気測定装置を利用して比熱、電気抵抗及び磁化、帯磁率を 測定した。高磁場磁化は VSM を利用して測定した。

#### <u>(3)研究成果</u>

図1 - 図5に U<sub>2</sub>CuGa<sub>3</sub>に対する基礎物性の測定結果を示す。U<sub>2</sub>CuGa<sub>3</sub>は以下の特徴を示すことが明らかに なった。(I)  $T\sim17$  K 近傍で AC 帯磁率の実部( $\chi'_{ac}$ )にピークが現れた。このピーク温度  $T_f$ は周波数に敏感 に依存し、 $\omega=0.1$  Hz の 16.3 K から $\omega=1000$  Hz の 17.5 K まで移動した。なお、この  $T_f$ の周波数依存性は Vogel-Fulcher 則に従い、計算式 $\delta T_{f=\Delta} T_{f}/(T_{f}\Delta \log \omega)$ により計算した結果  $T_f$ の周波数変化率 $\delta T_f$ は 0.017 であ る(図1)。(II) DC 帯磁率の測定結果、低温側で明らかな不可逆磁性、即ち FC-ZFC 効果が観測された(図 2)。T=T<sub>ir</sub> で FC 曲線が ZFC 曲線から離れて、磁場が大きくなると、T<sub>ir</sub> は低温側に移動した(図3)。(III) 磁化の測定により、T=5 K で明らかな残留磁化が観測された。又、11T まで飽和磁化が現れない(図4)。(IV) この残留磁化の緩和時間は非常に長く、logarithmic 関数  $M_{IRM}(t)=M_0$ -SIn(1+ $t/t_0$ )に従う。(IV) 図5に1.7 K から 40 K までの U<sub>2</sub>CuGa の比熱の測定結果を示す。 $T=T_f$ で比熱異常が観測されない。この事実により、 $T_f$ 



FIG. 1. Temperature dependence of the real component of the ac susceptibility for  $U_2CuGa_3$  measured at different frequencies.



FIG. 2. Comparison of the low-temperature FC and ZFC susceptibilities ( $\chi = M/H$ ) for U<sub>2</sub>CuGa<sub>3</sub> measured in various magnetic fields.



FIG. 3. Field dependence of the characteristic temperature  $T_{ir}$  (from where magnetic irreversibility occurs), plotted as  $T_{ir}$  versus  $H^{2/5}$  for U<sub>2</sub>CuGa<sub>3</sub>.

で現れた帯磁率のピークは磁気秩序に起因するものではな いことが明らかである。なお、*T<sub>f</sub>*で長距離磁気秩序転移に起 因する電気抵抗の異常は現れず、比熱の実験結果と一致する。 これらの測定結果は典型的なスピングラスの振舞いである と考えられる。

### <u>(4)まとめ</u>

ウラン三元系金属間化合物 U<sub>2</sub>CuGa<sub>3</sub>は AIB<sub>2</sub>-type 六方晶構 造を持ち、T<sub>f</sub>=16.3 K でスピングラス転移が発生する。AC 磁 化率の周波数依存性、DC 磁化率で観測された不可逆磁性及び 長時間磁気緩和効果などの現象はその証拠として確認され た。配位子格子点で非磁性の Cu と Si 原子のランダム配 列は、スピングラス状態の必要条件である「フラストレ ーション」と「ランダムネス」の形成原因であると考え られる。



FIG. 4 Field dependence of the magnetization of  $U_2CuGa_3$  up to 115 kOe measured at 5 K.



FIG. 5. Temperature dependence of specific heat of  $U_2CuGa_3$  between 1.7 and 40 K. Inset shows the specific heat data plotted as C/T vs.  $T^2$ .

## <u>(5) 発表〔投稿〕論文</u>

- "Competing Magnetic Interactions and Spin-glass-like Behavior in PrCoRuSi<sub>2</sub>", D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawam, J. Alloys and Compounds, 374 (2004) 93-96.
- [2] "Superconductivity in La<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and La<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>", D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawa, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 14 (2004) 1137-1140.
- [3] "High Field Magnetization and ac Susceptibility Studies of Ce<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>", S. Nimori and D. X. Li, J. Magn. Magn. Mater., 272-276 (2004)79-80.
- [4] "Spin-glass Behavior in Ternary Uranium Compound U<sub>2</sub>CuGa<sub>3</sub>", T. Yamamura, D. X. Li, K. Yubuta, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 374 (2004) 226-229.
- [5] "Specific Heat and AC Susceptibility of UAuAl", D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawa, Physica B, accepted.
- [6] "Low Field Magnetization Study of Ce<sub>3</sub>Rh2Ge<sub>2</sub>", S. Nimori, D. X. Li, *Physica B*, accepted.
- [7] "La-NQR Study of Superconductivity in La<sub>3</sub>Ir2Ge<sub>2</sub>", Yutaka Kishimoto, Yu Kawasaki, Takashi Ohno, Dexin. Li, Yoshiya Homma, and Yoshinobu Shiokawa, *Physica B*, accepted
- [8] "Magnetic Ordering in Ternary Germanide Nd<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>", **D. X. Li**, S. Nimori, Y. X. Li, Y. Shiokawa, *Journal of Alloys and Compounds*, accepted.
- [9] "Crystal Structure and Magnetic State of U<sub>2</sub>XSi<sub>3</sub> (X= Fe, Pt)", T. Yamamura, D. X. Li, K. Yubuta, Y. Shiokawa, Journal of Alloys and Compounds, accepted.