解説

鉄系超伝導体の圧力効果

高橋 博樹

日本大学文理学部

(受取日:2011年11月29日,受理日:2011年12月12日)

Pressure Effect for Iron-Based Superconductors

Hiroki Takahashi

College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received Nov. 29, 2011; Accepted Dec. 12, 2011)

Iron-based superconductors were discovered in 2008 as the second series of high- T_c superconductors. These materials have the layered structure, which is similar to cuprate superconductors. However, the pairing mechanism is considered to be different from each other. For iron-based superconductors, the pressure dependences of T_c are significantly large. It is indicated that the electronic property of these materials is very sensitive to the local structure around Fe atom from the extensive experimental and theoretical studies. Then it may be possible that the large pressure effects for superconducting properties are due to the high sensitivity of the local structure to the pressure. In this manuscript, the recent results of electrical and structural studies under high pressure are reported. The recent developments of high pressure technique including thermal measurements are also introduced.

Keywords: iron-based superconductor, high- T_c superconductor, high pressure, resistivity, magnetization, crystal structure



高橋 博樹 Hiroki Takahashi E-mail: hiroki@chs.nihon-u.ac.jp

1. はじめに

超伝導が発見されてちょうど 100 年が経過した。電気抵 抗が突然ゼロになるという現象は、その劇的な振る舞いか ら多くの研究者の興味をかき立て、基礎、応用の両面から 精力的に研究が進められてきた。1986年には銅酸化物超伝 導体が発見され,超伝導転移温度 T_cは大きく上昇し,これ らは高温超伝導体と呼ばれている。Fig.1に代表的な超伝導 体発見の年代変遷を示す。最初に発見された水銀をはじめ とする金属超伝導体と銅酸化物超伝導体,2008 に発見され た鉄系超伝導体1)が一群の関連物質として,別々に線で結 ばれている。これらの超伝導体のうち銅酸化物超伝導体は, その強い電子間相互作用を反映して, Fig.2 に示すように T_c の圧力効果が大きい。²⁾現在最高の T_c を持つ $HgBa_2Ca_2Cu_3O_v$ は, 圧力を加えることによって T_c が 150 K 以上まで上昇する。3) このように高温超伝導体のTcがどこ まで上昇するのかという開発競争や、メカニズムの解明の ための基礎研究の分野で高圧実験は大きく貢献している。 鉄系超伝導体に対しては、我々のグループはLaFeAs(O,F) の発見直後に圧力実験を行い、高圧下で43KまでTcが上 昇する事を明らかにした。 $^{4)}$ この T_{c} は,発見当時、銅酸化 物を除き最高のTcであり,内外の研究者に大きなインパク トを与えた。高圧実験の利点は、物質内の原子間距離を連 続的に変化させ、それに伴う電子的、磁気的、結晶学的な 変化を調べることができる点であり、元素置換と比べ、欠 陥などによる格子の乱れが入りにくい。高圧実験について, 圧力誘起金属絶縁体転移や,圧力誘起構造相転移などに見 られるように、新物質の合成と同様に物質の新しい状態を 実現する手段と考えれば、高圧実験によって超伝導などの メカニズム解明や,新物質の開発指針などの研究を推進す ることがきる。本稿では我々の高圧装置について紹介し、 実際に鉄系超伝導研究における高圧実験結果について報告 する。

2. 低温高圧装置

圧力をパラメータとして実験を行い,圧力を物理量とし て扱うためにはガス圧のようにできるだけ静水圧性のよい



Fig.1 $T_{\rm C}$ vs. year of discovery for several superconductors. $T_{\rm C}$'s measured under high pressures are also plotted.

圧力を発生する必要があるが、最も普及しているのはピス トンシリンダー装置である。Fig.3に我々のグループが使用 しているピストンシリンダー装置を示す。超硬合金製のシ リンダーとピストンを用い、テフロン製カプセルに試料と 液体の圧力媒体を封入し、荷重を加え、ネジでクランプす る。外部にリード線を取り出すことにより、大気圧下と同 じ精度で電気抵抗測定を行うことができる。液体の圧力媒 体としては、室温で 3.7 GPa まで固化しない Daphne7474⁵⁾ などが用いられる。低温では、圧力媒体の収縮が周りの金 属材料に比べて大きいために圧力が抜ける傾向にある。そ のため、圧力依存性が既知の鉛やスズの超伝導転移温度 T. を測定して、低温で正確な圧力を決定している。ピストン シリンダー装置は、コイルを用いた磁化率測定や、ストレ インゲージを用いた熱膨張係数測定などの様々な測定に応 用可能であり、室温で圧力をクランプしたセルを、クライ オスタットに挿入することで様々な装置のアプリケーショ ンとして利用可能である。また、少し大がかりになるが、 油圧プレスをシステムに組み込んで試料部を冷却すること で,温度変化中も常に油圧プレスで荷重を一定に維持する 事も可能であり、この場合には加えた荷重に対する発生圧 力の再現性がよく低温で圧力を一定に保持することができ る。一方、高圧下での比熱測定が断熱法と交流法により行 われている。⁶断熱法では,試料と圧力媒体の入ったピス トンシリンダー装置全体の比熱測定を行うので、圧力容器 等の比熱をバックグラウンドとして差し引かなければなら ず、ヘビーフェルミオン物質のように比熱の大きな物質に 対し測定が行われている。一方の交流法は試料の熱緩和時 間を測定する方法であり、 試料の量が少なくても測定がで きるが、絶対値の測定はむずかしく、超伝導転移や磁気転



Fig.2 Pressure dependence of $T_{\rm C}$ for several cuprate superconductors.



Fig.3 Clamp-type piston-cylider device. The diameter of cylinder is ϕ 5mm.

移など大きな比熱変化の測定が行われている。交流法は後 述のダイヤモンドアンビルセルを用いて 10 GPa 以上の圧 力領域でも測定が行われている。

ピストンシリンダー装置の圧力領域より高圧下で静水 圧性を維持し測定を行う装置としてキュービックアンビル 装置がある。これは、6 方向から超硬合金のアンビルで均 等に荷重を加えることができるようになっており、立方体 型のガスケットの中に液体媒体と試料を密閉し、リード線 を取り出して物理測定を行うようになっている。この装置 では静水圧に近い圧力で 10 GPa を超える圧力を発生可能 であり、媒体が固化した場合でも、一方向から荷重を加え るピストンシリンダー装置やブリッチマン型より静水圧性 が高くなるように設計されている。元々、高圧合成のため に用いられていた装置であるが、定荷重のもとで低温まで 使用できるよう開発されている。¹アンビルを電極として、 4 端子法による電気抵抗測定、コイルを用いた交流磁化率 等の測定が可能である。また、アンビルの隙間からX線や 中性子線を通すことで回折実験も可能である。

次に,100 GPa を超える高い圧力を発生できる装置とし ては,ダイヤモンドアンビルセル(DAC)がある。圧力発生 部分を Fig.4 (a) に示す。アンビルの平行度を保ちながら, 上下からスムーズに荷重を加え, 金属ガスケットにあけた 小穴のなかに圧力媒体と試料を密閉し圧縮する装置である。 圧力発生空間は 10⁻³~10⁻² mm³程度と非常に小さく, 試料 の扱いには細心の注意を要するが、機構が簡単であり、安 全性が高い。100 GPa を超える高い静的圧力が発生可能で, ダイヤモンドが透明であることから,光学実験や X 線回折 実験など様々な物性測定が可能である。圧力媒体には、ア ルコールやオイル等の液体のほか、ヘリウムガスが用いら れる。ヘリウムは、300 K では 11.5 GPa で固化するものの 固化した後でも静水圧性は優れ, データの精密化が図られ ている。一方、電気抵抗測定では、液体圧力媒体を用いた 測定は難しいため、NaCl などの固体圧力媒体が使用される 事が多い。Fig.4 (b) は我々のグループでの電気抵抗測定の セッティング例である。電極には白金箔を用い、金属ガス ケットとの絶縁に BN を, 圧力媒体として NaCl を用いてい る。発生圧力は、試料室内にセットしたルビーの小粒の蛍 光波長がおおよそ 0.273 Å/GPa の割合で長波長側にシフト することを利用して求める。DAC は小型で軽量な点から, 低温装置に簡単に取り付けることができ、物性測定の方法

に応じてカスタマイズしやすいところが利点である。DAC ごと磁化測定を行い超伝導転移温度 *T*。の圧力効果を測定 することも可能である。DAC を用いた比熱測定は交流法に よって行われている。試料のヒーティングには、ダイヤモ ンドを通した光照射や、内部に挿入したヒーターが用いら れ、内部に挿入した熱電対で試料の温度変化を測定するこ とにより比熱を求めている。

その他、よく利用される高圧装置としてはテフロンカプ セルを用いたブリッチマンセルや、インテンダー型セルな どがあり、ともに液体媒体で 6-8GPa 程度の圧力を発生で きる。装置がコンパクトであるので、様々な測定に利用さ れている。詳細は高圧測定技術に関連する書籍⁶⁶を参照し ていただきたい。





3. 鉄系超伝導体

3.1 銅酸化物超伝導体の場合

我々のグループは, 1986年の銅酸化物超伝導体発見以来, 超伝導の低温高圧下での研究を行ってきた。我々のグルー プで測定した銅酸化物超伝導体のTcの圧力効果をFig.2に 示した。2) これらの圧力効果については以下のように考え ている。銅酸化物超伝導体はペロブスカイト構造を基本と した Cu-O 面を持つ層状構造物質であり,高圧下では面内 よりも面間方向が大きく縮む。銅酸化物では Cu-O 面が伝 導面となっており, 圧力で面間距離が減少し, Cu-O 面に近 接した酸素原子が Cu-O 面に近づくことにより電荷移動が 生じ, Cu-O 面の電子状態が変化し T が大きく変化する。 実際に、酸化物超伝導体 YBa₂Cu₄O₈に対し、高圧中性子線 回折により高圧下の原子位置が正確に求められ、理論計算 によって、Cu-O 面のキャリア濃度が高圧下で増加すること が示されている。⁸⁾ また,酸化物超伝導体(La,Sr)₂CuO₄ に 対する高圧中性子線回折からは、高圧下で Cu-O 面を構成 する CuO₆ 八面体のチルト角が減少し、斜方晶--正方晶転 移が起きることが示され、Tcの圧力効果と関連することが 示されている。⁹以上のように, 圧力は, 異方的に結晶格 子を収縮させることによって生ずる伝導面のキャリア濃度 変化や、結晶格子の対称性変化による電子状態の変化など を生じさせると考えられている。それ故、圧力効果という 実験手段では、元素置換等に加え、キャリア濃度を増加さ せたり,磁性を抑制させたり,構造相転移を誘起させたり することで、超伝導を発現させることも可能となる。Fig.2

に示した(Ca,Sr)₁₄Cu₂₄O₄₁₊₆はスピンラダー系物質と呼ばれ, 高圧下約 3 GPa で金属絶縁体転移を示する層状物質である。 梯子形の Cu-O 面(Cu₂O₅面)を持ち,伝導キャリアが十分 に存在すれば超伝導を示す事が理論的に予想されていた物 質である。我々のグループが最初に圧力誘起超伝導を発見 する事ができた。¹⁰⁾

3.2 1111 型鉄系超伝導体

2006年、東京工業大学の細野グループにより、鉄をベースとした超伝導体 LaFePO が発見された。¹¹⁾ T_c は 5~7K とさほど高くないが、銅酸化物と同様に層状の結晶構造をとることから、我々はこの物質に着目した。細野グループと共同で高圧実験を行ったところ、約2倍程度、 T_c が上昇することがわかった。¹²⁾ この流れを受けて、2008年にLaFeAsO_{1-x}F_xで T_c = 26 Kの超伝導が発見¹⁾ された際には、ただちに圧力実験を行い、 T_c が43 K まで上昇することを見いだし、急いで論文発表を行った。⁴⁾ 銅酸化物を除いて、最高の T_c が得られ、一気に物質の開発競争が開始された。その後、異なる結晶構造を持つ鉄系超伝導体がいくつか発見され、主なものは結晶構造と組成比とから1111型、122型、11型、111型などと分類されている。いずれもアニオンが4面体的に配位した鉄の正方格子が伝導面となって超伝導が発現している。1111型超伝導体が最も高い T_c を示す。

1111型 LaFeAsO_{1-x} F_x の結晶構造を Fig.5(a)に示す。FeAs 面と La(O,F)面が交互に積層した層状構造を持つ。母物質の LaFeAsO は半金属であり、低温で反強磁性転移、構造相転 移を示す。この物質は O サイトへの F 置換により、FeAs 面に電子ドープが行われ、磁気転移、構造相転移が抑えられて、超伝導が出現する。銅酸化物と同様に層状構造で電 子構造も 2 次元的であるが、銅酸化物が反強磁性モット絶縁体の 3d 単一バンドへのキャリアドープであるのに対し、鉄系超伝導体は、母物質が反強磁性半金属で、3d の 5 バンドすべてを考慮しなければならず、超伝導のメカニズムは本質的に異なると考えられている。



Fig.5 Schematic crystal structure of (a) 1111 type, (b) 122 type, and (c)11 type iron-based superconductor.



Fig.6 Pressure dependence of T_c for LaFeAsO_{1-x}F_x. Pressure induced superconductivity is seen for LaFeAsO (x = 0).

高圧実験はピストンシリンダー装置,キュービックプレ ス高圧発生装置,ダイヤモンドアンビルセルを用いて行わ れた。LaFeAsO_{1-x} F_x の各組成に対する T_c の圧力効果をFig.6 にまとめて示す。13) 最適ドープである x = 0.11 と高ドープ のx = 0.14の組成ではTcの最高値が高圧下で43Kに達し ているが,軽ドープ領域ではTcの上昇はさほど大きくはな い。一方, ノンドープ LaFeAsO に対しては, 約150K 付近 の磁気転移と構造相転移が高圧下で抑制され、超伝導が出 現する。¹³⁾ LaFeAsO_{1-x}F_xの T_c の圧力効果について、低ドー プ側より高ドープ側のほうが最高値が大きいのは、ノンド ープで観測される磁気相の影響と考えられる。実際に、最 近の高圧 NMR 測定からは、低ドープ側では反強磁性スピ ンゆらぎが高圧下で増加することが示されており、低ドー プ側での T_cの増加が抑えられる要因と考えられている。¹⁴⁾ 高ドープ側での T_cの増加は圧力によるキャリア濃度の変 化によるものと考えられ、高圧 NMR 測定からもこの考え が支持されている。

1111 型鉄系超伝導体では、LaFeAsO_{1-x}F_xの発見後まもな くして, La を他の希土類元素 Ce,Nd,Sm,Gd,などで置換する ことで、 T_c が 55 Kまで上昇することが報告された。¹⁵⁾ La 元素をイオン半径の小さな希土類元素で置換することは, 結晶格子を縮めることに対応し,正の大きなTcの圧力効果 と定性的に一致する。言い換えると、この物質では高Tcを 得るために、単位格子が小さな物質を作ればよい、という 合成指針が圧力効果の実験から導き出されたことになる。 しかし,Laを他の希土類元素で置換した場合,結晶格子の 縮みとT_cが単純に相関しておらず,むしろFeAs層のFeAs₄ 四面体の歪みが T_c と相関していることが指摘された。¹⁶⁾ 1111 型だけではなく 122 型など他の構造の超伝導体も含め, FeAs4四面体が正四面体に近づくほど Tc が高くなる傾向に ある。バンド計算からも、フェルミ面が FeAs4 四面体のボ ンド角(正四面体の時に 109.4°)に敏感で、T_cがボンド角 と相関を持つことが指摘されている。17)この相関は、一部 の物質の高圧下での構造解析からも、FeAs4 四面体が正四 面体に近づくほどTcが高くなる傾向にあることが、報告さ れている。¹⁸⁾ 鉄系超伝導体は、共通して FeAs 面を持つこ とから類似のフェルミ面になることが示され、超伝導電子 対のペアリング機構が議論されている。Fe 原子の周りの局 所的な構造が電子構造に大きく影響を与え、これがTcにも 効いていると考えられることから,局所構造を高圧下でも 正確に決定することは重要である。

LaFeAsO と同じ結晶構造をもつ CaFeAsF は, CaF 層と FeAs 層が交互に積層する構造をもち,約 120 K 付近で構造 相転移,磁気転移を示す反強磁性半金属である。¹⁹⁾ LaFeAsO_{1-x}F_x の場合と同様に,電子ドープによって,磁気 転移,構造相転移が抑制され,超伝導を示す。電子ドープ は Fe サイトを Co で置換する事で行われる。鉄系超伝導体 は,伝導面の FeAs 面の元素置換によっても、キャリアド ープを行うことができるが、これは銅酸化物超伝導体の場 合とは大きく異なる点である。

高圧下ではノンドープで圧力誘起超伝導を示し、他の組成のものは、圧力に対し T_c が若干上昇した後、減少に転じている。Fig.7 に CaFe_{1-x}Co_xAsF の各組成での 1 気圧の T_c と高圧下の T_c の最高値を示した。²⁰⁾高圧下で最も高い T_c を示すのはx = 0、すなわち CaFeAsF である。圧力印加であっても Co ドープであってもキャリア濃度が増加し超伝導が発現すると考えられるが、Co ドープの場合、FeAs 面にdisorder を導入する副次的効果が考えられるのに対し、圧力の場合には、FeAs 面にdisorder が導入されることはないので、 T_c はdisorder の影響を受けず、より大きく上昇すると考えられる。このことは、FeAs 面よりも、むしろ CaF面への元素置換の方がdisorder の影響を受けにくいため、高 T_c を得るためには有効であることが、合成指針として示唆される。²⁰⁾



Fig.7 Maximum T_c ($T_{c,max}$) under high pressure and T_c at atmospheric pressure as a function of Co content for Ca(Fe_{1-x}Co_x)AsF. The solid and dashed lines are guides to the eye.

3.3 122 型鉄系超伝導体

122 型超伝導体 AFe₂As₂ (A=Ca,Sr,Ba,Eu)の結晶構造を Fig.5(b)に示す。122 型超伝導体は 1111 型と同様に母物質は 低温で磁気転移,構造相転移を示し、FeAs 面にキャリアド ープを行うことで、これらの転移が抑制され超伝導が現れ る。しかしながら、122 型ではこの低温での相転移が超伝 導相でも観測され、2 相共存または相分離が起きていると 考えられている。(Sr,Ba)Fe₂As₂は Ba,Sr を K などの 1 価金 属で置換することでホールが、また、Fe を Co で置換する ことで電子がキャリアとしてドープされ超伝導を示す。122 系の圧力効果の実験からは次のことが示されている:(1) SrFe₂As₂は圧力誘起超伝導を示し、37K まで T_cが上昇する ことが我々のグループも含め、いくつかのグループによっ て報告されている。²¹⁾BaFe₂As₂についても圧力誘起超伝導 が報告されているが、試料依存性や圧力の静水圧性により 転移圧にバラツキがある。(2) (Sr_{1-x}K_x)Fe₂As₂はアンダード ープ領域で Tcは圧力で上昇し、オーバードープ領域では圧 力でTcは低下することが示され、銅酸化物と同様の圧力効 果とキャリアドープの関連性が指摘されている。²²⁾ (3) $Ba(Fe_{1-x}Co_x)$,As, の圧力による T_c の上昇はそれほど大きく はなく,磁性相の影響も考えられている。²³⁾ (4) 細野グル ープにより最近合成された電子ドープ型(La_{1-x}Sr_x)Fe₂As₂²⁴⁾ のTcは圧力により低下し、3.8 GPaでは超伝導が消失する。 122 系超伝導体は ThCr₂Si₂ 構造(tetragonal(T)相)をとり、こ の構造を持つ物質は高圧下で c 軸方向の面間の As-As ボン ド間結合が突然大きくなり,格子定数 c が減少するという, collapsed tetragonal(cT)相に転移することが知られている。 cT相では構造の3次元性が増加し、電子状態も大きく変化 し,超伝導を示さないことが報告されている。²⁵⁾ (La_{1-x}Sr_x)Fe₂As₂ について高圧X線回折実験で調べたとこ ろ,約6 GPaでT相からcT相に転移していることがわか った。本物質でも cT 相に転移するために高圧下で T_cが低 下し消失するものと考えられる。

3.4 11 型鉄系超伝導体

11 型鉄系超伝導体 FeSe は Fig. 5(c)に示すように, Se が 4 面体的に配位した鉄の正方格子が積層した構造をとる。約 8K で超伝導を示し、Tcの圧力効果は鉄系超伝導体の中で 最も大きく 7-9 GPa 程度の圧力で T_cが約 30K 上昇する。²⁶⁾ このような大きな Tcの圧力効果に対し、高圧下での構造解 析によると,鉄の正方格子面とアニオンとの距離 hanion の変 化が T_cとよく相関していることが示されている。27) このこ とは 1111 型で述べたボンド角と同様に, hanion が電子状態に 大きな影響を与えていると考えられる。理論計算によって も、FeAs 四面体のボンド角と同様にアニオン高さ hanion も エネルギーバンド構造に大きな影響を与えることが指摘さ れている。²⁸⁾11 型超伝導体の FeSe_{1-x}Te_x では Te 置換により T_cは上昇し, x =0.5 で最大値の 14 K を示す。エンドメン バーである FeTe は超伝導転移を示さず、約70K で反強磁 性転移をともなった構造相転移を示す。この70K付近の相 転移は圧力で抑制されるものの、新たな磁気相が高圧下で 観測され, 20 GPa まで超伝導は示さない。29) また, 最近, 我々のグループでは $FeSe_{1-x}S_x$ の圧力効果を調べた。1 GPa 以下の圧力で T_cは低下した後に上昇するという特徴的な 振る舞いが見られた。高圧で構造を調べたところ、アニオ ン高さ h_{anion} と T_c が大きく関係していることが解った。³⁰⁾

4. おわりに

鉄系超伝導体が発見されて4年が経過したが、物質開発 やメカニズム解明など、まだまだ興味はつきない。本稿で も指摘したように、高圧実験では電気的、磁気的、熱的な 精密測定が行われ、さらに研究の広がりを持たせるために は、高圧下での結晶構造データが重要である。今後、これ らの研究の蓄積および進展による新たな展開を期待してい る。

謝 辞

日大での測定は冨田助教,岡田東北学院大准教授および 研究室の大学院生によるものです。キュービックアンビル プレスは東大物性研上床研究室で使用させていただきまし た。1111 型鉄系超伝導体は東工大細野グループより,122 型は東工大細野グループと東大工為ヶ井グループより,11 型は NIMS 高野グループより試料を提供していただき研究 を進めてきました。ここに感謝致します。 文 献

- Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 130, 3296-3297 (2008).
- H. Takahashi and N. Môri, "Studies of High Temperature Superconductors Vol.16" Nova Science Publishers Inc., New York, pp.1-64 (1996).
- 3) L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, *Phys. Rev. B* 50, 4260-4263 (1994).
- 4) H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **453**, 376-378 (2008).
- 5) K. Murata, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, and S. Aoyama, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 085101 (2008).
- 6) 毛利信男,村田惠三,上床美也,高橋博樹,「高圧ハン ドブック」丸善(2007).
- 7) N.Môri, H.Takahashi, and N.Takeshita, *High Pressure Research* 24, 225-232 (2004).
- Y. Yamada, J. D. Jorgensen, Shuyou, Pei, P. Lightfiit, Y. Kodama, T. Matsumoto, and F. Izumi, *Physca C* 173, 185-194 (1991).
- 9) H. Takahashi, H. Shaked, B.A. Hunter, P. G. Radaelli, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* 50, 3221-3229 (1994).
- 10) M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, and K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 2764-2767 (1996).
- 11) Y. Kamihara, M. Hirano, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Saitoh, E. Ikenaga, K. Kobayashi, and H. Hosono, *Phys. Rev. B* 77, 214515 (2008).
- 12) K. Igawa, H. Okada, K. Arii, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, S. Nakano, and T. Kikegawa, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 023701 (2009).
- 13) H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 113712 (2008).
- 14) T. Nakano, N. Fujiwara, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, H. Okada, and H. Takahash, *Phys. Rev. B* 82, 172502 (2010).
- 15) Z. -A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. -L. Shen, Z. -C. Li, G. -C. Che, X. -L Dong, L. -L. Sun, F. Zhou, and Z. -X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.*, **25**, 2215-2216 (2008).
- 16) C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Teresa, F. Diaz, T. Ito, K. Kiho, H. Matsuhata, M. Barden, and K. Yamada, J. *Phys. Soc. Jpn.* 77, 83704 (2008).
- 17) K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, *Phys. Rev. B* 79, 224511 (2009).
- 18) G. Garbarino, R. Weht, A. Sow, A. Sulpice, P. Toulemonde, M. Alvarez-Murga, P. Strobel, P. Bouvier, M. Mezouar, and M. N'u"nez-Regueiro, *Phys. Rev. B* 84, 024510 (2011).
- 19) S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, H. Yanagi, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc., 130, 14428-14429 (2008).
- 20) H. Okada, H. Takahashi, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and H. Takahashi, *Phys.Rev. B* 81, 054507 (2010).
- 21) K. Igawa, H. Okada, H. Takahashi, S. Matsuishi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 025001 (2009); K. Matsubayashi, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 073706 (2009).
- 22) C. W. Chu, B. Lorenz, Physica C 469, 385-395 (2009).
- 23) K. Ahilan, J. Balasubramaniam, F. L. Ning, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus, J. *Phys.: Condens. Matter* **20**, 472201 (2008).
- 24) Y. Muraba, S. Matsuishi, S. W. Kim, T. Atou, O. Fukunaga,

and H. Hosono, Phys. Rev. B 82, 180512(R) (2010).

- 25) W. Yu, A. A. Aczel, T. J. Williams, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield, and G. M. Luke, *Phys. Rev. B* 79, 020511 (2009).
- 26) S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides, *Phys. Rev. B* 80, 064506 (2009).
- Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* 23, 054013 (2010).
 X. Kuroki, *J. Phys. Chem. Solids* 72, 307-314 (2011).
- 29) H. Okada, H. Takahashi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and H. Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 083709 (2009).
- 30) T.Tomita, H. Takahashi, H. Takahashi, H. Okada, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, paper in preparation.