

博士論文（要約）

複合アニオン化合物 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)
における化学置換効果と超伝導に関する研究

(Chemical substitution effects and the superconductivity
in the mixed-anion compound $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$))

東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻
石井 航

1 複合アニオン化合物 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$)

複合アニオン化合物とは結晶構造内に複数種のアニオンを有する化合物である。中でも一つのカチオンに対し複数種のアニオンが配位している化合物は、配位するアニオンのイオン半径や電気陰性度の差によって、アニオンが同じサイトにランダムに配位、もしくは異なるサイトにオーダーして配位する。このため複合アニオン化合物の中には単一アニオン系では見られない結晶構造や、局所構造を有する場合があります、その独特な結晶構造に起因した特異な物性が発現しうる。

1-1 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$)の結晶構造と電子状態

複合アニオン化合物の一種である $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$)は図 1-1 に示すように、Ba 層と $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層が交互に積層した層状構造をとる。Ti に対し 2 つの O^{2-} と 4 つの Pn^{3-} のが八面体配位し、Ti と O は anti- CuO_2 型の Ti_2O 正方格子を組む。Ti は三価をとり、3d 軌道に電子が一つ入った電子状態をとることから、 CuO_2 正方格子をもち 3d 軌道にホールが一つ入る銅酸化物高温超伝導体とは対照的な構造、電子配置を有しているとみなすことができる。[1-3]

銅酸化物超伝導体で重要とされる軌道のハーフフィリング状態は、単一アニオン系化合物の d^1 電子状態では実現が困難とされている。これは t_{2g} 軌道の縮退が解けにくいことに由来し、実際には 1/6 フィリングとなる。一方、 TiO_2Pn_4 八面体のような複合アニオン配位の場合、その非等価な配位環境を反映して、 t_{2g} 軌道の縮退が解けやすいことが期待される。理論計算からは TiO_2Pn_4 八面体の結晶場効果で t_{2g} 軌道の縮退が解けてはいるものの、分裂はあまり大きなものではなく 3 つの d 軌道($d_{xy}, d_z^2, d_{x^2-y^2}$)はまだフェルミ準位における状態密度 (DOS) に有意に寄与すると予測されている [4]。

$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ のフェルミ面(図 1-2)は① d_z^2 軌道が支配的な Γ, Z 点周りの三次元的な電子面 ②M, A 点周りの二次元的な電子面 ③ d_x^2 軌道が支配的な X, R 点周りの三次元的なホール面の三つからなると報告されている[4-8]。フェルミ面の形状は $\text{Pn} = \text{As, Bi}$ でも類似しているが、実際に現れる $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の物性は、 Pn の種類に大きく依存し、 $\text{Pn} = \text{As, Sb}$ のとき、 $T_{\text{CDW}} = 200, 50 \text{ K}$ において電荷密度波(CDW)に似た電気抵抗率及び磁化率の振る舞いを示すが、 $\text{Pn} = \text{Bi}$ のときはこの異常は見られない。この異常は当初、電気抵抗率および磁化の振る舞いから単純な CDW 転移であると考えられ、理論計算からは CDW 転移はネスティングの良い M, A 点まわりの二次元的な電子面で生じていることが提案されていた。しかし T_{CDW} 以下において通常の CDW で観測されるべき超周期構造が現在のところ観測されておらず[9,10]、その正体について、nematic-charge-order[10]や軌道秩序[11]などが提案されている。この異常の正体は未解明であるため、以下では CDW 転移と呼ぶこととする。

$\text{Pn} = \text{As}$ のときは CDW 転移を示すのみで超伝導転移は示さないが[1]、 $\text{Pn} = \text{Sb}$ では CDW 転移に加え、1.2 K で超伝導転移を示し CDW と超伝導は共存する[2]。さらに CDW 転移を示さない $\text{Pn} = \text{Bi}$ では、 $\text{Pn} = \text{Sb}$ に比べさらに T_c が上昇し、4.6 K で超伝導転移を示す[3]。 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の Ba サイトを、アル

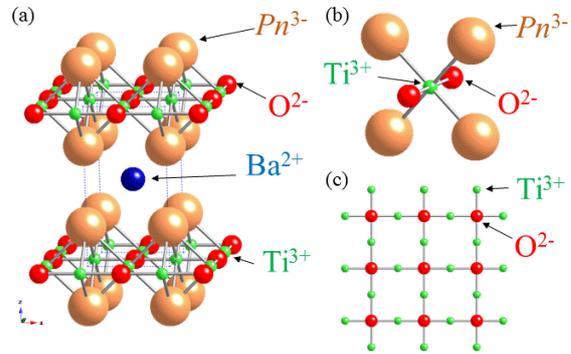


図 1-1. (a) $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の結晶構造 (b) TiO_2Sb_4 八面体 (c) Ti_2O 正方格子

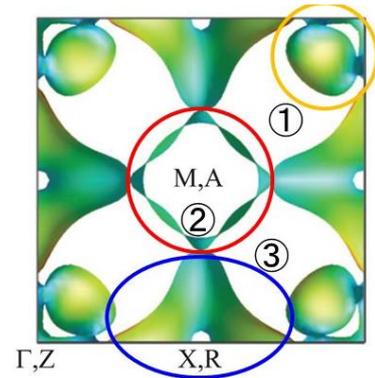


図 1-2. $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ のフェルミ面

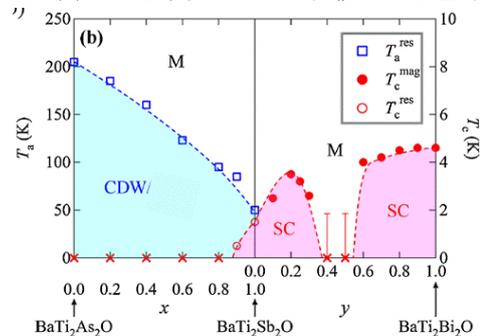


図 1-3. $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ 及び $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ の電子相図

カリ金属(Na, K, Rb)で置換することによりホールドープを行うと、CDW 転移が抑制され T_c が上昇する[12-14]。一方、 $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ 及び $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ の固溶体では図 1-3 示すように $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ において T_c が組成に対して2つのドームを形成する[16]。このような T_c の2ドーム構造は銅酸化物や鉄系超伝導体でも報告されているが[17,18]、いずれもキャリアドープを施すことにより実現している。一方、 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$ ではSbとBiは同価数であり、この複雑な電子相図がキャリアドープを行わずにTiにおける配位環境の制御のみで実現していることは特筆すべき点である。

これまでに $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の明らかになっていない点として $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の超伝導発現機構が明らかになっていないことがあげられる。この理由としてキャリアやフェルミ面などの電子状態に関して実験から得られている情報は少ないことが挙げられる。 $\text{Ba}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 単結晶に関する ARPES 実験からマルチバンド電子状態を有していることは明らかにはなったが CDW 転移がどのフェルミ面で生じているのか、超伝導転移の発現にどのフェルミ面が重要な寄与を果たしているのかなど実験的に明らかになっていない点が多い。また $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ について明らかになっていないもう一つの点は $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ における T_c の2ドーム構造の起源である。先行研究では1.8 K以上の磁化率測定しか行われおらず、 T_c しか報告されていない。そのため $y = 0.5$ 付近の組成の T_c はわかっておらず、また $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ はBi固容量が増えるほど大気不安定となり測定手段に制限がかかるため、研究があまり進んでおらず、そのため T_c の2ドーム構造の起源は現在のところ明らかになっていない。

本研究では $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) における下記の二つの課題

- ① $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における超伝導発現機構の解明
- ② $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ における T_c の2ドーム構造の起源を解明

について取り組んだ。

2 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ に対するホールドープ効果

$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の超伝導に関して、どのフェルミ面が超伝導の発現に寄与しているかなど明らかになっていないことが多い。本研究では先行研究で元素置換に用いられたアルカリ金属だけでなくタイプの異なる元素である Tl をドーパントとして用いることとした。バンド構造およびフェルミ面はドーパントの化学的性質に強く影響を受けるはずであり、ドーパントの性質に由来して T_{CDW} および T_c の組成依存性は異なった振る舞いをする事が期待され、このことから $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ のフェルミ面に関する情報が得られると考えられる。また母体及び元素置換によりホールドープしたサンプルのゼーベック係数の温度依存性を調べた。ゼーベック係数はキャリアの情報を含んだ物理量であるため、フェルミ面に関する情報を得るためにゼーベック係数を調べることは有効な手段である。

2-1 Tl とアルカリ金属の化学的性質

Tl は一価または三価をとる元素であり、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における Ba サイトのように8配位のサイトを占める場合のイオン半径はそれぞれ 1.59 Å (一価) と 0.98 Å (三価) である。 Ba^{2+} のイオン半径 (1.42 Å) を考慮すると、Tl は一価をとることが期待され、アルカリ金属と同様にホールドーパントとして振る舞う。Tl とアルカリ金属の化学的性質(表 2-1)において大きな違いが二点挙げられる、一つは電気陰性度であり、Ba およびアルカリ金属は概ね近い電気陰性度を有するが、Tl の電気陰性度は 1.62 と Ba やアルカリ金属よりもはるかに大きい。この値は、Ba (Tl) に配位している Sb (電気陰性度 2.05) の値と近いこと Tl-Sb 間の結合の共有結合性が強くなると考えられる。もう一つは、Tl が1価をとった場合、アルカリ金属にはない $6s^2$ 電子を有することである。 $6s^2$ 電子は孤立電子対として振る舞い、Tl 周りの結晶構造に局所的なひずみが生じることが考えられる。

	Ba^{2+}	Na^+	K^+	Rb^+	Tl^+
イオン半径	1.42	1.18	1.51	1.61	1.59
電気陰性度	0.89	0.93	0.82	0.79	1.62
電子配置	[Xe]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

表 2-1. Tl とアルカリ金属及び Ba の化学的性質

2-2 (Ba_{1-x}A_x)Ti₂Sb₂O (A = Na, K, TI)の多結晶試料合成

(Ba_{1-x}A_x)Ti₂Sb₂O 多結晶試料は以下に示す固相反応法で合成した。原料 BaO, Ti, TiO₂, Sb, A をモル比で混ぜ合わせ、ペレット状にした後、石英管に真空封入し、700°Cで仮焼きする。生成物を粉砕、ペレット化したものを Nb 管に封じ、その Nb 管を石英管に真空封入した。これを母体である BaTi₂Sb₂O は 1000°C、A = Na, K は 900°C、A = TI は 1100°C で焼成した。(Ba_{1-x}A_x)Ti₂Sb₂O 及び原料である BaO と A は大気不安定なため焼成を除くすべての作業は Ar 雰囲気下で行った。本研究では母体、Na の $x = 0.15$ 及び 0.30 、K の $x = 0.15$ 置換、TI の $x = 0.06, 0.10, 0.15, 0.20$ 置換した試料を合成した。

XRD 測定から得られた格子定数は、A = Na, K の場合、置換量が増えるほど a 軸長が縮み、 c 軸長が伸びる振る舞いを示した。 a 軸長の変化はホールドープにより、Ti が三価からよりイオン半径の小さい四価に変化したことに由来し、 c 軸長の変化は二価の Ba から一価の A に置換されたことにより面間を引き付けていたクーロン力が弱まったためであると考えられる。また A = TI の場合は不純物として微量の TI_{1-x}Sb_x と Ba₅Ti₂Sb₁₉2 を含むがほぼ単相の試料が得られた。格子定数はアルカリ金属と同様に置換量が増えるほど a 軸長が縮み、 c 軸長が伸びて $x \leq 0.15$ まで線形に変化したものの $x = 0.20$ では不純物の量が増え格子定数が $x \leq 0.15$ までの線形変化から外れたため、固溶限界が $x = 0.15$ 程度にあることがわかった。以下の測定については $x \leq 0.15$ までの組成に対し行った。この格子定数の組成依存性から TI 置換もアルカリ金属と同じくホールドープであることがわかり、TI が一価として振る舞っていることがわかる。DFT 計算からも TI の 6s 軌道がフェルミ面よりも十分低いエネルギー準位に位置し、TI の 6s 軌道に電子が埋まっていることから、TI が一価であることが示唆された。

2-3 TI とアルカリ金属置換における T_{CDW} および T_c の違い

(Ba_{1-x}Tl_x)Ti₂Sb₂O の磁化率の温度依存性から T_{CDW} は、 x の増加とともに単調に減少し $x = 0$ における 57 K から、 $x = 0.15$ では $T_{CDW} = 40$ K まで低下した。TI 置換量が増えるほど T_{CDW} は低下しており、この振る舞いはアルカリ金属置換と同様である。一方で T_c は、A = TI と A = Na では異なる振る舞いが見られた。比熱から見積もった T_c は x の増加に伴いわずかに増加し、1.5 K ($x = 0$) から 1.8 K ($x = 0.15$) となった。同時に電子比熱係数 γ も $14.1 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ から $18.7 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ へと増加した。この γ の組成依存性はホールドープにより CDW 転移消失し、状態密度が回復したためであると考えられる。

電気抵抗率、磁化率および比熱から得られた組成依存性を図 2-1 に示す。また比較のため先行研究で報告されたアルカリ金属の T_{CDW} および T_c の組成依存性も併せて示した。 T_{CDW} の組成依存性は TI とアルカリ金属のどちらにおいても置換量が増えるほど低下する振る舞いをみせる。一方、 T_c はアルカリ金属置換では約 5 K まで上昇するが $x = 0.15$ 付近で飽和する振る舞いを見せるが TI 置換は 1.8 K までしか上昇しない。これは TI 置換がアルカリ金属置換と同様にホールドープの効果を及ぼしているにもかかわらず、超伝導発現に重要なフェルミ面に T_c の上昇を阻害するような影響を与えている可能性を示唆するものである。またこのようなフェルミ面に及ぼす影響の違いは TI とアルカリ金属の化学的性質の違いに起因している可能性がある。

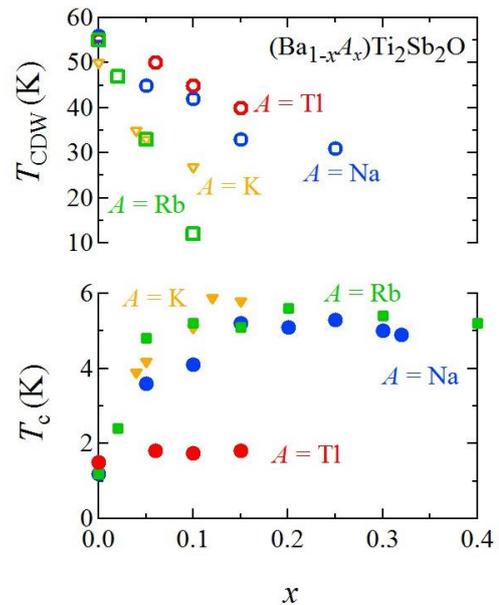


図 2-1. (Ba_{1-x}A_x)Ti₂Sb₂O における電子相図

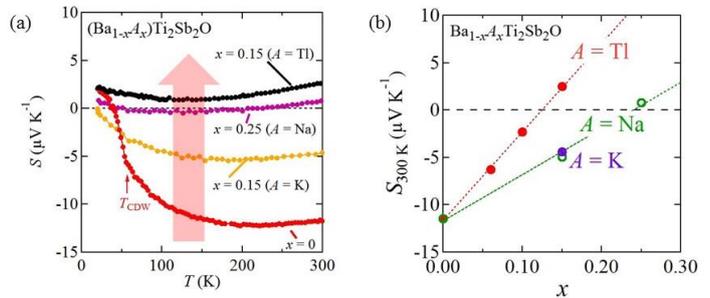


図 2-2. (Ba_{1-x}A_x)Ti₂Sb₂O における (a)ゼーベック係数の温度依存性 (b)室温におけるゼーベック係数の組成依存性

2-4 ゼーベック係数の温度依存性から推察するフェルミ面の情報

$A = \text{Na, K}$ と TI の T_c の組成依存性の振る舞いの違いの原因を明らかにするためにゼーベック係数の温度依存性を調べた。図 2-2(a) に示すように $x = 0$ の母体では室温で負の値をとっていたゼーベック係数が CDW 転移を起こす 50 K 付近において急峻に負から正への変化を示した。これは CDW 転移によって電子面にギャップが生じ、キャリア数が減ったことに由来すると考えられる。 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における CDW 転移は M 点まわりの二次元的な電子面で生じていると理論計算から提唱されていたが、本研究で得られた母体のゼーベック係数の温度依存性の結果はそれを支持するものである。また $T_{\text{CDW}} < T$ のゼーベック係数はいずれの A においても x の増加に従い値が負から正へと変わっていくことが明らかになった。これはホールドープによりゼーベック係数におけるホールの寄与の割合が増えていることを示している。図 2-2(b) に CDW 転移温度より十分高温な 300 K におけるゼーベック係数の組成依存性を示す。 $A = \text{Na}$ における $x = 0.15$ では $-5.1 \mu\text{VK}^{-1}$ と $A = \text{K}$ における $x = 0.15$ では $4.8 \mu\text{VK}^{-1}$ と近いゼーベック係数の値をとっており、 $A = \text{Na}$ と K で同様のゼーベック係数の x 依存性を示す。一方、 $A = \text{Na}$ と K と比べると $A = \text{TI}$ ではゼーベック係数の x 依存性が急峻であることがわかる。これは TI 固溶体が母体及びアルカリ金属固溶体とは異なる電子状態をとっていることを示唆している。

以上のように TI およびアルカリ金属置換の組成依存性において T_{CDW} では大きな違いが見られないが、 T_c およびゼーベック係数は両者で大きく異なる。これらの結果から $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の CDW 及び超伝導転移に重要なフェルミ面について考察する。 T_{CDW} の組成依存性に大きな違いがなかったことから、 CDW 転移が生じている電子面に与える影響は TI およびアルカリ金属置換で大きな差がないと考えられる。ゼーベック係数における両者の差に関しては、マルチキャリアを有する場合のゼーベック係数がホールからの寄与と電子からの寄与の足し合わせからなっており、かつ電子面に与える影響が両者で大きな差がないことを考慮すると、ゼーベック係数の組成依存性の違いはホール面に与える影響について TI とアルカリ金属置換で大きな違いがあることを示唆する結果であるといえる。これは T_c における組成依存性の違いについても、両者のホール面に与える影響の違いに起因していることを示唆している。言い換えると超伝導の発現においてホール面が重要であることを示唆する結果であるといえる。

3 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$ における T_c の 2 ドーム構造の起源

電気抵抗率及び ^3He を用いた 0.5 K までの比熱を測定し、 $x = 0.5$ 付近の組成における超伝導発現の有無、また得られた物理パラメータの組成依存性を調べ、 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$ の電子状態ならびに T_c の 2 ドーム構造の起源の解明を目指した。

3-1 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$ の多結晶試料合成及び測定方法

$\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$ はまず原料である BaO, Ti, Sb, Bi をモル比で Ar 雰囲気下でペレット状にする。つぎに Ta 箔に包んだのち石英管に真空封入し、 $850 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成し、その後室温まで 3°C/h の速度で徐冷し合成した。XRD 測定からほぼ単相で試料が得られていることがわかり、また格子定数を見積ると a 軸長、 c 軸長ともに線形に変化しており、固溶体の合成に成功していることがわかる。

電気抵抗率、磁化率、比熱の測定に際しては、 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$ は Bi 固容量が増えるほど大気不安定になっていくため、電気抵抗率は樹脂、磁化率はパラフィルム、比熱は金箔でサンプルを密閉し大気と接触しないように工夫し測定を行った。

3-2 Bi 置換による CDW 転移の抑制

電気抵抗率の温度依存性からすべての組成において金属的な振る舞いを示し Bi 固容量が少ない組成では電気抵抗率に $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ と同様の異常が観測されることが明らかになった。電気抵抗率の温度微分から T_{CDW} を定義すると、 $x \leq 0.2$ までの Bi 固溶領域においても CDW 転移が生じていることがわかった。 Bi 固容量が増えるほど CDW 転移における異常は小さくなっていき $0.3 \leq x$ の組成では電気抵抗率の温度微分からは CDW 転移を定義できなかった。 T_{CDW} は、 x とともに低下し $x = 0$ における 57 K から x の増加に従い単調に

減少し、 $x=0.2$ のとき $T_{CDW}=40$ K まで低下した。 T_c は $x=0.2$ まで単調に増加することを考慮すると CDW 相は低置換領域における超伝導相と競合関係にあることが考えられる。

3-3 BaTi₂(Sb_{1-x}Bi_x)₂O における 2 つの超伝導相

比熱は金箔で密閉した試料の比熱の測定を行い、金の寄与を差し引くことで試料の比熱を求めた。金箔を使った方法を用いることで $0 \leq x \leq 0.7$ までの比熱測定に成功した。すべての組成で電子比熱の跳びを観測し、これまで超伝導転移が報告されていなかった $0.35 \leq x \leq 0.55$ の組成域においても 1 K 付近で超伝導転移を起こすことがわかった。図 3-1 に $x=0.20, 0.45, 0.60$ における電子比熱の温度依存性を示す。 $x=0.60$ は $x=0.20, 0.45$ と比べ γ が低いにもかかわらず高い T_c を示すことがわかる。この結果は $x=0.60$ において $x=0.20, 0.45$ とは異なる電子状態が実現していることを示唆するものである。図 3-2 に T_c, γ の組成依存性を示す。 T_c は $x=0$ から $x=0.55$ まで連続的に変化するものの、 $0.55 < x < 0.60$ において 0.9 K から 3.4 K へと転移温度の急峻に増加し、一方で γ は $0.55 < x < 0.60$ において $17.1 \text{ mJ K}^2 \text{ mol}^{-1}$ から $6.3 \text{ mJ K}^2 \text{ mol}^{-1}$ へと急峻に低下する。BCS 理論では状態密度が低下する場合 T_c も低下するので、この両者の振る舞いは BCS 理論では説明できないものである。このように T_c と γ の振る舞いから $x < 0.55$ と $0.60 < x$ で電子状態が異なっており、 $0.55 < x < 0.60$ に明確な相境界 x_c が存在していることがわかった。図 3-3 に本研究で得られた BaTi₂(Sb_{1-x}Bi_x)₂O の電子相図を示す。Bi 固溶領域においても CDW 転移が生じることまた $0.55 < x_c < 0.60$ において相境界が存在し、 x_c を境に電子状態が大きく変化することを明らかにした。電子状態は理論計算によると母体である BaTi₂Sb₂O と BaTi₂Bi₂O はよく似たフェルミ面を有しており、状態密度から見積もられる γ もそれぞれ $9.7 \text{ mJ K}^2 \text{ mol}^{-1}$ と $7.3 \text{ mJ K}^2 \text{ mol}^{-1}$ と近い値である。Sb と Bi が固溶した領域においてもフェルミ面の形状および γ の値も連続的に変化していくものと考えられるため、 x_c における電子状態の急峻な変化を説明できない。また格子定数が固溶量に対して線形に変化していることから、Bi を固溶したことによる構造相転移が室温では生じていないと考えられる。しかし BaTi₂Bi₂O を含む $x_c < x$ の組成域における低温の結晶構造は調べられていないため、 $x_c < x$ の組成域で、低温において構造相転移が生じ、電子状態が変化している可能性も考えられる。今後この電子状態の変化の原因を明らかにするためには、BaTi₂Bi₂O における低温における結晶構造を調べることで構造相転移の有無や BaTi₂Bi₂O の単結晶の育成し、ARPES 測定などから $x_c < x$ の組成域における電子状態を実験的に明らかにする必要があるといえる。

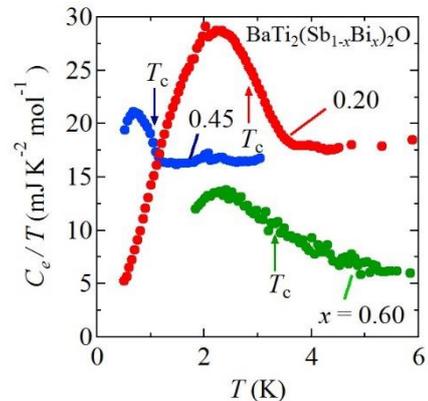


図 3-1. BaTi₂(Sb_{1-x}Bi_x)₂O ($x=0.2, 0.45, 0.60$) の電子比熱の温度依存性。

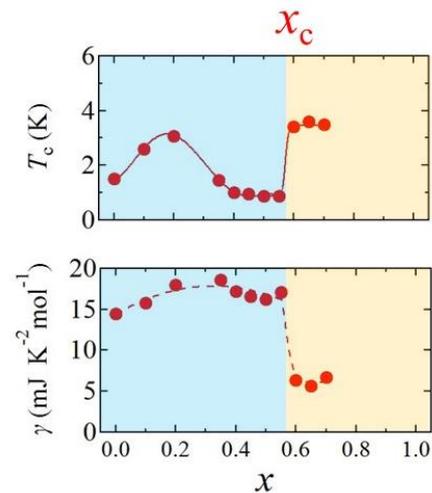


図 3-2. T_c (上)及び γ (下)の組成依存性

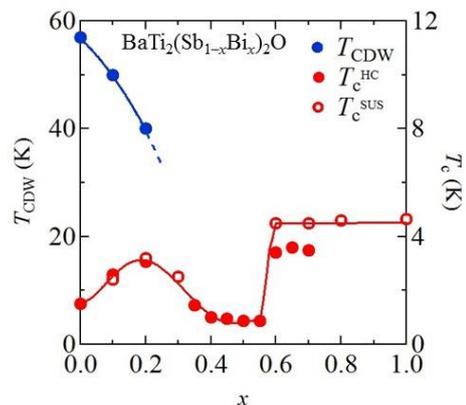


図 3-3. BaTi₂(Sb_{1-x}Bi_x)₂O の電子相図

参考文献

- [1] X. F. Wang et al., *J. Phys. Cond. Matt* **22** (2010) 075702. [2] T. Yajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 103706. [3] T. Yajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 013703. [4] D. J. Singh, *New J Phys.* **14** 123003 (2012). [5] A. Subedi, *Phys. Rev. B.* **87** (2013) 054506. [6] G. Wang et al., *Appl. Phys.* **113** (2013) 243904. [7] K. Nakano, et al., *Sci. Rep.* **6** (2016) 29661. [8] D.V. Suetin, et al., *JETP Lett.* **97** (2013) 220. [9] Y. Nozaki et al., *Phys. Rev. B.* **87** (2013) 060510. [10] B. A. Frandsen et al., *Nat. Comm.* **5** (2014) 5761. [11] H. Nakaoka et al., *Phys. Rev. B.* **93** (2016) 245122. [12] P. Doan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 16520 [13] U. Pachmayr et al., *Solid. State. Sci.* **28** (2014) 31. [14] F. von Rohr et al., *Phys. Rev. B.* **89** (2014) 094505. [15] Q. Song et al., *Phys. Rev. B.* **93** (2016) 024508. [16] T. Yajima et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 033705. [17] S. Iimura et al., *Nat. Comm.* **3** (2012) 943 [18] C. C. Homes et al., *Phys Rev B.* **85** (2012) 134510.