高圧力下で形成される岩塩構造ランタン 1 水素化物 —放射光 X 線と中性子の利用による新しい希土類金属水素化物の発見—

町田 晃彦, 本田 充紀^{**}, 服部 高典, 佐野 亜沙美, 綿貫 徹, 片山 芳則,
青木 勝敏^{***}, 大下 英敏^{*}, 池田 一貴^{*}, 大友 季哉^{*}
(日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門,
高エネルギー加速器研究機構 物質構造研究所
現所属 物質材料研究機構^{**}, 東北大学^{***})

Formation of NaCl-type Lanthanum Monohydride under High Pressure —Discovery of Novel Rare-earth Metal Hydride using Synchrotron Radiation X-ray and Neutron—

Akihiko Machida, Mitsunori Honda^{**}, Takanori Hattori, Asami Sano-Furukawa,
Tetsu Watanuki, Yoshinori Katayama, Katsutoshi Aoki^{***},
Hidetoshi Ohshita^{*}, Kazutaka Ikeda^{*}, Toshiya Otomo^{*}
Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency
Institute of Material Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization^{*}
Present Address: National Institute for Materials Science^{**}, Tohoku University^{***}

ABSTRACT

This article reports the recent discovery of NaCl-type lanthanum monohydride using synchrotron radiation x-ray diffraction and neutron diffraction measurements under high pressure. We have found that fcc-LaH₂ decomposes into two phases, which have different hydrogen compositions, the H-poor and H-rich phases, at 11 GPa at room temperature by synchrotron radiation x-ray diffraction. This decomposition is interpreted in terms of a disproportionation reaction. Recent neutron diffraction measurements on LaD₂ confirmed the formation of a NaCl-type LaD as the D-poor phase. This is the first observation of a formation of the rare-earth metal monodeuteride. Present result indicates that rare-earth metal can form a series of stoichiometric hydrides, such as mono-, di-, and trihydride with the fcc metal lattice.

Keywords: *rare-earth metal hydride, synchrotron radiation x-ray diffraction, neutron diffraction, high pressure*

1. はじめに

水素は多くの金属に対して容易に固溶し、その構造や電子状態の変化を引き起こす。金属格子中に僅かに水素が溶けた固溶体から水素濃度が増加すると、格子間サイトを秩序的に占有した水素化物を形成することは古くから知られている[1]。格子間に侵入した水素はその周りの金属と相互作用し、その結果結晶構造や電子状態の変化が誘起される。このような水素誘起現象の鍵となる水素—金属相互作用は水素の位置する格子間サイトや、金属原子の種類によって異なる。したがって、水素原子の位置や周囲の原子と作る結合状態は水素化物の特性を決定していると言えるであろう。

高圧力という外場は物質を構成する元素を変え

ることなく原子間距離、すなわち水素—金属結合距離を直接的に変えることができる。この特長を活かすことにより、水素—金属系において高圧力によって水素—金属相互作用を変化させ、構造や物性の変化を誘起することができると考えている。我々はその相互作用に関して、放射光 X 線・中性子線を用いた構造研究という切り口から研究を行っている。

金属格子中の水素原子位置は水素と金属の結合状態を知る上で最も基本的な情報である。物質中の水素原子位置等の情報を得るためには中性子散乱実験が有効である。一方で放射光 X 線は金属水素化物においてその金属副格子の構造の決定に威力を発揮するが、電子数 1 の水素からの寄与は極

めて小さく、格子間水素の状態を決定することは困難である。これは水素化物の構造研究において一見デメリットに見えるが、構造決定においてはメリットにもなり得る。例えば水素-金属の二元系においてX線回折では水素は無視できるために単元系として取り扱うことが可能となり、単純、複雑構造を問わず金属格子構造、すなわち水素原子の入る骨格の構造決定が容易になる。中性子散乱長は元素によってそれほど大きな違いがないため、多元系の物質ではコントラストが付きにくいことがある。したがってX線回折で得られた金属格子構造のモデルを中性子回折の解析に使うことで、より詳細に構造を決めることができる。このことは本稿で紹介する実験結果の考察には非常に重要なことである。

本稿では希土類金属 2 水素化物における圧力誘起相分離[2-5]について、放射光 X 線と中性子線の相補的な利用による実験結果を紹介する。放射光 X 線回折実験によって観測された圧力誘起相分離現象に対して中性子回折実験を実施し、相分離による生成物の水素量を調べたところ、希土類金属水素化物ではこれまでに存在しないとされてきた岩塩構造 (NaCl 構造) の 1 水素化物が形成されていることを明らかにした[5]。以下にその研究について紹介したい。

2. 希土類金属水素化物について

まずは本稿で対象とする希土類金属水素化物について簡単に述べたい。希土類金属は水素との親和性が高く、2 水素化物と 3 水素化物という化学量論組成の水素化物を形成することが知られている[1, 6]。希土類金属は一部例外を除き常温常圧で六方晶構造、例えばランタン (La) は二重六方最密充填 (dhcp) 構造、イットリウム (Y) は六方最密充填 (hcp) 構造、である[7]。水素化物を形成すると 2 水素化物では金属格子が fcc 構造、3 水素化物では fcc 構造もしくは hcp 構造 (実際は $c/a \sim 1.8$ となり最密充填構造とは言い難いが、ここでは hcp 型の積層シーケンスということで hcp 構造と呼ぶ) を形成する。水素化物を形成することによって金属格子は約 20% 程度大きく膨張する。金属格子間サイトは四面体サイト (T サイト) と八面体サイト (O サイト) があるが、その数は金属原子 1 個に対してそれぞれ 2 個と 1 個である。

Fig.1 Structures of the three hydrides with different hydrogen concentrations and the fcc metal lattice. (a) Monohydride with only the O sites occupied; (b) dihydride with only the T sites occupied; and (c) trihydride with both O and T sites occupied.

理想的には 2 水素化物ではすべての T サイトを水素が占有し蛍石 (CaF_2) 構造を形成する[1, 6]。一方で 3 水素化物はすべての格子間サイトに水素原子が位置することになる。また希土類金属は水素化によって電子状態も大きく変化する。2 水素化物はその電子状態は金属であるが、3 水素化物に近づくとバンドギャップが形成され絶縁体となる[6,8]。これは O サイトに侵入した水素と金属との相互作用に起因すると考えられ、T サイトと O サイトでは水素-金属相互作用が異なることを意味している。T サイトを占有した水素は金属から電荷が移動し、いくらか陰イオンになっていると考えられている。一方で O サイトの水素は T サイトとは異なり、金属と $s-d$ 混成軌道を形成し、これがバンドギャップ形成の原因であると考えられている。高圧下ではこのような水素-金属相互作用の変化に起因した構造や物性の変化が期待される。実際、hcp 構造の 3 水素化物は高圧力下で長周期構造の形成や絶縁体-金属転移といった興味深い現象が観測される。3 水素化物の研究については本稿では触れないため、興味がある方は他の解説等[9-15]を参照していただきたい。

本研究で対象とした 2 水素化物は、先に述べたとおり理想的には T サイトのみが水素で占有されており、O サイトは非占有である。高圧力下で原子間距離が減少したとき、非占有サイトがあることは系にどのような影響を及ぼすか興味が持たれる。この 2 水素化物を外部から水素の供給が無い閉じた系で加圧したところ、ユニットセルの大きさの異なる二相への相分離を観測した[2]。本稿ではこのランタン 2 水素化物 LaH_2 で観測された圧力誘起相分離について紹介したい。La-H 系は 2 水素化物 LaH_2 、3 水素化物 LaH_3 とともに常温常圧で金属格子は fcc 構造である[Fig.1(b),(c)]。その間の組成では fcc 構造から一軸方へ伸びた正方晶構造が出現する領域があるが[16, 17]、2 水素化物から 3 水素化物へは連続的に組成を変化させることが可能である。

3. 放射光 X 線回折による圧力誘起相分離の観測

3.1. 高圧力下における構造変化の観測

高圧下放射光 X 線回折実験は SPring-8 の原子力機構ビームライン BL22XU に設置されたダイヤモンドアンビルセル用回折計[18]を利用した。微小な LaH_2 結晶粒 (約 $30 \times 20 \times 10 \mu\text{m}^3$) をダイヤモンドアンビルセルと呼ばれる小型の高圧装置に圧力媒体と共に封入し、高圧力下での X 線回折測定を実施した。圧力媒体は静水圧性の高いヘリウムを利用しており、圧力はルビー蛍光法によって決定した。イメージングプレートを利用して得られた回折パターンはスポット状であるが常圧のパターンは単相の fcc 構造で指数付けができる。Fig.2 には LaD_2 の二次元 X 線回折パターンを示している。後述するがその回折パターンの変化は LaH_2 とほとんど同じである。加圧により約 6 GPa で一部 Bragg 反射の分裂が観測される。これは正方格

Fig.2 X-ray diffraction patterns of LaD_2 recorded on the imaging plates at (a) ambient pressure and (b) 11.8 GPa. Arrows indicate the Bragg reflections of secondary phase.

子への低対称化が起こっていることを示しているが、その c/a 比はおよそ 1.007 と僅かである。

さらに加圧にすると約 11 GPa で Fig.2(b) に矢印で示したように元の Bragg 反射の高角側に新たな Bragg 反射が出現する。11 GPa 以上で観測された全ての反射は単相の構造では指数を付けることができないが、新たに出現した反射だけ見ると fcc 構造で指数付けすることができる。したがって元の相とは別の第二相が形成されたと考えられる。

第二相と母相の体積差は約 17% であり、格子の変化としては非常に大きい (Fig.3)。この体積変化は La 金属が水素化した際の変化に匹敵する。第二相の Bragg 反射強度は加圧に伴って増加し、約 17 GPa 以上ではほぼ一定になる。もし観測した構造変化が低密度低圧相から高密度高圧相への相転移であるならば、強度比の逆転が起こるはずであるが、結果は共存する二相の Bragg 反射の強度比は一定になる。したがって体積の小さい第二相は LaH_2 の分解相であり、17% の体積減少から考えると LaH_2 から水素が大きく抜けた低濃度相が形成されたと考えるのが適当である。

3.2. 相分離に伴う水素量変化の推測

希土類金属では水素の溶解熱は負の値を取るため、水素は金属格子間に固溶している方が安定である[1]。また高圧力下では水素の化学ポテンシャル

ルが急激に増大し、固溶度もそれに伴って増加するため、低濃度相の形成により余剰となった水素は金属格子外へ放出されるとは考えにくい。そのため余剰水素は結晶格子間を移動し高濃度相 LaH_{2+8} を形成していると推測される。したがって観測された相分離は水素濃度の低い相と高い相への不均化反応であると考えられる。X 線回折の結果から、 LaH_2 は高圧力下で不安定化し、水素原子がサイト間を協力的に移動して自発的に低濃度相と高濃度相へ分解するというシナリオが描ける。

相分離後、それぞれの相はどの程度の水素量となっているであろうか。まずは低濃度相について考えてみる。水素量 x とユニットセル体積が $0 \leq x \leq 2$ の領域で比例の関係にあると仮定すると、低濃度相の水素組成は約 0.6 と見積もられる[2, 4]。しかし La-H 系の状態図[20, 21]では $x \leq 2$ の組成は連続固溶ではなく、固溶体と $x \sim 2$ の水素化物との共存領域となる。したがって厳密には体積と組成の比例関係は $0 \leq x \leq 2$ の全域では成り立たない。一方で La-H 系の状態図では高温で出現する fcc-La への水素の固溶限界値は 760°C のときに最大で約 0.25 となる。体積変化から見積もられた水素濃度 0.6 はこの値に比べ、高圧力下では水素固溶度が上昇している可能性を考慮しても、明らかに大きい。しかもどの格子間サイトに水素が存在しているかについては放射光 X 線回折実験の結果からは知ることができない。fcc-La に水素が僅かに固溶したときは O サイトを占有するという理論計算はあるが[22]、実験的には確認されていない。

高濃度相については、低濃度相形成によって余剰となった水素が非占有であった O サイトを占有していくものと考えられる。その水素組成は低濃度相の組成と分率から見積もることができる。分率は Bragg 反射の積分強度比から見積もることができ、低濃度相の分率は 17 GPa で約 0.27 となる。仮に低濃度相の組成を 0.6 とすると、高濃度相の組成は 2.52 と見積もられる。

3. 中性子回折による水素の状態観測

放射光 X 線回折実験により、観測された構造変化は水素濃度の異なる二相への相分離であることが示唆された。しかしながら相分離によって出現した第二相は低濃度相であるという推測しか成り立たない。そこで、水素組成及び占有サイトを決定するために中性子回折実験を実施した。

水素化物 LaH_2 では軽水素の非干渉性散乱によるバックグラウンドのため、回折パターンの解析が困難となる。そこで中性子回折実験には重水素化物 LaD_2 を使用した。観測した相分離現象に同位体効果があるかを確認するために、中性子回折実験に先立って、 LaD_2 において高圧力下 X 線回折測定を実施した。その結果、 LaH_2 と同じ約 11 GPa で相分離が観測された。構造変化や体積変化も LaH_2 とほとんど同じであったため、この相分離については同位体効果はないと考えられる。

Fig.3 Pressure variations of the molar volume for LaD_2 . Diamonds, circle and squares represent the parameters of the fcc, tetragonal, and secondary-fcc phases, respectively. Solid curve is the compression curves reproduced with the equations of state of the single phase of La metal [19].

中性子回折実験は J-PARC 物質・生命科学実験施設の BL21 大強度全散乱装置 NOVA に高压発生装置である Paris-Edinburgh プレスを導入して実施した。NOVA は中性子の強度が強く、少量の試料でも十分な強度が得られるため、高压装置中の少量の試料でも測定が可能である。全散乱装置であるため、背面、90 度、45 度、20 度、小角の各バンクに検出器が配置されているが、本研究では Paris-Edinburgh プレスを横向きに配置するため (Fig.4), 90 度バンクの検出器のみが使用できる。Paris-Edinburgh プレスには試料部以外に入射中性子が当たることを避けるための h-BN 製コリメーターやプレスや空気からの散乱を検出しないための B₄C 入射および出射コリメーターが取り付けられている [23]。

LaD₂ 試料は Ti-Zr 合金製のカプセル状のガスケットに重水素化したメタノール/エタノール 4:1 混合液と共に封入した。高压中性子回折実験では試料は高压セル中の僅かな量であるため、別途バナジウム管に入れた試料で常温常圧の測定を実施し、構造パラメーターの初期値を決めておくことが重要である。本研究でも 6 mmφ のバナジウム管に入れた LaD₂ の中性子回折パターンを測定し、Z-Rietveld プログラム [24] を使用して常温常圧における構造パラメーターを決定した。T サイトと O サイトの占有率をパラメーターとしたところ、占有率はそれぞれ 0.94(4), 0.09(6) であった。試料の重水素組成は 1.99(15) であり、理想的な 2 重水素化合物に近い。このため以降も LaD₂ と表記することとする。

Fig.5 に LaD₂ の中性子回折パターンの圧力変化を示す。焼結ダイヤモンド製のアンビルを使用しているため、ダイヤモンドの回折線が入るのは避けられない。低压において、試料からの回折パターンはバナジウム管で測定した常圧の回折パターンと良く一致している。11 GPa 以上の回折パターンには矢印で示した位置に新たな回折線の出現が観測された。その出現する圧力は X 線回折で観測

Fig.4 Paris-Edinburgh press with the incident and receiving collimators.

Fig.5 Pressure variation of neutron diffraction patterns measured for LaD₂ at room temperature. Several new reflection peaks appear when the pressure is increased to 11.5 GPa, indicating that fcc LaD₂ decomposes into two phases. Vertical bars at the bottom show the positions of the Bragg peaks from the sintered diamond anvils.

された LaD₂ の相分離が起こる圧力と一致しているため、第二相からの回折線であると同定される。すなわち中性子回折実験においても相分離は観測されたことになる。11.5 GPa から 13 GPa への圧力の増加に伴い、この第二相の回折線強度は僅かに増大する。これは第二相の分率が増加したことに対応している。

4. 放射光 X 線回折と中性子回折の比較

4.1. NaCl 構造の 1 水素化物形成

相分離後の X 線回折パターンと中性子回折パターンを比べると、明らかに違うことが分かる。Fig.6 は 13 GPa におけるそれぞれの回折パターンを示している。上段が X 線回折、中段が中性子回折パターンである。塗りつぶしてある回折線が第二相からのものである。この第二相の回折パターンに注目すると、X 線回折では 111, 200, 220, 311, 222, と fcc 構造で指数を付けることができる。重水素 (D) の寄与は無視できるため、見ているものは La 副格子構造であり、fcc 格子を組んでいることを示している。しかしながら中性子回折ではこれに比べ反射の数が少なく、fcc 構造での奇数の指数の反射が観測されていない。第二相の観測されている回折線だけ見ると、あたかも単純立方格子であるかのようである。

中性子散乱長 b が La では $b_{\text{La}} = 8.24$ fm, D では $b_{\text{D}} = 6.671$ fm であり、D の寄与も La と同程度となる。このため、La と D が NaCl 型構造の LaD を形成することで、奇数の指数の反射が観測されないことが説明できる。すなわち、NaCl 構造での構造

Fig.6 (top) synchrotron radiation x-ray diffraction, (middle) neutron diffraction profiles for the decomposed products of LaD_2 at 13 GPa, and (bottom) calculated neutron diffraction profiles for LaD_x . The calculated neutron diffraction profiles for the NaCl-type structure of LaD_x with the D atoms partially ($x=0.6$, thin line) and fully ($x=1.0$, bold line) occupying the O-sites of the fcc metal lattice.

因子は、奇数指数の反射で $F_N(hkl)=4|b_{\text{La}}-b_{\text{D}}|$ 、偶数指数の反射で $F_N(hkl)=4|b_{\text{La}}+b_{\text{D}}|$ のため同程度の中性子散乱長を持っていれば、奇数指数の反射の強度は無視できる。

NaCl 構造 LaD は La の fcc 格子の O サイトを D が占有しているという見方ができる[Fig.1(a)]。実際、どの程度の占有率であれば奇数指数の反射は観測できないのか、回折パターンをシミュレーションすることで確認した。Fig.6 の下段は O サイトの占有率が 0.6 と 1.0 の場合のシミュレーション結果である。細い実線は占有率が 0.6 の結果であるが、この程度の占有率であれば、111, 311 反射は十分に強度が観測できる。中段の実験結果は奇数指数の反射がほぼ完全に消失している。このため、 LaD_2 の相分離によって形成された低濃度相は 1 水素化物 LaD であると結論付けられる。NaCl 構造 1 水素化物は LiH [25]や $\gamma\text{-CrH}$ [26]が知られているがあるが、希土類金属水素化物では本研究によって初めてその存在が観測された。

第一原理計算による 1 水素化物 LaH の熱力学的安定性の評価からも、 LaH が安定に存在できることが示されており、また高圧力下で LaH_2 として存在するよりも LaH と LaH_3 の共存状態をとる方が安定であることも計算により確認されている[5]。

4.2. 高濃度相の水素占有状態

低濃度相は NaCl 型 LaD であることが確かめられた。このため高濃度相の組成は相分率から見積もることができる。15 GPa では X 線回折の結果から低濃度相の分率が約 0.24 であるため、高濃度相の組成は約 2.32 と見積もることができる。このと

Fig.7 Neutron diffraction profiles for the decomposed products of LaD_2 at 13 GPa (thin line) and 15 GPa (bold line), respectively.

き T サイトの占有率が常圧と同じ 0.94 とすると、O サイトの占有率は 0.44 となる。しかしながら、Fig.7 に示す 13 GPa と 15 GPa の回折パターンを見ると、加圧に伴う LaD 相の回折線の強度増加に比べ、高濃度相の例えば 111 反射は強度の減少が著しく、半分程度になっている。111 反射は O サイトの占有率が増加すると強度が減少するため、O サイトの占有率が増加すると強度が減少するという傾向は正しい。しかしながら、13 GPa における O サイト占有率を上記の 15 GPa と同じ方法で見積もると約 0.37 であり、O サイト占有率が 0.37 から 0.44 に増加しても、111 反射の強度は半減することはない。仮に、La 副格子を fcc 構造として、O サイトの占有率が 0.37 の状態から $|F_N(111)|^2$ を半減させようとする、O サイト占有率は 0.6 程度になる必要がある。したがって高濃度相では T サイトの占有率が低下し、それを補う形で O サイトの占有率が増加していると考えられる。予備的な Rietveld 解析結果も高濃度相で T サイトの占有率の低下を示している。したがって高濃度相は T サイト、O サイト共に部分占有の状態になっていると考えられる。

これは水素占有サイトの安定性が高圧力下で変化していることを示している。T サイト占有の LaD_2 が高圧下で O サイト占有の LaD と T サイトの占有率が低下した $\text{LaD}_{2+\delta}$ に分離するため、系全体で見ても相分離に伴って T サイトの占有率が低下し、O サイトの占有率が増加している。したがって、高圧力下においては水素にとって O サイトが安定化していく傾向にあることを示唆している。

5. おわりに

本稿では、放射光 X 線回折と中性子回折を利用したランタン 2 水素化物の圧力誘起相分離の研究について紹介した。希土類金属水素化物では初めてとなる NaCl 型 1 水素化物の形成が確認され、この発見によって、希土類金属は Fig.1 に示したように異なる 3 種の水素占有状態 (1 水素化物, 2 水素化物及び 3 水素化物) を同じ fcc 金属格子構造で形成することができることを明らかにした。

これは全ての金属水素化物で初めてのことである。

希土類金属と(重)水素は重元素と軽元素であるため、電子数は大きな差があるが、中性子散乱長は比較的近い値を取る。希土類金属水素化物は、まさにX線構造解析が困難な重元素と軽元素の組み合わせであり、かつ中性子ではコントラストがつきにくい元素で構成されている物質である。中性子が水素を観測するのに適していることは言うまでもない。しかしながらこのように散乱長に近い元素の化合物の場合、回折実験では本研究での結果のように消失してしまう反射があるため、却って構造が決めにくいことにもなりかねない。このような場合にはX線回折によって水素以外の構造を決める必要がある。本研究で対象とした希土類金属水素化物は放射光X線と中性子の相補利用に適した系であり、X線回折、中性子回折の結果を合わせることで、新しい水素占有状態を発見することができたと考えている。

J-PARCの稼働によって、これまでに比べ測定時間の面でも中性子実験が実施しやすくなったと思われる。本稿で紹介したような物質系や回折実験に限らず、放射光X線と中性子の相補利用が今後ますます盛んになっていくことを期待している。

謝辞

高圧力下中性子回折実験にご協力いただいた小松一生博士(東京大学)、有馬寛博士(東北大学)、第一原理計算による構造安定性評価をしていただいたD.Y. Kim博士(Carnegie Institution of Washington)にはここに感謝の意を示します。また、本研究で使用したLaD₂試料は広島大学先進機能物質研究センター小島研究室で作製していただきました。本稿で紹介した放射光X線回折実験はSPRING-8 BL22XUの課題2006A3701, 2006B3707, 2008B3702, 2010A3703, 2010B3703で実施され、また中性子回折実験はKEK 物構研のS型課題2009S06で実施されたものです。なお本研究の一部は「水素貯蔵材料先端基盤研究事業(平成19年度から平成23年度)」のもと、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて行われたことを最後に記します。

参考文献

[1] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2005).
[2] A. Machida, T. Watanuki, D. Kawana, and K. Aoki, *Phys. Rev. B*, **83**, 054103 (2011).
[3] Y. Sakurai, A. Machida, and K. Aoki, *Solid State Commun.* **151**, 815 (2011).
[4] 町田晃彦, 綿貫徹, 青木勝敏, *高圧力の科学技術* **21**, 168 (2011).
[5] A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, K. Ikeda, K. Suzuya, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima, and D.Y. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **108**,

205501 (2012).

[6] P. Vajda, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North Holland, Amsterdam, 1995), Vol. 20, p. 207.
[7] D. A. Young, *Phase diagrams of the elements*, (University of California Press, Berkeley, 1991), Chap. 14, p.196.
[8] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. Rector, R. Wijngaarden, J. Dekker, D.G. de Groot, and N. Koeman, *Nature (London)*, **380**, 231 (1996).
[9] 青木勝敏, 綿貫徹, 町田晃彦, 大村彩子, *固体物理*, **41**, 84 (2006).
[10] 清水宏晏, 久米徹二, *固体物理*, Vol. 41, No. 11, 93 (2006).
[11] A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Nakano, and K. Takemura, *Phys. Rev. B*, **73**, 104105 (2006).
[12] T. Kume, H. Ohura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, and K. Takemura, *Phys. Rev. B*, **76**, 024107 (2007).
[13] A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, K. Aoki, S. Nakano, and K. Takemura, *Phys. Rev. B*, **76**, 052101 (2007).
[14] 青木勝敏, 町田晃彦, 大村彩子, 綿貫徹, *高圧力の科学と技術*, **18**, 273 (2008).
[15] 町田晃彦, 綿貫徹, 青木勝敏, *日本結晶学会誌* **51**, 320 (2009).
[16] P. Klavins, R. N. Shelton, R. G. Barnes, and B. J. Beaudry, *Phys. Rev. B*, **29**, 5349 (1984).
[17] E. Boroch, K. Conder, C. R. Xiu, and E. Kaldis, *J. Less-Common Met.*, **156**, 259 (1989).
[18] T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, A. Ohmura, H. Kaneko, K. Aoki, T. J. Sato, A. P. Tsai, *Philos. Mag.* **87**, 2905 (2007).
[19] A. Machida, T. Watanuki, A. Ohmura, T. Ikeda, K. Aoki, S. Nakano, K. Takemura, *Solid State Commun.*, **151**, 341 (2011).
[20] D. T. Peterson and J. A. Staatman, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2980 (1966).
[21] R. Bischof, M. Tellefsen, and E. Kaldis, *J. Less-Common Met.*, **110**, 99 (1985).
[22] G. Schöllhammer, W. Wolf, P. Herzig, K. Yvon, and P. Vajda, *J. Alloys Compd.* **480**, 111 (2009).
[23] T. Hattori, Y. Katayama, A. Machida, T. Otomo, and K. Suzuya, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012024 (2010).
[24] R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori, and T. Kamiyama, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **600**, 94 (2009).
[25] S. R. Gunn and L. G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4782 (1958).
[26] V. E. Antonov, A. I. Beskrovnyy, V. K. Fedotov, A. S. Ivanov, S. S. Khasanov, A. I. Kolesnikov, M. K. Sakharov, I. L. Sashin, and M. Tkacz, *J. Alloys Compd.* **430**, 22 (2007).