特集 —— 配列ナノ空間物質の高圧科学 ——

配列ナノ空間物質の高圧挙動に対する
ヘリウム準静水圧の効果Effect of Helium Quasi-Hydrostatic Pressure on High-Pressure
Behavior of Some Materials with Nano Spaces

中野 智志

Satoshi NAKANO

The pressure effects of physical/chemical properties of a material are important to realize a relationship between its structure and the properties. Characteristic properties exhibited in some materials with nano spaces are particularly affected by pressure because the densification occurs selectively around the porous or weak-bonded portions in their structures. However, pressure distribution and shear stress often hides a critical phenomenon caused by pressure. Highly hydrostatic helium pressure medium can solve the problem and provide high quality experimental data. This report introduces some experimental examples, a high-pressure Raman scattering spectroscopy on α -boron and a powder x-ray diffraction study on type-I' Ge-clathrate $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$, using the helium pressure.

[regulated nano space, high-pressure, hydrostatic pressure, x-ray diffraction, Raman scattering spectroscopy]

1. はじめに

一般に、高圧下に置かれた物質はより高密度な状態へと推移し、構造相転移を起こせばより対称性の高い構造へと向かう。しかし、結合の弱い方位や空間を内包し構造的異方性の大きな物質においては、圧力印加による構造変化やそれに伴う物性変化は複雑である。局所的に大きな圧縮を起こし、そのために物性値に特異な変化が現れるほか、局所的な反応を引き起こすケースもある。例えば、層状水酸化物は圧力により層内よりも層間が選択的に圧縮され、層間に水素結合があれば水素結合対象化が起こることで、軸比変化の圧力依存性や物性に変化が現れる[1]。また、可視光領域で光吸収・発光を示す無機有機複合半導体は導電性ペロブスカイト格子と絶縁性有機分子層で構成されるが、圧力印加はペロブスカイト格子の骨格を維持しながら有機分子層を選択的に圧縮し、発光エネルギーを自在にコントロールすることができる[2]。このように、大きな構造的異方性を持つ物質は、加圧による局所的な再配列や

物性変化により、圧力チューニングが効果的な物質であるとも言える。物質の物性の発現メカニズムを考察する際、圧力印加による物性変化は重要な情報となる。

一方、一言で圧力と言っても、動的圧力や静的圧力、剪断応力や圧力分布の問題など、そこには様々な多様性がある。それらの圧力の「質」は物質挙動にも影響し、これらの複合環境下で行われている通常の高圧実験では、物質が示す挙動のクリティカル・ポイントを見極めにくくなることもある。固体ヨウ素の圧力誘起分子解離において、ヘリウム準静水圧下のX線回折で、分子性固体と原子性固体の中間構造として過渡的な変調構造が観測されたこと[3]も、そのような圧力の「質」を単純化した結果とすることができる。構造異方性を大きく持つ配列ナノ空間物質は、なおのことこのような圧力の「質」の影響を受けやすく、この複雑さを排除しなければ、高圧下で起こる特異な構造変化や物性挙動のポイントが見極めにくい。静水圧性の高い圧力媒体を用い、

試料室内の圧力分布や一軸圧縮下での剪断応力を解消することは、このような複雑さを排除するための手段として有効である。

ここでは、特異な物性を発現する配列ナノ空間物質の構造と物性を理解する研究として、ヘリウム圧力媒体を用いた準静水圧環境で精密な測定を行うことで現れてきた、いくつかの結果を報告する。

2. B₁₂ 正二十面体クラスター物質 α -boron の高圧ラマン散乱分光

2.1 ホウ素クラスター物質と圧力誘起現象

単体ホウ素の1つである α -boron は、B₁₂ 正二十面体 (icosahedron) クラスターがほぼ六方最密構造に配列した、極めて単純な菱面体晶構造をしている。高硬度物質として知られる B₄C や B₆O は、この B₁₂ 正二十面体を連結する原子として C や O が結合に関与している。また、一連の水素化ホウ素 (ボラン類) は B₁₂ 正二十面体の一部が欠損して水素化した誘導体として構造を理解することができる。もう一つの単体ホウ素である β -boron はより複雑な構造を持つが、基本的には B₈₄ や B₁₀ をユニットとするクラスター化合物である。また、多ホウ化合物の多くも類似のホウ素クラスターを基本構造に持つ。このように、単体ホウ素およびホウ化合物の構造と物性の関連を理解する上で、その単位構造となるホウ素クラスターの挙動は重要である。

高圧下におけるホウ素の物性で大きな注目を浴びたのは、 β -boron の超伝導発現である[4]。 β -boron の電気抵抗は圧力とともに減少し、30–40 GPa 付近で一度変化の少ない anomaly が見られた後に再び減少し、約 160 GPa で超伝導転移が観測された。

α -boron は β -boron よりもはるかに単純な構造であるため、ホウ素クラスターが物性に及ぼす影響を検討しやすい。 α -boron も β -boron と同様に、30–50 GPa 付近で電気抵抗の圧力変化に anomaly が見られた後、ほぼ同じ圧力 (約 159 GPa) で超伝導転移が確認された[5]。この現象を構造から解明するために高圧 X 線回折測定が行われ、約 40 GPa で B₁₂ 正二十面体が歪んでいる可能性が報告され、30–40 GPa 付近で現れる電気抵抗の anomaly との関連が考察された[6]。一方、高圧ラマン散乱からは、約 80 GPa まで特異な変化は見られていない[7]。しかしながら、これらの X 線回折パターンとラマン散乱スペクトルはあまりシャープなものではなく、何らかの情報が埋もれて見えていない可能性がある。

2.2 ヘリウム圧力媒体を用いた α -boron の高圧ラマン散乱分光

α -boron のような硬い物質は、高圧下で粒子同士が接触すると歪みを開放せず、ブロードな回折パターンやスペクトルを示すことが少なくない。静水圧性に配慮した実験構成は、それをできるだけ緩和する方向に働き、より良質なデータを得られる可能性がある。そこで、圧力媒体にヘリウムを用いた高圧ラマン散乱測定を行った。

高圧装置にはダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を使い、試料と圧力マーカーのルビー球をセットした試料室に、圧力媒体として 180 MPa のヘリウムを充填した[8]。ルビー蛍光とラマン散乱スペクトルは、アルゴンイオンレーザーの 514.5 nm 線を励起光として使い、Jobin Yvon/愛宕物産製 T64000 のシングル・モノクロメーターで測定した。ラマン散乱測定の典型的なレーザー強度は入射直前で約 10 mW、照射ビーム径は試料位置で約 10 μ m、後方散乱測定を行った。得られたスペクトルから、各ピークを中間ローレンツ関数でフィッティングし、ピーク位置とピーク積分強度の圧力依存性を調べた。

ラマン散乱スペクトルの圧力変化を Fig. 1 に示す。測定最高圧約 55 GPa まで顕著なブロードニングなどは起こっておらず、静水圧性の高いヘリウム圧力媒体を用いた効果が現れていると考えられる。

Fig. 2 にピーク位置の圧力依存性を示す。ほとんどのピークが圧力上昇とともに滑らかに高波数シフトしており、電気抵抗変化の anomaly が見られた 30–40 GPa 付近でも、特段の変化は見られない。その中で、520 cm⁻¹ 付近のピークは異なった傾向を見せ、約 20 GPa を境界に高波数シフトから低波数シフトへと変化している。この 520 cm⁻¹ 付近のピークは B₁₂ 二十面体の回転振動に対応する librational モードで、他のピークに比較してとりわけシャープなピークとなり、これが圧力とともにソフト化する傾向を示すことは、既に報告されている[7]。今回の測定では、その librational モードのソフト化が見られる圧力以上で、約 570 cm⁻¹ に新たなブロードなピークが観察された。このピークの由来は未だ明らかでないが、B₁₂ 二十面体同士の相互作用により新たなモードが生じた可能性が考えられる。

Fig. 3 には全ピーク強度の和で規格化した各ピーク強度の圧力依存性を示した。この中で特に注目すべき点は、 α -boron のラマンスペクトルの中で強度

Fig. 1. Raman spectra of α -boron with a helium pressure medium in various pressures.

Fig. 2. Raman peak positions of α -boron in a function of pressure.

の大きい二つの A_{1g} ピーク（常圧で約 790 cm^{-1} および約 920 cm^{-1} ）が、いずれも強度変化の圧力依存性を 40 GPa 付近で逆転させていることである。この二つのピークは、いずれも B_{12} 正二十面体の膨張・収縮の振動を表す **breathing** モードによるピークである。ラマン散乱強度は、一般的に始状態が遷

Fig. 3. Normalized intensity ratio of Raman peaks of α -boron in a function of pressure. The wavenumber in the parenthesis appended to each peak shows the wavenumber in which the peak is observed at ambient pressure.

移してラマン散乱を起こす確率と始状態の確率の積であるということが出来るが、該当する振動の周辺構造に大きく関係する。**breathing** モードのピーク強度の圧力変化が 40 GPa 付近で逆転したことは、 B_{12} 正二十面体の周辺構造の圧力変化が、 40 GPa 付近を境に反転したことを意味している。

Shirai らは α -boron の構造の圧力変化を第一原理計算から検討し、 α -boron の菱面体晶の軸角 α_{th} は加圧当初は減少していくが、 30 GPa を越えるとそれが逆転し、圧力とともに拡大していくことを示した[9]。これは、 α -boron が B_{12} 正二十面体クラスターが配列した特異な菱面体晶構造をしているためと考えられ、 B_{12} 正二十面体同士の相互作用によりこのような逆転現象が起ると推察される。今回のラマン散乱スペクトルで現れた、**librational** モードのソフト化に対応して現れるブロードなピークの存在や、**breathing** モードの強度の圧力変化が逆転する現象などは、Shirai らによる第一原理計算の結果に対応したものと考えられる。

これまでの高圧 X 線回折やラマン散乱測定の結果からは類似の傾向は明瞭には見られないが、これは静水圧性の問題などによるデータの質が阻害要因になっている可能性がある。今回得られた結果は、ヘリウム圧力媒体の効果によるものと考えられる。

3. 構造I'型クラスレート $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の粉末高压 X 線回折

3.1 構造I'型クラスレート $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ と $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の構造と物性

Ba イオンを内包する構造I'型クラスレートである $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ と $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は、同じ構造をとるが物性には違いが多い。 $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ は常圧で $T_c = 1.4 \text{ K}$ の超伝導体であるが、体積が約 11% 大きい $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ よりも低い超伝導転移温度を示す ($T_c = 0.24 \text{ K}$) [10]。また、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は温度 T_{s1} および T_{s2} (常圧ではそれぞれ 225 K および 175 K) で $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ には見られない低抵抗金属相から高抵抗金属相への相転移を起こし[11]、これは格子定数や磁化率の温度依存性に anomaly が現れることで確認されている[12]。この差は、ケージサイズの違いによりケージ内 Ba イオンのラットリング挙動が異なるためと説明されており、X 線回折測定データによる MEM 解析からも、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ では三種類ある Ba イオンのうち、open cage にある Ba (3) が 80 K で非対称的なラットリング振動をしていることが示された[13]。

電子-フォノン相互作用により発現するクラスレートの物性を理解するために、高压下でケージサイズを変化させ、物性変化を測定することは重要な情報を与える。 $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ は圧力の上昇とともに T_c が低下するが、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は 200 K 付近での相転移が抑制されるとともに、逆に T_c が上昇する (2.7 GPa で $T_c = 3.8 \text{ K}$) [14]。 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の T_c が高压下で上昇する理由は、Ge ケージ中の Ba イオンのラットリング挙動が引き起こす結晶構造の歪みを圧力が抑制して対称性を保ち、フェルミ準位の状態密度を高く保つためと説明されている。Shimizu らは高压ラマン散乱を行い、Ge ケージに起因するラマンモードの一つが 3.2 GPa 以上でスプリットすることから、Ba-Ge 相互作用に起因した構造の歪みによる相転移を指摘した[15]。

しかし、構造情報を得るには X 線回折実験が有効である。その際、わずかな格子定数変化や物性変化しか示さない微妙な構造変化を観測するには、静水圧性の高く均一な圧力場で測定が行われる必要がある。ここでは、ヘリウム圧力媒体を用いた $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の室温高压 X 線回折実験と低温高压 X 線回折実験の例を示す。

3.2 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の室温高压 X 線回折測定

高压装置には DAC、圧力媒体には 180 MPa のヘ

リウムを充填し、約 35 GPa まで加圧した。高压 X 線回折実験は KEK-PF BL-18C で $E = 20 \text{ keV}$ の単色 X 線を用いて行った。圧力値はルビー蛍光の R1 ピークをガウス関数でフィッティングすることで求め、その誤差は常圧標準ルビーと試料室内ルビーのフィッティングによるそれぞれの標準偏差を加重して求めた。高压下での $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の単位胞体積およびその誤差は、回折パターンの代表的な 13 本の回折ピークをそれぞれ Pearson VII 関数でカーブフィットして格子定数を計算し、その平均と標準偏差から求めた。

Fig. 4 に得られた回折パターンの一例を示す。常圧から約 10 GPa まで基本的な構造に大きな変化は見られないが、10 GPa を越えるとピークのブロード化が起り、約 35 GPa では数本のブロードなピークが観察されるのみであった。これは「圧力誘起アモルファス化」と呼ばれる現象に類似しているが、再び常圧に戻すと出発時の回折パターンへとほぼ完全に回復し、ピークの半値幅にもほとんど変化がない。このような現象はクラスレートの圧力誘起現象でしばしば見られており[16]、アモルファス化ではなく、元の構造の結合を一定程度維持したまま長周期秩序の乱れが生じているものと考えられる。今回の $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の場合は、回折パターンで $d = 2.4 \sim 2.5 \text{ \AA}$ 付近にブロードな回折が残っていることから、ケージを構成する Ge 同士の結合は切断されず

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ with helium pressure medium in various pressure. Asterisks indicate diffraction peaks of rhenium gasket.

に残されたまま、ケージが不規則に歪んだり変形するなどしているのではないかと考えている。

長周期構造の乱れが起こるまでの圧力領域について状態方程式 (equation of state, EoS) を求めるため、圧力と単位胞体積の関係を三次の Birch-Murnaghan の式でフィッティングし [17], 測定誤差を考慮した最小二乗法の重み付きカイ二乗 (χ_w^2) を求めた。その結果, χ_w^2 は 1 から大きく離れ, 常圧から 10 GPa までの圧力領域を一本の EoS 曲線ではフィッティングできないことが分かった。そこで常圧側と 10 GPa 側からそれぞれ χ_w^2 が 1 付近に収まる領域を求めたところ, 4.5–5.0 GPa 付近を境に二本の Birch-Murnaghan の式でフィッティングが可能であることが分かった。これを元に求めた EoS を表したのが Fig. 5 である。4.5–5.0 GPa 付近から体積がわずかに縮みにくなり, 体積弾性率の異なる別の EoS に移行していることが分かる。

この変化が起こる $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の単位胞体積 (約 $2830 \text{ \AA}^3$) は, $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ の常圧における単位胞体積 ($2784 \text{ \AA}^3$) に近い。これは, もともと体積が大きく Ba イオンを内包するケージ内に余裕のある $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ が, 圧力上昇によるケージの縮小でその余裕をなくして $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ と類似の状態となり, 別の EoS へと移行したものと推察される。これは, 圧力の上昇に伴い, 200 K 付近での相転移が抑制される傾向を示すことや, T_c が上昇することなどと

対応していると考えられる。このようなわずかな EoS の変化は, ヘリウム圧力媒体を用いた精密な測定により, 効果的に見いだすことができた。

3.3 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の低温高圧 X 線回折測定

上記のように, $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ と $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の物性の違い, 特に高圧下における挙動の差異について, ヘリウム圧力媒体を用いた室温高圧 X 線回折で得られた EoS から考察したが, いずれも低温物性を室温の実験から議論をしている点では問題がある。そこで, 低温高圧実験が必要となる。しかしながら, 圧力媒体の固化・硬化による静水圧性の問題は, 低温高圧実験では一層顕著となる。そこで, ヘリウム圧力媒体が低温高圧実験でも有効であるかを調べる意味も含め, $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の粉末低温高圧 X 線回折測定を行った。

高圧装置には Cu-Be 製クランプ式の DAC, 圧力媒体に 180 MPa のヘリウムを充填し, ヘリウムガス駆動のメンブレンを用いて約 3 GPa まで加圧した。圧力はルビー蛍光法により測定し, 高圧 X 線回折実験は SPring-8 BL10XU および KEK-PF BL-18C で行った。

$\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の回折パターン約 1.5 GPa での温度変化を Fig. 6 に示す。5 K においても, 250 K とほぼ同等のシャープな回折図形を得ることができ, 低温高圧下におけるヘリウムの静水圧効果が確認された。電気抵抗の変化から相転移が示唆されている温度 T_{s1} および T_{s2} の前後において, 回折図形に大きな変化はなかった。格子定数の温度依存性を求めたところ, 常圧では明らかに温度 T_{s1} および T_{s2} の前後で有意な変化が見られ, 従来の報告 [10] と整合した。しかし, 低温高圧下では圧力の制御が難しく ($\pm 0.1 \text{ GPa}$ 以下の制御は困難), 温度依存性の傾向を見極めることはできなかった。これらより, 温度 $T_{s1} \sim T_{s2}$ の領域では, 基本構造は変わらないが構造上の変化として観測しうる何らかの転移現象が起きているということが出来る。さらに現在, 構造パラメーターの解析をリートベルト解析により現在進めており, 以下にその preliminary な結果を示す。

既に述べたように, $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ には三つの原子位置があるが, その一つで open cage に入っている Ba (3) は, 常圧 80 K 付近で非対称的なラットリング振動をしていることが報告されている。ここでは, 低温高圧 X 線回折により得られた回折パターンを解析し, このような Ba (3) のラットリング挙動と温度・圧力の関係を調べた。リートベルト解析には

Fig. 5. Unit cell volume of $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ in a function of pressure and Birch-Murnaghan EoS curves.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ at 250, 150 and 7 K under the pressure near 1.5 GPa. T_{s1} and T_{s2} correspond to the transition temperatures, which have been reported previously [11].

RIETAN-FP [18]を用い、Ba(3)の存在位置をBa(3_1): $12d(1/8, y, z)$ 以外にもう1か所Ba(3_2): $12d(x, y, z)$ に仮定し、原子変位パラメーターは全ての原子で同じであると仮定して解析を行った。ラフな計算ではあるが、これにより、Ba(3)の変動がBa(3_2)のBa(3_1)からのずれとして表現される。

Fig. 7に3.2 GPa, 7.6 Kで得られた粉末X線回折パターンとその解析結果を示す。また、Ba(3_1)とBa(3_2)の間のx座標のずれについて、各温度圧力でプロットしたのがFig. 8である。これによれば、0.8 GPaでは100 K付近でBa(3)の二つの原子位置のx座標の差 $\Delta x = x(\text{Ba}3_1) - x(\text{Ba}3_2)$ が大きくなっていることが分かる。これは、基本的に常圧におけるMEM解析の結果に対応しており、低温で相転移が現れることと、超伝導転移温度 T_c が低く押さえられていることに対応していると考えられる。圧力が1.5 GPaに上昇すると、この Δx の増大は抑制されて低温側にシフトする。そして、2.1 GPa以上では、もはや Δx の増大は見られない。これらは、圧力上昇により低温での相転移が抑制され、 T_c の上昇が見られることに対応していると考えられ、それがBa(3)原子のラットリングに関係している、すなわちBa(3)をめぐる電子-フォノン相互作用の影響を強く受けていることが示唆されている。

このような解析に耐え得る回折パターンが低温高

Fig. 7. The example of the x-ray diffraction profile of $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ obtained at 3.2 GPa and 7 K (cross marks), and the profile calculated using Rietveld refinement (line). Two positions of Ba(3) atom, Ba(3_1) and Ba(3_2), were presumed. Thick marks for the Bragg peak positions and the difference profile plot are also displayed.

Fig. 8. Difference of the x-coordinate of two Ba(3) positions, $\Delta x = x(\text{Ba}3_1) - x(\text{Ba}3_2)$, of $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ calculated by Rietveld refinement.

圧条件でも得られたのは、ヘリウムが低温高圧下でも静水圧性の高い圧力媒体であることを示していると考えている。

4. おわりに

ヘリウム圧力媒体を使うことで静水圧性の高い実験を行い、その精密な解析から、従来は埋もれていた情報が引き出せることを、いくつかの例を用いて示した。構造的異方性の大きい配列ナノ空間物質は、特にその影響が顕著である。圧力依存性を調べることがその物質の物性解明に有効であることが認識され、DACの利用も普及している。DACの普及と同じようにガス圧媒体の利用が広がれば、さらに見

直されるデータがいくつも現れるだろう。

その一方で、ヘリウム圧力媒体を用いることによるデメリットもある。例えば、物質によってはヘリウム原子が物質の構造の空隙内に入り込み、その物質本来の挙動とは異なるデータが観測されることがある。SiO₂ ガラスの体積の圧力依存性を X 線回折により測定すると、ヘリウム圧力媒体中では 2 割以上も大きな体積が観測され、10 GPa では 1 mol SiO₂ に 1.0–2.3 mol のヘリウムが溶解していると推定された[19]。類似の挙動は、SiO₂ クラスレートの実験でも観察されている[20]。しかしながら、これらの情報は物質の構造と物性理解に大きな情報を与えるほか、新たな物質創成の可能性も示唆する情報となるため、必ずしも否定的にとらえる必要はない。

いずれにしても、配列ナノ空間物質の高圧研究では、ヘリウムをはじめとしたガス圧力媒体を用いることで新たに見いだされる事象は少なくないだろう。筆者の所属機関でも共同研究の形で多方面からのガス充填の依頼を受けているので、関心ある方はぜひお声をかけて頂ければと考えている。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究補助金特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学—ユビキタス元素戦略」の助成を得て行われました（研究課題番号 20045019 および 22013021）。試料を提供して下さった木村薫教授（東大新領域）、兵藤宏博士（東大新領域、現東京理大）、谷垣勝巳教授（東北大院理）、熊代良太郎准教授（東北大院理）、討論で貴重なコメントを頂きました白井光雲准教授（阪大産研）に深く謝意を表します。また、X 線回折測定実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験（課題番号 2010G519）および SPring-8 量子ビーム施設震災優先枠（課題番号 2011A1943）を利用して行われました。実験をお手伝い頂いた今枝佑太氏、中本琢磨氏、船橋健太氏、久米徹二准教授（以上、岐阜大工）、亀卦川卓美講師（高エネ機構物構研）、平尾直久博士（JASRI）、大石泰生博士（JASRI）に感謝いたします。

参考文献

- [1] A. Sano-Furukawa, H. Kagi, T. Nagai, S. Nakano, S. Fukura, D. Ushijima, R. Iizuka, E. Ohtani, T. Yagi: *Am. Mineral.*, **94**, 1255 (2009).
- [2] K. Matsuishi, T. Ishihara, S. Onari, Y.H. Chang, C.H. Park: *Phys. Stat. Sol. (b)*, **241**, 3328 (2004).

- [3] K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa, M. Onoda: *Nature*, **423**, 971 (2003).
- [4] M.I. Eremets, V.V. Struzhkin, H.-K. Mao, R.J. Hemley: *Science*, **293**, 272 (2001).
- [5] K. Shimizu, M. Kaneshige, Y. Hashimoto, T. Nagatochi, H. Hyodo, K. Kimura: *Physica C*, **470**, S631 (2010).
- [6] 藤井謙, 藤井暁, 森嘉久, 財部健一, 兵藤宏, 木村薫: 第 48 回高圧討論会要旨集, 1P12, p. 86 (2007).
- [7] A. Polian, J.C. Chervin, P. Munsch, M. Gauthier: *J. Phys. Conf. Ser.*, **121**, 042017 (2008).
- [8] K. Takemura, P.Ch. Sahu, Y. Kunii, Y. Toma: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3873 (2001).
- [9] K. Shirai, H. Dekura, Y. Mori, Y. Fujii, H. Hyodo, K. Kimura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 084601 (2011).
- [10] T. Rachi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, K. Kobayashi, H. Yoshino, K. Murata, H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Shimotani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Miyazaki, K. Saito: *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 1334 (2006).
- [11] S. Paschen, V.H. Tran, M. Baenitz, W. Carrillo-Cabrera, Y. Grin, F. Steglich: *Phys. Rev. B*, **65**, 134435 (2002).
- [12] W. Carrillo-Cabrera, H. Borrmann, S. Paschen, M. Baenitz, F. Steglich, Y. Grin: *J. Solid State Chem.*, **178**, 715 (2005).
- [13] T. Rachi, H. Yoshino, R. Kumashiro, M. Kitajima, K. Kobayashi, K. Yokogawa, K. Murata, N. Kimura, H. Aoki, H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Shimotani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Miyazaki, K. Saito, F. Guo, K. Kobayashi, K. Osaka, K. Kato, M. Takata, K. Tanigaki: *Phys. Rev. B*, **72**, 144504 (2005).
- [14] F.M. Grosche, H.Q. Yuan, W. Carrillo-Cabrera, S. Paschen, C. Langhammer, F. Kromer, G. Sparr, M. Baenitz, Y. Grin, F. Steglich: *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 247003 (2001).
- [15] H. Shimizu, T. Fukushima, T. Kume, S. Sasaki, H. Fukuoka, S. Yamanaka: *J. Appl. Phys.*, **101**, 113531 (2007).
- [16] H. Shimizu, R. Oe, S. Ohno, T. Kume, S. Sasaki, K. Kishimoto, T. Koyanagi, Y. Ohishi: *J. Appl. Phys.*, **105**, 043522 (2009).
- [17] R.J. Angel: in *High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry*, eds. R.M. Hazen, R.T. Downs (Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Chantilly, 2001), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 41, Chap. 2, pp. 35–60.
- [18] F. Izumi, K. Momma: *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [19] T. Sato, N. Funamori, T. Yagi: *Nature Commun.*, **2**, 345 (2011).
- [20] T. Yagi, E. Iida, H. Hirai, N. Miyajima, T. Kikegawa, M. Bunno: *Phys. Rev. B*, **75**, 174115 (2007).

[2011 年 12 月 12 日受付, 2011 年 12 月 22 日受理]

© 2012 日本高圧力学会